

# ĆWICZENIE

## 8

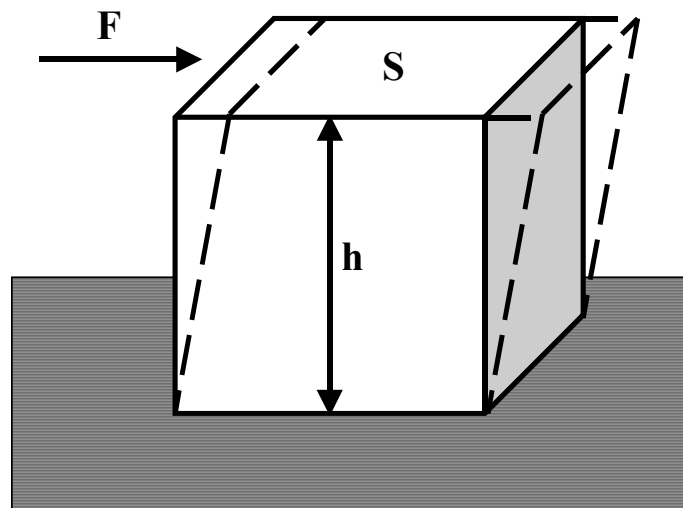
**Zastosowanie metody wiskozymetrycznej do  
wyznaczania grubości warstewek polimerowych  
zaadsorbowanych na powierzchni zdyspergowanego  
tlenku metalu**

**Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów  
Wydział Chemii UMCS**

## Podstawowe pojęcia z dziedziny reologii

**Reologia** to dział mechaniki stosowanej zajmujący się zjawiskiem deformacji oraz płynięcia materii pod wpływem zewnętrznie przyłożonej siły.

Zależność między odkształceniem materiału a wywołującą je siłą można przeanalizować na przykładzie wydzielonego sześciennego elementu objętości tego materiału umieszczonego na stałej powierzchni (rys.1). Jeżeli do górnej krawędzi tego sześcianu zostanie przyłożona siła  $F$  to powoduje ona ruch górnej jego podstawy, podczas gdy podstawa dolna pozostaje nieruchoma (przy założeniu, że sześcian jest idealnym ciałem stałym). Ten rodzaj deformacji określany jest mianem **deformacji ścinającej**.



Rys.1. Deformacja ścinająca.

Stosunek przyłożonej siły  $F$  do powierzchni  $S$ , na którą działa ta siła to tzw. **naprężenie ścinające** ( $\sigma$ ). Wyraża je wzór:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1)$$

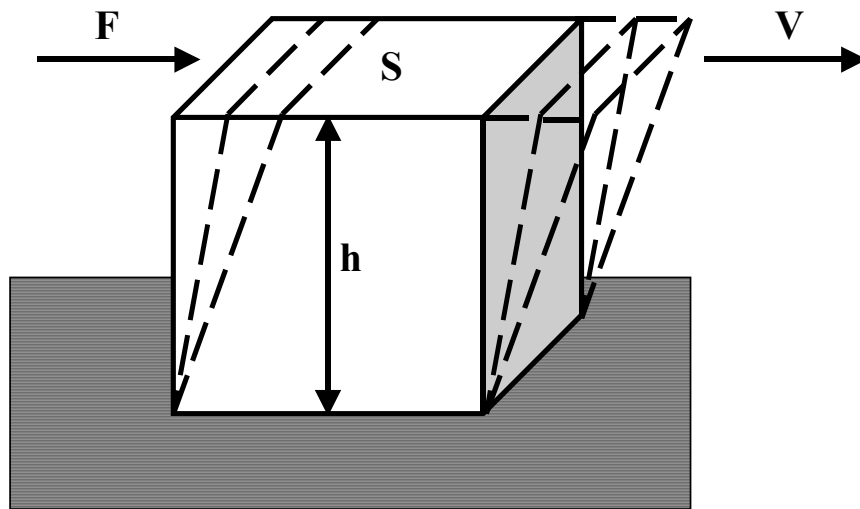
Jednostką naprężenia ścinającego jest Pascal [Pa] ([Pa]=[N/m<sup>2</sup>]).

Istnieją dwa graniczne przypadki zachowania się materii:

- 1) natychmiastowe ustąpienie odkształcenia po ustaniu działania siły (odkształcenie elastyczne),
- 2) narastająca w czasie deformacja, nawet po ustaniu działania siły (płynięcie materii).

Pierwszy przypadek zachowania się materii jest typowy dla ciał stałych. Zgodnie z prawem Hooke'a naprężenie ścinające jest wprost proporcjonalne do odkształcenia. W momencie usunięcia naprężenia odkształcenie natychmiast powraca do zera. Nie występuje tu żaden przepływ, tylko prosta deformacja zanikająca w momencie przerwania działania siły.

W drugim przypadku zjawisko płynięcia materii można zobrazować na przykładzie sześciennego elementu objętości tej materii przy założeniu, że zachowuje się on jak idealna ciecz (rys.2).



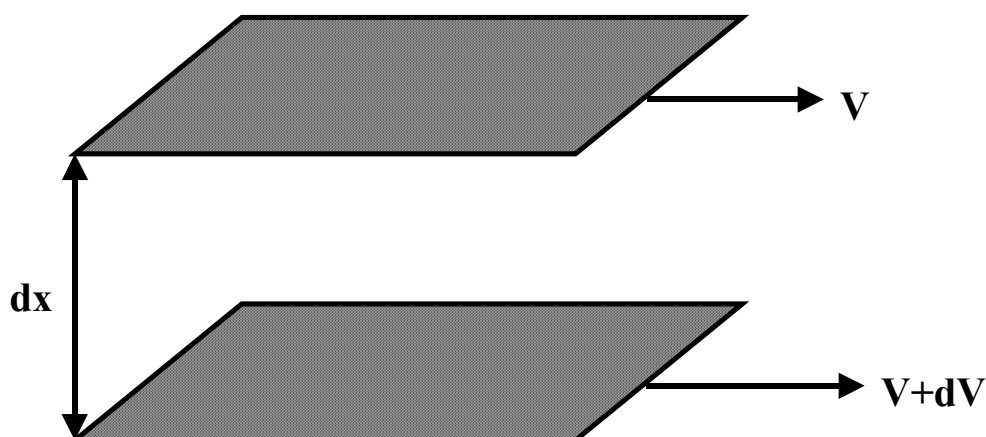
Rys.2. Płynięcie materii.

Po przyłożeniu do takiego sześciangu naprężenia ścinającego ulegnie on deformacji, podobnie jak w pierwszym przypadku, z tą jednak różnicą, że będzie ona narastała w sposób ciągły ze stałą prędkością. Stosunek tej prędkości  $V$  do wysokości sześciangu  $h$  to tzw. **szybkość ścinania** ( $\gamma$ ):

$$\gamma = \frac{V}{h} \quad (2)$$

Przyłożona siła zewnętrzna, wywołująca płynięcie materii musi przewyciężyć przyciągające oddziaływania van der Waalsa między jej cząsteczkami. Ta zdolność płynów i plastycznych ciał stałych do stawiania oporu wewnętrznego przeciw płynięciu nazywa się **lepkością (tarcie wewnętrzne)**. Innymi słowy lepkość jest wynikiem obecności sił tarcia wewnętrznego, które powstaje podczas ruchu jednej warstwy cieczy względem drugiej.

Zagadnienie to można wyjaśnić rozważając dwie warstwy cieczy o powierzchni  $S$  odległe od siebie o  $dx$  i poruszające się względem siebie z różną prędkością (rys. 3).



Rys.3. Schematyczne przedstawienie sił tarcia wewnętrznego.

Aby te dwie warstwy cieczy mogły się poruszać z różną prędkością należy przyłożyć do nich siłę  $F$ , którą wyrażają poniższe wzory:

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dV}{dx} \quad (3)$$

czyli

$$\sigma = \eta \gamma \quad (4)$$

Wielkość  $\eta$  określana jest mianem **współczynnika tarcia wewnętrznego** lub **współczynnika lepkości dynamicznej**, czy też wprost **lepkości**.

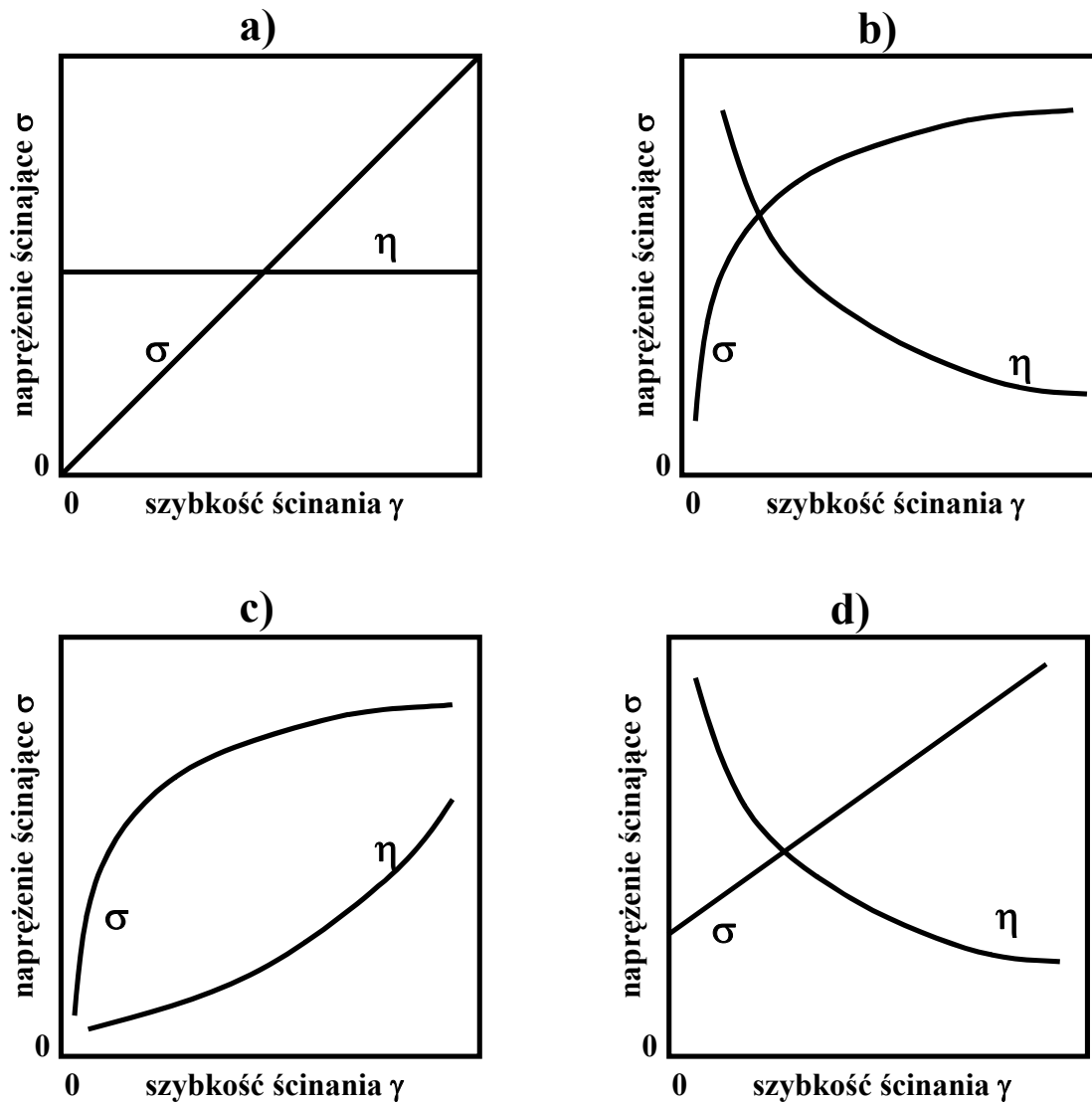
Jednostką lepkości dynamicznej jest puaz:  $1P=0.1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ . Często stosowana jest jednostka pochodna  $cP=10^{-2}P$ . Obecnie używana jest również jednostka  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  (Pas).

Równania (3) i (4) wyrażają prawo Newtona, które jest spełnione podczas tzw. laminarnego przepływu cieczy, kiedy wektory prędkości cieczy są do siebie równoległe.

Oprócz pojęcia lepkości dynamicznej wprowadzono także pojęcie lepkości kinematycznej ( $\eta_k$ ) równej stosunkowi lepkości dynamicznej do gęstości ( $\rho$ ):

$$\eta_k = \frac{\eta}{\rho} \quad (5)$$

Reologiczne zachowanie się cieczy można sklasyfikować dzieląc je na poniższe typy. Rysunek 4 prezentuje krzywe płynięcia oraz krzywe lepkości odpowiadające tym typom.



Rys.4. Krzywe płynięcia i lepkości różnych typów cieczy.

### 1) Ciecze newtonowskie

Wykazują one liniową zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania. Prędkość narastania odkształcenia jest proporcjonalna do przyłożonego naprężenia ścinającego. W tym przypadku lepkość pozostaje stała niezależnie od wartości szybkości ścinania (rys.4a). Spełniają one prawo Newtona wyrażone wzorami (3) i (4). Przykładami cieczy newtonowskich są woda, oleje oraz rozcieńczone roztwory polimerów.

### 2) Ciecze nienewtonowskie

Lepkość takich cieczy może wykazywać poniższe zależności.

- Lepkość maleje wraz ze wzrostem naprężenia ścinającego (rys. 4b). Są to materiały pseudoplastyczne charakteryzujące się tzw. zachowaniem zubożania („shear thinning behaviour”).
- Lepkość wzrasta wraz ze wzrostem naprężenia ścinającego (rys. 4c). Tego typu ciecze wykazują tzw. zachowanie zagęszczania („shear thickening behaviour”) i określane są mianem płynów dylatacyjnych (wzrost objętości próbki).

Zarówno płyny pseudoplastyczne jak i dylatacyjne wykazują płynięcie pod wpływem działania niewielkich naprężeń ścinających. Ich zachowanie opisuje model Ostwalda, który podaje następujący związek między lepkością i naprężeniem ścinającym:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}^n \quad (6)$$

Współczynnik  $n$  przyjmuje wartość mniejszą od 1 dla płynów pseudoplastycznych, natomiast dla płynów dylatacyjnych ma wartość większą od jedności. W sytuacji, gdy  $n=1$  powyższe równanie Ostwalda przechodzi w równanie Newtona.

Do grupy takich substancji zalicza się stężone roztwory polimerów, substancje w stanie stopionym oraz różnego rodzaju roztwory pokryw ochronnych.

- Lepkość ma praktycznie „nieskończoną” wartość do momentu osiągnięcia dostatecznie dużej wartości naprężenia ścinającego, powyżej której następuje płynięcie i ciecz wykazuje właściwości cieczy newtonowskiej.

Takie płyny określane są mianem płynów Bingham’a. Zależność między naprężeniem ścinającym a lepkością dla takich układów podaje model Bingham’a:

$$\sigma = \sigma_L + \eta \dot{\gamma} \quad (7)$$

gdzie:  $\sigma_L$ - graniczna wartość naprężenia ścinania, powyżej której następuje płynięcie.

Stężone suspensje i układy koloidalne wykazują zachowanie typowe dla płynów Bingham’a.

## Lepkość roztworów polimerów

Lepkość roztworów substancji wielkocząsteczkowych zależy od masy cząsteczkowej i stężenia polimeru. Wielkość tę można wyrazić przy pomocy następujących pojęć i zależności:

- **lepkość względna**

$$\eta_{wzgl} = \frac{\eta_1}{\eta_0} \quad (8)$$

gdzie:

$\eta_0$ - lepkość rozpuszczalnika,

$\eta_1$ - lepkość roztworu polimeru.

- **lepkość właściwa**

$$\eta_{wl} = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{wzgl} - 1 \quad (9)$$

- **lepkość zredukowana**

$$\eta_{zr} = \frac{\eta_{wl}}{c} \quad (10)$$

gdzie:

$c$ - stężenie polimeru.

- **graniczna liczba lepkościowa**

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{zr} \quad (11)$$

Najczęściej stosowanymi równaniami opisującymi zależność lepkości roztworów polimerów od ich stężenia ( $c$ ) są: równanie Hugginsa oraz równanie Martina, które są dane odpowiednio przez poniższe zależności:

$$\eta_{zr} = [\eta] + k'_H [\eta]^2 c \quad (12)$$

$$\log \eta_{zr} = \log [\eta] + \frac{k'_M [\eta] c}{2.303} \quad (13)$$

Stałe  $k'$  są wielkościami stałymi dla danego układu polimer-rozpuszczalnik w określonej temperaturze i zostały wyznaczone dla wielu układów. Wartość  $k'$  dla różnych polimerów zmienia się w granicach od 0.35 do 1.4 w zależności od rodzaju rozpuszczalnika. Wartość stałej  $k'$  zmienia się nieznacznie wraz ze zmianą masy cząsteczkowej i praktycznie można ją uznać za niezależną od tej wielkości.

Masa cząsteczkowa polimeru jest bezpośrednio związana z lepkością jego roztworu przy pomocy równania Staudingera, zmodyfikowanego przez Marka i Houwinka:

$$[\eta] = KM^a \quad (14)$$

Wielkości  $K$  i  $a$  są wielkościami stałymi dla danego układu polimer-rozpuszczalnik w określonej temperaturze i w szerokim zakresie mas cząsteczkowych polimeru.

Równanie (14) można wykorzystać do wyznaczania tzw. lepkościowo średniej masy cząsteczkowej polimeru.

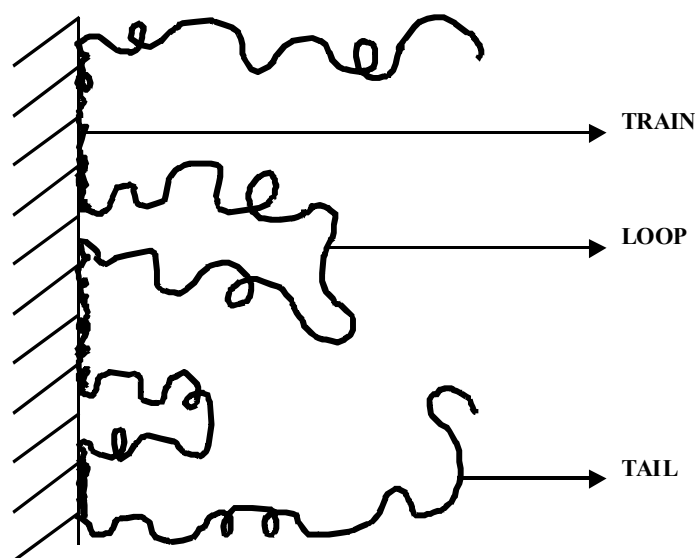
## Adsorpcja związków polimerowych

Opis mechanizmu adsorpcji polimeru na powierzchni ciała stałego wymaga uwzględnienia bardzo ważnego parametru, jakim jest konformacja makrocząsteczek na granicy faz. Zmiany konformacyjne zależne są nie tylko od budowy samego łańcucha polimerowego, ale również od szeregu innych czynników, z których najważniejsze to: charakter powierzchni ciała stałego, stężenie i masa cząsteczkowa polimeru oraz pH i siła jonowa roztworu.

W zaadsorbowanych makrocząsteczkach polimerów liniowych można wyróżnić trzy rodzaje struktur:

- „trains” (ciągi) - utworzone przez segmenty, które są bezpośrednio związane z powierzchnią ciała stałego;
- „loops” (pętle) - składają się z segmentów kontaktujących się tylko z rozpuszczalnikiem, z obu stron ograniczone przez struktury „trains”;
- „tails” (ogony) - tylko jednym końcem są przyłączone do segmentu „train”, a wszystkie pozostałe segmenty znajdują się w głębi fazy ciekłej.

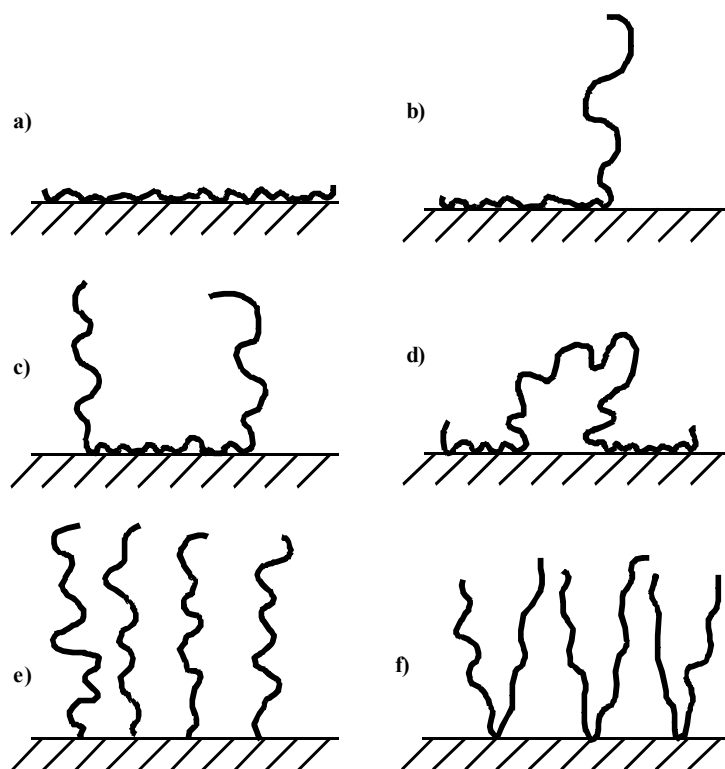
Zaadsorbowaną makrocząsteczkę polimeru posiadającą wyżej opisane struktury prezentuje rysunek 5.



Rys.5. Zaadsorbowana makrocząsteczką polimeru posiadającą struktury trains, loops i tails.



Jednym z czynników, który wpływa na konformację łańcucha polimerowego jest jego budowa i obecność w jego makrocząsteczkach grup funkcyjnych. Grupy te są w wielu przypadkach odpowiedzialne za proces adsorpcji polimeru na powierzchni ciała stałego. Przykładowe konformacje łańcuchów polimerów liniowych na granicy faz prezentuje rysunek 6.



Rys.6. Różne konformacje łańcucha polimerowego na powierzchni ciała stałego.

Ponieważ polimery liniowe wykazują dużą elastyczność swojego łańcucha, konformacja ich makrocząsteczek może ulegać znacznym zmianom przy przechodzeniu z głębi roztworu do obszaru powierzchniowego. Zmiany kształtu i rozmiaru łańcuchów polimerowych zależne są od charakteru oddziaływań pomiędzy segmentami oraz od stężenia roztworu i masy cząsteczkowej polimeru.

Zaadsorbowaną warstwę polimeru charakteryzują następujące wielkości:

- całkowita wielkość adsorpcji,
- profil gęstości segmentów,
- frakcja związana polimeru ( $p$ ),

- parametr  $\chi_s$  odnoszący się do energii adsorpcji segmentów,
- grubość warstwy zaadsorbowanego polimeru.

Gęstość segmentów polimerowych spada jednostajnie wraz ze wzrostem odległości od powierzchni ciała stałego. Jest to tzw. profil gęstości segmentów. W pierwszej warstwie bezpośrednio przylegającej do powierzchni znajdują się segmenty tworzące ciągi, których gęstość w porównaniu do dwóch pozostałych struktur jest największa. Następnie występuje strefa zdominowana przez pętle, a za nią strefa, w której występują głównie ogony, charakteryzujące się najmniejszą gęstością segmentów.

W związku z powyższym frakcja objętościowa polimeru ( $\phi$ ) maleje eksponencjalnie wraz ze wzrostem odległości od powierzchni ciała stałego ( $z$ ) i jej wartość zbliża się do wielkości frakcji objętościowej w głębi roztworu  $\phi^b$ .

Jednym ze sposobów zdefiniowania ilości zaadsorbowanego polimeru ( $\theta^{ex}$ ) jest obliczenie całkowitej liczby segmentów znajdujących się w roztworze aż do momentu osiągnięcia  $\phi^b$  z poniższego wzoru:

$$\theta^{ex} = \int_0^{\infty} \{\phi(z) - \phi^b\} dz / l \quad (15)$$

gdzie:

l- przekrój poprzeczny przez segment polimerowy.

Z tej definicji wynika, że  $\theta^{ex}$  oznacza liczbę równoważnych monowarstw, tj. liczbę warstw o grubości l, które byłyby całkowicie wypełnione przez segmenty polimerowe. Liczba równoważnych monowarstw otrzymywana jest przez podzielenie liczby segmentów wchodzących w skład łańcuchów polimerowych przez maksymalną możliwą liczbę segmentów w jednej warstwie.

Kolejnym parametrem charakteryzującym zaadsorbowaną warstwę polimerową jest frakcja związana polimeru ( $p$ ) określająca liczbę segmentów bezpośrednio kontaktujących się z powierzchnią ciała stałego. Definiują ją poniższe zależności:

$$p = \frac{\phi^s(z)}{\phi^a(z)} \quad (16)$$

$$p = \frac{\theta^s}{\theta^{ex}} \quad (17)$$

gdzie:

$\phi^s(z)$ - profil frakcji objętościowej segmentów bezpośrednio związanych z powierzchnią,

$\phi^a(z)$ - profil frakcji objętościowej zaadsorbowanych makrocząsteczek,

$\theta^s$  - bezpośrednie pokrycie powierzchniowe, określające jaka część powierzchni została zajęta przez segmenty znajdujące się w strukturach trains.

Frakcja  $p$  segmentów kontaktujących się z powierzchnią daje informacje na temat konformacji łańcuchów polimerowych. Spadek wartości  $p$  świadczy o tym, że makrocząsteczki przyjmują bardziej prostopadłą konformację do powierzchni ciała stałego bogatą w pętle i ogony.

Proces adsorpcji polimeru charakteryzuje również parametr  $\chi_s$ , który określa różnicę w swobodnej energii adsorpcji pomiędzy cząsteczką rozpuszczalnika i segmentem polimerowym. Jego wartość można uzyskać z zależności:

$$\chi_s = \frac{-(u_a - u_a^0)}{kT} \quad (18)$$

gdzie:

$u_a$  i  $u_a^0$  - energia adsorpcji segmentu polimeru i cząsteczki rozpuszczalnika odpowiednio.

Wielkość  $\chi_s$  ma wartość dodatnią, jeżeli segmenty polimerowe są adsorbowane preferencyjnie w stosunku do cząsteczek rozpuszczalnika.

Grubość warstewki adsorpcyjnej polimeru na powierzchni ciała stałego można wyznaczyć różnymi metodami, z których najważniejsze to: metoda rozpraszania promieni rentgenowskich pod małym kątem (SAXS), elipsometria, metoda szybko zanikającej fali wywołującej fluorescencję (EWIF), metoda dynamicznego rozpraszania światła oraz metody hydrodynamiczne, a w tym również metoda lepkościowa.

## **Wyznaczanie grubości warstewek adsorpcyjnych polimeru na powierzchni zdyspergowanego tlenku metalu metodą wiskozymetryczną**

Grubość warstewki adsorpcyjnej polimeru na powierzchni zdyspergowanego ciała stałego ( $\delta$ ), z wykorzystaniem metody wiskozymetrycznej, uzyskuje się na podstawie zmian lepkości suspensji z zaadsorbowanym polimerem w stosunku do lepkości suspensji bez polimeru. Wzrost promienia cząstek ciała stałego (równy grubości zaadsorbowanej warstwy) przejawia się wzrostem frakcji objętościowej ( $\phi$ ) zdyspergowanego ciała stałego, która związana jest z lepkością suspensji równaniem Einsteina (rozwinięta forma):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + k\phi + k\phi^2 + \dots \quad (19)$$

gdzie:

$\eta$ - lepkość suspensji,

$\eta_0$ - lepkość fazy ciekłej,

k- współczynnik Einsteina.

Einstein podał wartość współczynnika  $k = 2.5$ , jednakże jest ona słuszna dla nieskończenie rozcieńczonych suspensji sferycznych cząstek.

Frację objętościową  $\phi$  ciała stałego określa się ze wzoru:

$$\phi = \frac{m_{c.st.}}{d_{c.st.} V_r} \quad (20)$$

gdzie:

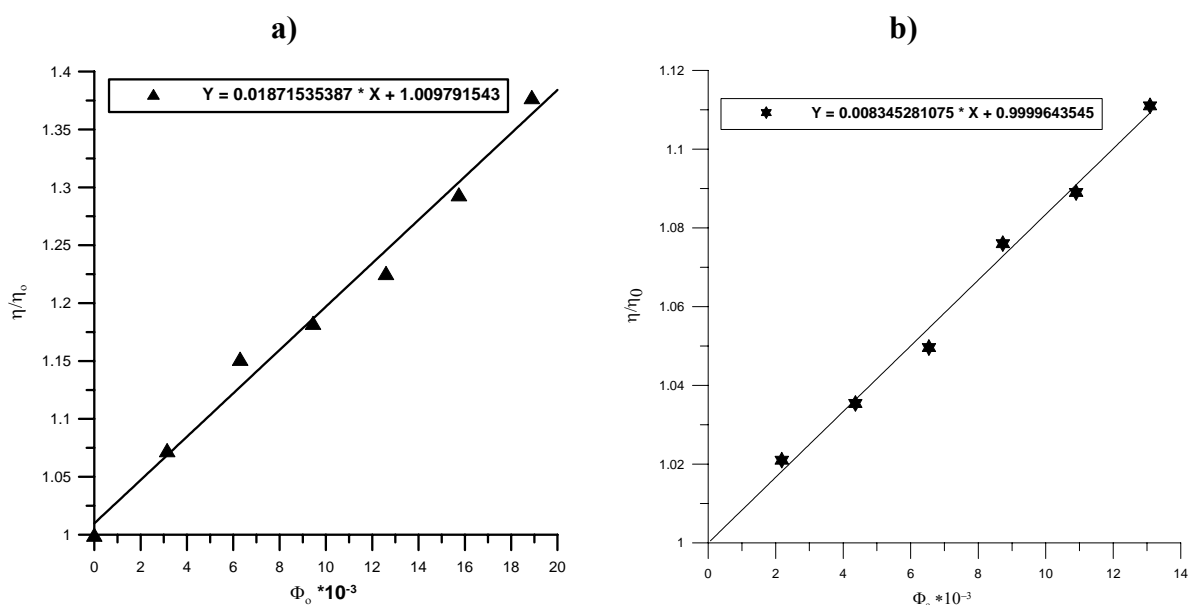
$m_{c.st.}$ - masa naważki ciała stałego,

$d_{c.st.}$ - ciężar właściwy ciała stałego,

$V_r$ - objętość roztworu macierzystego.

W celu uzyskania krzywej kalibracyjnej przygotowuje się szereg suspensji tlenku metalu o różnych frakcjach objętościowych (do 40 cm<sup>3</sup> roztworu macierzystego (wody) wprowadza się odpowiednią naważkę ciała stałego tj. 0.5 g, 1 g, 1.5 g, 2 g, 2.5 g oraz 3 g).

Następnie mierzy się lepkość  $\eta_0$  wody oraz lepkość  $\eta$  suspensji o różnych wartościach  $\phi$ . Na tej podstawie uzyskuje się krzywą kalibracyjną jako zależność  $\eta/\eta_0$  w funkcji frakcji objętościowej tlenku. Rysunek 7 prezentuje przykładowe krzywe kalibracyjne otrzymane dla tlenku glinu oraz tlenku cyrkonu.



Rys.7. Zależność  $\eta/\eta_0$  w funkcji frakcji objętościowej a)  $Al_2O_3$  oraz b)  $ZrO_2$ .

Analogicznie wykonywano pomiary lepkości suspensji w obecności polimeru. Pomiary te przeprowadza się przy frakcji objętościowej ciała stałego odpowiadającej dowolnie wybranemu punktowi ze środkowej części krzywej kalibracyjnej.

Z pomiarów wiskozymetrycznych określa się stosunek  $\eta/\eta_0$  (tj. stosunek lepkości suspensji w obecności polimeru do lepkości roztworu polimeru) i z krzywej kalibracyjnej odczytuje wartość  $\phi_p$  odpowiadającą temu stosunkowi. Grubość zaadsorbowanej warstwy polimeru ( $\delta$ ) wyznacza się z przyrostu frakcji objętościowej ciała stałego z zaadsorbowanym na jego powierzchni polimerem w porównaniu do frakcji objętościowej adsorbentu pod nieobecność polimeru, wykorzystując do tego celu poniższą zależność:

$$\delta = r \left[ \left( \frac{\phi_p}{\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (21)$$

gdzie:

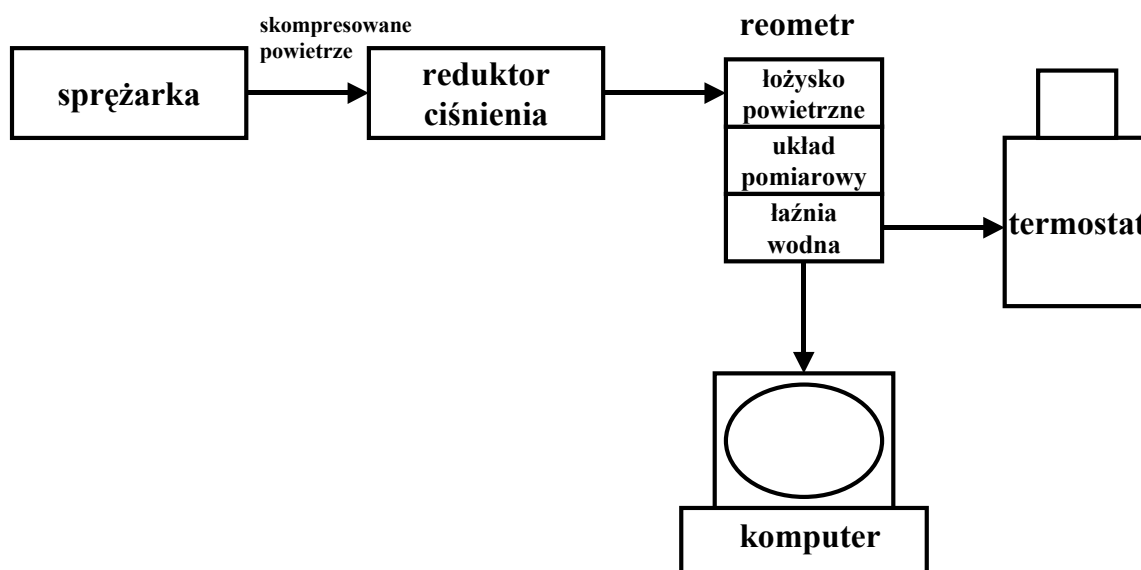
r- promień cząstki ciała stałego,

$\phi$ - frakcja objętościowa ciała stałego pod nieobecność polimeru,

$\phi_p$ - frakcja objętościowa ciała stałego w obecności polimeru.

## **Budowa aparatury pomiarowej**

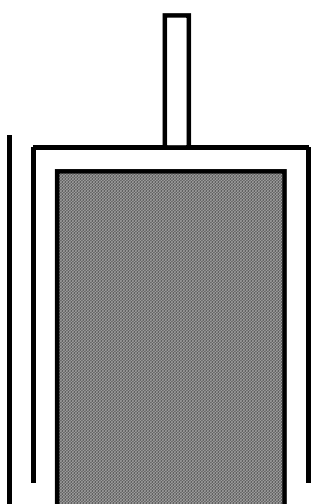
Pomiar lepkości czystych roztworów i suspensji zostanie przeprowadzony przy użyciu reometru rotacyjnego typu CVO 50 produkcji firmy Bohlin Instruments. Schemat całego zestawu pomiarowego prezentuje rys. 8.



Rys.8. Schemat zestawu do pomiaru lepkości.

Zestaw do pomiaru lepkości składa się z następujących części: sprężarki, urządzenia redukującego ciśnienie, reometru, termostatu i komputera. Skompresowane w sprężarce powietrze kierowane jest do urządzenia ustalającego jego ciśnienie na wartość 300 kPa. Po takiej redukcji powietrze dostaje się do reometru, a dokładnie do górnej jego części, gdzie znajduje się łożysko powietrzne. Sprężone powietrze zapewnia stabilną pracę łożyska powietrznego, na którym zawieszony jest system pomiarowy.

System pomiarowy stanowią dwa współosiowe cylindry ze stali nierdzewnej (rys. 9).



Rys.9. Układ pomiarowy dwóch współosiowych cylindrów.

Taka konstrukcja układu pomiarowego gwarantuje bardzo dużą powierzchnię roboczą (podwójna szczelina), co z kolei przekłada się na dużą czułość pomiarów. Zastosowanie takiego układu jest najbardziej korzystne w przypadku pomiarów próbek o niskich lepkościach oraz mało stabilnych suspensji.

Układ współosiowych cylindrów podlega ciągłemu termostatowaniu. Reometr współpracuje z komputerem i przy zastosowaniu odpowiedniego oprogramowania automatycznie uzyskuje się wartość lepkości badanej próbki.

## Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie grubości warstewek adsorpcyjnych ( $\delta$ ) dwóch polimerów o różnych masach cząsteczkowych na powierzchni zdyspergowanego tlenku metalu przy zastosowaniu metody lepkościowej.

- 1) Sporządzić roztwory alkoholu poliwinylowego (PVA 22 000, PVA 72 000) lub kwasu poliakrylowego (PAA 60 000, PAA 240 000) o stężeniu 100 ppm ( $1 \times 10^{-4}$  g/ml). Do dwóch erlenmajerek wlać po 20 ml tak sporządzonych roztworów.
- 2) Przygotować suspensje wprowadzając do dwóch erlenmajerek po 20 ml sporządzonych wcześniej roztworów polimerów o różnych masach cząsteczkowych i wsypać do nich po 1 g tlenku metalu (co zapewnia frakcję objętościową  $\phi_0$  w przypadku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  równą  $1,26 \times 10^{-2}$ , natomiast w przypadku  $\text{ZrO}_2$   $8,73 \times 10^{-3}$ ).
- 3) Ustalić pH roztworów polimerów i suspensji na wartość równą 6.
- 4) Umieścić roztwory polimerów i suspensje w wytrząsającej łaźni wodnej ( $25^\circ\text{C}$ ) na 30 min.
- 5) Zmierzyć lepkość czystych roztworów polimerów ( $\eta_0$ ) i suspensji ( $\eta$ ) wprowadzając 10 ml badanego roztworu do układu pomiarowego.
- 6) Obliczyć stosunek  $\eta/\eta_0$  dla odpowiednich mas cząsteczkowych polimeru i z krzywej kalibracyjnej (rys. 7) odczytać wartość  $\phi_p$  odpowiadającą temu stosunkowi.
- 7) Ze wzoru (21) obliczyć grubość warstewek adsorpcyjnych polimeru ( $\delta$ ) przyjmując, że dla  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $r=250$  nm, a dla  $\text{ZrO}_2$   $r=220$  nm.
- 8) Sformułować wniosek, jak zmienia się grubość warstewki adsorpcyjnej polimeru wraz ze wzrostem jego masy cząsteczkowej i podać uzasadnienie uzyskanej zależności.

## Pomiar lepkości

- 1) Włączyć sprężarkę (włącznik w pozycji 1, czerwony zawór w pozycji prostopadłej do przewodu).
- 2) Włączyć urządzenie wyrównujące ciśnienie powietrza (zielony przycisk w pozycji 1, czerwony zawór opuścić w dół).
- 3) Włączyć termostat,
  - ustawić wartość temperatury na 25°C (instrukcja ustawiania temperatury naklejona na termostacie).
  - odkręcić zawory znajdujące się na przewodach doprowadzających wodę z termostatu do łaźni wodnej reometru (zawory w pozycji równoległej do przewodów doprowadzających).
- 4) Włączyć komputer.
- 5) Włączyć reometr przyciskiem znajdującym się z tyłu urządzenia,
  - zablokować górny cylinder, żeby był nieruchomy; następnie go odkręcić,
  - do dolnego cylindra wlać ostrożnie 10 ml badanego roztworu,
  - zakręcić górny cylinder i zwolnić jego blokadę,
  - opuścić górny cylinder wciskając na reometrze przycisk ze strzałką w dół ( po opuszczeniu cylindra na wyświetlaczu reometru powinna pojawić się wartość szerokości szczeliny wynosząca 150nm; jeżeli nie pojawi się ta wartość należy górny pierścień podnieść do góry i powtórnie opuścić),
  - wykonać pomiar lepkości próbki w następujący sposób:
    - wejść do programu *Bohlin* (potwierdzić wybór wciskając *OK*),
    - wybrać katalog *c:\bohlin\data\water.pvw*, a następnie wybrać opcję *viscometry*,
    - po pojawieniu się okienka pomiarowego, wejść do *File*, kliknąć *open* i wybrać pliki typu *Parameters(\*.pvw)* i dowolną nazwę pliku *.pvw*,
    - w oknie pomiarowym wcisnąć *start*,
    - w czasie trwającego ok. 30 min. pomiaru na ekranie komputera wyświetlana jest zależność szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ) oraz lepkości ( $\eta$ ) w funkcji naprężenia ścinającego ( $\sigma$ ),
    - po skończonym pomiarze program komputerowy podaje wartość lepkości badanej próbki, dopasowując uzyskane wyniki modelem Newtona (kursorem nacisnąć przycisk  $y=f(x)$  i przeciągnąć go na uzyskaną krzywą przedstawiającą



zależność  $\eta=f(\sigma)$ , wybrać model dopasowujący (*Newtonian model*) i odczytać lepkość),

- zakręcić zawory na węzłach łączących termostat z reometrem,
  - górny cylinder podnieść do góry, zablokować, odkręcić, umyć, przepłukać wodą destylowaną i wytrzeć do sucha,
  - odkręcić dolny cylinder (przy użyciu klucza), dokładnie umyć, przepłukać wodą destylowaną i wytrzeć do sucha.
- 6) Po zakończeniu wszystkich pomiarów wyłączyć poszczególne urządzenia w kolejności odwrotnej do ich włączania, tj. najpierw komputer, a następnie reometr, termostat, urządzenie stabilizujące ciśnienie oraz sprężarkę.

## Literatura

- 1) „Chemia fizyczna”, praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980.
- 2) „Chemia związków wielkocząsteczkowych”, Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L., WNT, Warszawa 1974.
- 3) „Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions”, Napper D. H., Academic Press, INC, 1983.
- 4) „Fizykochemia roztworów makrocząsteczek”, Morawetz H., PWN, Warszawa, 1970.
- 5) A. M’Pandou, B. Siffert, Colloids Surf. 24 (1987) 159.
- 6) Instrukcja obsługi reometru rotacyjnego CVO 50 firmy Bohlin Instruments, 1999.
- 7) Praca doktorska „Badanie mechanizmu adsorpcji i struktury zaadsorbowanych warstw polielektrolitu na granicy faz tlenek metalu-roztwór polimeru”, Małgorzata Wiśniewska, 2002.