

József Attila Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Pigment szuszpenziók vizsgálata poláris és apoláris közegben
dielektromos állandójuk és reológiai viselkedésük révén

Szeged, 1967. aug. 30.

Sárosi Herbertné



Diss. B 488



Hálás köszönetet szeretnék mondani Dr. Szántó Ferenc tanszékvezető docens úrnak azért az önzetlen segítségéért, amellyel lehetővé tette munkám elvégzését elvi irányításával és mérőeszközök kölcsönzésével. Ezenkívül Dr. Gille Ferencné egyetemi adjunktusnak önzetlen támogatásáért.

Tartalomjegyzék

Bevezetés	oldal
Diszperziós kolloidokról általában	1
Diszperziós kolloidok stabilitása	1
Szolok stabilitását meghatározó tényezők	2
Vonzó és taszító erők befolyása a szol állandóságára	3
Kontinuitási elmélet	7
Tiszta folyadékok adszorpciója, Nedvesedés	8
Adszorpciós erők.	9
Adszorpciós egyenletek	10
Adhézio	11
Dielektromos mérések jelentősége	12
Ált. elm. áttekintése: elektrofizikai tárgyalás	13
molekulafizikai tárgyalás	15
Kísérleti rész a./ méréstechnika alapjai	17
b./ mérő eszközök	18
c./ vizsgált anyagok	20
Mérési eredmények értékelése	24
Diszperz rendszerek reológiája	29
Viszkozitás mérés	32
Rotációs viszkoziméter működési elve	32
Kísérleti rész	33
Irodalomjegyzék	36
Összefoglalás	38

B E V E Z E T É S

Festéktartalmú rendszerek lakkttechnikai alkalmazhatóságát döntően befolyásolja a festék felszíni sajátságai. A festékfelszínen keletkező adszorpciós rétegek tulajdonságait az egyenletes őrlés által biztosított nedvesítés, a festékanyag szuszpenzió stabilizálása és a festés egyenletessége döntően befolyásolja.

[47] Organoszuszpenziókon a dielektromos konstans méréseket azzal a céllal végezték el, hogy megállapítsák:

a DK-függvény segítségével milyen mértékben lehet a felszíni természetben bekövetkező változásokat kimutatni. Az a felismerés, hogy a festékek lakkttechnikai alkalmazhatóságát elsőrendűen aggregációs hajlamuk szabja meg, mutatja, hogy mennyire fontos az aggregációs határokat, azaz a különböző polaritású rendszerek kritikus festékkoncentrációját ismerni. Tehát azok a dielektromos és reológiai mérések /organoszuszpenziók esetében/, amelyeket a koncentráció függvényeként vizsgálunk, válaszolnak azon lakkttechnikai problémákra, amelyek az aggregációval összhangban állnak.

Diszperziós kolloidokról általában

A diszperziós kolloidok diszperz rendszereit szoloknak nevezzük. A diszperziós közeg halmazállapota lehet gáz /aeroszol/ folyadék /lioszol/ és szilárd /xeroszol/. Általában a lioszolokat nevezik röviden szoloknak. Gyakorlati szempontból elsősorban a kvázikolloid diszperziók /emulziók, szuszpenziók, habok/ jelentősek, az előállítási módszereket és a stabilizálás kérdéseit azonban főként a szolokon vizsgálták. Előállításuk diszpergálással és kondenzálással lehetséges, a szolokat főként kondenzálással, emulziókat és szuszpenziókat főleg diszpergálással.

Diszperziós kolloidok stabilitása

E rendszerek nagy fajlagos felületüknél fogva nincsenek termodinamikai egyensúlyban. /Termodinamikailag állandó egy rendszer, ha szabad entalpiája minimális és kinetikailag állandó, vagyis ha benne végbemenő változások a megfigyelés időtartama alatt nem vehetők észre./ Az egyensúly beállítását, tehát heterogén rendszerré való alakulásukat azonban megfelelő adalékanyaggal ún. stabilizátorokkal késleltethetjük. A stabilizált diszperziós kolloidok kinetikailag állandók, vagyis hosszabb ideig képesek homogén eloszlásukat és diszperzításfokukat megtartani. A stabilizálás lényege az, hogy a részecskék és a közeg határfelületén megfelelő szerkezetű, a koagulálást gátló adszorpciós réteget hozunk létre. Ez rendszerint olyan szolvátréteg, amely a közeg molekulái mellett az állandósító anyag molekuláit is tartalmazza. Állandósító anyagok lehetnek: elektrolitok, amfipatikus vegyületek és

makromolekulák. Az elektrolitok stabilizáló hatása abban áll, hogy a részecskék felületén létrehozott elektromos kettősréteg taszító hatást fejt ki a részecskék között működő vonzóerőkkel szemben, mely megakadályozza a koagulálást. Az amfipatikus stabilizátorok hatása irányított adszorpcióval kapcsolatos, melynek következtében a felület szabad energiája csökken, s emellett a réteg mechanikai gátló hatást is kifejthet. Makromolekuláris stabilizátorok is kifejthetnek ilyen hatásokat, de a mechanizmus részletei még nem ismertek. A felsorolt anyagok azonban nemcsak stabilizáló, hanem koaguláltató hatást is kifejtenek. A stabilizálás és stabilitás-csökkenés lehetőségeinek ismerete gyakorlati szempontból igen jelentős, mivel az ipar legkülönbözőbb ágaiban használatos, illetve az előforduló diszperzióktól vagy nagy stabilitást követelünk meg, vagy éppen ellenkezőleg megszüntetésük kívánatos. Így pl. a lakkiparban használt pigmentek - voltaképpen tömény szuszpenziók - megfelelő stabilitással kell, hogy rendelkezzenek, hogy a tárolás során ne történjék szétválás, illetve az esetleg kiülepedett rész egyszerű keveréssel ismét szuszpendálható legyen. Az állandósítás előfeltétele a pigment felületi sajátságainak olyan értelmű befolyásolása, hogy a kellő kontinuitás meg legyen a közeg és a szemcsék között.

Szolok stabilitását meghatározó tényezők

A kinetikai állandóságot az eloszlási állandóság és az aggregatív állandóság szabja meg. Az eloszlási állandóság annál nagyobb, minél homogénebb a rendszer eloszlása, és minél hosszabb ideig képes ezt megtartani. Az aggregatív állandóság megmutatja, hogy a diszperz részecskék ütközés után mennyire képesek különállóságuk megőrzésére. Az aggregatív állandóságot a részecskék között működő vonzó és taszító erők viszonya az adhézió szabja meg. Ha az adhézió nagy, kicsiny az

aggregatív állandóság és megfordítva. Az adhéziót a részecskék felületén kialakult adszorpciós réteg szerkezete megszeménően befolyásolja. Éppen ezért ahol az adalék anyagok, melyek a részecskék és a közeg határfelületén jól adszorbeálódnak, s ott megfelelő szerkezetű réteget hoznak létre, stabilizálják a rendszert. Az adszorpciós réteg mintegy energiagátat létesít a részecskék között, melynek leküzdéséhez kinetikus energiájuk nem elégséges.

Vonzó és taszító erők befolyása a szol állandóságára

Mivel a koagulálás egymással ütköző részecskék kölcsönhatásának eredménye, nyilvánvaló, hogy e kölcsönhatások természetének tanulmányozásával választ kaphatunk a koagulálás folyamatának, s ezen keresztül a szolok stabilitásának problémáira is. A líofób szolok részecskéi között működő erőkkel először Kallman és Willstätter foglalkozott. Megállapították, hogy a részecskék között diszperziós erők, London-féle vonzóerők hatnak. Apoláris molekulák esetében ez a kölcsönhatás kvantummechanikai alapon magyarázható. Még dipolmentes molekulák téleseloszlásának szimetriája sem tökéletes, hanem csak statisztikusan vehető annak. Így tehát - bár a mag és az elektronfelhő töltései idő-átlagban közömbösítik egymást - a tényleges asszimetria következtében momentán dipolusok keletkeznek, melyek a szomszédos molekulákban indukált dipolusokat hoznak létre, s ezek kölcsönhatása vonzó-hatást eredményez. A diszperziós hatás poláris molekulák között is fellép, hozzájárulása az intermolekuláris kölcsönhatási energiához annál nagyobb, minél kevésbé poláris molekulákról van szó. Ha a molekulák közötti vonzóerőket összegezzük, pontosabban integráljuk, az elmondottak a kolloid részecskékre is vonatkoznak.

Hamaker [1] dolgozott ki először elméletet a szolok stabilitásával

kapcsolatban, mely mind a vonzó, mind a taszító erő hatását számba veszi.

Két gömb alakú részecske között a vonzási potenciál

$$V_A = - \frac{A \cdot a}{12} \cdot \frac{1}{H}$$

$$H = R - 2a$$

a = a gömb sugara

A fenti egyenlet kicsiny H értékekre igaz, nagyobb távolság esetén a gömbök közötti vonzási energia $1/H^6$ szerint csökken.

Ha a részecskék olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy az atomjaik elektronburka átfedi egymást föllép a Born-féle taszítás. A liofób szolok stabilitásában döntő szerepe a taszító erőnek van /Hamaker, Verwey, Overbeek/. Gyerjagin általános módszert dolgozott ki két gömb alakú részecske között fellépő taszítási potenciál közelítő kiszámítására.

$$V_R = \frac{E \cdot a \psi_0^2}{2} \cdot \ln \left(1 + e^{-\kappa H_0} \right)$$

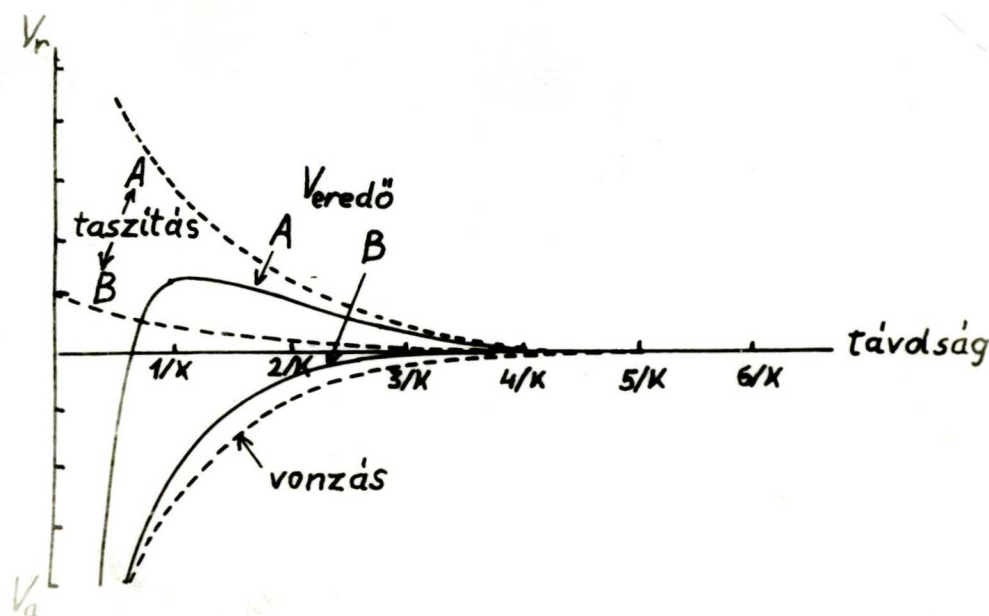
E = dielektromos állandó,

H_0 = két részecske közötti távolság,

κ = ionerősség függvénye,

ψ_0 = felületi potenciál.

A taszítási potenciál a távolsággal exponenciálisan csökken. A kolloid részecskék között fellépő kölcsönhatás a vonzási, illetve taszítási potenciálgörbék összegezéséből számítható ki. Az eredő potenciálgörbére jellemző, hogy maximumon megy át. Itt taszítás lép fel a két egymáshoz közeledő részecske között. Ez összhangban van azzal a megállapítással, hogy a taszítás akkor lép fel a részecskék között, amikor a diffúz ellenionfelhők egymásba hatolnak /1.ábra/.



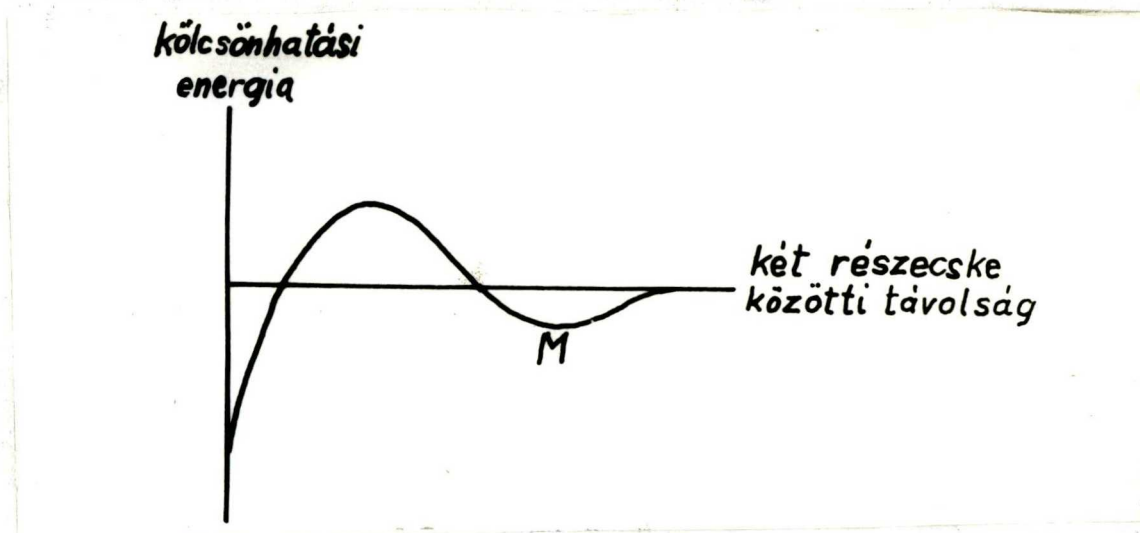
1. ábra

Eredő potenciálgörbe két különböző lefutású taszítási görbe esetén.

Mivel a taszítási potenciál annál meredekebben csökken, minél nagyobb a rendszer elektrolit tartalma, az eredő görbe maximuma, ennek megfelelően egyre laposabb lesz, míg végül teljesen eltűnik, s a vonzás válik uralkodóvá. Amikor tehát a szolhoz koaguláltatás céljából elektrolitot adunk, tulajdonképpen a részecskék közötti energiagátat /az eredő potenciál maximumát/ csökkentjük.

Tehát a szolok állandóságát a részecskék között fellépő potenciál-gát biztosítja, ami a vonzó és taszító erők potenciáljának eredőjeként jön létre. Az eredő potenciálgörbe maximumának olyan nagynak kell lenni, hogy azon a részecskék homogénitása következtében ne jussanak át. A részecskék kinetikus energiája $\frac{3}{2} \cdot kT$. A Verwey-Overbeek elmélet szerint a szol akkor tekinthető stabilnak, ha $E_{\max}$ nagyobb 10 kT-nél. Annak következtében, hogy a taszítási potenciál a távolsággal exponenciálisan, a vonzás a távolság valamely hatványával fordított arányban csökken

az eredő görbén szekunder minimum jelentkezhethet. /2. ábra/



2. ábra

Szekunder minimum az eredő potenciálgörbén

Ha a szekunder minimum elég mély, akkor koagulálást is okozhat, ennek jellege azonban olyan, hogy az ott végbemenő koagulálás teljesen reverzibilis, rázás hatására megszüntethető. A szekunder minimumban csak akkor következik be a koagulálás, ha mélysége néhányszorosa $k \cdot T$ értékének, ez pedig csak akkor érhető el, ha a potenciál-görbe maximuma elég nagy ahhoz, hogy megakadályozza a flokulálást. Éppen ezért közönséges hidrofób szoloknál ritkán lép fel ez a szekunder minimum.

Meg kell jegyezni, hogy számos kutató nem ért egyet ezzel a magyarázattal, ezek véleménye szerint a London-féle erők túl gyengék ahhoz, hogy 500 Å távolságban még éreztessék hatásukat. Ismertek más elméletek is a stabilitás értelmezésére. Ezek közül említésre méltó a Hardy, illetve Burton által felállított elmélet, amely szerint a szolok állandósága és az elektrokinetikus potenciálja között szoros kapcsolat mutatható ki; minél nagyobb a részecske töltése, annál nagyobb a szol stabilitása. A Verwey-Oberbeek-féle potenciálgörbe maximuma és az elektrokinetikus potenciál között párhuzam van, amely tényező az utóbbi értékét befolyásolja hatással vannak a potenciálmáxi-

mum nagyságára s egyúttal a szol stabilitására is.

Az eddig elmondottak vizes, illetve poláris közegű szuszpenziókra érvényesek, hiszen elektromos kettősréteg csakis ekkor keletkezhet a részecskék felületén. A poláris és apoláris közegű diszperziós kolloidokra egyaránt érvényes az Ostwald-Buzágh-féle kontinuitási elmélet.

Kontinuitási elmélet

A szolok stabilitását nem a részecskék közti taszítóerők szabják meg, hanem az a körülmény, hogy a diszperzrész mennyire épülhet be a diszperziós közegbe és mennyiben képez vele egységes, harmonikus rendszert. Ezt pedig a részecskék felületén kialakuló adszorpciós réteg szerkezete szabja meg. Minél tökéletesebb kontinuitást biztosít az adszorpciós réteg a részecskék és a diszperziós közeg között, annál nagyobb a rendszer állandósága. Megfelelő szerkezetű adszorpciós réteg létesítésével ugyanis csökkenthetjük az adhéziót, annál inkább, minél tökéletesebb átmenetet létesít az adszorpciós réteg a diszperzrész részecskéi és a diszperziós közeg között. Mind az elektromos kettős réteg, mind pedig a lioszféra kontinuitást létesít a határfelületek mentén, ami azonban a vonzóerő /adhézió/ nagyfokú csökkenésében jut kifejezésre. Ha ez a kontinuitás valamely oknál fogva - pl. a koagulátor adagolására - megszűnik, a közeg kiküszöböli a részecskéket, azok tömörülni kényyszerülnek, s a vonzóerők csak ekkor lépnek fel közöttük. Tehát látható, hogy mennyire fontos a stabilitás szempontjából az adszorpciós réteg és annak szerkezetének ismerete.

Tiszta folyadékok adszorpciója. Nedvesedés

Ha egy szilárd felület olyan folyadékkal jut érintkezésbe, melynek molekuláival intenzív kölcsönhatásba lép, de oldódás nem következik be, akkor a folyadék-molekulák állapota a határfelületen megváltozik, a folyékony fázis belsejéhez képest. Ennek folytán a folyadék pozitív adszorpciója /liozorpció/ olyan jelenségekben mutatkozik meg, melyeket közös néven nedvesedésnek hívunk. Ezek a jelenségek a peremszögek kialakulásában, a nedvesedési hő felszabadulásában és a szuszpenziók üledéktérfogatának különbségében jutnak kifejezésre.

Minél nagyobb a peremszög, annál kisebb a szilárd test és a folyadék közötti kölcsönhatás, vagyis a nedvesedés. Gurvics szerint minél jobban nedvesíti az adszorbenst valamely oldószer, annál kisebb a benne oldott anyag adszorpciója. Homológ vagy rokonszerkezetű vegyületeknél a molekulatömeg növekedésével az adszorpcióképesség is nő párhuzamban a fajlagos kapillár aktivitással /Traube szabály/. Szuszpenziók üledék-térfogata változik a diszperziós közeg minősége szerint: pl. üveglemezek egymásra szabályosan halmozódva különböző folyadékokban különböző térfogatú üledéket adnak. Ennek oka, hogy a részecskék közötti folyadék-rétegek /lioszféra/ különböző folyadékokban különböző vastagságúak.

széntetraklorid < benzol < alkohol < víz

E sorrend megfelel a polaritásnak. Minél nagyobb a folyadék-molekulák dipolnyomatéka, annál vastagabb a lioszféra a hidrofíli részecskéken. Hidrofób anyagoknál fordított a sorrend; benzol esetében lényegesen vastagabb a lioszféra, mint alkoholban vagy vízben. Ezek a vizsgálatok azt bizonyítják, hogy a lioszféra általában polimolekulás adszorpciós rétegek. Vastagságuk túl haladja a molekuláris méreteket:

pl. levegő részecskéken tiszta vízben a lioszféra vastagsága kb. 300 m μ . Monomolekuláris lioszféra csakis nagymértékben liofób anyagok felületén keletkezik. Kísérletek igazolták, hogy a lioszférák diffúz, deformálható és rugalmas jellegűek. Ha az üledéket centrifugáljuk a térfogata csökken; ha azonban a centrifugálást megszüntetjük rövid idő múlva ismét eredeti értékére tágl.

Adszorpciós erők

Az adszorpciós jelenségek okát az adszorbens felülete és az adszorptívum között fellépő valamely erőnek kell tulajdonítani. Az adszorpciós jelenségek sokféleségéből arra következtethetünk, hogy a különböző esetekben ezeknek az erőknek a természete semmiképpen sem lehet egységes. Az adszorpciós erők közös jellegzetességének mondható mindenestre az a tulajdonság, hogy nagyon kicsi, a legtöbb esetben molekuláris nagyságrendű a hatótávolságuk.

A fizikai /reverzibilis/ adszorpciót van der Waals-féle erők, a kémiai /irreverzibilis/ adszorpciót túlnyomórészt kémiai erők hozzák létre.

Haber elképzelése szerint az adszorbens felszínén levő atomok csak részben, befelé vannak telítve, míg kifelé telítetlen „maradékvegyértékük” van. Az adszorpció a maradékvegyértéke telítésén alapszik. /Maradékvegyérték elmélet/.

Hückel szerint egy kristály-felületen a fizikai adszorpció három hatás következtében jön létre: 1. ha az adszorptívum molekulája dipolusos, a közvetlen elektrosztatikai vonzóerő hat rá. 2. a kristály elektromos erőtere polarizálja a molekulát. 3. a poláros molekula erőtere polarizálja a kristály ionjait /elektromos elmélet/.

F. London [2] hullámmechanikai magyarázattal bővítette az elektromos elméletet. Kimutatta, hogy a molekulák vonzásában a sztatikus és

polarizációs töltéseloszláson alapuló erőkn kívül még figyelembe kell venni azokat a hatásokat is, amelyek a molekula a rendkívül gyors belső elektronmozgásából származnak. E mozgásnak csupán időbeli átlagértékei az elektromos elmélet alapját képező töltés elrendeződés. Az elektronokon az elektronok belső mozgásának kölcsönös rövid ideig való zavarásai a van der Waals-féle és az adhéziós erők egy részét alkotó vonzóerők kialakulásához vezetnek. /Hullámmechanikai elmélet/

Az elektromos és a hullámmechanikai elméletnek megfelelően nem dipolusos molekulák is megkötődhetnek, mert a felszín elektromos tere olyan dipolusokat gerjeszt a molekulában, amelyeket azután a felület vonz. A hullámmechanikai hatásra jellemző még, hogy hatótávolsága a molekuláris méreteknél sokkal nagyobb.

Adszorpciós potenciál ψ az a munka, amelyet egy molekulának az adszorpciós tér egy pontjából z az adszorbenstől végtelen távolságba való eltávolításakor kell végezni. $\psi = f(z)$ függvény, amely az adszorpciós potenciált az adszorbeáló felülettől való mindenkor távolság függvényében adja meg. E függvény értékeléséből Hückel azt a megállapítást tette, hogy az adszorpciós potenciál a távolsággal erősen csökken, és így az adszorpciós erők csak molekuláris méretű távolságban hatnak. Gáznak szilárd adszorbenszeken való adszorbeálódásakor vagyis kapillárkondenzációnál, vagy az irányítottan adszorbeált poláris molekulák dipolusos erőinek hatására keletkezhetnek polimolekulás adszorbeált rétegek.

Adszorpciós egyenletek

Megkülönböztetünk termikus és energetikus /kalorikus/ adszorpciós egyenleteket. A termikus egyenletek az adszorbeált mennyiség a és az állapotjelző közti összefüggést adják meg. / c koncentráció, p nyomás, ρ molisűrűség./

adszorpciós izotermák	$a = f / c /$
	$a = f / \rho /$
	$a = f / p /$
adszorpciós izobárok	$a = f / T /$
" izosztérák	$a = f / T /$
	$= f / T /$
	$p = f / T /$

Az energetikus egyenletek a kalorikus összefüggéseket adják meg függvény-szerűen /pl. az adszorpció-hő és az adszorbeált mennyiség közötti összefüggés.

Adhézió

A felületek között fellépő kölcsönható erőket adhéziós erőeknek nevezzük. Az ezek következtében fellépő tapadást pedig adhéziónak. Az adhézió különösen nagy felülettel és nagy fajlagos felületi energiával rendelkező rendszerekénél, így a diszperziós kolloidoknál van jelentősége: befolyásolja a szuszpenziók stabilitását. Bár az adhézió a felületek kölcsönhatása, folyékony közegben a felületen kialakuló adszorpciós réteg játszik döntő szerepet. Az adszorpciós réteg az alábbi módon befolyásolja az adhéziót: ha a közeg semmiféle oldott anyagot nem tartalmaz, az adhéziót a kialakuló lioszféra a legtöbb esetben csökkenti, mivel mechanikai gátat létesít a részecskék között, s megakadályozza közeledésüket. Másrészt azonban, ha a közeg amfipatikus molekulákból áll, ezek irányítottan adszorbeálódnak a felületen, s az adszorpciós rétegek között kialakuló hidrogén hid kötése az adhéziót növelheti. /Pl. alkoholokban./ Az adhézió annál nagyobb, minél nagyobb az alkohol molsúlya, ami azazal magyarázható, hogy az alkilgyök hosszának növekedésével nő az adszorbeált alkohol molekulák asszociáció képessége.

Számos oldószernél és adszorbensnél összefüggés van az adszorpció és a dielektromos tulajdonságok között: az adszorpció az oldószer és az adszorptívum növekvő dipol-momentumával csökken. Tehát az adszorpciós réteg kialakulására útmutatást nyújt a dielektromos állandó, ezért mérése a stabilitás meghatározásának egyik tényezője lehet.

A dielektromos mérések jelentősége

Lecher klasszikus munkája, amely az elektromágneses hullámoknak a párhuzamos drótpáron való terjedését vizsgálta, a figyelmet a dielektromos állandóra irányította. Drude a kémiai anyagok nagy számán végzett kísérleteket, és megállapította, hogy az általa vizsgált dielektromos abszorpció meghatározott hatógyökök /különösen OH-gyök/ jelenlétével kapcsolatos. Ezáltal új kutatási irány alakult ki - az anyagok szerkezetének folderítése dielektromos mérések által - . Először Debye munkái a dipolnyomaték és a relaxációs idő definiálása révén tisztázták a kapcsolatot a dielektromos állandó, a dielektromos adszorpció és a kémiai szerkezet között. Majd van Arkel [3] és Onsager [4] tanulmányozták az oldószernak a dipolnyomatékre gyakorolt hatását, és ennek során a molekulaközi kapcsolatokra mutattak rá. Ezáltal a folyadékok rendezettségi állapotának vizsgálata új oldalról vált megközelíthetővé. A többrétegű dielektrikumok elméletének fejlődése a diszperzió-mérések alapján új bűtőséget adott a kolloid diszperz rendszerek vizsgálatában, és általánosítást nyújtott a biológiai struktúrák területén.

2. Az általános elmélet áttekintése

Az anyagnak egy kondenzátor elektromos terébe való vitelekor fellépő jelenségek két különböző módon írhatók le [5]: elektrofizikailag és molekulafizikailag.

a/ Elektrofizikai tárgyalás

Abban az esetben, ha a szóbanforgó kondenzátort evakuálhatjuk, veszteségmentes kapacitást nyerünk. Az ilyen kondenzátort váltóáramú körbe kapcsolva, minden frekvencia esetében 90° -os a fázistolódás az áramerősség és feszültség között. A kondenzátor tehát olyan látszólagos ellenállásként viselkedik, amely semmilyen energiát sem vesz fel az áramkörből.

Abban az esetben, ha a kondenzátor vákuumban C_0 kapacitással rendelkezett, akkor az anyag bevitele után kapacitása ϵ -szorosára nőtt. ϵ -t a kondenzátortérbe vitt anyag „relatív dielektromos állandójá”-nak nevezzük:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad /1/$$

kapacitásviszony lévén, nagysága független a mértékrendszer megválasztásától, s mindig dimenzió nélküli érték. A VAMS egységrendszer egyre általánosabb használatára való tekintettel megemlítem, hogy e rendszerben az elektromos és mágneses térben levő anyag viselkedését az ϵ_0 és ϵ_r , illetőleg μ_0 és μ_r állandók jellemzik.

$\epsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ a vákuum dielektromos állandója.

$\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-6} \text{ Vs} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pedig a vákuum mágneses permeabilitása;

míg ϵ_r az anyag fentebb definiált relatív dielektromos állandója,

μ_r pedig az ún. relatív permeabilitása. $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ az anyag teljes dielektromos állandója. Ez az ϵ - amelynek egysége $\text{As} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ nem azonos az /1/ alatt definiálttal, csupán arányos vele.

Különbön az elektromágneses tér Maxwell-féle elméletének egyik fontos eredménye

$$n = \frac{V_0}{V} = \sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r} \quad /2/$$

ahol V a fény sebessége az n abszolút törésmutatójú, ϵ_r relatív dielektromos állandójú és μ_r relatív mágneses permeabilitású közegben: $V_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a fény vákuumban mért terjedési sebessége. A szokásos - s általam is vizsgált anyagoknál μ_r megközelítően 1-gyel egyenlő, ezért

$$n = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{\epsilon} \quad /3/$$

ahol ϵ az /1/ egyenlettel definiált relatív dielektromos állandó.

A kondenzátor-lapok közének anyaggal való kitöltése után a kondenzátorra kapcsolt váltófeszültség és a töltéáram között többnyire 90° -nál kisebb a fáziskülönbség, vagyis hatásos áramkomponens lép fel. Ez dielektromos veszteséget okoz, miért is a kondenzátor a váltóáramú körből energiát vesz fel. Szokás szerint a fázisviszonyok jellemzésére nem a tényleges φ fázisszöveget adják meg, hanem a $\delta = 90^\circ - \varphi$ „veszteségszög” tangensét, $\text{tg } \delta$ -t, ^{ezt} „dielektromos veszteségfaktor”-nak nevezik.

A veszteséges kondenzátort a C kapacitású „veszteségmentes” süritővel párhuzamosan kapcsolt R ohmikus ellenállással - mint helyettesítő kapcsolással - szokás jellemezni.

A váltóáramok tárgyalásából ismeretes, hogy a veszteségfaktor a

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{\omega \epsilon R} \quad /4/$$

összefüggésből számítható. Mivel az F lapfelületű, d laptávolságú kondenzátor $C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot R/d$ kapacitású, a közte levő K fajlagos vezetőképességű anyag ohmos ellenállása pedig $R = d/K \cdot F$, ezért a veszteségfaktor a

$$\text{tg } \delta = \frac{K}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \omega} \quad /5/$$

egyenletből is meghapható. A két utóbbi összefüggésből kiderül,

hogy $\operatorname{tg} \delta$ az $\omega = 2\pi f$ körfrekvenciától függ. /5/-ben ennek megfelelően mind ϵ_r -t, mind K -t ugyanannál a körfrekvenciánál kell venni.

Az N teljesítmény-felvétel egy C kapacitású, $\operatorname{tg} \delta$ veszteségi tényezőjű kondenzátor esetében az elmélet szerint:

$$N = \omega U^2 C \operatorname{tg} \delta,$$

ahol U az alkalmazott effektív feszültség.

b/ Molekulafizikai tárgyalás

Az előzőekben arról volt szó, hogy az anyag milyen hatással van az elektromos térre, addig a következőkben az elektromos térnek az anyagra gyakorolt hatásáról lesz szó.

A térbe vitt anyag /nem elektrolitok esetében/ általában reverzibilis változásokat szenved. Ismeretes, hogy a pozitív töltésű atommagokat negatív töltésű elektronfelhő veszi körül, amelyek diszkrét töltésekkel rendelkeznek. Most már két eset lehetséges:

1. a pozitív és negatív töltések súlypontjai egybeesnek, azaz a töltések eloszlása centrális szimmetriát mutat. /Ez a helyzet pl. a He atomnál vagy az F_2 , CH_4 molekulánál./
2. A pozitív és negatív töltések súlypontjai nem esnek egybe, hanem az egyformán e /diszkrét/ nagyságú ellentétes töltések súlypontjai egymástól l távolságban vannak. Ebben az esetben az anyag molekulái $\mu = e \cdot l$ dipolmomentumu permanens dipolok. /Ez a helyzet pl. a CH_3OH esetében./

Az említett lehetőségeknek megfelelően az egyes anyagok az elektromos térben különböző módon viselkednek.

Az első csoportba tartozó anyagok atommagjai az elektromos térerősség irányába, elektronhéjai pedig ezzel ellenkező irányba tolódnak el. Így a töltések súlypontjai már nem esnek egybe, a

molékulában elektromos momentum indukálódik. Ezt a töltés-eltolódást „eltolódási polarizáció”-nak vagy deformációs polarizációnak nevezzük.

A második csoportba tartozó anyagoknál az elektromos tér a meglévő permanens dipolokra még irányítólag is hat, azaz irányítási polarizáció lép fel.

A kétféle polarizációs mód frekvenciafüggőség alapján különböztethető meg. Irányítási polarizáció esetén ugyanis az anyag dielektromos állandója jelentősen függ a mérésre használt váltakozó elektromos tér f frekvenciájától; azaz diszperzió jelenség lép fel. f növelésekor az ún. „anomális dielektromos diszperziós tartomány”-ban a dielektromos állandó egy ϵ_{ω_0} értékről fokozatosan ϵ_{∞} értékre csökken. ϵ_{ω_0} az $f = 0$, míg ϵ_{∞} az igen nagy $f \rightarrow \infty$ frekvenciánál mért dielektromos állandó. Tudjuk, hogy $\epsilon_{\infty} = n^2$; ez a dielektromos állandó optikai értéke n a közeg törésmutatója/.

Az anomális dielektromos diszperziós tartományban a dielektikum teljesítményfelvételét jellemző veszteségi faktor, $\tan \delta$ maximumot vesz fel. ϵ és $\tan \delta$ frekvenciafüggőségét a 3. ábra mutatja /lásd 19. oldal/.

Az eddigi megállapítások csak abban az esetben érvényesek, ha az ϵ mérésre alkalmazott váltakozó elektromos tér periódus-ideje lényegesen nagyobb, mint a dipol beállításához szükséges idő. [6]. A viszonyokat pontosabban írhatjuk le a Debye-féle elméletben bevezetett τ relaxációs idő segítségével. Ennek jelentése: az elektromos tér kikapcsolása után τ idő elteltével csökken az orientációs polarizáció e-ed részére. /e a természetes logaritmusrendszer alapszáma./

Debye a Stokes-féle súrlódási formula felhasználásával kiszámította, hogy az η viszkozitású közegben levő, α sugarú merev gömbnek tekinthető dipól molekula esetében $\tau = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \alpha^3}{k \cdot T}$ a relaxációs idő. Itt k a Boltzmann-állandó, T a közeg abszolút hőmérséklete.

A diszperziós tartományt azok a frekvenciák alkotják, amelyekhez tartozó periódusidő a relaxációs idő nagyságrendjébe esik /azaz

1/. Ebben a tartományban csökken meredeken a dielektromos állandó, s ér el maximumot $\operatorname{tg} \delta$. Az elmélet szerint a maximum értéke:

$$\operatorname{tg} \delta /_{\max} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_{\omega_0} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_{\omega_0} \cdot \epsilon_{\infty}}. \quad /6/$$

Más frekvenciára vonatkozóan a veszteségi faktor értéke a

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\epsilon_{\omega_0} - \epsilon_{\infty}) \cdot x'}{\epsilon_{\omega_0} + \epsilon_{\infty} x'^2} \quad /7/$$

összefüggésből számítható, ahol

$$x' = \frac{\epsilon_{\omega_0} + 2}{\epsilon_{\infty} + 2} \omega \cdot \tau.$$

A vázolt elméletnek nagy előnye, hogy alacsony frekvenciától az igen magas frekvenciákig is érvényes.

3. Kísérleti rész

a/ A mérés technika adatai

A dielektromos mennyiségeket többnyire váltóáramú körben, hitelesített kapacitív mérőcellát használva mérik. A cella adatait vagy számítják, vagy ismert dielektromos állandójú anyagot alkalmazva mérés útján határozzák meg. Mivel a szokásos dielektrikumok veszteségesek, a mérőcella helyettesítő kapcsolását az 1. ábra mutatja.

Nagy frekvenciáknál $f \approx 100$ MHz/ a kapacitív mérőberendezés alkalmazása nehézkes és célszerűtlen, mert a vezetékek növekvő induktív hatása egyre inkább zavar. Ilyenkor főleg rezonáló elemeket,

vagy üregrezonátorokat tartalmazó kapcsolásokat használnak.

A dielektromos veszteség /vagyis a dielektrikum energiafelvétele/ kalorimetrikusan is mérhető.

A dielektromos mennyiségek váltófeszültséggel történő mérése különösen jelentős azért, mert a mérőfrekvencia változtatásával fény deríthető a diszperzióviszonyokra is ϵ f-től való függésére/. Már Nerst [7] nagyszámú anyag dielektromos viselkedését vizsgálta kondenzátor-hiddal, amely lényegében a Wheatstone-féle kapcsolás módosítása. A mérőhidas módszer további javítása a kettős T.-hid, amellyel magam is mértem.

b/ Mérő eszközök

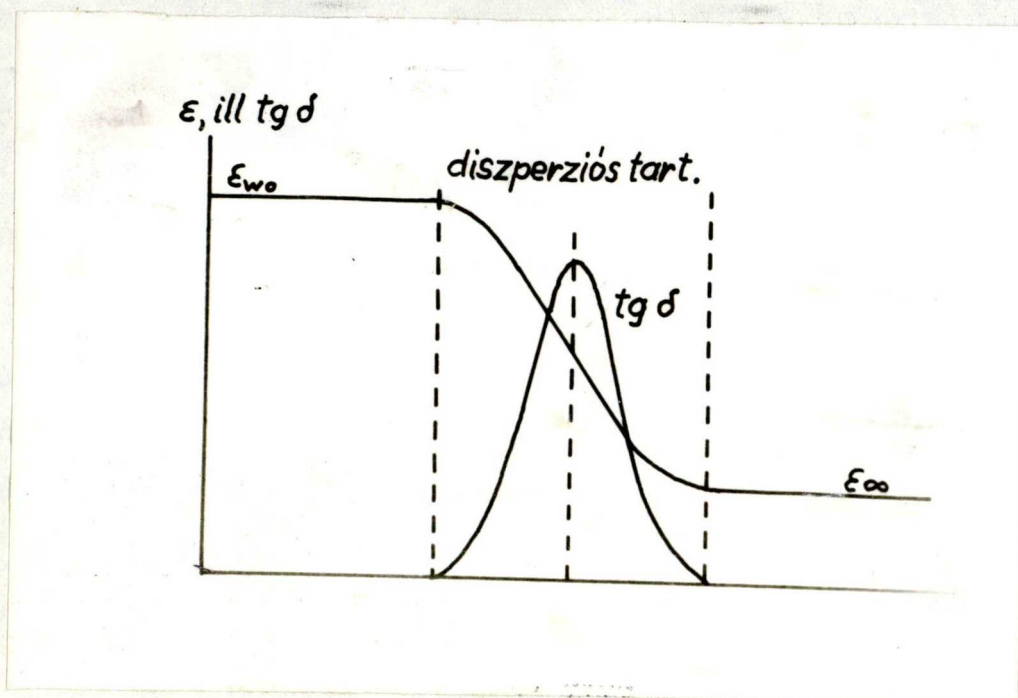
Az általam használt mérőhid lényegében kettős T.hid /4. ábra/. 3 M Hz-en egyenlíthető ki, vagyis szüntethető meg a kimenő kapcsok feszültsége. A hid egyik kapacitív tagjával párhuzamosan ismeretlen kapacitást kapcsolva, a hid akkor kerül ismét egyensúlyba, ha a beépített kapacitív tagot annyival csökkentjük, amekkora az ismeretlen kapacitás értéke. A mérésre szolgáló kapacitás egy 65, illetőleg egy 220 pF-os forgókondenzátorból áll. Fokozat-kapcsoló segítségével a méréshatár 800 pF-ig kiterjeszthető.

Az ismeretlen kapacitás veszteségi tényezőjét, mint ohmos komponenszt a hid másik ágában ugyancsak kapacitással egyensúlyozhatjuk. Erre a célra ohmokban kalibrált forgókondenzátor szolgál.

A mérőedény két koaxiális hengeres fogyszerzetből áll. A mérendő folyadékot ezek közé töltve, megmérhető a kapacitásváltozás. Ebből az edény mérőkapacitásának ismeretében kiszámítható a vizsgált anyag relatív dielektromos állandója ϵ :

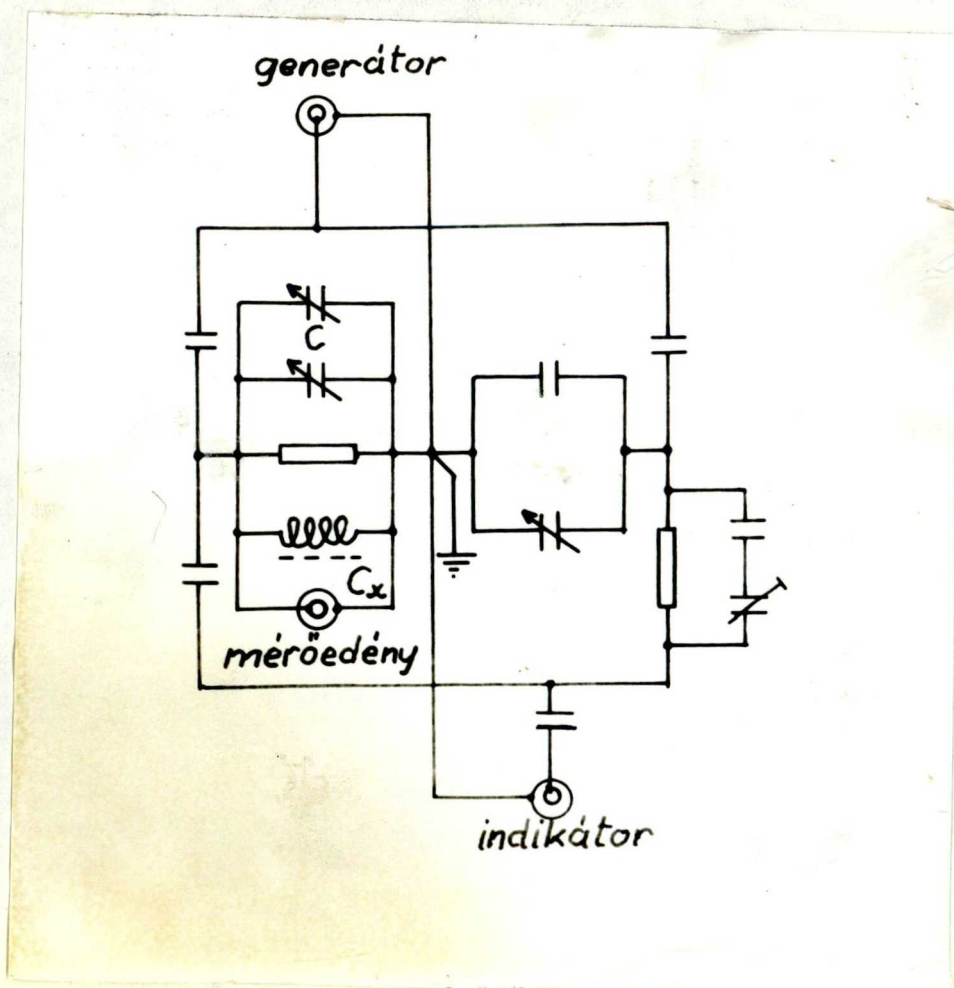
$$\epsilon = \frac{\text{leolvasott kapacitás-változás}}{8,9 \text{ pF}} + 1$$

Az eszköz indikátora nagy érzékenységű, szelektív, rádiófrekvenciás erősítő, amely a híd felől jövő nagyfrekvencia amplitúdóváltozást varázsszemmel jelzi.



3. ábra

Az anomális dielektromos diszperziós tartomány



4. ábra Kettős T. híd ϵ mérésére.

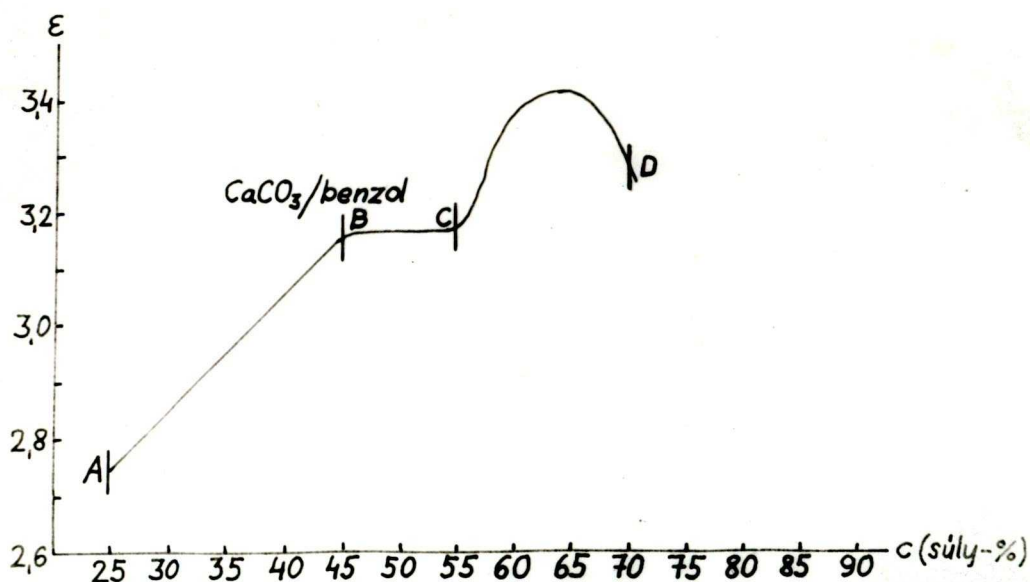
c/ Vizsgált anyagok

Kalciumkarbonát CaCO_3 és bárium-szulfát BaSO_4 poláros és apoláros közegű szuszpenziójának dielektromos állandóját vizsgáltam. Az anyagokat 4-5 órán át 180°C -os hőmérsékleten szárítottam, majd az ezek után elkészített szuszpenziók dielektromos állandóját 24 órai állás után mértem. Méréseim két főkérdése volt:

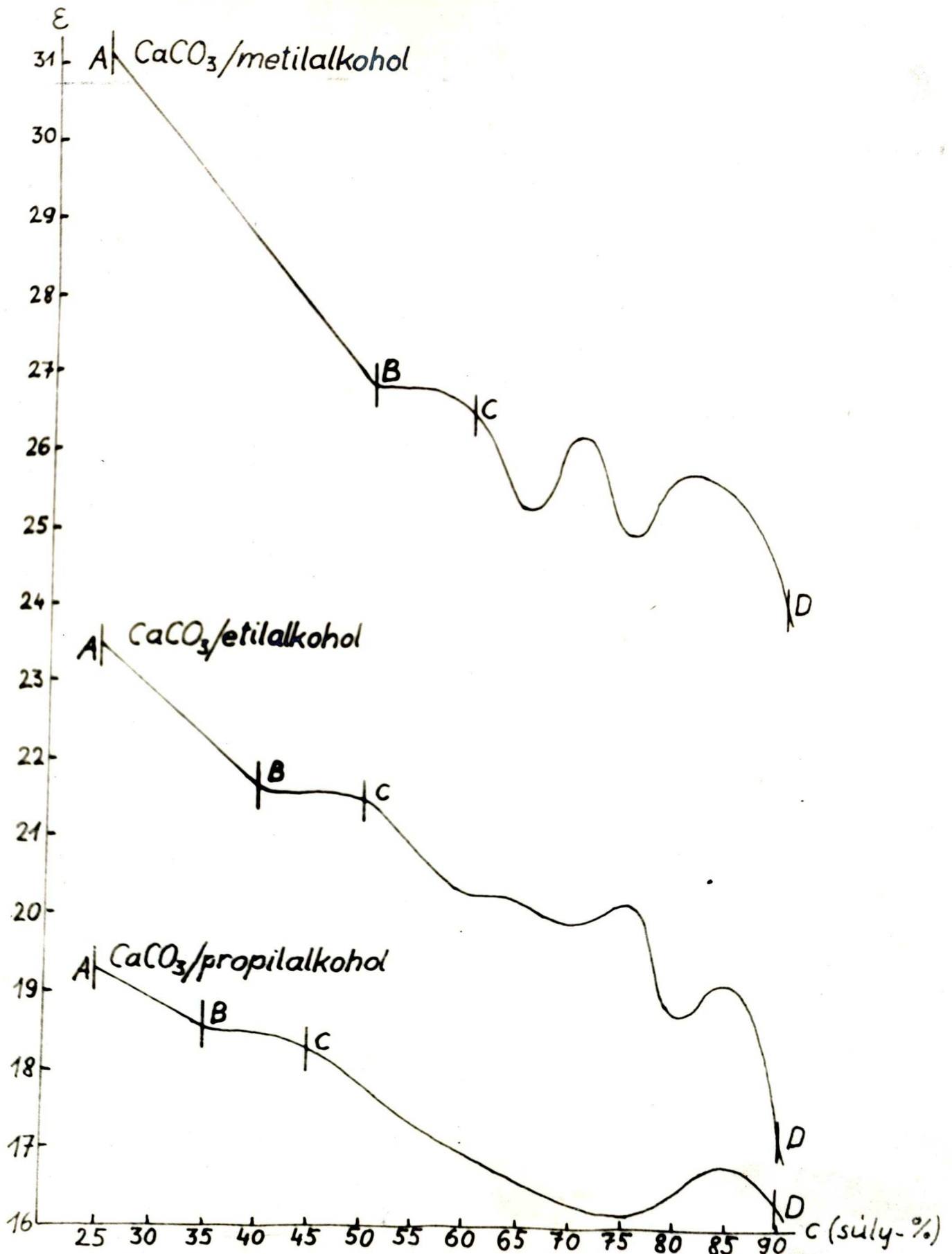
a/ hogyan alakul a szuszpenzió dielektromos állandója a koncentráció függvényében poláros közegben, illetőleg

b/ apoláros közegben?

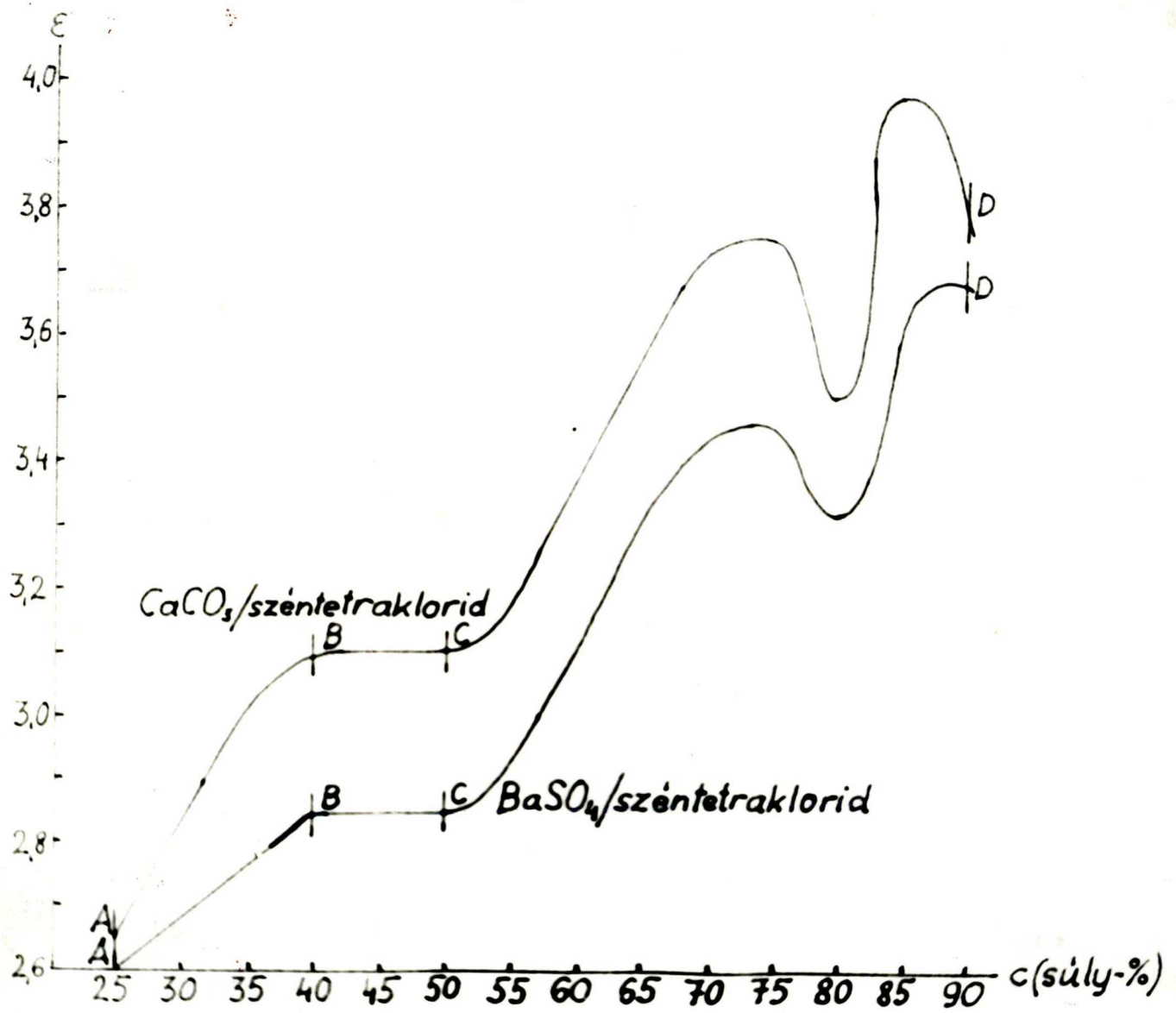
Poláros közegként metil-etil-propilalkoholt, apoláros közegként széntetrakloridot, lenolajat és benzolt használtam. A mérési eredményeket az I., illetőleg II. táblázat tartalmazza, a viszonyokat szemléletessé az 5. illetőleg 6., 7., 8. ábra teszi.



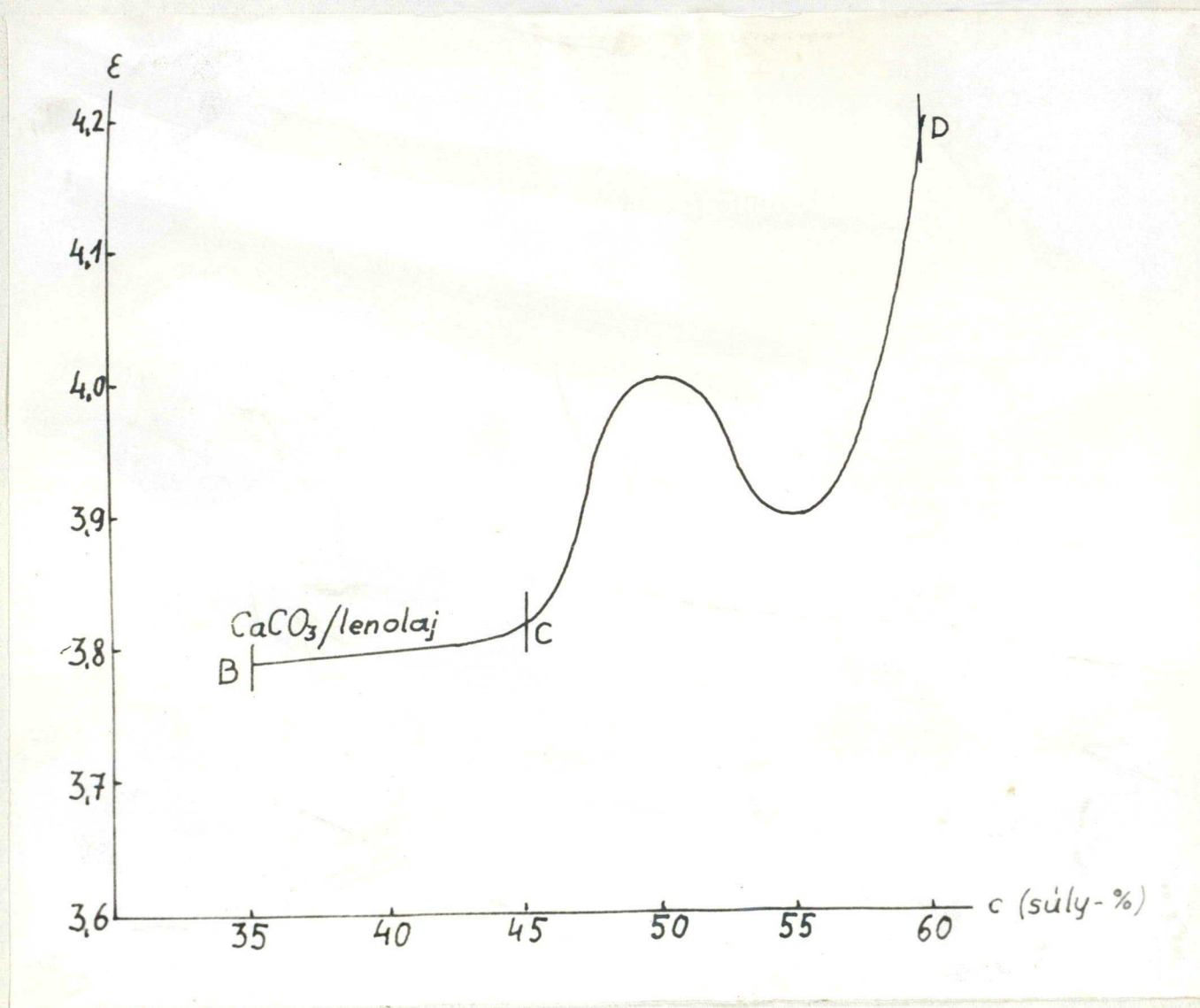
8. ábra



5. ábra



6. ábra



7. ábra

I. táblázat

ϵ koncentráció súlyszáz- alékban	ϵ dielektromos állandó /20°C-on/		
	CaCO ₃ /metil- alkohol	CaCO ₃ /etil- alkohol	CaCO ₃ /propil- alkohol
25	31,1	23,4	19,2
30	29,9	23	18,95
35	29,9	22,3	18,6
40	28,7	21,7	18,45
45	28,3	21,6	18,2
50	26,8	21,5	17,85
55	26,9	20,8	17,2
60	26,5	20,3	17
65	25,3	20,2	16,65
70	26,3	19,9	16,45
75	25	20,2	16,2
80	25,8	18,8	16,5
85	25,5	19,2	16,72
90	24	17,1	16,3

II. táblázat

koncentráció súlyszázalék- ban	ϵ dielektromos állandó /20°C-on/			
	$\text{CaCO}_3/\text{CCl}_4$	$\text{CaCO}_3/\text{benzol}$	$\text{BaSO}_4/\text{CCl}_4$	$\text{CaCO}_3/\text{lenolaj}$
25	2,65	2,74	2,595	-
30	2,89	2,86	2,73	-
35	3,01	2,93	2,775	3,89
40	3,06	3,04	2,845	3,92
45	3,1	3,16	2,845	3,97
50	3,1	3,17	2,85	4,05
55	3,17	3,18	2,93	3,96
60	3,45	3,39	3,18	4,21
65	3,64	3,42	3,242	-
70	3,68	3,28	3,242	-
75	3,75	-	3,462	-
80	3,5	-	3,32	-
85	3,98	-	3,642	-
90	3,78	-	3,681	-

Mérési eredmények értékelése

A grafikonok kis koncentrációkhoz tartozó közelítőleg lineáris - növekvő, vagy csökkenő - /A-B/ szakaszai mind poláros, mind apoláros közegekben jól számíthatók a Wiener- 8 -féle keverési szabály alapján. Heterogén keverékek dielektromos állandója ugyanis az

$$\epsilon = \epsilon_g \left(1 - \frac{3\epsilon_g - \epsilon_1}{2\epsilon_g + \epsilon_1} \cdot c \right)$$

/8/

összefüggésből kapható, ahol ϵ_g a közeg dielektromos állandója, ϵ_1 a diszperz rész dielektromos állandója, c a diszperz rész koncentrációja.

Ha $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ akkor /8/-ből láthatóan - növekvő C -re értéke csökken, ellenkező esetben nő. Hasonló linearitás tapasztalt a dielektromos állandó mérésénél alacsony koncentrációk esetében Piekara [9] emulzióknál, valamint Voet és Suriani [10] pigment diszperzióknál.

Nagyobb koncentrációk esetében a linearitástól eltérés mutatkozik A. Voet és Suriani szerint [11] a DK görbéknek az egyenestől való eltérését a részecskék anizodimenzionált alakja okozza, amely az agglomerizáció következtében jön létre. Ezért a Boettcher által felállított keverőegyenletet az ún. alaktényezővel kell kibővíteni. Az alaktényezők alapján, amelyeket nyugalmi állapotban levő, majd nyírásnak alávetett festékszuszpenzió dielektromos állandójának mérése alapján határoztak meg, arra a következtetésre jutottak, hogy az elektromos erőter irányában történő orientációnál DK.-növekedés, míg az erőterre merőleges irányban történő orientációnál DK.-csökkenés tapasztalható. Ez a kutatási eredmény sem általános érvényű, mert az olyan rendszereknél, amelyeknél a festék és a közeg DK-ja egymástól csak kicsit különbözik, a Boettcher által alaktényezővel kibővített egyenlet sem írja le a viszonyokat. Különbösen Polder és van Santen [12] kimutatta, hogy az anizodimenziós részecskékből álló diszperziók DK-jára a részecske-alak csak kicsiny befolyással van, ha a közeg és a diszpergált rész DK-ja közel azonos nagyságrendű. Kruyt [13] szerint a kolloidoldatok dielektromos állandóinál a következő hatások jöhetnek számba: 1. térfogati effektus,

2. permanens dipól effektus,

3. elektromos kettősréteg polarizációja

/ez fontos a hidrefil és hidrofób szoloknál/.

4. szolvatáció: az orientálhatóság és polarizálhatóság következtében az adszorpciós erőterben levő molekulák egészen másképpen viselkednek, mint a folyadékban lévők.

A négy effektus közül Kruyt és Overbeek [14] a másodikat és a harmadikat figyelmen kívül hagyta, mert 10^6 Herz frekvenciánál sem a részecskék, sem az elektromos kettősréteg az erőter változását nem tudták követni.

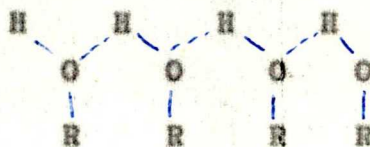
J. Briant [15] szénhidrogén közegű szuszpenziók dielektromos állandóját vizsgálta. Mérései azt mutatták, hogy létezik a kettősrétegnek olyan polarizációja, amelynek szerepe döntőbb, mint a részecskék polarizációjáé. Magas frekvencia esetén a kettősréteg is, a permanens dipol is elveszti hatását a dielektromos állandóra. Ilyenkor a keverékhatás és a szolvatáció érvényesül.

A grafikonok következő /B-C/ szakaszában a dielektromos állandó értéke egy bizonyos koncentráció-tartományban állandó. Ez a tény ún. primer koagulációs struktúra, azaz laza szuszpenzió kialakulására enged következtetni. Ezt támasztja alá a kalciumkarbonát-lenolaj szuszpenzió relatív viszkozitásának mérése a koncentráció függvényében /10. ábra/. Érdekes megfigyelni, hogy poláris közegben, alkoholok homológ soránál az adszorpcióképesség párhuzamosan a kapillár-aktivitással a molekula-súllyal arányosan tolódik el /Traube-szabályhoz hasonlóan/.

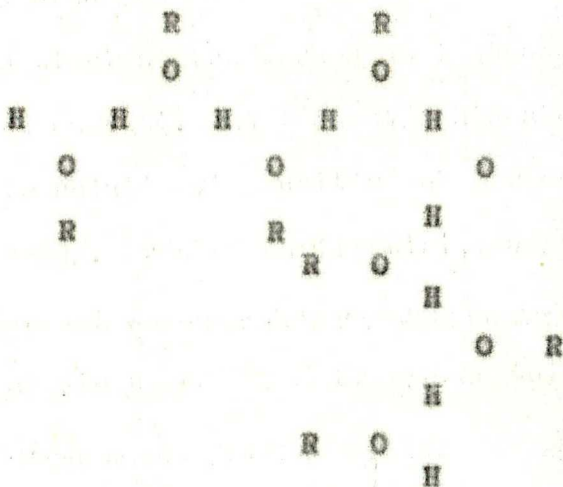
Végül a grafikonok 3. szakaszában a nagy koncentráció tartományában /C-D/ helyi maximumok és minimumok váltják egymást. Ennek magyarázatára különböző feltevések vannak.

Egyik feltevés, hogy elektrosztatikus vonzó és taszító erők eredőjeként lépnek fel a helyi maximumok és minimumok. Ez a feltevés egyszeri poláris közeg esetében, apoláris közeg esetén azonban támaszkodom London [2] feltevésére /hullámmechanikai elmélet/. Az elektronok gyors belső mozgásának kölcsönös rövid ideig tartó zavarásai a van der Waals-féle és az adhéziós^{erők} egy részét alkotó vonzóerők kialakulásához vezetnek. Erre a hatásra jellemző, hogy hatótávolsága a molekuláris méreteknél sokkal nagyobb.

Másik feltevés az, hogy a diszperziós^{erők} hatása alatt asszociációs jelenségek lépnek fel. Poláris molekuláknál gyakori a lánc-asszociáció, pl. alkoholokban a hidroxil-csoportok közötti hidrogénhidak a következő szerkezetet hozzák létre:



de a jelenlevő kevés viz elágazó alkohol viz asszociátumot is létrehozhat:



Ez a hatás teljesen apoláros molekulák között is fellép annak következtében, hogy szomszédos molekulák a diszperziós erők hatása alatt a lehető legnagyobb felületen iparkodnak érintkezésbe jutni. Ezek energetikailag előnyösek lehetnek, pl. a paraffin láncok egymással pár-

huzamosan helyezkednek el, vagy a benzol molekulák lapjuk mentén. Az asszociációs jelenségek feltevésén szerint jelen esetben statisztikus jellegűek.

Alkoholos közeg esetén, a molekulák irányítottan adszorbeálódnak a felületen, s az adszorpció rétegek között kialakuló H-hidak-tések az adhéziót növelik. Az adhézió annál nagyobb, minél nagyobb az alkohol molsúlya, az alkilgyök hosszának növekedésével nő az adszorbeált alkoholemolekulák asszociációképessége.

Csme [5] asszociációs jelenségeket vizsgált olyan esetben, ha láncsal keletkeznek. Alkohol esetében a melpolarizáció a koncentrációtól igen komplikáltan függött. A koncentráció növelésekor a görbe kifejezett minimumon, majd maximumon ment át. A probléma tisztázására természetesen még többirányú és sokkal több mérésre van szükség.

Diszperz rendszerek reológiája

A reológia a deformálható anyagok deformációjával és folyásával kapcsolatos kérdésekkel foglalkozik; ide tartoznak tehát a folyadékok folyása, kolloid nagyságrendű molekulák viszkozitási anomáliái és plaszticitása, valamint a diszperz rendszerek relaxációja és fixotrópiája. Az említett jelenségek mérésére alkalmazott eljárást reometriának nevezzük.

Newton szerint a poise-ban kifejezett η belső surlódást /viszkozitást/ úgy lehet definiálni, mint a dyn/cm^2 -ben kifejezett τ nyirófeszültség és a s^{-1} egységben kifejezett D sebességgradiens között fennálló arányossági tényezőt

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad |9|$$

A közönséges folyadékok, továbbá a gázok követik a viszkozitás Newton-féle definícióját. Ezzel ellentétesen viselkednek azonban a diszperz rendszerek, szuszpenziók, emulziók és a szolok. Az ilyen „nem Newton-féle” folyadékok viszkozitása az alkalmazott nyirófeszültségtől függ. Viselkedésük folyás közben a τ nyiróerő és a D sebességgradiens közötti függvénykapcsolattal fejezhető ki:

$$D = f(\tau) \quad |10|$$

Esáltal a viszkozitásmérés eredménye csupán az az η' effektív viszkozitás, amely függ a mindenkorai kísérleti körülményektől. Az η' viszkozitás értéke növekvő nyiróerővel csökkenhet, de - elsősorban nagy koncentráció esetén - növekedhet is, vagy pedig nem is ér el stacionárius állapotot. A viszkozitásnak növekvő nyirófeszültség hatására bekövetkező megváltozását „nem Newton-féle folyásnak” nevezzük; a jelenség azzal a feltevessel magyarázható, hogy folyás közben a folyadék belsejében szerkezeti változás áll be. Ez a szerkezeti változás a jellemző különbség a közönséges „Newton-féle” folyadékok állandó viszkozitásával szemben.

Ha a folyásgörbe vagy konzisztencia-görbe nem lineáris, hanem a D tengely felé hajlik növekvő τ -vel, szerkezeti belső surlódásról beszélünk. Ez annyit jelent, hogy η értéke a nyirófeszültség növekedésével csökken, vagyis a rendszer növekvő igénybevétel hatására mintegy folyékonyabbá válik.

Ha a folyásgörbe nem lineáris hanem növekvő τ -val a τ tengely felé hajlik, dilatanciáról beszélünk, ez az előbbi eset fordítottja, vagyis folyás közben bekövetkező „szilárdulásnak” fogható fel szemléletesen. Mindkét esetben kvázi-viszkozus folyásról beszélhetünk. Ha folyás nem tetszőlegesen kicsiny nyirófeszültség hatására indul meg, hanem csak egy bizonyos kritikus érték, τ_k fellépésével - amelyet alsó folyási határnak nevezünk - plasztikus folyásról beszélünk. Amikor folyási határ túllépése után a nyirófeszültség és a sebesség-gradiens között linearitás áll fenn, Bingham-féle testekkel van dolgunk. Abban az esetben, ha a linearitás nem áll fenn, kvázi-plasztikus folyásról beszélünk.

Diszperz rendszerek viszkozitására a legnagyobb hatást a diszpergált részecskék alakja, valamint a részecskéknek a közeggel való kölcsönhatása gyakorolja a részecskék számán, azaz a rendszer töménységén kívül. Morev, izometrikus részecskéket tartalmazó rendszerek /szuszpenziók, főfő szolok/ viszkozitása független a részecskék nagyságától /a részecskesúlytól/. Hig rendszerek esetére, ha a részecskék egymás közötti és a közeggel való kölcsönhatásaitól eltekintünk, és a részecskék a közeg molekuláihoz képest igen nagyok, valamint merevek és gömbalakúak, a Habschel által levezetett viszkozitási egyenlet adódik, amelynek helyességét kísérletileg is igazolták.

Einstein szerint:

$$\begin{aligned} \eta_{rel} &= 1 + 4,5 \phi \\ \eta_{rel} &= 1 + 2,5 \phi \end{aligned}$$

|111|

ahol is ϕ a gömb alakú részecskék térfogata a teljes térfogatra vonatkoztatva /térfogati tört/

η_{rel} = a rendszer viszkozitásának a közeg viszkozitására vonatkoztatott értéke.

Ezek az egyenletek azt fejezik ki, hogy a viszkozitás additív mennyiség, és valamely diszperz rendszer viszkozitására vonatkozóan nem a diszperz részecskék átmérője mértékadó, hanem az össztérfogathoz viszonyított térfogatuk.

Nagyobb koncentrációk esetén a fajlagos viszkozitást a térfogati tört hatványsoraként fejezzük ki

$$\eta_{sp} = k_1 \phi_1 + k_2 \phi_2 + k_3 \phi_3 + \dots \quad |12|$$

η_{sp} = a közeg viszkozitásának relatív növekménye,

$k_1 = 2,5$, $k_2 = 14,1$ /Gold és Simha szerint/.

A közelítés rendszerint már akkor is elég jó, ha csak az első két tagot vesszük figyelembe. Abban az esetben, ha a diszperzált részecskék szolvatálódnak, térfogati törtjük a rendszerben nagyobb lesz, és még kis töménység esetén sem kapjuk meg az Einstein egyenlet konstansának értékét. Ebből az eltérésekből pedig a szolvatáció mértékére következtethetünk. Az eltérések sok esetben nem csupán a szolvatációtól, hanem a részecskéknek a gömb alaktól való eltéréseiből vagy pedig a részecskék aggregálódásából származnak.

Hidrofób szolok viszkozitása elektrolit hatására minimumon megy át, nem elektrolit anyagok adagolására a hőmérséklettől függő viszkozitás maximum alakul ki. Smoluchowski [16] ezt a jelenséget elektroviszkózus hatásnak nevezte. További kísérletek azonban azt mutatták, hogy a viszkozitás megváltozása nemcsak a részecskék között ható elektrosztatikus erőknek, hanem ezenkívül a szerkezet és a méretek megváltozásának /szolvatálás, aggregálás/ is tulajdonítható.

Viszkozitás mérése

A viszkozitás kísérleti meghatározása a kapilláris vagy rotációs viszkoziméterek segítségével történik. A rotációs viszkozimetria nagy előnye, hogy alkalmas olyan folyadékok tanulmányozására, melyekben aránylag kis nyírófeszültség hatására orientáció megy végbe, vagyis szerkezeti belső surlódás lép fel.

Tömény szuszpenziók reológiai tulajdonságait általában rotációs típusú viszkoziméterrel vizsgáljuk, mert megfelelő feltételek mellett a konzisztens rendszerek is teljes lamináris áramlásra készíthetők.

Rotációs viszkoziméter működési elve

Két koncentrikus henger között vizsgáljuk az anyagok reológiai viselkedését. A külső henger rögzített, a belső henger különböző szögsebességgel forgatható. A vizsgálandó anyag a henger forgásával szemben surlódási ellenállást fejt ki, a henger forgássebességét csökkenteni igyekszik. A surlódási ellenállás jellemezhető a surlódási erővel, vagy ennek a henger felületegységére vonatkoztatott értékével a nyírófeszültséggel (τ). A newtoni folyadékoknál τ megváltozásával D /sebesség-gradiens/ lineárisan változik. Más anyagoknál, amelyeknek szerkezeti viszkozitásuk van, D nem lineárisan változik τ -val, ezért jellemzésükre $D + (\tau)$ vagy $\eta + f(\tau)$ folyás-, illetve viszkozitásgörbék meghatározására alkalmas a rotációs viszkoziméter. A Rheotest rotációs viszkoziméterben a belső henger szögsebessége különböző értékekre állítható, és egyúttal meghatározható a hozzá tartozó nyírófeszültség is.

A belső henger spirál rugóval csatlakozik a forgató-tengelyhez, amit szinkronmotor hajt meg. A forgató-tengely fordulatszáma közbeiktatott sebességváltóval különböző értékekre állítható. A sebességgradiens a motor fordulatszámával arányos, és értéke táblázatból olvasható ki. A nyírófeszültség nagysága: $\tau = z\alpha$ ahol z = műszerállandó

α = műszerskálaról leolvasható érték,

és D ismeretében η -t cP-ban /centipoiseban/ kapjuk:

$$\eta = \frac{\tau}{D} \cdot 100. \quad |13|$$

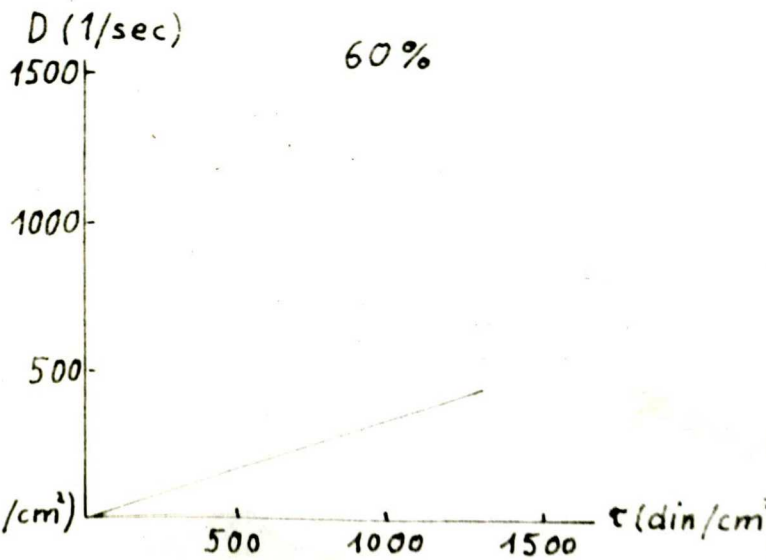
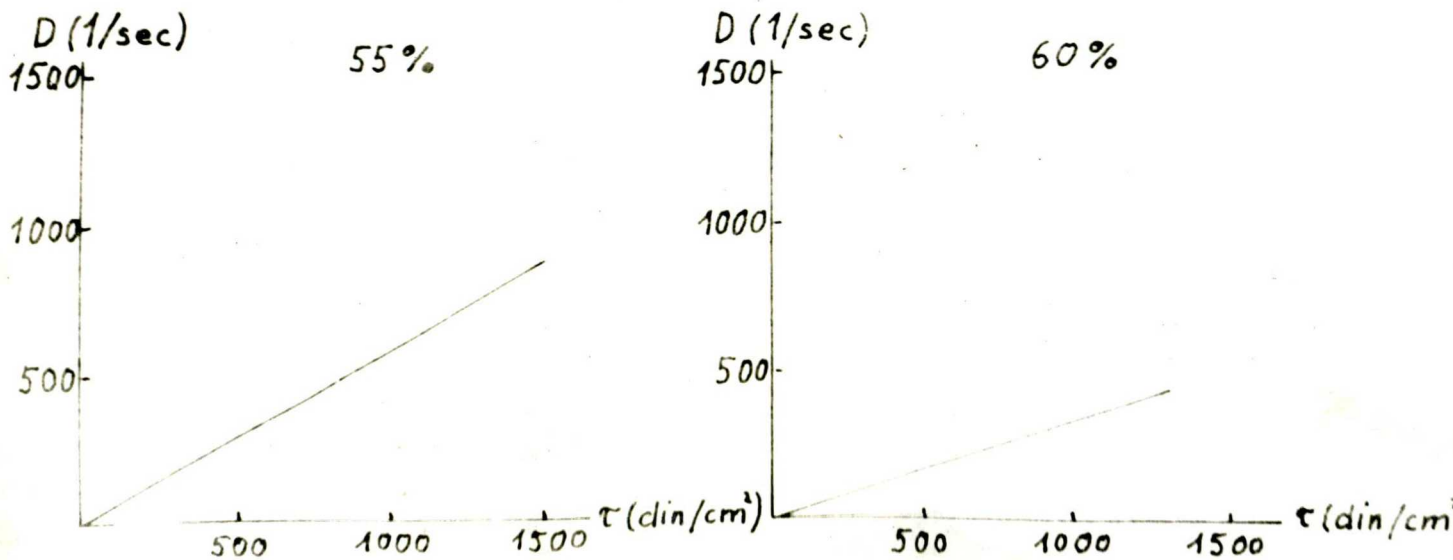
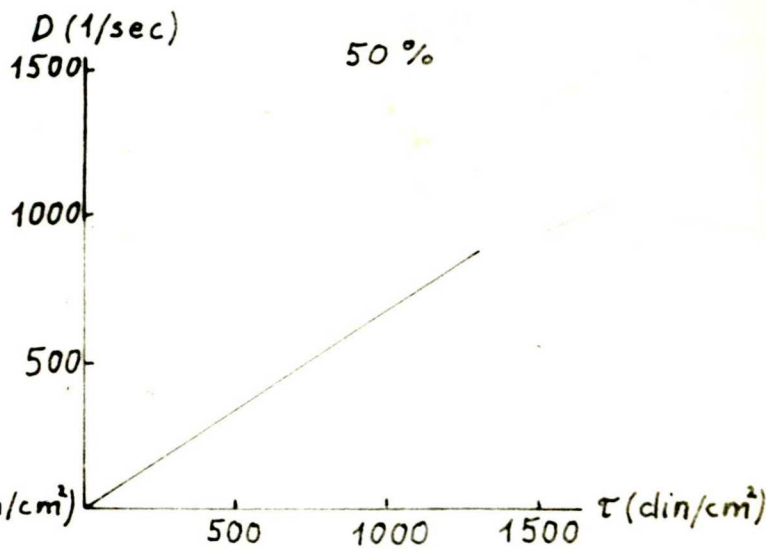
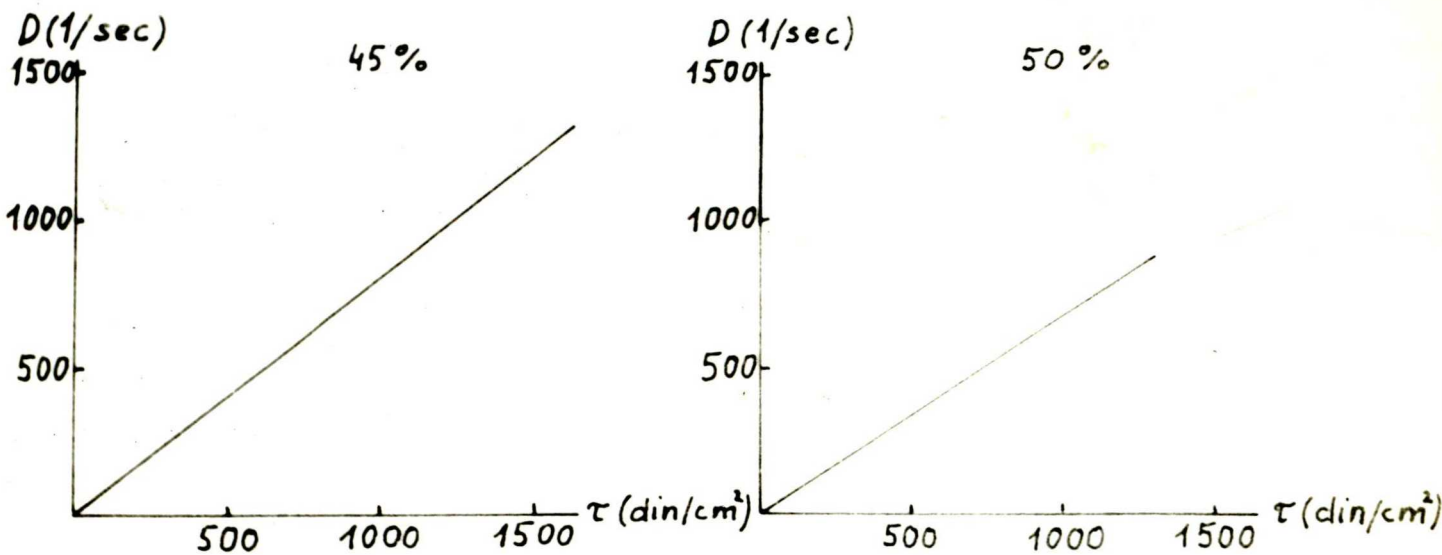
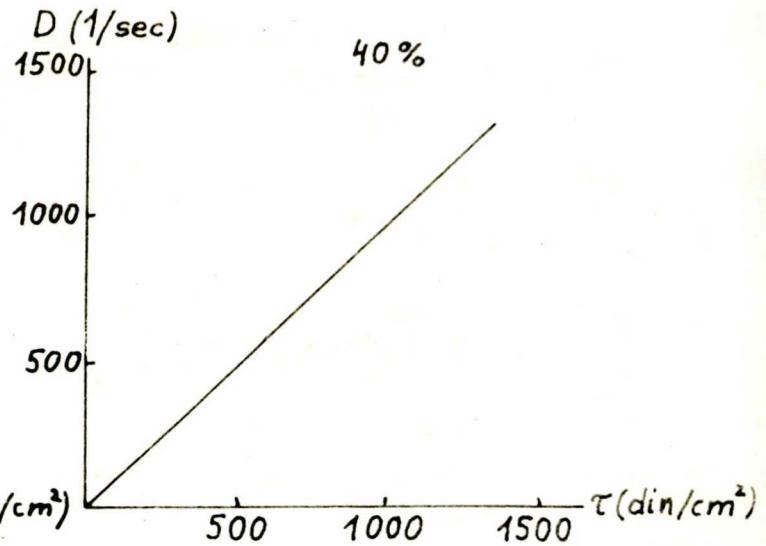
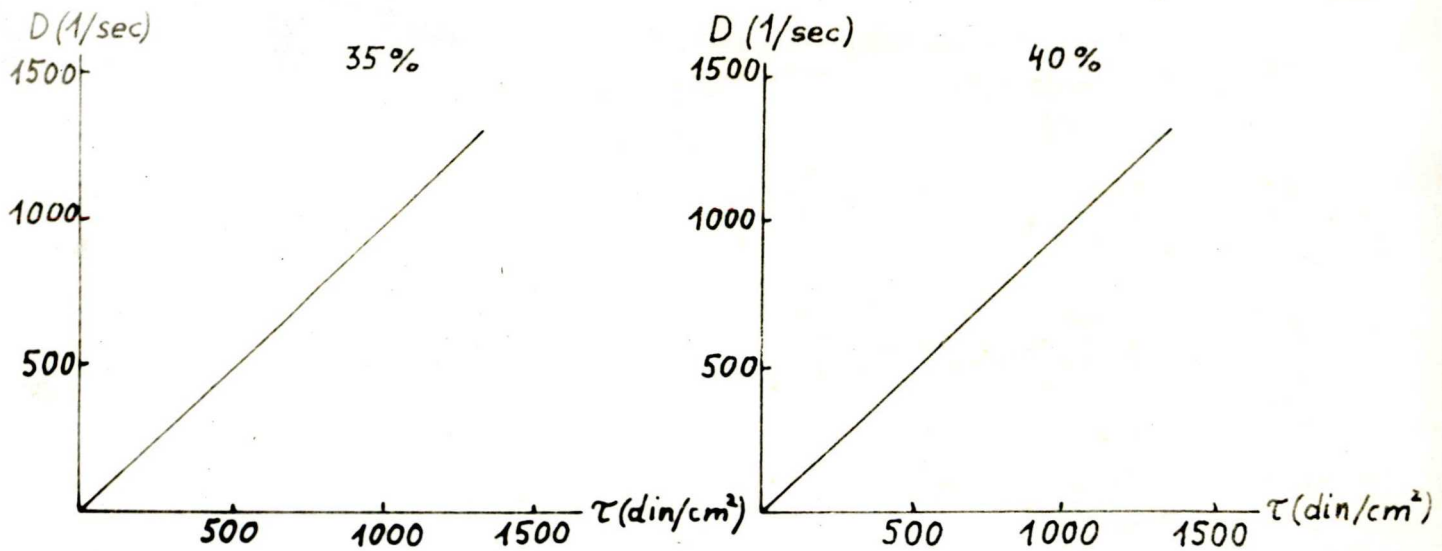
A kívánt hőmérséklet termosztáttal biztosítható.

Kísérleti rész

Kálciumkarbonát-etilalkohol szuszpenziók különböző koncentrációjú /25-90%-ig/ oldatának határoztam meg a folyásgörbéit. Először növekvő, majd maximális fordulatszám elérése után csökkenő fordulatszámok mellett mértem, és jellegzetes histerézis görbét kaptam, ami arra utal, hogy az anyag tixotrop tulajdonságokkal rendelkezik.

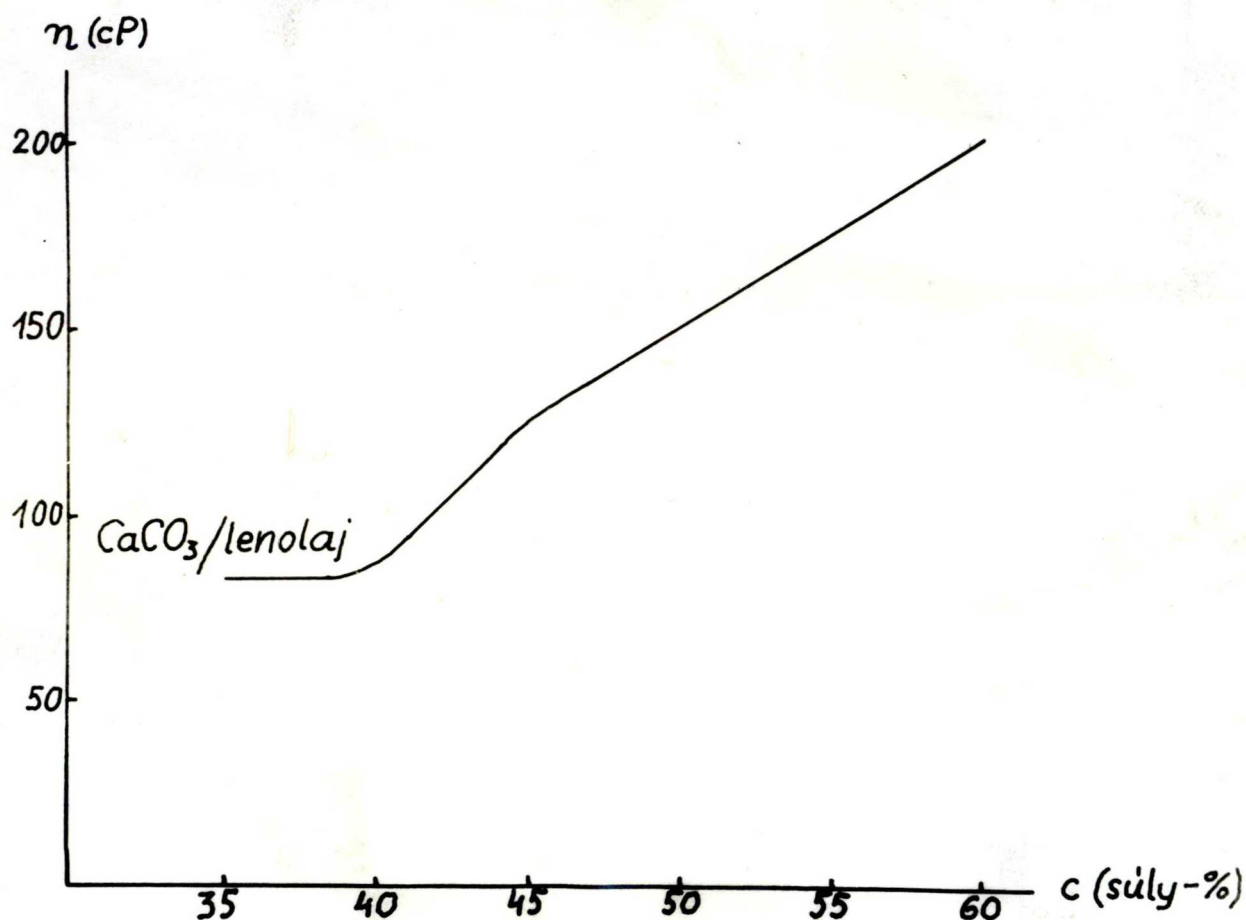
Kálciumkarbonát-lenolaj szuszpenziók különböző koncentrációjú /35-60%-ig/ oldatának vizsgáltam meg a folyásgörbéit. Ezenkívül mértem a relatív viszkozitását a koncentráció függvényében.

A folyásgörbe alapján /9. ábra/ látható, hogy a pigment szuszpenzió alacsonyabb koncentráció esetén úgy viselkedik, mint a newtoni folyadék /origón átmenő 45°-os egyenes/. A koncentráció növekedtével azonban az egyenes a τ tengely felé közeledik. Ha a rendszer különféle koncentrációknak megfelelő görbéit egyetlen koordináta-rendszerben ábrázoljuk, akkor az ún. „mechanikus állapotábrát” kapjuk Philippoff nyomán; ez minden egyes kolloid oldatra jellemző.



Ha a relatív viszkozitást ábrázolom a koncentráció függvényében a 10-es ábráról leolvasható, hogy 45%-nál hirtelen ugrás következik be. /Ugyanezt tapasztaltam a dielektromos állandó mérésénél/.

Smoluchowski szerint ezt okozhatja az elektroviszkózus hatás, vagy pedig a szerkezet megváltozása /agregálás, szolvatálás/.



Irodalomjegyzék

- 1 Hamaker E.J.-Verwey: Trans. Faraday. Soc. 36, 180-279 /1940/
- 2 F. London: Trans. Faraday. Soc. 33, 8 /1937/
- 3 van Arkel: Physik. Z. 35, 187 /1934/
- 4 Onsager: Amer. Chem. Soc. 58, 1496 /1936/
- 5 Oehme: Dielektrische Messmethoden zur quantitativen Analyse
und für chemische Strukturbestimmungen /1958/
- 6 Wolf K.L.: Theoretische Chemie. Leipzig /1948/
- 7 Nernst: Z. physik. Chem. 14, 622 /1894
- 8 Kruyt H.R.: Colloid Science I. Elsevier Publ. Co 1962
- 9 Piekara: Kolloid Z. 49, 97 /1929/
58, 238 /1932/
- 10 A. Voet-Suriany: Phys. Colloid Chem. 51, 1027 /1947/
- 11 A. Voet-Suriany: J. Coll. Sci 7, 1 /1952/
- 12 D. Polder, J. H. van Santen: Physica 12, 259 /1946/
- 13 Kruyt H.R.: Kolloid Z. 91, 124 /1940/
- 14 Kruyt and Overbeck: Kolloid Z. 81, 257 /1937/
- 15 J. Briant: There Rev. Sust. Franc du Petrole 16 /1961/
- 16 Smoluchowski: Kolloid Z. 18, 190 /1916/
- 17 Fraknoi-Körös-Szántó-Udvarhelyi: Farbe und Lack. /1966/
Wolfram E.: Kolloidika /egységes jegyzet/ I, II/1, II/2
/1966/
Mádi-Rohrnetzer-Szántó-Udvarhelyi: Kolloidkémiai és kollo-
idtechnológiai laboratóriumi gyakorlatok /egységes
jegyzet/ /1966/
Buzágh-Komáromi-Szántó-Wolfram: Kolloidika /kézirat/
I-II. rész. /1954/

Buságh: A kolloidkémia és kolloidfizika. 2. rész /1952/

Kuhn: Kolloidkémiai zsebkönyv Bp. 1963.

Összefoglalás

A szerző anorganikus anyagok CaCO_3 és BaSO_4 / poláros, ill. apoláros közegű /metil-, etil-, propilalkohol, illetőleg széntetraklorid, benzol/ szuszpenzióinak dielektromos állandóját ϵ / vizsgálta a diszperz rész koncentrációjának függvényében. Méréséhez 3 MHz-en működő kettős T-hidat használt. Azt találta, hogy

- bizonyos határig a koncentráció növekedésével ϵ lineárisan változik /nö, vagy csökken/ - a Wiener-féle keverési szabálynak megfelelően;

ezután következik egy olyan koncentráció tartomány, ahol közel állandó - feltehetőleg egy aggregációs primer struktúra kialakulása következtében;

végül a nagy koncentrációk tartományában helyi maximumok és minimumok váltják egymást az ϵ -p görbén - ami különféle hatások /elektrosztatikus hatás, asszociáció vagy H-hid/ eredménye lehet, s felderítése további méréseket igényel.

A reológiai mérések a dielektromos mérések eredményeit igyekeznek alátámasztani, másrészt a pigmentek más jellemző tulajdonságát bemutatni.

