UNIVERZA V LJUBLJANI BIOTEHNIŠKA FAKULTETA ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Rok FELICIJAN

DOLOČANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI GELSKIH STRUKTUR KSANTANA

DIPLOMSKO DELO Univerzitetni študij

DETERMINATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF XANTHAN GEL STRUCTURES

GRADUATION THESIS University studies

Ljubljana, 2012

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija živilske tehnologije. Opravljeno je bilo v laboratoriju Katedre za kemijsko, biokemijsko in ekološko inženirstvo, Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerze v Ljubljani.

Za mentorico diplomskega dela je imenovana doc. dr. Andreja Zupančič Valant in za recenzentko prof. dr. Tatjana Košmerl.

Mentorica: doc. dr. Andreja Zupančič Valant

Recenzentka: prof. dr. Tatjana Košmerl

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki identična tiskani verziji.

Rok Felicijan

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn

- DK UDK 532.135: 664.022.3: 547.958.7 (043)=163.6
- KG ksantan / reološke lastnosti / gelske strukture / ionska moč / vpliv temperature / živila / aditivi
- AV FELICIJAN, Rok
- SA ZUPANČIČ VALANT, Andreja (mentorica)/ KOŠMERL, Tatjana (recenzentka)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo
- LI 2012
- IN DOLOČANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI GELSKIH STRUKTUR KSANTANA
- TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
- OP XIV, 85 str., 10 preg., 61 sl., 25 vir.
- IJ
- JI sl/en

sl

AI Namen diplomskega dela je bil proučiti tvorbe gelskih struktur vodnih raztopin ksantana na osnovi merjenih reoloških lastnosti. V ta namen sem raziskal odvisnost reoloških lastnosti raztopin od koncentracije ksantana, ionske moči medija oziroma pH in temperature. Da bi proučil prehod iz vodne polimerne raztopine v gelsko strukturo, sem pripravil vodne raztopine ksantana različnih koncentracij od 0,1 ut.% do 5 ut.%. Zaradi dodatka klorovodikove kisline in kalijevega dihidrogen fosfata, s katerima sem uravnaval pH, so imele raztopine različno ionsko moč. Meritve sem opravljal z rotacijskim reometrom Physica MCR 301, pri destruktivnih in nedestruktivnih strižnih pogojih pri temperaturi merjenja 25 °C in 37 °C. Temperaturno odvisnost viskoznosti pa sem določal pri destruktivnih strižnih pogojih v temperaturnem območju od 45 °C do 15 °C. Izkazalo se je, da ksantan raztopljen v kateremkoli izmed pripravljenih medijev, v proučevanem koncentracijskem območju, izkazuje strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti. Ugotovil sem tudi, da so pri manjših koncentracijah ksantana vrednosti viskoznosti, dinamičnih modulov in kopleksne viskoznosti višje v raztopinah ksantana v vodi. Pri večjih koncentracijah ksantana pa so vrednosti omenjenih reoloških količin višje v raztopinah v mediju s pH 1,2. Do tega pride zaradi edinstvenega preoblikovanja molekule ksantana, ko je raztopljen v mediju z nizkimi vrednostmi pH oziroma v mediju z visoko ionsko močjo. Opazil sem tudi, da so reološke lastnosti vzorcev manjših koncentracij ksantana raztopljenega v mediju s pH 1,2, bolj temperaturno odvisne, kot reološke lastnosti vzorcev enakih koncentracij ksantana, raztopljenega v vodi.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn

- DC UDC 532.135: 664.022.3: 547.958.7 (043)=163.6
- CX xanthan / rheological properties / gel structures / ionic strength / temperature susceptibility / foods / additives
- AU FELICIJAN, Rok
- AA ZUPANČIČ VALANT, Andreja (supervisor)/ KOŠMERL, Tatjana (reviewer)
- PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Food Science and Technology
- PY 2012
- TI DETERMINATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF XANTHAN GEL STRUCTURES
- DT Graduation Thesis (University studies)
- NO XIV, 85 p., 10 tab., 61 fig., 25 ref.
- LA sl
- AL sl/en

AB The objective of this thesis was to investigate the formation of gel structures in aqueous xanthan solutions based on measurements of their rheological properties. For this purpose the influence of xanthan concentration on the rheological properties of the solutions and the effects of ionic strength regulated by solution pH and temperature was examined. Aqueous xanthan solutions were prepared in the concentration range from 0.1 wt.% to 5 wt.%. The solutions of different ionic strength were prepared by addition of hydrochloric acid and potassium dihydrogen phosphate, by which the solution pH was adjusted. Rheological tests were performed by rotational rheometer Physica MCR 301 under destructive and non-destructive shear conditions at temperatures of 25 °C and 37 °C. The temperature dependence of xanthan solutions viscosity was followed in the range from 45 °C to 15 °C. It was found that all xanthan solutions examined, independently on concentration ionic strength and temperature, exhibited shear thinning behavior. When xanthan was dissolved in water at low concentrations, the values of rheological properties (viscosity, storage and loss moduli and complex viscosity) were lower than in the media of high ionic strength with pH1.2. At high xanthan concentrations these rheological properties were higher for the solutions with pH 1.2 with respect to xanthan solutions dissolved only in water. This occurs due to the unique transformation of xanthan molecules from helix structure at low ionic strength to double helix structure when they are dissolved in a medium with low pH (high ionic strength). Finally it was also observed that the rheological properties of xanthan solutions at low concentrations were more temperature susceptible for the samples dissolved in a media with pH1.2, then for xanthan solutions dissolved in water.

KAZALO VSEBINE

K	LJUČNA	DOK	UMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
K	EY WOR	DS D	OCUMENTATION	IV
K	AZALO V	VSEB	INE	V
K	CAZALO S	SLIK		VIII
K	AZALO I	PREG	LEDNIC	XIII
0	KRAJŠA	VE IN	SIMBOLI	XIV
1	UVOD)		1
	1.1 NAI	MEN	NALOGE	2
	1.2 HIP	OTEZ	ZA	2
2	PREG	LED	OBJAV	3
	2.1 UV(DD V	REOLOGIJO	
	2.1.1	Osn	ovni pojmi	
	2.1.2	Osn	ovne definicije	4
	2.1.2	2.1	Strižni tok	4
	2.1.2	2.2	Strižna hitrost	5
	2.1.2	2.3	Viskoznost	6
	2.1.2	2.4	Strižna deformacija	6
	2.2 REC	DLOŠ	KA KLASIFIKACIJA TEKOČIN	7
	2.2.1	New	tonska tekočina	7
	2.2.2	Nen	ewtonske tekočine	
	2.2.3	Striž	zno odvisno obnašanje nenewtonskih tekočin	9
	2.2.	3.1	Psevdoplastične tekočine	
	2.2	3.2 ×	Tekočine s plastičnim tokovnim obnašanjem	
	2.2.4	Case	ovno odvisne nenewtonske tekočine	
	2.2.4	4.1 VOE	Tiksotropne tekočine	
	2.3 VIS	KOEI	LASTICNE LASTNOSTI SNOVI	
	2.3.1	Usn NTT A	ovne definicije	
	2.4 KSA	AIN I A	IN	
	2.4.1 212	Rec	ujska sestava Ksallialia loške značilnosti ksantana	
	2.4.2 213	Uno	raha ksantana v živilski industriji	14 16
	2.4.3 2 / /	Upo	raba ksantana v farmaciji	10 10
	∠.⊤.⊤	Opo	1000 Kountaina v 101111001j1	

3	MATERIALI IN METODE	19
	3.1 REOMETER	19
	3.1.1 Delovanje	19
	3.2 SENZORSKI SISTEMI	20
	3.2.1 Senzorski sistem dveh vzporednih plošč	20
	3.3 DOLOČANJE TOKOVNIH KRIVULJ	22
	3.4 DOLOČANJE VISKOELASTIČNIH LASTNOSTI PRI OSCILATORNIH	
	STRIŽNIH POGOJIH	22
	3.5 PRIPRAVA MEDIJEV IN VZORCEV	25
	3.6 DOLOČANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI	26
	3.6.1 Frekvenčna odvisnost pri ne-destruktivnih pogojih (frequency sweep)	26
	3.6.2 Strižna odvisnost pri ne-destruktivnih pogojih (stress sweep)	27
	3.6.3 Tokovna krivulja pri destruktivnih pogojih	27
	3.6.4 Temperaturna odvisnost pri destruktivnih tokovnih pogojih	27
4	REZULTATI	29
	4.1 ODVISNOST REOLOŠKIH LASTNOSTI OD MEDIJA	29
	4.2 TOKOVNE KRIVULJE	32
	4.2.1 Odvisnost viskoznosti od strižnih pogojev	33
	4.2.1.1 Voda	33
	4.2.1.2 Medij s pH 1,2	35
	4.2.1.3 Reološki model – potenčna zveza	37
	4.3 TEMPERATURNA ODVISNOST PRI DESTRUKTIVNIH STRIŽNIH POGO	JIH
	42	
	4.3.1 Voda	43
	4.3.2 Medíj s pH 1,2	46
	4.4 NEDESTRUKTIVNI STRIZNI POGOJI - ODVISNOST DINAMICNIH KOLI	CIN
	OD STRIZNE DEFORMACIJE	49
	4.4.1 Voda	49
	4.4.1.1 Elasticni modul	49
	4.4.1.2 Modul energetskih izgub	
	4.4.2 Medij s pH 1,2	33
	4.4.2.1 Elasticni modul.	53 55
	4.4.2.2 Modul energetskih izgub	55
	4.4.3 Obmocje linearnega viskoelastichega odziva in kritiche vrednosti	30
	4.4.3.1 Dolocanje odmocja LVO in tadela vrednosti kriticnih točk	30 IČINI
	4.5 NEDESTRUKTIVNI STRIZNI POGOJI - ODVISNOST DINAMICNIH KOLI	CIN 61
	451 Frakyoněna odvisnost fazni zamile	01
	4.5.1 Flekvencha odvisnost - tazni zamik	01
	4.5.1.1 V 002	01
	4.5.2 Frekvenčna odvisnost – elastični modul in modul energetskih izgub	UJ 65
	4.5.2 Freevenena ouvisiosi - elastieni modul il modul ellergetskili izguo	05 65
	4522 Modii s nH 12	UJ 69
	7. <i>3.2.2</i> Micuij 5 pm 1,2	00

	4.6 KONCENTRACIJSKA ODVISNOST DINAMIČNIH KOLIČIN	70
	4.6.1 Elastični modul (G')	70
	4.6.2 Modul energetskih izgub (G")	72
	4.7 KONCENTRACIJSKA ODVISNOSTI VISKOZNOSTI	75
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	77
	5.1 RAZPRAVA	77
	5.2 SKLEPI	
6	POVZETEK	
7	VIRI	

ZAHVALA

KAZALO SLIK

Slika 1: Shematska predstavitev strižnega toka med vzporednima ravnima ploščama (Zupančič Valant, 2007: 9)
Slika 2: Predstavitev strižne hitrosti za diferencialno majhen element tekočine (Barnes, 2000)
Slika 3: Predstavitev strižne napetosti za diferencialno majhen element tekočine (Zupančič Valant, 2007: 10)
Slika 4: Predstavitev strižne deformacije za diferencialno majhen element snovi (Zupančič Valant, 2007: 11)
Slika 5: Shematska predstavitev notranje strukture tekočin (Zupančič Valant, 2007: 16)9
Slika 6: Shematski prikaz odvisnosti strižne napetosti od strižne hitrosti za reološko različne tipe tekočin (Zupančič Valant, 2007: 17)
Slika 7: Strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti (Barnes, 2000: 147)11
Slika 8: Kemijska struktura molekule ksantana (Lapasin in Pricl, 1995: 38)
Slika 9: Shematski prikaz strukture in velikosti molekule ksantana v medijih z različni ionsko močjo (Barnes, 2000: 145)
Slika 10: Shematski prikaz rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo in pripadajoči senzorski sistemi za izvedbo reoloških meritev (Zupančič Valant, 2007: 38) 19
Slika 11: Geometrija senzorskega sistema dveh vzporednih plošč (Zupančič Valant, 2007: 43)
Slika 12: Shematski prikaz časovnega spreminjanja amplitude strižne deformacije in (kot posledica) odziv strižne napetosti pri oscilatornem testu (Zupančič Valant, 2007: 51)23
Slika 13: Odziv realne viskoelastične snovi pri oscilacijskem testu. (Zupančič Valant, 2007: 53)
Slika 14: Odvisnost elastičnega modula (G') in modula energetskih izgub (G") pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s, od medijev, pri 5 % koncentraciji ksantana in 25 °C 30
Slika 15: Odvisnost elastičnega modula (G') in modula energetskih izgub (G") pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s, od medijev, pri 1 % koncentraciji ksantana in 25 °C
Slika 16: Viskoznost (η) raztopin v odvisnosti od medijev pri 5 % koncentraciji ksantana in 25 °C

Slika 17: Viskoznost (η) raztopin v odvisnosti od medijev pri 1 % koncentraciji ksantana in 25 °C
Slika 18: Viskoznost v odvisnosti od strižne napetosti za vzorec 5 % koncentracije ksantana pri 25 °C
Slika 19: Viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti za vzorec 5 % koncentracije ksantana pri 25 °C
Slika 20: Viskoznost (η) v odvisnosti od strižne napetosti (τ) za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C
Slika 21: Viskoznost (η) v odvisnosti od strižne (τ) napetosti za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 37 °C
Slika 22: Viskoznost (η) v odvisnosti od strižne napetosti (τ) za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C
Slika 23: Viskoznost (η) v odvisnosti od strižne napetosti (τ) za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 37 °C
Slika 24: Viskoznost raztopin vzorcev z različno koncentracijo ksantana raztopljenega v vodi pri 25 °C, v odvisnosti od strižne hitrosti. Funkcije, ki povezujejo eksperimentalne podatke, so izračunane po potenčni zvezi
Slika 25: Primerjava vrednosti konsistenc v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi, pri 25 °C in 37 °C
Slika 26: Primerjava vrednosti indeksov tokovnega obnašanja v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi, pri 25 °C in 37 °C
Slika 27: Primerjava vrednosti konsistenc v odvisnosti od koncentracije ksantana raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C41
Slika 28: Primerjava vrednosti indeksov tokovnega obnašanja v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C
Slika 29: Viskoznost 2 % raztopine ksantana v vodi, v odvisnosti od temperature43
Slika 30: Viskoznost v odvisnosti od temperature za raztopini ksantana v vodi s 5 % in 3 % koncentracijo
Slika 31: Viskoznost v odvisnosti od temperature za raztopine ksantana v vodi z 2; 1; 0,7; 0,5 in 0,3 % koncentracijo
Slika 32: Viskoznost v odvisnosti od temperature za raztopini ksantana v mediju s pH 1,2 s 5 % in 3 % koncentracijo

Slika 33: Viskoznost v odvisnosti od temperature za raztopine ksantana v mediju s pH 1,2 z 2; 1; 0,7; 0,5 in 0,3 % koncentracijami
Slika 34: Odvisnost naklona trednih črt odvisnosti viskoznosti od temperature, od koncentracije ksantana v vodi in mediju s pH 1,2
Slika 35: Elastični modul (G') v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri raztopinah z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s. 50
Slika 36: Elastični modul (G') v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri raztopinah z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v vodi pri 37 °C, pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s. 50
Slika 37: Modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v vodi, pri 25 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.
Slika 38: Modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v vodi, pri 37 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.
Slika 39: Elastični modul (G') v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s
Slika 40: Elastični modul (G') v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 37 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s
Slika 41: Modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.
Slika 42: Modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 37 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s
Slika 43: Fazni zamik vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana raztopljenega v vodi v odvisnosti od strižne deformacije, pri 25 °C
Slika 44: : Fazni zamik vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana raztopljenega v vodi, v odvisnosti od strižne napetosti, pri 25 °C
Slika 45: Primerjava vrednosti kritične amplitude strižne napetosti ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2, v vzorcih z različno koncentracijo, pri 25 °C

Slika 46: Primerjava vrednosti kritične amplitude strižne napetosti ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2, v vzorcih z različno koncentracijo, pri 37 °C
Slika 47: Fazni zamik (δ) v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C
Slika 48: Fazni zamik (δ) v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 37 °C
Slika 49: Fazni zamik (δ) v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1 \%$ za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 25 °C
Slika 50: Fazni zamik (δ) v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1 \%$ za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 37 °C
Slika 51: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce različne koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C
Slika 52: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorca z 0,2 % in 0,1 % koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C
Slika 53: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G'') v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce različne koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi pri 37 °C
Slika 54: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % in koncentracije ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 25 °C.69
Slika 55: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % in koncentracije ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 37 °C.69
Slika 56: Odvisnost elastičnega modula (G') od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2 pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s in pri 25 °C
Slika 57: Odvisnost elastičnega modula (G') od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2 pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s in pri 37 °C
Slika 58: Odvisnost modula energetskih izgub (G") od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in mediju s pH 1,2 pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s in pri 25 °C73
Slika 59: Odvisnost modula viskoznostnih izgub od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in mediju s pH 1,2 pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s in pri 37 °C
Slika 60: Viskoznost v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2 pri strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ in pri 25 °C

XII

Slika 61: Viskoznost v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in v	
mediju s pH 1,2 pri strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ in pri 37 °C	76

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Izračun vrednosti strižnih napetosti, strižnih hitrosti in strižnih deformacij glede na geometrijske parametre senzorskega sistema dveh vzporednih plošč (Zupančič
Valant, 2007: 45)
Preglednica 2: Način priprave posameznih medijev
Preglednica 3: Vrednosti parametrov izračunane po Oswald de Waelejevi zvezi za vzorce različnih koncentracij ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C in 37 °C
Preglednica 4: Podatki parametrov, izračunanih po Oswald de Waelejevi zvezi za vzorce različnih raztopin ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C 40
Preglednica 5: Vrednosti parametrov poenostavljene Andradove zveze, ki opisuje viskoznost v odvisnosti od temperature, za vzorce različne koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi. 45
Preglednica 6: Vrednosti parametrov poenostavljene Andradove zveze, ki opisuje viskoznost v odvisnosti od temperature, za vzorce z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2
Preglednica 7: Vrednosti kritičnih strižnih hitrosti in napetosti vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v vodi, pri 25 °C in 37 °C
Preglednica 8: Vrednosti kritičnih strižnih hitrosti in napetosti vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C 59
Preglednica 9: Primerjava vrednosti parametrov potenčne zveze kritičnih napetosti raztopin z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v vodi in mediju s pH 1,261
Preglednica 10: Vrednosti eksponenta trendne črte dinamičnih modulov74

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

% Xt H2O	masni delež ksantana raztopljen v vodi
% Xt pH 1,2	masni delež ksantana raztopljen v mediju s pH 1,2
Ϋ́	strižna hitrost
Ykrit	kritična strižna hitrost
А	konstanta Andradove zveze
Α'	konstanta poenostavljene Andradove zveze
В	konstanta Andradove zveze
Β'	konstanta poenostavljene Andradove zveze
c	eksponent potenčne zveze pri določanju kritične amplitude strižne napetosti
С	konstanta potenčne zveze pri določanju kritične amplitude strižne napetosti
d	eksponent potenčne zveze pri določanju elastičnega modula
D	konstanta potenčne zveze pri določanju elastičnega modula
e	eksponent potenčne zveze pri določanju modula energetskih izgub
Е	konstanta potenčne zveze pri določanju modula energetskih izgub
Ea	aktivacijska energija potrebna za trčenje
G'	elastični modul
G"	modul energetskih izgub / viskozni modul
Н	razdalja med ploščama senzorskega sistema
i	eksponent potenčne zveze pri določanju viskoznosti
I	konstanta potenčne zveze pri določanju viskoznosti
K	konsistenca
LVO	območje linearnega viskoelastičnega odziva
М	navor
n	indeks tokovnega obnašanja
R	splošna plinska konstanta
R ₀	radij plošče senzorskega sistema
Xt	raztopina ksantana
γ	strižna napetost
δ	fazni zamik
$\Delta L/L$	strižna deformacija
η	viskoznost
τ	strižna napetost
$ au_{ m krit}$	kritična strižna napetost
ω	kotna hitrost

1 UVOD

Ksantan je mikrobni ekstracelularni heteropolisaharid, ki ga med fermentacijo izločajo bakterije vrste *Xantomonas campestris*. Že pri majhnih koncentracijah se tako v hladni ali topli vodi hitro raztaplja in s tem poviša viskoznost raztopine. Najpomembnejši lastnosti vodnih raztopin ksantana sta relativno nizka viskoznost pri visokih strižnih hitrostih ali strižnih napetostih in visoka viskoznost pri nizkih strižnih hitrostih ali strižnih napetostih. V industrijskem smislu je rokovanje s ksantanom preprosto. Pri visokih strižnih hitrostih se viskoznost zmanjša, to pomeni, da je mešanje in pretakanje lažje. Pri manjših strižnih hitrostih pa je viskoznost precej večja. Prav zaradi teh lastnosti se ksantan že vrsto let uporablja v živilski, kozmetični, farmacevtski in drugih tehnologijah za zagotavljanje primerne viskoznosti, prav tako pa preprečuje izhajanje vode – sinerezo in deluje kot emulgator.

Veliko pred-pripravljenih izdelkov v prehrambeni industriji si ne bi morali predstavljati brez dodatka zgoščevalcev in emulgatorjev. V prvi vrsti je najbolj znana uporaba ksantana kot gostila v tehnologiji priprave solatnih prelivov, kjer njegova tridimenzionalna mreža dolgih polisaharidov preprečuje ločbo olja, vode in netopnih delcev. Psevdoplastične reološke lastnosti pa omogočajo lažje mešanje, kar je ključnega pomena tudi za potrošnika. V pekarstvu dodatek ksantana v testo povzroči boljše zlepljanje škrobnih zrn, s čimer vpliva na reološke lastnosti testa in s tem na samo strukturo končnega izdelka, poleg tega pa podaljša obstojnost, saj zadržuje vlago. Dodatek ksantana zamrznjenim živilom omili sinerezo med odtajevanjem. Velikokrat ga dodajajo sadnim pijačam, ki vsebujejo sadne delce, pri čemer poveča viskoznost in preprečuje usedanje in razslojevanje. Ksantan dodajo živilom z manjšim deležem maščob, kjer maščobo nadomestijo s polisaharidom. Ksantan je tudi nosilec arom in ugodno vpliva na taktilne zaznave v ustni votlini.

Znana je uporaba ksantana v zobnih kremah, kjer zaradi svojih psevdoplastičnih lastnosti vpliva na lažje iztiskanje zobne kreme iz tube. Po iztiskanju pa se zobna krema ne razlije. Že dalj časa je znana uporaba ksantana v kozmetični in farmacevtski industriji, kjer se uporablja kot emulgator in zgoščevalec. V zadnjem času se ksantan uporablja v farmacevtski industriji, kot medij za podaljšano sproščanje učinkovin. Prehajanje učinkovin skozi ksantanski matriks je v vodnih raztopinah precej dobro raziskano, vendar je pri nizkih vrednostih pH (< 3,0) še vedno precej nesoglasij. Prehajanje učinkovine je namreč zelo odvisno od pH in ionske moči medija. Nativna molekulska struktura ksantana je enojna vijačnica. Taka se nahaja v mediju z nizko ionsko močjo. Notranja struktura take raztopine je neurejena. Če raztopina preide v območje z višjo ionsko močjo, se struktura molekule preuredi in tvori urejeno notranjo strukturo raztopine, molekula pa je v obliki dvojne vijačnice. Od tod je razvidno, da je kinetiko sproščanje učinkovin skozi ksantanski matriks, pri spreminjajočem se pH, težko predvideti. Sproščanje učinkovin poteka tako, da

2

ksantan v vodi nabrekne, ker voda prodre v prostor med obema polimernima molekulama v dvojni vijačnici. Tak kompleks tvori gelu podobno mrežo, okrog jedra tablete, kjer se nahaja učinkovina. Ta sprememba notranje strukture je ključna, saj je s tem omogočena počasnejša difuzija učinkovine v organizem.

1.1 NAMEN NALOGE

Proučiti tvorbe gelskih struktur vodnih raztopin ksantana na osnovi reoloških lastnosti. Proučiti odvisnost reoloških lastnosti od koncentracije ksantana, pH, ionske moči medija in temperature. Ugotoviti, pri kakšnih pogojih ksantan tvori gel, ki je najmočnejši, da je sproščanje učinkovine čim počasnejše.

Z namenom proučitve prehoda iz vodne polimerne raztopine v gelsko strukturo, sem pripravil vodne raztopine ksantana različnih koncentracij. Zaradi dodatka klorovodikove kisline in kalijevega dihidrogen fosfata, s katerima sem uravnaval pH, so imele raztopine različne ionske moči.

1.2 HIPOTEZA

- Reološke značilnosti ksantana so odvisne od koncentracije ksantana, temperature merjenja, ionske moči in pH medija.

2 PREGLED OBJAV

2.1 UVOD V REOLOGIJO

Reologija je interdisciplinarna veda o tokovnem obnašanju in deformaciji materiala, ki združuje znanja mnogih znanstvenih disciplin, kot so biologija, kemija, gensko in kemijsko inženirstvo, medicina, fizika ter mnoge druge. Njeno ime izhaja iz grške besede rei (ρειν), ki pomeni teči. Osnovni koncepti, na katerih temelji veda, so kinematika, ki obravnava geometričen vidik deformacije in toka, zakoni o ohranitvi mase in energije, ki obravnavajo razmerja med silami, napetostmi in spremembami energijskih stanj, ter konstitutivne zveze, ki povezujejo sile z deformacijo materiala. Mehanika kontinuuma razlaga obnašanje idealnih trdnih snovi in tekočin (teorija elastičnosti, mehanika newtonskih tekočin) s pomočjo konstitutivnih enačb, pri čemer ne upošteva mikrostrukturnih značilnosti materiala. Številne realne snovi izkazujejo kompleksno obnašanje pod vplivom delovanja zunanje sile, zato je v takih primerih potrebno upoštevati notranjo strukturo materiala pri reološki opredelitvi proučevanega vzorca (Lapasin in Pricl, 1995; Zupančič Valant, 2007).

Poznavanje reoloških lastnosti je pomembno v vsaki industriji, kjer se izvaja bioproces. Med napredovanjem bioprocesa postajajo reološke lastnosti brozge vse bolj kompleksne (rast mikroorganizmov, sprememba viskoznosti medija idr.) S spreminjanjem reoloških lastnosti brozg se v bioreaktorju spreminjajo transportni pojavi (prenos snovi in prenos toplote). Reološke lastnosti bioprocesnih brozg pa vplivajo tudi na čas pomešanja. Zaradi spremenjenih reoloških lastnosti se spremeni tudi dinamika senzorjev in elementov, s katerimi spremljamo in reguliramo bioproces (Pohar in Žumer, 1996).

2.1.1 Osnovni pojmi

Pojem reologija je vpeljal prof. Bingham in pomeni proučevanje deformacije in toka snovi. Korenine reologije segajo že v 17. stoletje, ko je bil na osnovi teorije elastičnosti izpeljan Hookov zakon, ki določa, da je strižna napetost linearno sorazmerna strižni deformaciji. Proporcionalni faktor med strižno napetostjo in strižno deformacijo je elastični strižni modul (G). Devet let po Hookovi publikaciji, leta 1687, je Isaac Newton podal Newtonov zakon, ki pravi, da je odpor tekočine proti toku pri enostavnem strigu linearno sorazmeren hitrosti strižnega toka oziroma hitrosti strižne deformacije. Faktor proporcionalnosti je v tem primeru »newtonska« viskoznost (η) (Zupančič Valant, 2007).

Definicija reologije je podana kot proučevanje obnašanja snovi (ki je lahko tekoča, poltrdna ali trdna) pod vplivom strižne sile v območju Newtonovega in Hookovega zakona. Ta dva zakona predstavljata mejna primera, torej odziv idealne tekočine oziroma idealne trdne snovi (Zupančič Valant, 2007).

Reologija je veda, ki omogoča ovrednotiti mehanske lastnosti predvsem tekočin in poltrdnih snovi ter viskoelastičnih trdnih snovi. Zato lahko konstitutivne enačbe, to so reološke enačbe stanja, najdemo pri obravnavanju mehanike trdnih snovi in proučevanju fizikalnih pojavov v fiziki. S poznavanjem reoloških lastnosti snovi lahko sledimo različnim kemijskim reakcijam, reološka znanja pa nam dajejo vpogled v strukturo različnih polimerov. S poznavanjem reološkega obnašanja tekočin lahko razlagamo različne pojave koloidnih sistemov. Poznavanje reoloških lastnosti nam omogoča tudi napoved transportnih koeficientov v termodinamiki. Nenazadnje so reološke lastnosti snovi pomembne v vseh fazah različnih industrijskih procesov: omogočajo ovrednotenje kakovosti vstopnih surovin in izstopnih produktov, omogočajo razvoj novih produktov, so pomembni dejavniki pri napovedi padca tlaka pri pretakanju tekočin po ceveh ali pri določanju vnosa moči pri različnih procesih mešanja (Zupančič Valant, 2007).

Reologija torej zavzema področje teoretskih znanosti fizike, matematike itd., s katerimi se ukvarjajo predvsem, raziskovalne inštitucije in se vse močneje širi na področja aplikacije v različnih tehnoloških procesih. Najpomembnejši pojavi, ki jih obravnava reologija, so: strižna odvisnost viskoznosti realnih tekočin, časovna odvisnost oziroma časovna povrnljivost deformacije, kar je značilno za tekočine, poltrdne in trdne snovi, naraščanje viskoznosti pri raztezku, značilno za viskoelastične snovi (Zupančič Valant, 2007).

Za čim boljšo predstavo različnih tipov odzivov na strižni tok in strižno deformacijo je potrebno natančno razumevanje osnovnih količin, s katerimi bomo opredelili različne pojave neidealnih tekočin (Zupančič Valant, 2007).

2.1.2 Osnovne definicije

2.1.2.1 Strižni tok

Če nesemo vodo v vedru z enega mesta na drugo, se le-ta v absolutnem smislu premakne, vendar ne teče. Če pa vodo zlijemo iz vedra, voda teče; pri tem se majhni delčki vode premikajo eden mimo drugega. Pri strižnem toku se elementi tekočine premikajo eden mimo drugega. Tekočina, na primer voda, se toku upira z njeno viskoznostjo. Če imamo v vedru olje namesto vode, bo le-to iztekalo počasneje kot voda. Določena hitrost toka zahteva torej določeno silo. Če viskoznost tekočine naraste izteka tekočina počasneje. Enostavni strig predstavlja zvezno gibanje plasti tekočine ene mimo druge kot kaže slika 1.



Slika 1: Shematska predstavitev strižnega toka med vzporednima ravnima ploščama (Zupančič Valant, 2007: 9).

Kadar se tekočine pretakajo po ceveh, se mešajo, polzijo po plošči pri pogojih »plastovitega« strižnega toka, so zagotovljeni hidrodinamski pogoji laminarnega toka. To pomeni, da je Reynoldsovo število majhno. Ko pa zaradi dovolj visokih strižnih sil pri pretakanju tekočin pride do tvorbe vrtincev, je tok turbulenten, Reynoldsovo število je visoko. V tem primeru reoloških lastnosti, na primer viskoznosti ne moremo enolično določiti (Barnes, 2000).

2.1.2.2 Strižna hitrost

Tekočina ob meji s trdno plastjo, ploščo, prevzame hitrost plošče. Ena ploskev miruje, druga pa se giblje s konstantno hitrostjo (v) v smeri x. Hitrost vsake sosednje plasti pri pogojih enostavnega striga linearno narašča glede na sosednjo. To pomeni, da če dvakrat povečamo razdaljo od mirujoče ploskve, hitrost dvakrat naraste. Sprememba hitrosti v smeri y, pravokotno na smer x, se imenuje strižna hitrost; $\dot{\mathbf{y}}$, strižna hitrost ima enoto s⁻¹.





$$\frac{\Delta v_{y}}{\Delta y} = \dot{\gamma} \quad \Delta \rightarrow 0 \quad \frac{dv_{y}}{dy} = \dot{\gamma} \tag{1}$$

Strižna hitrost je tudi odvod strižne deformacije $(d\gamma)$ po času (dt).

6

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{v_x}{L} \tag{2}$$

Strižna napetost je proporcionalna strižni hitrosti, (Newtonov zakon), proporcionalnostni faktor je viskoznost (η).

Silo (F_x) na enoto ploskve (A), ki nastane s tokom in deluje v smeri toka (slika 3), imenujemo strižno napetost.



Slika 3: Predstavitev strižne napetosti za diferencialno majhen element tekočine (Zupančič Valant, 2007: 10).

$$\tau_{yw} = \frac{Fx}{A} \tag{3}$$

2.1.2.3 Viskoznost

V primeru strižnega toka med vzporednima ploščama, predstavlja viskoznost odpor proti drsenju tekočine, ali z drugimi besedami »notranje trenje« tekočine. Viskoznost idealnih tekočin je po Newtonovem zakonu določena kot proporcionalnostni faktor med strižno napetostjo in strižno hitrostjo.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{4}$$

2.1.2.4 Strižna deformacija

Definicija strižne deformacije je shematsko prikazana na sliki 4. Predstavlja tangens kota deformacije telesa zaradi delovanja strižne sile:



Slika 4: Predstavitev strižne deformacije za diferencialno majhen element snovi (Zupančič Valant, 2007: 11).

$$\gamma = \frac{\Delta L}{L}$$
(5)

Strižna napetost (γ) je proporcionalna strižni deformaciji (Δ L/L) (Hookov zakon), proporcionalnostni faktor je elastični strižni modul (G) (Barnes, 2000).

2.2 REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

2.2.1 Newtonska tekočina

Viskoznost newtonskih tekočin je pri danem tlaku in temperaturi lastnost tekočine, ki je neodvisna od smeri, moči in časa delovanja striga. Newtonsko obnašanje tekočin je sicer idealizacija realnega obnašanja tekočine, vendar v nekaterih primerih dobro ponazarja upor tekočine proti toku pri realnih pogojih. Veliko realnih tekočin lahko izkazuje v določenem območju strižnih hitrosti ali v določenem temperaturnem območju newtonsko obnašanje. Torej izkazujejo viskoznost, ki je lastnost snovi. Take tekočine so voda, olja, med, organska topila, glicerin, suspenzije z nizko vsebnostjo trdnih delcev, bitumni, idr. Številnejše so realne tekočine, katerih viskoznost je le v ozkem območju delovanja striga neodvisna od strižnih pogojev (Zupančič Valant, 2007).

Z naraščajočo temperaturo se viskoznost tekočine zmanjšuje zaradi povečanja Brownovega gibanja osnovnih molekul oziroma delcev tekočine. Čim bolj je tekočina viskozna, tem bolj je temperaturno občutljiva. Na primer: v območju temperatur okolice se vodi s spremembo temperature spremeni viskoznost za 3 %/ °C, motornemu olju z višjo

viskoznostjo za 5 %/ °C, bitumnu, ki na prvi pogled izkazuje lastnosti trdne snovi, pa viskoznost narašča za 15 %/ °C (Zupančič Valant, 2007).

2.2.2 Nenewtonske tekočine

Nenewtonske tekočine so realne tekočine, katerih viskoznost pri danem tlaku in temperaturi ni odvisna od strižnih pogojev. Viskoznost takih tekočin se lahko spreminja glede na moč in smer delovanja strižne sile, lahko pa je odvisna tudi od časa delovanja striga (Zupančič Valant, 2007).

Tekočine, katerih viskoznost je odvisna le od moči delovanja strižne sile, imenujemo časovno neodvisne nenewtonske tekočine, če pa se viskoznost tekočine pri konstantnih strižnih pogojih spreminja tudi s časom in smerjo delovanja striga, tekočine imenujemo časovno odvisne nenewtonske tekočine. Viskoznost teh tekočin je odvisna tudi od predhodne strižne zgodovine. Omenjene pojave strižno in časovno odvisnega obnašanja tekočin si je mogoče razložiti z dejstvom, da imajo tekočine neko notranjo strukturo. Spreminjanje viskoznosti nenewtonskih tekočin pri danem tlaku in temperaturi je posledica preurejanja notranje strukture tekočine pod vplivom delovanja strižne sile (Zupančič Valant, 2007).

Na sliki 5 so prikazane različne notranje strukture tekočin. V tekočini so lahko prisotne polimerne verige ali pa suspendirani delci.



Slika 5: Shematska predstavitev notranje strukture tekočin, ki jo tvorijo (a) prepletene polimerne verige, (b) polimerne verige in interakcije med njimi, (c) delno povezane polimerne verige, (č) naključno razporejeni delci v suspenziji, (d) flokule delcev v suspenziji, (e) kapljice v emulziji (Zupančič Valant, 2007: 16).

2.2.3 Strižno odvisno obnašanje nenewtonskih tekočin

Realne tekočine izkazujejo strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti (angl. *shear thinning*), pod določenimi pogoji pa strižno odvisno naraščanje viskoznosti – dilatanco (angl. *shear thickening*) (Zupančič Valant, 2007).

V primeru newtonske tekočine je odvisnost med strižno hitrostjo in strižno napetostjo linearna (slika 6). Za tekočine, ki izkazujejo strižno odvisno obnašanje, odvisnost med strižno hitrostjo in strižno napetostjo ni linearna. Lahko so psevdoplastične ali pa, pri določenih strižnih pogojih izkazujejo dilatantno tokovno obnašanje, kot je prikazano na sliki 6. Nekatere tekočine stečejo šele po tem, ko je presežena neka mejna strižna napetost. Pri tekočini s tako imenovanim plastičnim tokovnim obnašanjem je torej treba premagati neko strižno napetost, preden se vzpostavi strižni tok v tekočini. To strižno napetost imenujemo **mejna napetost** (slika 6). Ko se vzpostavi strižni tok, lahko tekočine s plastičnim tokovnim obnašanjem izkazujejo podobne odvisnosti med strižno napetostjo in strižno hitrostjo kot v primeru tekočin, ki ne izkazujejo mejne napetosti. Realno tokovno obnašanje tekočin z mejno napetostjo izkazuje strižno odvisno zniževanje viskoznosti in/ali (v določenem območju strižnih hitrosti) strižno odvisno naraščanje viskoznosti, pri strižnih napetosti večjih od mejne napetosti (Zupančič Valant, 2007).



Slika 6: Shematski prikaz odvisnosti strižne napetosti od strižne hitrosti za reološko različne tipe tekočin. Razlika med levim in desnim prikazom je v mejni napetosti (Zupančič Valant, 2007: 17).

2.2.3.1 Psevdoplastične tekočine

Psevdoplastične tekočine so tiste, katerih viskoznost je v območju zelo nizkih strižnih hitrosti neodvisna od strižnih pogojev (η_0 – viskoznost prvega newtonskega območja). Pri pogojih delovanja strižnega toka v območju »srednjih« strižnih hitrosti viskoznost enakomerno upada z naraščanjem strižnih hitrosti in doseže neko konstantno vrednost pri zelo visokih strižnih hitrostih (η_{∞} viskoznost drugega newtonskega območja). Tako obnašanje realne tekočine lahko razlagamo z urejanjem notranje strukture tekočine pod vplivom delovanja strižne sile. Če tekočina na primer vsebuje delce (kot v suspenzijah), polimerne molekule, ali je dvofazni sistem, kot so emulzije, je notranja struktura tekočine v območju nizkih strižnih hitrosti določena z naključno porazdelitvijo osnovnih elementov. Viskoznost takih tekočin je konstantna, neodvisna od strižnih hitrosti, dokler se ti osnovni elementi ne pričnejo usmerjati v smeri toka. Rezultat urejanja notranje strukture v smeri strižnega toka tekočine je strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti. Ko se notranja struktura osnovnih elementov, popolnoma uredi v smeri toka, ali ko se kapljice emulzije permanentno deformirajo v smeri toka, je viskoznost take tekočine nižja kot v fazi mirovanja, vendar neodvisna od nadaljnjega povečevanja strižne hitrosti. Strižni pogoji, pri katerih tekočina izkazuje konstantno viskoznost prvega in drugega newtonskega območja, so odvisni od notranje strukture tekočine in zmožnosti prilagajanja le-te na strižni tok (Zupančič Valant, 2007).

Slika 7 prikazuje strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti pri naraščanju strižne hitrosti.



strižna hitrost (1/s)

Slika 7: Strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti (a) pri nizkih strižnih hitrostih ostane notranja struktura polimernih verig nespremenjena, zato je viskoznost konstantna, (b) polimerne verige se razklenejo in razpadajo, viskoznost upada z naraščanjem strižne sile, (c) polimerne verige se plastovito uredijo v smeri strižnega toka, viskoznost se ne spreminja (Barnes, 2000: 147).

2.2.3.2 Tekočine s plastičnim tokovnim obnašanjem

Za tekočine s plastičnim tokovnim obnašanjem je značilno, da je potrebna dovolj velika strižna sila, da tekočina steče. Notranja struktura takih tekočin je dovolj čvrsta, da se upira strižnemu toku do neke mere, tekočina se pri teh pogojih le plastično deformira. Ko je strižna napetost v tekočini dovolj velika, da omogoči urejanje osnovnih delcev, ki tvorijo notranjo strukturo, v smeri strižne sile, tekočina steče. To strižno napetost imenujemo **mejna napetost** (τ_0 /Pa), (angl. *yield stress*). Tekočine, ki izkazujejo tako strižno odvisno obnašanje, opredelimo kot tekočine z mejno napetostjo (Zupančič Valant, 2007).

2.2.4 Časovno odvisne nenewtonske tekočine

Poleg strižno odvisnega obnašanja realnih tekočin, lahko tekočine izkazujejo tudi časovno odvisno obnašanje. To pomeni, da je viskoznost takih tekočin odvisna od strižnih pogojev in časa delovanja striga. Časovno odvisne tekočine prav tako izkazujejo različne tipe strižno odvisnega obnašanja, na primer psevdoplastično, plastično ali v določenem območju strižnih hitrosti dilatantno obnašanje. Viskoznost časovno odvisnih tekočin pri

danih strižnih pogojih ni konstantna, ampak odvisna od časa delovanja striga in od predhodne strižne zgodovine (Zupančič Valant, 2007).

2.2.4.1 Tiksotropne tekočine

Tiksotropne tekočine so tiste, katerih viskoznost pri danih strižnih pogojih upada s časom delovanja striga. Če tekočino izpostavimo neki konstantni strižni hitrosti, bo viskoznost tekočine upadala, dokler se osnovni delci tekočine, ki tvorijo notranjo strukturo ne uredijo v smeri toka. Torej si tudi v tem primeru razlagamo zmanjševanje viskoznosti s časom kot nek proces urejanja notranje strukture v smeri strižnega toka, vendar le-ta poteka dovolj dolgo, da ga lahko časovno, med trajanjem eksperimenta, zaznavamo. Če spremenimo strižne pogoje, na primer povečamo strižno hitrost, bo viskoznost tiksotropne tekočine s časom zopet upadala, dokler ni doseženo ravnotežno stanje podiranja in vzpostavljanja notranje strukture. Ko pa strižno hitrost zmanjšamo, je proces ponovne izgradnje notranje strukture izrazitejši od procesa podiranja, zato viskoznost ponovno narašča s časom delovanja striga. Viskoznost tekočine je po prenehanju delovanja strižnih sil po določenem času zopet enaka začetni. Tako časovno odvisno obnašanje imenujemo **reverzibilno tiksotropno** obnašanje (Zupančič Valant, 2007).

Realne tekočine pa lahko izkazujejo tudi **ireverzibilno** časovno odvisno obnašanje. V tem primeru se viskoznost tekočine spreminja s časom delovanja striga, vendar po prenehanju delovanja striga vrednosti viskoznosti niso enake začetnim, tudi če tekočina miruje dlje časa. Realne tekočine lahko izkazujejo tudi obraten pojav, kot je tiksotropno obnašanje; to pomeni, da viskoznost s časom delovanja striga pri določenih strižnih pogojih, narašča. Takih tekočin je veliko manj, pojav pa se imenuje **antitiksotropija ali reopeksija** (Zupančič Valant, 2007).

2.3 VISKOELASTIČNE LASTNOSTI SNOVI

V strukturiranih tekočinah pri pogojih mirovanja notranja mikrostruktura tekočine zavzame energetsko najugodnejše stanje. Ko te tekočine deformiramo, termodinamske sile v tekočini težijo k povrnitvi mikrostrukture v stanje, katerega zavzema v mirovanju. Proces je podoben raztegovanju vzmeti iz začetne lege, kar se odraža v shranjevanju energije, natančneje v elastični sili, ki deluje v smeri povrnitve v začetno lego. Ta oblika energije je izvor elastičnosti v strukturiranih tekočinah. V fazi mirovanja predstavljajo izvor elastičnih sil v mikrostrukturi, na primer izolirane linearne ali razvejane polimerne verige z naključno nedeformirano konformacijo, ne-raztegnjene prepletene polimerne verige, naključno porazdeljeni delci v visoko koncentriranih suspenzijah, elektrostatski privlak ali odboj med delci itd (Zupančič Valant, 2007).

Ko na strukturirano tekočino delujemo s silo, da se deformira, deformacija tekočine linearno narašča z vneseno silo, vendar le do neke mere. Pri velikih deformacijah se mikrostruktura tekočine lahko močno spremeni, zato se lahko odzove neizotropno, deformacija ni več linearno odvisna od vnesene sile. Večina strukturiranih tekočin izkazuje izrazite viskoelastične lastnosti pri pogojih majhnih deformacij, njihova reološka karakterizacija pa omogoča sklepanje na fizikalno stanje mikrostrukture tekočine. Pri velikih deformacijah, kot na primer pri stacionarnem strižnem toku, pa je viskoelastično obnašanje zaradi nelinearnosti močno spremenjeno (Barnes, 2000).

2.3.1 Osnovne definicije

Viskoznost in elastičnost sta torej dve osnovni lastnosti, tako tekočin, kot tudi trdnih teles, ki sta povezani z odzivom na delovanje strižnih, nateznih in tlačnih sil. V trdnih snoveh so pomembne vse tri vrste sil, medtem ko so pri tekočinah pomembne predvsem strižne sile (Barnes 2000).

Idealno trdno telo lahko ponazorimo z odzivom vzmeti:

- pod vplivom strižnih sil se deformira elastično,
- akumulacija energije; energija, potrebna za deformacijo, omogoča popolno obnovo telesa po prenehanju delovanja strižnih sil,
- strižna napetost je premo-sorazmerna deformaciji.

Idealno tekočino lahko ponazorimo z odzivom dušilke:

- deformira se ireverzibilno,
- potrošena energija; energija, potrebna za deformacijo tekočine se potroši v obliki toplote in je ni mogoče povrniti po prenehanju delovanja strižnih sil,
- strižna napetost je premo-sorazmerna hitrosti deformacije.

Večina realnih tekočin izkazuje tako viskozne kot elastične lastnosti, odvisno od strižnih pogojev in časa delovanja striga. To pomeni, da nenewtonske tekočine lahko del v sistem vstopajoče energije shranijo, po prenehanju delovanja sile pa del deformacije povrnejo. Take realne tekočine imenujemo viskoelastične. Ali se bo določena snov odzivala bolj elastično ali bolj viskozno, pa ni odvisno le od vrste snovi, temveč tudi od časa trajanja eksperimenta (Barnes, 2000).

14

2.4 KSANTAN

2.4.1 Kemijska sestava ksantana

Ksantan je polisaharid, ki ga bakterije vrste *Xantomonas capestris* izločajo v okolje. Je anionski polimer, katerega glavna linearna veriga je sestavljena iz β -D-glukoze, povezane z β -1,4-glikozidnimi vezmi. Na C(3) kocu vsakega glukoznega ostanka je trisaharidna stranska veriga, ki vsebuje ostanek glukoronske kisline, med dvema manozama, kot prikazuje slika 8. Terminalna β -D-manoza je z β -1,4-glikozidno vezjo povezana na glukoronsko kislino, ki je z α -1,2-glikozidno vezjo vezana na α -D-manozo. Na približno polovici stranskih verig je na terminalno manozo vezan piruvat. Na ne-terminalni manozi pa so na O(6) položaju lahko vezane acetilne skupine. Količina piruvatnih in acetilnih skupin, vezanih na stranske verige je odvisna od pogojev kultivacije in vrste bakterij. Čeprav je primarna struktura ksantana določena in poznana, sekundarna struktura ostaja predmet raziskav (Lapasin in Pricl, 1995).



Slika 8: Kemijska struktura molekule ksantana (Lapasin in Pricl, 1995: 38).

2.4.2 Reološke značilnosti ksantana

Reološke lastnosti vodnih raztopin ksantana pripisujemo urejevanju verig in orientiranju strukture polimera v smeri strižnega toka, s čimer se zmanjšuje upor tekočine proti toku. Ko se strižna hitrost povečuje, se molekule čedalje bolj orientirajo v smeri toka, rezultat tega pa je zmanjšana viskoznost. Za ksantan značilno strižno zmanjševanje viskoznosti lahko pripišemo različnim konformacijam polisaharidnih molekul (Lee in Brant, 2002a, 2002b; Song in sod., 2006; Rottava in sod., 2009; Dario in sod., 2011). Velike molekule ksantana med seboj tvorijo agregate, ki se povezujejo preko vodikovih vezi in z zapletanjem polimernih verig pripomorejo k visoki viskoznosti pri nizkih strižnih hitrostih

ali v mirovanju. Ko pa na raztopino deluje strižna sila, se viskoznost zmanjša zaradi razpletanja polimernih verig in delne orientacije makromolekul v smeri toka. Rezultat tega je nizka viskoznost pri visokih strižnih hitrostih. Ko pa se sila, ki deluje na raztopino zmanjša, se polimerna mreža vrne v prvotno obliko, s čimer se viskoznost poviša. Ta reološka značilnost pripomore k ugodnim lastnostim v živilstvu, farmaciji in kozmetični industriji, tako med industrijskim procesom (mešanje, črpanje, polnjenje), kot tudi med uporabo (Dario in sod., 2011; Song in sod., 2006).

Sam ksantan v raztopini ne tvori čvrstega gela, pač pa precej strukturirano gelsko strukturo. Pod vplivom striga se ta struktura usmerja in to zaznamo kot strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti. Če pa poleg ksantana dodamo še kak drug polisaharid, pride do sinergističnega učinka in tvorbe pravega gela (Sandolo in sod., 2010). Najpogosteje se za tvorbo gelov v kombinaciji s ksantanom uporabljajo citozan (Martinez-Ruvalcaba in sod., 2006), gumi rožičevca (Mandala in sod., 2004; Sandolo in sod., 2010) in guar gumi (Pai in Khan, 2002). Če ksantan raztopimo v mediju z visoko ionsko močjo (dodatek soli ali nizek pH), se struktura molekule spremeni, kar vpliva tudi na reološke lastnosti (Pelletier in sod., 2001; Baumgartner in sod., 2008; Govedarica in sod., 2011). Ko je ksantan raztopljen v mediju z nizko ionsko močjo, se verige posameznih molekul ksantana podaljšajo zaradi eletrostatskih nabojev na stranski verigi. To strukturo imenujemo neurejena struktura. V tej obliki so verige molekule ksantana relativno toge, a še vedno ohranjajo nekaj prožnosti. Ko je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2, se vzpostavi urejena, dvoverižna, struktura ksantana. V dvoverižni strukturi pa so verige ksantana krajše in bolj toge, kot verige ksantana v urejeni strukturi (Pelletier in sod., 2001; Pai in Khan, 2002; Wyatt in Liberatore, 2009). Shematski prikaz oblike in velikosti molekule ksantana je prikazan na sliki 9. Shema notranje strukture, ki jo tvori ksantan pa na sliki 5 pod a,b in c.



Slika 9: Shematski prikaz strukture in velikosti molekule ksantana v medijih z različni ionsko močjo (Barnes, 2000: 145).

2.4.3 Uporaba ksantana v živilski industriji

Zaradi svoje sestave se ksantan že vrsto let pojavlja tudi v živilstvu. Največkrat se uporablja kot stabilizator in zgoščevalec. Glavni razlog za uporabo ksantana kot dodatka živilom je v tem, da je ksantan dobro topen tako v topli, kot tudi v hladni vodi, rezultat tega pa so vodne raztopine, ki tvorijo šibkemu gelu podobno strukturo. Za te strukture je značilno, da imajo v območju nizkih strižnih hitrosti visoko viskoznost, zaradi česar se ksantan uporablja za zgoščevanje vodnih suspenzij in kot stabilizator emulzij in suspenzij, kjer so prisotni večji delci. Lastnost vodnih raztopin ksantana je strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti, zaradi česar je rokovanje z raztopinami v industriji (mešanje, prelivanje, črpanje,...) lažje. Prav tako pa to ni zanemarljivo pri potrošniku, saj mu omogoča lažje mazanje, iztiskanje in mešanje živila (Katzbauer, 1998; Sharma in sod., 2006; Kim in Yoo, 2006).

Najbolj znana je uporaba ksantana v tehnologiji omak in solatnih prelivov, saj zaradi svoje tridimenzionalne notranje strukture polimernih verig preprečuje ločevanje olja, ločevanje netopnih delcev in sinerezo. Velikega števila pol-pripravljenih in pred-pripravljenih izdelkov, ter izdelkov za hitro pripravo, ne bi bilo mogoče izdelati brez dodatka stabilizatorjev, emulgatorjev in zgoščevalcev. Z namenom uravnati reološke lastnosti teh živil, se ksantan velikokrat uporablja skupaj z ostalimi polisaharidi (Mandala in sod., 2004; Sharma in sod., 2006).

17

Prelivi in omake so sestavni del praktično vsakega obroka, saj pripomorejo k senzorični zaznavi in dajejo živilu polnost. Dodatek ksantana taki vrsti živil izboljša taktilne lastnosti živila. Poleg tega pa dodatek ksantana izboljša stabilnost emulzij (Katzbauer, 1998).

V pekovski industriji dodatek ksantana izboljša povezovanje škrobnih granul, s čimer vpliva na strukturo izdelka. Prav tako dodatek ksantana vpliva na vezavo vode med peko in na ta način podaljša obstojnost sveže pečenih, kot tudi zamrznjenih izdelkov, ker zadržuje vlago in preprečuje retrogradacijo (Katzbauer, 1998; Sharma in sod., 2006). V zamrznjenih izdelkih preprečuje nastajanje ledenih kristalov. V sveže pečenih izdelkih pa se lahko ksantan dodaja tudi kot nadomestilo za jajca. Zlasti se lahko zmanjša količina dodanega beljaka, brez vpliva na senzorične lastnosti samega izdelka. Dodatek ksantana preprečuje izhajanje vode in preprečuje adsorpcijo nadeva v testo (Sharma in sod., 2006). Znan je dodatek ksantana v pripravljene mešanice za testo, kjer vpliva na reološke lastnosti testa in izboljša vzhajanje (Katzbauer, 1998; Kim in Yoo, 2006).

Ksantan se dodaja tudi v sadne pijače, ki vsebujejo delce sadne pulpe, kjer preprečuje razslojevanje, saj prepreči usedanje težjih delcev. Ksantan pripomore tudi k popolnejšemu občutku v ustih, saj se tudi pri nižjih vrednostih pH dobro raztaplja in je kompatibilen z večino komponent. Predvsem zanimiv je dodatek ksantana pijačam z majhnim deležem sladkorja, ali pijačam, katerim so dodana sladila, saj prispeva k polnejšemu okusu. Znan je dodatek ksantana tudi alkoholnim pijačam, čeprav alkohol vpliva na zmanjšanje viskoznosti, je ksantan nanj manj občutljiv kot drugi hidrokoloidi, ki se uporabljajo v živilstvu (Katzbauer, 1998).

V mlečnih izdelkih se ksantan uporablja skupaj z drugimi hidrokoloidi zlasti z guar gumijem. Najbolj znan je dodatek v sladolede, sorbete, »milk shake«. Ksantan skupaj s hidroksi metil celulozo pa se dodaja v jogurte, kjer pripomore k polnejšemu okusu. Redkeje pa se uporablja kot dodatek sirnim namazom in skuti, kjer preprečuje sinerezo in izboljša trdnost in mazavost izdelka (Sharma in sod., 2006).

Nove tehnologije proizvodnje nizkokaloričnih živil z manj maščob in manjšo vsebnostjo sladkorja, narekujejo uporabo hidrokoloidov, s pomočjo katerih dosežemo primerne reološke lastnosti omenjenih živil. Zmanjševanje deleža maščob v živilu ima vpliv tako na izgled, kot tudi na senzorične lastnosti živila. Hidrokoloidi so največja skupina aditivov, ki se dodajajo živilom brez, oziroma z manjšim deležem maščob. V teh živilih se izkorišča sposobnost ksantana za vezavo vode. Dodatek ksantana pripomore k večji sočnosti raznih izdelkov, kot so, majoneze, mlečni namazi, pekarski nadevi, pred-pripravljeni izdelki idr. Pomembne so povezave med hidrokoloidi ter sladkorji in solmi, s pomočjo katerih lahko proizvedemo živila, ki so primerna za diabetike in druge skupine ljudi s specifičnimi prehranskimi potrebami (Katzbauer, 1998; Simčič, 1999).

2.4.4 Uporaba ksantana v farmaciji

Ksantan je zaradi pozitivnih reoloških lastnosti že dalj časa v uporabi v kozmetični industriji. Najbolj znana uporaba ksantana je kot dodatek zobnim kremam. Strižno zmanjševanje viskoznosti je najpomembnejša značilnost, ki nam olajša iztiskanje zobne kreme iz embalaže. Poleg tega pa zagotavlja, da se po končanem iztiskanju zobna krema ne razlije. Ksantan se uporablja tudi za izdelavo hidrogelov, kot pomožna snov (zgoščevalec, stablizator emulzij) v kremah in kremam podobnih izdelkih. Geli, ki jih tvori ksantan v vodnih raztopinah, so zaradi strižnega upadanja viskoznosti mehki na otip in se z lahkoto razmažejo (Katzbauer, 1998).

V zadnjih 30 letih pa je ksantan postal predmet raziskav v farmacevtskih študijah. Namen proučevanja molekule ksantana je načrtovanje in razvoj ogrodnih tablet s kontroliranim sproščanjem zdravilnih učinkovin (Varma in sod., 2005; Verhoveven in sod., 2006; Govedarica in sod., 2011). Poleg ugodnih reoloških lastnosti in strukture pa je ksantan tudi naravnega izvora, biokompatibilen in varen (ima status GRAS), poleg tega pa je relativno poceni (Baumgartner in sod., 2008).

Veliko študij proučuje molekulo ksantana z mikroskopijo na atomsko silo (Li in sod., 1999; Camesano in Wilkinson, 2001; Govedarica in sod., 2011). Primarna struktura nativnega ksantana naj bi bila podobna enojni vijačnici. Taka struktura je značilna za raztopine z nizko ionsko močjo. V takih pogojih ksantan tvori neurejeno notranjo strukturo raztopine (Lapasin in Pricl, 1995; Li in sod., 1999; Camesano in Wilkinson, 2001; Govedarica in sod., 2011). Sekundarna struktrura, ki nastane med denaturacijo, ob povišani temperaturi ali znižani ionski moči, pa ima obliko dvojne vijačnice in tvori urejeno notranjo strukturo raztopine (Camesano in Wilkinson, 2001; Govedarica in sod., 2011). Omenjena sprememba v strukturi vijačnice ksantana vpliva na hitrost prehajanja učinkovine skozi matriks (Mikac in sod., 2010).

Posebnost molekule ksantana izvira iz sekundarne strukture molekule, ki je odvisna od pogojev, v katerih se polimer nahaja. V vodi in mediju z nižjo ionsko močjo, polimer bolj nabrekne in je bolj elastičen, kot v mediju z višjo ionsko močjo, kjer je gel manj nabrekel in bolj rigiden. V splošnem velja, da se z nižanjem ionske moči medija polimerna veriga krajša, prehod učinkovine preko polimernega matriksa pa je hitrejši (Barnes, 2000; Camesano in Wilkinson, 2001; Govedarica in sod., 2011). Hitrejše sproščanje učinkovine je posledica reorganizacije vodikovih vezi, ki prispevajo k povečani rigidnosti in manjšemu nabrekanju gela. Do omenjene reorganizacije pride zaradi nevtralizacije karboksilnih skupin v območju nizkih pH in ob prisotnosti ionov. V medijih z nižjo ionsko močjo (voda, pH>3,0) pa se karboksilne skupine deionizirajo in povzročijo razpad vodikovih vezi, zaradi česar je omogočen lažji dostop vode v polimerni matriks, kar povzroči večje nabrekanje gela (Wyatt in Liberatore, 2009; Govedarica in sod., 2011).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 REOMETER

Za merjenje reoloških lastnosti sem uporabljal reometer z nastavljivo strižno napetostjo znamke Anton Paar Physica MCR 301.

Omenjeni reometer predstavlja novejšo generacijo rotacijskih reometrov, ki v splošnem omogočajo natančnejše meritve v širšem območju delovanja striga. Na sliki 10 je shematsko prikazan rotacijski reometer in njegovi najpomembnejši deli, ter senzorski sistemi, ki jih uporabljamo pri merjenju reoloških lastnosti.



Slika 10: Shematski prikaz rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo in pripadajoči senzorski sistemi za izvedbo reoloških meritev (Zupančič Valant, 2007: 38).

3.1.1 Delovanje

Rotirajoči del senzorskega sistema poganja motor, katerega vrednost navora je predhodno nastavljena. Električni vnos moči je povezan z vrednostjo navora. Odpor vzorca med senzorskim sistemom proti uporabljeni strižni napetosti pa povzroča, da se rotor odmakne od začetne lege ali pa da se vrti z določeno kotno hitrostjo. Na osnovi geometrijskih karakteristik senzorskega sistema se izračuna strižno deformacijo ali strižno hitrost. Hitrost rotorja in pozicija deformacije sta merjeni z digitalnim optičnim kodirnikom (encoder). Leta lahko zabeleži zelo majhne odmike od začetne lege senzorja (npr. do $1\cdot10^{-6}$ rad), prav tako pa tudi visoke kotne hitrosti npr. večje od $1\cdot10^{3}$ rad/s, odvisno od načina obratovanja instrumenta. Da bi preprečili mehanske povezave med mirujočimi in gibljivimi deli inštrumenta, so vsi gibljivi deli uležajeni s pomočjo zračnega ležaja. Posebna kombinacija mehanskega pogona, (motor) in merilnega sistema odmika, omogoča izvedbo številnih merilnih tehnik in postopkov (Zupančič Valant, 2007).

3.2 SENZORSKI SISTEMI

Za uspešno izmerjene reološke lastnosti snovi moramo izbrati primeren senzorski sistem. Senzorski sistem mora zagotavljati ponovljive in točne rezultate v območju izvajanja meritev. Tega izberemo glede na <u>vrsto tekočine:</u> viskoznost, prisotnost delcev in sestavo <u>pogoje merjenja:</u> destruktivne ali nedestruktivne metode izvajana meritev in glede na <u>temperaturno območje</u>. Osnovne zveze za opis reološkega obnašanja je mogoče definirati, če meritve izvajamo v pogojih enostavnega strižnega toka. V teh pogojih so deformacijski in/ali tokovni pogoji enostavni in kontrolirani.

Senzorski sistemi so:

- Sistem koaksialnih valjev
- Sistem dveh vzporednih plošč
- Sistem stožec plošča

Merjenje reoloških lastnosti z rotacijskimi reometri pri pogojih enostavnega strižnega toka izvajamo v različnih senzorskih sistemih z različnimi dimenzijami. Dimenzijo senzorskega sistema izberemo glede na lastnosti proučevane tekočine (Zupančič Valant, 2007).

3.2.1 Senzorski sistem dveh vzporednih plošč

Pri meritvah sem uporabljal senzorski sistem dveh paralelnih plošč, premera 25 mm (PP 25) in 50 mm (PP 50) zato je le-ta sistem podrobneje opisan.

Vzorec se nahaja v reži med ploščama s polmerom (R_0) in razdaljo med njima (H), kot prikazuje slika 11. Za senzorski sistem dveh vzporednih plošč je značilno, da se strižna hitrost spreminja po polmeru plošče in s tem po celotnem vzorcu. Iz merjenega (oziroma nastavljenega) navora na ploščo (M_p), ki je posledica upora tekočine pri rotaciji ene od plošč, izračunamo strižno napetost na obodu plošče. Strižno hitrost na obodu plošče določata kotna hitrost (ω) in radij (R_0) (Zupančič Valant, 2007).

21



Slika 11: Geometrija senzorskega sistema dveh vzporednih plošč (Zupančič Valant, 2007: 43).

Strižna hitrost v reži med ploščama ni konstantna, temveč linearno povečuje proti obodu:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r \cdot \omega}{H} \tag{6}$$

S polmerom plošče se spreminja tudi strižna napetost:

_ _

$$\tau(r) = \eta \cdot \dot{\gamma}(r) = \frac{\eta \cdot r \cdot \omega}{H} \tag{7}$$

Za newtonsko tekočino in za r = R je strižna napetost na plošči zapisana z enačbo:

$$r_{R,mew} = \frac{2 \cdot M_p}{\pi \cdot R_0^3} \tag{8}$$

Pri senzorskem sistemu vzporednih plošč sami nastavimo velikost reže med ploščama, zato lahko preprosto določamo različna območja strižnih hitrosti oziroma strižne deformacije. Uporablja se za merjenje viskoznih tekočin in poltrdnih snovi.

Iz nastavljenega navora M (sila na ročico) izmerimo strižno napetost. Iz merjene kotne hitrosti izračunamo strižno hitrost. Iz merjenega odmika izračunamo strižno napetost, strižno hitrost in strižno deformacijo. Ti trije parametri pa so linearno odvisni od navora, kotne hitrosti in odmika. Za obravnavan senzorski sistem so vrednosti strižnih napetosti, strižnih hitrosti in strižnih deformacij, glede na geometrijske parametre, podani v preglednici 1.

Preglednica 1: Izračun vrednosti strižnih napetosti, strižnih hitrosti in strižnih deformacij glede na geometrijske parametre senzorskega sistema dveh vzporednih plošč (Zupančič Valant, 2007: 45).

Senzor	Strižna napetost (Pa)	Strižna hitrost (s ⁻¹)	Strižna deformacija (/)
plošča-plošča	$\tau = \frac{2 \cdot M_p}{\pi \cdot R_0^3}$	$\dot{r}_{R_0} - \frac{R_0 \cdot \omega}{H}$	$r_{R_0} - \frac{R_0 \cdot \varphi}{H}$

Plošče manjšega premera sem uporabljal za bolj koncentrirane vzorce (5 %, 3 %, 2 %), za manj koncentrirane vzorce (1 %; 0,7 %; 0,5 %; 0,3 %; 0,2 %; 0,1 %), pa sem uporabljal plošči z večjim premerom.

3.3 DOLOČANJE TOKOVNIH KRIVULJ

Tokovna krivulja je krivulja, ki opisuje odvisnost med strižno napetostjo in strižno hitrostjo ali med viskoznostjo in strižno hitrostjo (ali strižno napetostjo). Imenujemo jo tudi reogram (Barnes, 2000).

3.4 DOLOČANJE VISKOELASTIČNIH LASTNOSTI PRI OSCILATORNIH STRIŽNIH POGOJIH

V nasprotju z eksperimenti pri stacionarnih strižnih pogojih, se pri meritvi strižna deformacija s časom spreminja sinusno z določeno frekvenco in amplitudo. Ocsilatorno testiranje z dovolj majhno amplitudo strižne deformacije omogoča določitev viskozne in elastične komponente viskoelastične snovi pri ne-destruktivnih strižnih pogojih. Ker so viskoelastične lastnosti odvisne od časovnega poteka strižne deformacije, lahko s spreminjanjem frekvence oscilacije enostavno spreminjamo časovni potek strižne deformacije, v določenem frekvenčnem intervalu (Zupančič Valant, 2007).

Na sliki 12 je shematsko prikazano časovno spreminjanje amplitude strižne deformacije in odziv strižne napetosti pri oscilatornem testu za idealno trdno snov in idealno tekočino. Idealno trdno telo ob delovanju sile vneseno energijo skladišči in jo po prenehanju delovanja sile sprosti, samo pa se povrne v prvotno stanje. Amplituda strižne deformacije je v fazi z vsiljeno strižno deformacijo. Idealna tekočina pa se ob delovanju sile trajno
deformira, zaradi česar pride do zamika amplitude strižne deformacije za 90°. Temu zamiku rečemo fazni zamik (Barnes, 2000).



Slika 12: Shematski prikaz časovnega spreminjanja amplitude strižne deformacije in (kot posledica) odziv strižne napetosti pri oscilatornem testu. (A) za idealno trdno snov, katere odziv je v fazi s strižno deformacijo, in (B) za idealno tekočino, katere odziv je izven faze s strižno deformacijo (Zupančič Valant, 2007: 51).

Pri merjenju viskoelastičnih lastnosti se pogosto srečujemo z realnimi viskoelastičnimi snovmi. Na sliki 13 je prikazano časovno spreminjanje amplitude strižne deformacije in odziv strižne napetosti pri oscilatornem testu za realno viskoelastično snov. Ob delovanju sile se idealna viskoelastična snov delno deformira, zato je odziv na vsiljeno sinusno nihanje strižne deformacije, nihanje strižne napetosti z enako frekvenco in različno amplitudo.



Slika 13: Odziv realne viskoelastične snovi pri oscilacijskem testu. Odziv na vsiljeno sinusno nihanje strižne deformacije je nihanje strižne napetosti z enako frekvenco, različno amplitudo, vendar zamaknjen za določen fazni zamik δ (Zupančič Valant, 2007: 53).

Pri določanju viskoelastičnih lastnosti pri oiscilatornih strižnih pogojih so pomembni naslednji parametri.

Celoten upor snovi na sinusno deformacijo je določen s kompleksnim strižnim modulom G^* . Vrednost kompleksnega strižnega modula eksperimentalno določimo analogno po Hookovem zakonu,

$$\mathbf{G} = \mathbf{\tau} / \mathbf{\gamma} \tag{9}$$

kot razmerje amplitud strižne napetosti (τ_a) in strižne deformacije (γ_a), ki ju nastavimo in izmerimo z reometrom:

$$|G^*| = \tau_{\alpha} / \gamma_{\alpha} \tag{10}$$

Nato lahko definiramo dinamični količini G' in G":

$$G' = (\tau_a / \gamma_a) \cdot \cos \delta \tag{11}$$

G' imenujemo modul akumulacije energije (Pa), (elastični modul, storage modulus), ki je v fazi z vsiljeno strižno deformacijo.

$$G^{\prime\prime} = (\tau_{\alpha}/\gamma_{\alpha}) \cdot sinc$$
(12)

G" imenujemo modul energetskih izgub (Pa), (viskozni modul, loss modulus), ki je izven faze z vsiljeno strižno deformacijo.

Elastični in viskozni modul predstavljata komponenti kompleksnega strižnega modula (G^*) , ki ga vektorsko zapišemo:

$$G^* = G^t + tG^{tt} \tag{13}$$

Vrednost kompleksnega strižnega modula je torej:

 $|G^*| = \sqrt{|G'^2| + |G''^2|} \tag{14}$

Pomemben parameter, ki je rezultat oscilatornih meritev, je fazni zamik (δ), katerega tangens je razmerje viskoznega in elastičnega modula:

$$\tan\delta = \frac{G^{\prime\prime}}{G^{\prime}} \tag{15}$$

Fazni zamik, ki ga izmerimo z reometrom, zavzema vrednosti med 0° in 90°. Za viskoelastične snovi torej velja da je $0^{\circ} < \delta < 90^{\circ}$.

Za opis viskoelastičnih količin pri oscilatornih strižnih pogojih izračunamo kompleksno viskoznost (η^*), ki predstavlja celoten odpor snovi proti toku (podobno kot viskoznost pri stacionarnih tokovnih pogojih) in je določena:

$$\eta^* - \frac{\tau_{\alpha}}{\gamma_{\alpha} \cdot \omega} - \frac{G^*}{\omega} \tag{16}$$

Pri čemer produkt ($\gamma_{a.}\omega$) predstavlja maksimalno strižno hitrost pri dinamičnem testu (Zupančič Valant, 2007).

3.5 PRIPRAVA MEDIJEV IN VZORCEV

Pripravil sem vodne raztopine ksantana različnih koncentracij (5 %; 3 %; 2 %; 1 %; 0,7 %; 0,5 %; 0,3 %; 0, 2% in 0,1 %). Ksantan sem raztopil v medijih z različnim pH in v mediju z dodatkom soli s čimer sem vplival na ionsko moč. Medije sem pripravil s standardizirano 1 molarno raztopino HCl, kot prikazuje preglednica 2.

Medij	Priprava
pH 1,2	20 ml 1M HCl, dopolnimo do oznake 250 ml destilirane vode
рН 2,0	2,5 ml 1M HCl dopolnimo do oznake 250 ml destilirane vode
pH 4,5	3,4025g KH ₂ PO ₄ dopolnimo do oznake 250 ml destilirane vode
рН 7,0	0,2910 g NaOH, 1,7011g KH ₂ PO ₄ dopolnimo do oznake 250 ml destilirane vode
H ₂ O	250 ml destilirane vode
$H_2O + NaCl$	2,9225 g NaCl dopolnimo do oznake 250 ml destilirane vode

Preglednica 2: Način priprave posameznih medijev.

Vzorce sem pripravljal s ksantanom proizvajalca Sigma Aldrich. Priprava vzorcev je potekala tako, da sem najprej zatehtal določeno količino ksantana na steklen čolniček, s katerega sem ksantan pretresel v čašo. Da sem prenesel celotno zatehto kvantitativno, sem čolniček spiral z medijem. Ob stalnem mešanju sem dodal preostanek medija do 50 ml. Ko se je ksantan po večini raztopil, sem čašo pokril, jo položil na magnetni mešalnik in pustil mešati čez noč pri sobni temperaturi. Vzorce sem do merjenja hranil v hladilniku.

Pred začetkom merjenja sem vzorce iz hladilnika pokrite pustil stati na sobni temperaturi eno uro in jih vmes nekajkrat premešal. Reometer se ob zagonu temperira na 20 °C. Pred merjenjem nastavimo parametre merjenja, določimo temperaturno območje, če je to potrebno, in določimo merilne protokole. Potem aparaturo kalibriramo, tako da določimo točko ničelnega odmika. Ta korak ponovimo ob vsakem novem merjenju, oziroma ob menjavi vzorca. Merilno celico spustimo na merilno pozicijo, kjer sta plošči med seboj oddaljeni za H = 1 mm (slika 11), pri čemer se odvečna količina vzorca iztisne iz reže. Ta odvečni del vzorca posnamemo s posebnim nožem, saj bi lahko povzročal napake pri merjenju. Po končani meritvi vzorec obrišemo iz obeh plošč s staničevino, da ne poškodujemo merilne celice. In na koncu plošči merilnega sistema očistimo še z destilirano vodo.

3.6 DOLOČANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI

3.6.1 Frekvenčna odvisnost pri ne-destruktivnih pogojih (frequency sweep)

Protokol: frekvenčna odvisnost, (frequency sweep) FS Merimo pri konstantni strižni deformaciji, $\gamma = 1$ %, Frekvenca merjenja, $\omega = 0,1 - 100$ rad/s Merimo pri 25 °C in 37 °C.

3.6.2 Strižna odvisnost pri ne-destruktivnih pogojih (stress sweep)

Protokol: strižna odvisnost, (stress sweep) SS Merimo pri konstantni frekvenci $\omega = 10$ rad/s Strižna deformacija $\gamma = 0, 1 - 150$ % Meritve izvajamo pri 25 °C in 37 °C

3.6.3 Tokovna krivulja pri destruktivnih pogojih

Značilno za tovrstne meritve je stopenjsko spreminjanje $\dot{\gamma}$ Protokol: tokovna krivulja, flow Meritve opravljamo v dveh intervalih:

- 1. Interval, merimo pri strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 0.01 50 \text{ s}^{-1}$ Čas t = 120 s
- 2. Interval, merimo pri strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 50 0.01 \text{ s}^{-1}$ Čas t = 120s Merimo pri 25 in 37°C

3.6.4 Temperaturna odvisnost pri destruktivnih tokovnih pogojih

Protokol: temperaturna odvisnost (temperature sweep) Temp sweep Meritve opravljamo v treh intervalih:

 Interval, merimo pri konstantni strižni hitosti γ = 10 s⁻¹ pri 45 °C Čas t = 120 s

Ker smo v literaturi zasledili, da so reološke značilnosti ksantana odvisne od predhodne strižne zgodovine, smo v prvem intervalu vzorec za določen čas izpostavili strigu. S tem smo dobili ponovljive rezultate.

2. Interval, merimo pri konstantni strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$

Temperatura T = $45 \circ C - 15 \circ C$ Čas t = 600 s

Število eksperimentalnih točk = 30

Čas zajemanja podatkov v posamezni točki = 20 sekund

Merimo temperaturno odvisnost viskoznosti pri zniževanju temperature.

- 3. Interval, merimo pri konstantni strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ Temperatura T = 15 °C – 45 °C
 - Čas t = 600 s

Število eksperimentalnih točk = 30

Čas zajemanja podatkov v posamezni točki = 20 sekund

Merimo temperaturno odvisnosti viskoznosti pri zviševanju temperature.

4 REZULTATI

4.1 ODVISNOST REOLOŠKIH LASTNOSTI OD MEDIJA

Na sliki 14 sta predstavljeni vrednosti elastičnega modula (G') in modula energetskih izgub (G") za 5 % raztopino ksantana v odvisnosti od medija. Razvidno je, da so vrednosti elastičnega modula mnogo višje kot vrednosti modula energetskih izgub (G'>>G"). Opazimo tudi, da so vrednosti elastičnega modula in modula energetskih izgub odvisne od medija. Podatki so bili zajeti pri frekvenci 1 rad/s.

Na sliki 15 sta predstavljeni vrednosti G' in G" za 1 % raztopino ksantana v odvisnosti od medija. Opazimo, da so pri 1 % koncentraciji ksantana vrednosti G' višje kot vrednosti G", a so razlike med vrednostmi manjše, kot pri 5 % raztopini.

Primerjava vrednosti dinamičnih modulov vodnih raztopin ksantana obeh koncentracij pokaže, da sta pri 5 % raztopljenega ksantana, tako elastični kot tudi modul energetskih izgub, najvišja v mediju s pH 1,2 (slika 14). Pri 1 % koncentraciji pa sta modula v enakem mediju najnižja (slika 15). Oboje je označeno s črtama za lažji pregled. To je bil eden od poglavitnih razlogov, da sem se odločil podrobneje raziskati reološke značilnosti ksantana v mediju s pH 1,2. Primerjava dinamičnih modulov raztopin ksantana pokaže , da pri 5 % koncentraciji ksantan tvori trdnejšo obliko gela, pri 1 % pa tvori zelo šibek gel, oziroma polimerno raztopino. Sliki 14 in 15 prikazujeta elastični in modul viskoznih izgub le pri 25 °C. Pri višji temperaturi (37 °C) pa je učinek medija podoben kot pri 25 °C.

Na slikah 16 in 17 pa je predstavljena viskoznost (η) 5 % in 1 % raztopine ksantana v odvisnosti od medija. Vidimo lahko, da je viskoznost raztopin prav tako odvisna od medija, v katerem je ksantan raztopljen. Podatki so bili zajeti pri strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ pri destruktivnih strižnih pogojih merjenja.

Podobno kot za G' in G" velja tudi za primerjavo viskoznosti raztopin ksantana, ki smo jo izmerili pri destruktivnih strižnih pogojih (sliki 16 in 17). Pri 5 % koncentraciji ksantana raztopljenega v mediju s pH 1,2, so vrednosti viskoznosti najvišje, pri 1 % koncentraciji pa najnižje. Razlika v vrednostih viskoznosti ni tako izrazita kot v vrednostih elastičnega modula in modula viskoznih izgub.



Slika 14: Odvisnost elastičnega modula (G') in modula energetskih izgub (G'') pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s, od medijev, pri 5 % koncentraciji ksantana in 25 °C.



Slika 15: Odvisnost elastičnega modula (G') in modula energetskih izgub (G'') pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s, od medijev, pri 1 % koncentraciji ksantana in 25 °C.



Slika 16: Viskoznost (ŋ) raztopin v odvisnosti od medijev pri 5 % koncentraciji ksantana in 25 °C.



Slika 17: Viskoznost (ŋ) raztopin v odvisnosti od medijev pri 1 % koncentraciji ksantana in 25 °C.

Tokovne krivulje so krivulje, ki opisujejo odvisnost med strižno napetostjo in strižno hitrostjo ali med viskoznostjo in strižno hitrostjo (ali strižno napetostjo), imenujemo jo tudi reogram (Lapasin in Pricl, 1995; Zupančič Valant, 2007).

Slika 18 predstavlja viskoznost v odvisnosti od strižne napetosti, na sliki 19 pa je prikazana viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti. Puščice označujejo del tokovne krivulje, pri kateri je strižna napetost oziroma strižna hitrost naraščala (a) oziroma padala (b). Zmanjševanju viskoznosti pri konstantnih strižnih pogojih (strižni napetosti ali strižni hitrosti) pravimo tiksotropija. Zmanjšanju viskoznosti navadno sledi postopna obnova po prenehanju delovanja striga (Zupančič Valant, 2007). Viskoznost strukturiranih polimernih raztopin je lahko odvisna tudi od strižne preteklosti. Takrat na grafih opazimo histerezno zanko. Podatki uporabljeni za izris obeh slik so bili zajeti v celotnem območju merjenja (glej poglavje 3.6.3. meritveni protokol pri destruktivnih strižnih pogojih), v poglavju 4.2.1 pa je, zaradi boljše preglednosti, prikazan samo del krivulje, kjer viskoznost pada (ko je strižna hitrost naraščala).



Slika 18: Viskoznost v odvisnosti od strižne napetosti za vzorec 5 % koncentracije ksantana pri 25 °C.



Slika 19: Viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti za vzorec 5 % koncentracije ksantana pri 25 °C.

4.2.1 Odvisnost viskoznosti od strižnih pogojev

4.2.1.1 Voda

Na slikah 20 in 21 je prikazana viskoznost v odvisnosti od strižne napetosti in koncentracije ksantana. Podatki so bili zajeti za prvo stopnjo merilnega protokola, ko je strižna napetost naraščala. Kot je razvidno iz omenjenih slik, je viskoznost vodnih raztopin ksantana v največji meri odvisna od koncentracije. S povečevanjem koncentracije raztopljenega ksantana, se povečuje viskoznost raztopin. Z naklona krivulj odvisnosti viskoznosti od strižne napetosti lahko sklepamo na to, kako strukturirana je gelska struktura. Strmejši kot je naklon bolj je gel strukturiran (čvrstejši/rigidnejši) in obratno. Če je gelska struktura rigidna pomeni, da je za to, da prične teči, potrebno porušenje notranje strukture. S tem se lahko posamezne večje verige orientirajo v smeri toka. To pa opazimo kot nenaden padec viskoznosti pri povišani strižni napetosti. Če pa ima gel manj rigidno strukturo, pa se molekule lažje orientirajo v smeri toka, zaradi česar je padanje viskoznosti počasnejše. Iz grafov je razvidno, da je pri večjih koncentracijah naklon krivulj strmejši, kot pri manjših. Iz tega lahko sklepamo, da je čvrstost gela v veliki meri odvisna od koncentracije ksantana v raztopini. Strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti je značilno za vrsto različnih polimernih raztopin in talin, emulzij in suspenzij. Omenjena lastnost je pri raztopinah ksantana močno izražena in izhaja iz orientacije verig polimera v smeri toka.

Težko je opredeliti reološke lastnosti za polimerne raztopine in gelske strukture le na osnovi tokovnih krivulj. V nadaljevanju bo ta prehod razložen še z ostalimi reološkimi testi.

Ravna prekinjena črta na slikah 20 in 21 prikazuje prehod iz gelske strukture v polimerno raztopino. Vzorci desno od črte izkazujejo lastnosti gelskih struktur, vzorci levo od črte pa lastnosti polimernih raztopin.



Slika 20: Viskoznost (η) v odvisnosti od strižne napetosti (τ) za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C.



Slika 21: Viskoznost (η) v odvisnosti od strižne (τ) napetosti za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 37 °C.

4.2.1.2 Medij s pH 1,2

Na slikah 22 in 23 je prikazana viskoznost vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana v odvisnosti od strižne napetosti. Ob primerjavi reoloških lastnosti med ksantanom, raztopljenim v vodi in ksantanom, raztopljenim v mediju s pH 1,2 je opaziti razliko. Ksantan, ki je raztopljen v mediju s pH 1,2 pri velikih koncentracijah (3 % in 5 %) tvori močnejše gele kot ksantan, ki je raztopljen v vodi (primerjava slik 20, 21 in 22, 23). To lahko sklepamo zaradi strmega naklona krivulj na slikah 22 in 23. Ksantan, raztopljen v mediju s pH 1,2, zlasti pri 5 % koncentraciji, tvori zelo močan gel. Pri tej koncentraciji viskoznosti ni mogoče izmeriti v celotnem območju strižnih napetosti zaradi pojava nehomogenega strižnega polja pri visokih strižnih napetostih. To opazimo kot nenadno spreminjanje viskoznosti in naklona krivulje z nadaljnjim povečevanjem strižne napetosti. Do omenjenega pojava pride, ko je struktura tako rigidna, da se med orientacijo v smeri toka povsem poruši, kar je značilno za močne gele. Ob povečevanju strižne napetosti opazimo močan padec viskoznosti, tako pri 25 °C, kot tudi pri 37 °C. V območju koncentracij manjših od 3 % pa je naklon krivulj odvisnosti viskoznosti od strižne napetosti položnejši od naklona krivulj pri ksantanu, ki je raztopljen v vodi, iz česar lahko sklepamo, da pri manjših koncentracijah ksantan v mediju s pH 1,2 tvori manj čvrste gele kot ksantan v vodi. Razvidno je tudi, da ksantan v mediju s pH 1,2 že pri 0,7 % koncentraciji izkazuje lastnosti polimerne raztopine, kar je za lažjo predstavo označeno s prekinjeno ravno črto (sliki 22 in 23), ksantan, raztopljen v vodi, pa lastnosti polimerne raztopine izkazuje pri koncentraciji 0,2 % (slika 20). Tokovne krivulje značilne za polimerne raztopine izkazujejo počasno zmanjševanje viskoznosti, ki nakazuje obstoj prvega newtonskega platoja, v območju nizkih strižnih napetosti, ki je značilen za psevdoplastične tekočine.



Slika 22: Viskoznost (η) v odvisnosti od strižne napetosti (τ) za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C.



Slika 23: Viskoznost (η) v odvisnosti od strižne napetosti (τ) za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 37 °C.

4.2.1.3 Reološki model - potenčna zveza

Na sliki 24 je prikazana viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti, za vzorce ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C. Vsaki seriji podatkov sem določil enačbo funkcije, ki se podatkom najbolje prilega. Za to sem uporabil potenčni zakon ali Oswald de Waelejevo zvezo. Slikovno je prikazan samo spodnji graf (slika 24), ki prikazuje odvisnost viskoznosti od strižne hitrosti. Funkcije, ki povezujejo eksperimentalne podatke, so izračunane po potenčni zvezi. Reološki model se prilega eksperimentalnim podatkom. Ostale vrednosti parametrov krivulj, dobljenih po Oswald de Waelejevi zvezi pa so podane v preglednicah 3 in 4.

Oswald de Waelejeva zveza je definirana s formulo:

$$\eta = K \cdot \gamma^{n-1} \quad \text{ali} \quad \tau = K \cdot \gamma^n \tag{17}$$

Pri čemer je faktor K konsistenca, faktor n pa indeks tokovnega obnašanja.



Slika 24: Viskoznost raztopin vzorcev z različno koncentracijo ksantana raztopljenega v vodi pri 25 °C, v odvisnosti od strižne hitrosti. Funkcije, ki povezujejo eksperimentalne podatke, so izračunane po potenčni zvezi.

Preglednica 3: Vrednosti parametrov izračunane po Oswald de Waelejevi zvezi za vzorce različnih koncentracij ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C in 37 °C.

25 °C H ₂ O			37 °C H ₂ O		
Koncentracija (%)	K	n	Koncentracija (%)	K	n
5	70,742	0,162	5	105,40	0,137
3	40,868	0,169	3	54,82	0,126
2	16,290	0,177	2	36,33	0,113
1	9,599	0,172	1	15,92	0,098
0,7	5,597	0,149	0,7	9,07	0,083
0,5	3,716	0,163	0,5	4,46	0,188
0,3	1,472	0,273	0,3	1,24	0,277

Na sliki 25 je predstavljena primerjava vrednosti konsistenc v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C in 37 °C. Konsistenca je splošni pojem za lastnost materiala, s katero se le-ta upira permanentni spremembi oblike ali toku. Na sliki 25 lahko opazimo, da vrednosti parametra K naraščajo z naraščanjem koncentracije polimera. Pri večji koncentraciji tvori ksantan močnejšo strukturo, ki se bolj upira toku oziroma deformaciji, kot pri manjši koncentraciji. Pri 37 °C so vrednosti parametrov konsistence višje kot pri 25 °C za koncentracije ksantana od 0,5 % do 5 %. Pri 0,3 % koncentraciji ksantana pa je vrednost parametra konsistence pri 37 °C nižja kot pri 25 °C.



Slika 25: Primerjava vrednosti konsistenc v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi, pri 25 °C in 37 °C.

Na sliki 26 sta prikazana indeksa tokovnega obnašanja ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C in 37 °C. Če viskoznost pada z naraščanjem strižne hitrosti so vrednosti indeksa tokovnega obnašanja med 0 in 1. Če ima neka snov indeks 1 pomeni, da je strižno neodvisna, ko pa se vrednosti približujejo 0 pomeni, da je snov vedno bolj strižno odvisna. Iz slike 26 je razvidno, da so raztopine ksantana nižjih koncentracij manj strižno odvisne, saj indeks tokovnega obnašanja v območju koncentracij od 0,3 od 0,7 pada. Pri koncertracijah večjih od 0,7 % pa je indeks tokovnega obnašanja neodvisen od koncentracije. Iz slike 26 opazimo tudi, da so raztopine ksantana pri nižji temperaturi manj strižno odvisne.



Slika 26: Primerjava vrednosti indeksov tokovnega obnašanja v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi, pri 25 °C in 37 °C

Preglednica 4: Podatki parametrov, izračunanih po Oswald de Waelejevi zvezi za vzorce različnih raztopin ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C.

25 °C pH 1,2			37 °C pH 1,2		
Koncentracija (%)	K	n	Koncentracija (%)	K	n
5	208,79	0,078	5	151,60	0,128
3	74,31	0,125	3	81,55	0,101
2	49,81	0,071	2	28,89	0,134
1	5,31	0,257	1	6,78	0,223
0,7	1,81	0,365	0,7	1,74	0,349
0,5	1,10	0,425	0,5	0,99	0,415
0,3	0,15	0,581	0,3	0,11	0,612

Na sliki 27 je prikazana konsistenca v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 25 °C in 37 °C. Opazimo lahko, da ima ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2, precej podobne vrednosti konsistence tako pri 25 °C kot tudi pri 37 °C. Zato lahko rečemo, da temperatura nima vpliva na vrednosti konsistence v celotnem območju

koncentracij. Ob primerjavi vrednosti konsistence ksantana, raztopljenega v vodi in vrednosti konsistence ksantana, raztopljenega mediju s pH 1,2 (preglednici 3 in 4), opazimo, da so vrednosti parametra K za ksantan, raztopljen v mediju s pH 1,2 nižje v območju koncentracij od 0,3 % do 1 %. V območju večjih koncentracij ksantana, od 2 % do 5 %, pa so vrednosti parametra K višje kot pri ksantanu raztopljenem v vodi.



Slika 27: Primerjava vrednosti konsistenc v odvisnosti od koncentracije ksantana raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C.

Na sliki 28 sta prikazana indeksa tokovnega obnašanja ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C. Vidimo, da ima ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2 pri manjših koncentracijah višje vrednosti indeksa tokovnega obnašanja (n), kot ksantan raztopljen v vodi, kar pomeni, da so raztopine v mediju s pH 1,2 manj strižno odvisne. Pri velikih koncentracijah pa so vrednosti n nižje kot pri ksantanu, raztopljenem v vodi, kar pomeni, da so raztopine ksantana v mediju s pH 1,2 bolj strižno odvisne kot raztopine ksantana v vodi. Opazimo tudi, da temperatura nima učinka na indeks tokovnega obnašanja, če je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2, saj so vrednosti parametra n pri obeh temperaturah podobne (preglednica 4 in slika 28).



Slika 28: Primerjava vrednosti indeksov tokovnega obnašanja v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C

4.3 TEMPERATURNA ODVISNOST PRI DESTRUKTIVNIH STRIŽNIH POGOJIH

Na sliki 29 je prikazana viskoznost 1 % raztopine ksantana raztopljenega v vodi, v odvisnosti od temperature v primeru, ko je temperatura padala (45 °C – 15 °C) (a) in v primeru ko je naraščala (15 °C – 45 °C) (b). Opazimo lahko, da vrednosti viskoznosti padajo z naraščajočo temperaturo in rastejo s padajočo temperaturo.



Slika 29: Viskoznost 2 % raztopine ksantana v vodi, v odvisnosti od temperature.

4.3.1 Voda

Na slikah 30 in 31 je prikazana viskoznost v odvisnosti od temperature v območju od 45 °C do 15 °C, za ksantan, raztopljen v vodi. Opazimo lahko, da so manj koncentrirani vzorci bolj temperaturno odvisni kot vzorci z večjo koncentracijo ksantana. Pri manj koncentriranih vzorcih viskoznost z višanjem temperature pada v proučevanem temperaturnem območju. Pri bolj koncentriranih vzorcih pa viskoznost ostaja bolj ali manj konstantna. Funkcija, ki se najbolje prilega podatkom, je eksponentna. Temperaturno odvisnost viskoznosti tekočin podaja Andradova zveza.

$$\eta = A \cdot e^{B/T} = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$
(18)

Konstanti A in B sta značilni za tekočino.

Pri čemer je:

$$B = \frac{Ea}{R}$$
(19)

(Ea) je razmerje aktivacijske energije za trčenje in (R) splošna plinska konstanta.

Z logaritmiranjem zgornje enačbe dobimo zvezo, ki se glasi:

$$\ln \eta = \ln A - \frac{B}{T}$$
(20)

Ker sem proučeval temperaturno odvisnost v relativno ozkem območju in ker sem želel proučiti le temperaturno občutljivost viskoznosti raztopin ksantana, sem na osnovi Andradove zveze enačbo nekoliko spremenil:

$$\ln \eta = \ln A^{t} + B^{t}T \tag{21}$$

Pri čemer sta A' in B' konstanti poenostavljene andradove zveze, T pa je temperatura. B' predstavlja naklon spreminjanja viskoznosti s temperaturo. Če je B' pozitiven viskoznost narašča, če pa je negativen pa viskoznost pada.



Slika 30: Viskoznost v odvisnosti od temperature za raztopini ksantana v vodi s 5 % in 3 % koncentracijo.



Slika 31: Viskoznost v odvisnosti od temperature za raztopine ksantana v vodi z 2; 1; 0,7; 0,5 in 0,3 % koncentracijo.

Enačbe premic, ki povezujejo eksperimentalne točke, so izračunane po poenostavljeni Andradovi zvezi. Vrednosti členov A' in B' so podane v preglednici 5.

Preglednica 5: Vrednosti parametrov poenostavljene Andradove zveze, ki opisuje viskoznost v odvisnosti od temperature, za vzorce različne koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi.

Koncentracija (%)	A'	В'	R^2
5	14,0180	0,0013	0,7288
3	7,4977	0,0006	0,8096
2	4,3884	0,0028	0,9961
1	1,8648	0,0015	0,8753
0,7	1,0854	-0,0010	0,4877
0,5	0,7413	-0,0052	0,9801
0,3	0,2658	-0,0098	0,9917

4.3.2 Medij s pH 1,2

Na slikah 32 in 33 je prikazana viskoznost v odvisnosti od temperature za ksantan, raztopljen v mediju s pH 1,2. Tudi v mediju s pH 1,2 so v proučevanem temperaturnem območju (45 °C – 15 °C) manj koncentrirani vzorci bolj temperaturno odvisni. Temperaturna odvisnost viskoznosti pada z naraščajočo koncentracijo ksantana. Opazimo lahko, da so vzorci manjših koncentracij v mediju s pH 1,2 bolj temperaturno odvisni kot vzorci ksantana, raztopljeni v vodi (manjše vrednosti parametra B'). Do tega pride, ker je osnovna molekula ksantana v pH 1,2 krajša kot molekula ksantana, raztopljenega v vodi (Baumgartner in sod., 2008; Govedarica in sod., 2011). Zato je v mediju s pH 1,2 prisotne več proste vode, ki vpliva na temperaturno odvisnost. Funkcija, ki se najbolje prilega eksperimentalnim podatkom, je eksponentna. Tudi v tem primeru sem za opis temperaturne odvisnosti viskoznosti uporabil poenostavljeno Andradovo zvezo (zveza 21)



Slika 32: Viskoznost v odvisnosti od temperature za raztopini ksantana v mediju s pH 1,2 s 5 % in 3 % koncentracijo.



Slika 33: Viskoznost v odvisnosti od temperature za raztopine ksantana v mediju s pH 1,2 z 2; 1; 0,7; 0,5 in 0,3 % koncentracijami.

Preglednica 6: Vrednosti parametrov poenostavljene Andradove zveze, ki opisuje viskoznost v odvisnosti od temperature, za vzorce z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2.

Koncentracija (%)	Α'	Β'	R^2
5	19,4312	0,0010	0,7534
3	16,6027	-0,0028	0,6727
2	5,1593	-0,0016	0,9838
1	1,3896	-0,0059	0,9972
0,7	0,5156	-0,0092	0,9964
0,5	0,3788	-0,0111	0,9815
0,3	0,0819	-0,0150	0,9948

Na sliki 34 so prikazane vrednosti naklona trendnih črt v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in mediju s pH 1,2. Opazimo lahko, da naklon trendnih črt pada z naraščanjem koncentracije, kar pomeni, da so bolj koncentrirane raztopine manj temperaturno odvisne. Pri koncentraciji nad 3 % pa se vrednosti parametra B' ustavijo blizu vrednosti 0, kar pomeni da so raztopine visokih koncentracij temperaturno skoraj neodvisne. Ob primerjavi parametrov B obeh medijev, vidimo, da so vrednosti parametra

nižje v celotnem območju koncentracij, ko je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2. To pomeni, da so raztopine ksantana v mediju s pH 1,2 bolj temperaturno občutljive, kot raztopine ksantana v vodi.



Slika 34: Odvisnost naklona trednih črt odvisnosti viskoznosti od temperature, od koncentracije ksantana v vodi in mediju s pH 1,2.

4.4 NEDESTRUKTIVNI STRIŽNI POGOJI - ODVISNOST DINAMIČNIH KOLIČIN OD STRIŽNE DEFORMACIJE

Vse meritve v tem poglavju so bile izvedene pri konstantni frekvenci oscilacije $\omega = 10$ rad/s in območju strižne deformacije 0,1 - 150 %.

4.4.1 Voda

4.4.1.1 Elastični modul

Sliki 35 in 36 prikazujeta odvisnost elastičnega modula vzorcev različnih koncentracij ksantana, od amplitude strižne napetosti. Kot je razvidno iz slik se vrednosti elastičnega modula povečujejo z večanjem koncentracije polisaharida. Poleg tega je lepo razvidno območje linearnega viskoelasičnega odziva pri vseh koncentracijah polisaharida, pri nižjih amplitudah strižnih napetostih. V tem delu so vrednosti elastičnega modula konstantne ne glede na povečevanje amplitude strižne napetosti in posledično tudi amplitude strižne deformacije. Od tu naprej pa zaznamo hitro zniževanje vrednosti elastičnega modula. Pri višjih strižnih napetostih pride do razdrtja in preurejanja notranje strukture polimera zaradi zunanjih vplivov (visoka strižne napetosti deformira, po prenehanju delovanja sile pa povrne v prvotno stanje. Zato so v tem območju vrednosti elastičnega modula konstantne. Ko pa se amplituda strižne napetosti poveča do te mere, da je ravnotežno stanje med deformiranjem in urejanjem notranje strukture porušeno, se struktura polimera trajno deformira (podre).



Slika 35: Elastični modul (G') v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri raztopinah z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.



Slika 36: Elastični modul (G') v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri raztopinah z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v vodi pri 37 °C, pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.

4.4.1.2 Modul energetskih izgub

Sliki 37 in 38 prikazujeta strižno odvisnost modula energetskih izgub (G") od amplitude strižne napetosti. Prav tako kot elastičnemu modulu se tudi vrednosti viskoznemu modulu višajo s povečevanjem koncentracije polisaharida. Razvidno je tudi linearno področje pri vseh koncentracijah polisaharida pri nizkih amplitudah strižnih napetostih. Pri višjih strižnih napetostih pa je moč zaznati nelinearno področje, kjer se vrednosti modula energetskih izgub povečajo do določene amplitude strižne napetosti, od tu naprej pa pride do zmanjšanja vrednosti viskoznega modula (angl. strain-overshoot phenomenon). Tako obnašanje je značilno za vodne raztopine ksantana, in drugih snovi, večinoma polimerov, ki tvorijo gelske strukture. Omenjen fenomen nastane pri višjih strižnih napetostih zaradi edinstvene zgradbe ksantanskih polimernih molekul. Ksantan je sestavljen iz α -1,4- β -Dgukoze, ki tvori glavno verigo z naelektrenimi trisaharidnimi stranskimi verigami na vsakem drugem ostanku (Lapasin in Pricl, 1995). Ksantan se v vodi nahaja v obliki neorganiziranih dolgih verig. Tej strukturi pravimo tudi nativna struktura. Zaradi dolgih verig se molekule ksantana preko vodikovih vezi povežejo med seboj in tvorijo strukturo, ki se ob povišani strižni napetosti upira strižni deformaciji, kar zaznamo kot povečevanje vrednosti modula viskoznih izgub. Ko pa se strižna napetost še poveča, pa omenjena struktura razpade, verige polimera pa se orientirajo v smeri toka, zaradi česar pride do zmanjšanja vrednosti viskoznega modula (Song in sod., 2006).

Na grafih 37 in 38 sta posebej označeni krivulji za vzorec, pri katerem ni moč zaznati višanja vrednosti G". Opazimo lahko, da v vodi pri 0,3 % koncentraciji ksantana ni moč zaznati višanja vrednosti viskoznega modula, s povečevanjem amplitude strižne napetosti. To pomeni da pod to koncentracijo raztopine ne izkazujejo lastnosti gelskih struktur, temveč gre za polimerne raztopine.



Slika 37: Modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v vodi, pri 25 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.



Slika 38: Modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v vodi, pri 37 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.

4.4.2 Medij s pH 1,2

4.4.2.1 Elastični modul

Na slikah 39 in 40 je prikazana odvisnost elastičnega modula raztopin z različnimi koncentracijami ksantana od strižne napetosti. Vrednosti elastičnega modula so v mediju s pH 1,2 nekoliko višje, kot vrednosti v vodi, kar potrjujejo tudi ugotovitve iz prejšnjih meritev pri destruktivnih strižnih pogojih. Pri manjših koncentracijah pa je padec vrednosti elastičnega modula manj izrazit, na podlagi česar lahko sklepamo, da so geli pri manjših koncentracijah manj čvrsti. Opaziti je tudi razliko v vrednosti elastičnega modula pri različnih temperaturah. Pri največji koncentraciji ksantana (5 %) so vrednosti elastičnega modula pri 25 °C višje kot vrednosti modulov pri 37 °C, kar nakazuje na temperaturno odvisnost raztopin.



Slika 39: Elastični modul (G') v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.



Slika 40: Elastični modul (G') v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 37 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.

4.4.2.2 Modul energetskih izgub

Na sikah 41 in 42 lahko opazimo, da pri manjših koncentracijah ksantana, do 0,7 %, raztopljenega v mediju s pH 1,2, ni višanja vrednosti viskoznega modula z naraščanjem amplitude strižne napetosti (angl. *strain-overshoot*). To pomeni, da manj koncentrirane raztopine ksantana v mediju s pH 1,2 ne izkazujejo lastnosti gela, ampak lastnosti polimerne raztopine. V vodi pa lastnosti polimernih raztopin izkazujejo šele raztopine koncentracije ksantana manjše od 0,3 %. V območju srednjih koncentracij, do 3 %, pa ksantan v vodi tvori bolj čvrste gelske strukture, kot ksantan, raztopljen v mediju s pH 1,2 pri enaki koncentraciji.



Slika 41: Modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s.



Slika 42: Modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od amplitude strižne napetosti pri različnih koncentracijah ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 37 °C in pri frekvenci $\omega = 10$ rad/s

4.4.3 Območje linearnega viskoelastičnega odziva in kritične vrednosti

Linearni viskoelastični odziv je značilen za tekočine z viskoelastičnim obnašanjem. Za linearni viskoelastični odziv velja linearna zveza med strižno napetostjo in strižno deformacijo. To pomeni, da se v določenem območju strižnih napetosti ali strižnih deformacij vrednosti merjene dinamične količine ne spreminjajo. Različni tipi tekočin imajo različno široka območja linearnega viskoelastičnega odziva (LVO) (Lapasin in Pricl, 1995; Zupančič Valant, 2007).

4.4.3.1 Določanje območja LVO in tabela vrednosti kritičnih točk

Na slikah 43 in 44 je predstavljen fazni zamik vzorcev različnih koncentracij ksantana v vodi v odvisnosti od strižne deformacije oziroma strižne napetosti. Območje LVO smo določili tako, da smo iz grafov odčitali koordinate zadnje točke, pri kateri ne pride do spremembe vrednosti faznega zamika, s povečanjem amplitude strižne napetosti. Tej vrednosti pravimo tudi kritična vrednost. Vrednosti kritične amplitude strižne napetosti in amplitude strižne deformacije so podane v preglednicah 7 in 8, za različne vzorce ksantana, raztopljenega v vodi in mediju s pH 1,2. Opazimo, da se prehod iz linearnega viskoelastičnega odziva zgodi pri nižji amplitudi deformacije, kot pri ksantanu,

raztopljenem v vodi. To lahko pripišemo dejstvu, da so geli, ki jih tvori ksantan večjih koncentracij (5 %, 3 %), raztopljen v mediju s pH 1,2 močnejši kot v vodi. To potrjujeta tudi preglednici 7 in 8, kjer so pri enaki koncentraciji ksantana predstavljene vrednosti kritične deformacije in kritične napetosti.

Običajno se območje LVO določa iz grafov, kjer je odvisna količina elastični modul (G'). V našem primeru pa je odvisna količina fazni zamik, saj je odčitavanje enostavnejše zaradi ožje skale. Iz preglednic lahko opazimo, da so vrednosti kritične deformacije le malo odvisne od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi, oziroma se gibljejo v ozkem območju strižnih deformacij. Vrednosti kritične napetosti pa padajo s padajočo koncentracijo polimera. Slikovno sta prikazana samo dva grafa, vrednosti kritičnih točk, odčitane iz ostalih grafov, pa so prikazane v preglednicah 7 in 8. Iz omenjenih preglednic vidimo tudi, da imajo raztopine ksantana v vodi višje vrednosti kritične hitrosti pri višji temperaturi merjenja. Za raztopine ksantana v mediju s pH 1,2 je opaziti nižje vrednosti kritične amplitude strižne deformacije, kot pri raztopinah ksantana v vodi. Pri manjših koncentracijah ksantana (od 0,3 % do 0,7 %), v mediju s pH 1,2 in 25 °C, opazimo večje vrednosti kritične strižne hitrosti, kot pri večjih koncentracijah ksantana.



Slika 43: Fazni zamik vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana raztopljenega v vodi v odvisnosti od strižne deformacije, pri 25 °C.



Slika 44: : Fazni zamik vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana raztopljenega v vodi, v odvisnosti od strižne napetosti, pri 25 °C.

Preglednica 7: Vrednosti kritičnih strižnih hitrosti in napetosti vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v vodi, pri 25 °C in 37 °C.

25 °C			37 °C		
Koncentracija (%)	$\dot{\gamma}_{krit}$ (%)	$ au_{ m krit}$ (/)	Koncentracija (%)	$\dot{\gamma}_{krit}(\%)$	$ au_{ m krit}$ (/)
5	11,0	27,3	5	11,0	43,5
3	17,0	18,1	3	17,0	28,9
2	17,0	14,8	2	11,0	9,9
1	11,0	1,9	1	17,0	2,8
0,7	11,0	1,3	0,7	17,0	1,2
0,5	11,0	0,8	0,5	17,0	0,7
0,3	11,0	0,2	0,3	17,0	0,2
25 °C			37 °C		
----------------------	---------------------------	-------------------	----------------------	-------------------------------	---------------------------
Koncentracija (%)	$\dot{\gamma}_{krit}$ (%)	$\tau_{krit}(Pa)$	Koncentracija (%)	$\dot{\gamma}_{\rm krit}$ (%)	τ _{krit} (Pa)
5	9,1	65,0	5	9,1	39,4
3	9,1	12,1	3	9,1	39,8
2	9,1	10,1	2	9,1	4,6
1	5,8	0,9	1	9,1	0,7
0,7	14,1	0,4	0,7	5,8	0,3
0,5	14,1	0,3	0,5	5,8	0,2
0,3	14,1	0,2	0,3	9,1	0,1

Preglednica 8: Vrednosti kritičnih strižnih hitrosti in napetosti vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, pri 25 °C in 37 °C.

Na slikah 45 in 46 je prikazana odvisnosti kritične amplitude strižne napetosti od koncentracije ksantana v vodi in mediju s pH 1,2.



Slika 45: Primerjava vrednosti kritične amplitude strižne napetosti ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2, v vzorcih z različno koncentracijo, pri 25 °C.



Slika 46: Primerjava vrednosti kritične amplitude strižne napetosti ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2, v vzorcih z različno koncentracijo, pri 37 °C.

Vrednosti kritične amplitude strižne napetosti raztopin ksantana v vodi so nekoliko višje kot vrednosti kritične napetosti raztopin ksantana v mediju s pH 1,2. Izkaže se, da lahko to odvisnost opišemo s potenčno zvezo:

$$\mathbf{t}\mathbf{k}\mathbf{r}\mathbf{i}\mathbf{t} = \mathbf{C} \cdot (\mathbf{\%} \mathbf{X}\mathbf{t})^{\mathbf{c}} \tag{22}$$

Pri čemer je C konstanta, c pa eksponent. Opazimo lahko, da sta pri obeh temperaturah, eksponenta potenčne zveze višja pri ksantanu, raztopljenem v mediju s pH 1,2 (sliki 44 in 45). Vrednost eksponenta c pove, da τ_{krit} hitreje narašča s povečanjem koncentracije ksantana, ko je le-ta raztopljen v mediju s pH 1,2. Iz tega lahko sklepamo, da ob dodatku večje koncentracije ksantana v medij s pH 1,2 bolj vplivamo na strukturiranost gela, kot ob dodatku enake koncentracije ksantana v vodo.

Preglednica 9: Primerjava vrednosti parametrov potenčne zveze kritičnih napetosti raztopin z različnimi koncentracijami ksantana, raztopljenega v vodi in mediju s pH 1,2.

Medij, Temperatura	С	с	R^2
Voda			
25 °C	9251	1,80	0,97
37 °C	20933	1,96	0,99
pH 1,2			
25 °C	31454	2,17	0,96
37 °C	70486	2,40	0,95

4.5 NEDESTRUKTIVNI STRIŽNI POGOJI - ODVISNOST DINAMIČNIH KOLIČIN

4.5.1 Frekvenčna odvisnost - fazni zamik

4.5.1.1 Voda

Na slikah 47 in 48 je prikazan fazni zamik vzorcev z različnimi koncentracijami ksantana v odvisnosti od frekvence. Fazni zamik ali fazni kot je fazna razlika med inducirano strižno deformacijo in odzivom strižne napetosti pri oscilatornih strižnih pogojih. Fazni zamik strižne napetosti glede na strižno deformacijo je torej odziv materiala na inducirano strižno deformacijo. Pri faznem zamiku 45° sta vrednosti elastičnega modula in modula energetskih izgub enaki. V območju 0° - 45° prevladuje elastična komponenta (G'), v območju 45° - 90° pa viskozna (G''). Kot je pričakovati imajo raztopine z večjo koncentracijo ksantana večji delež elastične komponente in zato manjši fazni zamik. Raztopine ksantana v območju koncentracij od 5 % do 0,5 %, v vodi tvorijo gelske strukture, katerih notranja struktura je odvisna od koncentracije polimera. Večja kot je

koncentracija, močnejši je gel in obratno. Raztopine ksantana s koncenntracijami 0,3 %, 0,2 % in 0,1 % pa izkazujejo lastnosti polimerne raztopine, pri katerih je fazni kot večji in bolj odvisen od frekvence oscilacije. To opazimo iz slike 47, kjer opazujemo naklon krivulj odvisnosti faznega zamika od frekvence oscilacije. Bolj kot je krivulja položna, manj je fazni kot odvisen od frekvence oscilacije, iz česar sklepamo, da je gelska struktura čvrstejša in zato manjši fazni zamik. Krivulje odvisnosti faznega zamika za raztopine ksantana v območju koncentracij od 5 % do 3 % so zelo položne in imajo nizke vrednosti faznega zamika. Pri krivuljah raztopin ksantana v območju koncentracij od 1 % do 0,7 % lahko opazimo, da je fazni zamik raztopin v tem območju koncentracij frekvenčno bolj odvisen, iz česar lahko sklepamo, da ksantan v tem koncentracijskem območju tvori šibkejše gelske strukture. Krivulje, izmerjene za raztopine ksantana v koncentracijskem območju od 0,3 % do 0,1 % pa izraziteje padajo. V tem območju so fazni zamiki raztopin frekvenčno odvisni, kar je značilno za polimerne raztopine. Ob primerjavi slike 47 in slike 48, ki prikazujeta odvisnost faznega zamika od frekvence oscilacije za raztopine ksantana pri 25 °C in 37 °C opazimo, da so pri koncentracijah ksantana manjših od 2 % krivulje pri 25 °C položnejše od krivulj pri 37 °C, kar kaže na temperaturno odvisnost gelske strukture. Pri koncentracijah ksantana večjih od 2 % pa je temperaturna odvisnost manj izrazita. Opazimo tudi, da so vrednosti faznega zamika raztopin ksantana pri 37 °C nekoliko višje pri vseh koncentracijah, kot pri 25 °C. To pomeni, da se elastični doprinost pri višji temperaturi nekoliko zmanjša.



Slika 47: Fazni zamik (δ) v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C.



Slika 48: Fazni zamik (δ) v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 37 °C.

4.5.1.2 Medij s pH 1,2

Sliki 49 in 50 prikazujeta frekvenčno odvisnost faznega zamika za vzorce v mediju s pH 1,2 z različno koncentracijo ksantana pri 25 °C in 37 °C. V območju z majhnim faznim zamikom so raztopine s 5 %, 3 % in 2 % koncnetracijo ksantana. Fazni zamik teh vzorcev je manj odvisen od frekvence, kar je značilno za snovi, ki imajo gelsko strukturo. Fazni zamik raztopin ksantana območju koncentracij od 1 % do 0,5% je frekvenčno precej odvisen, zato lahko rečemo, da raztopine v omenjenem območju koncentracij tvorijo zelo šibke gele. Pri 0,3 % raztopljenega ksantana v mediju s pH 1,2 pa lahko opazimo krivuljo frekvenčne odvisnosti faznega zamika, značilno za polimerne raztopine. 0,3 % raztopina ksantana izkazuje v proučevanem frekvenčnem območju izrazito frekvenčno odvisnost faznega zamika. Vpliv temperature na frekvenčno odvisnost faznega zamika raztopin ksantana je v mediju s pH 1,2 izrazitejši kot v vodi. Primerjava slik 49 in 50 pokaže, da je fazni zamik raztopin tudi pri velikih koncentracija ksantana (5 %-2 %) frekvenčno bolj odvisen pri temperaturi 37 °C, kot pri 25 °C, pri manjših koncentracijah pa je frekvenčna odvisnost še izrazitejša. Pri raztopinah ksantana raztopljenih v medijih s pH 1,2 je opazen večji fazni zamik pri majhnih koncentracijah in nekoliko nižji fazni zamik pri večjih koncentracijah, glede na vrednosti izmerjene za vzorce raztopin ksantana v vodi. Dobljeni

rezultati sovpadajo z rezultati, pridobljenimi pri destruktivnih strižnih pogojih (tokovnih krivuljah). Večje koncentracije ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 tvorijo bolj elastične gele, kot enake koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi. Manjše koncentracije ksantana v mediju s pH 1,2 pa tvorijo manj elastične gele, kot enake koncentracije v vodi.



Slika 49: Fazni zamik (δ) v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 25 °C.



Slika 50: Fazni zamik (δ) v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce z različno koncentracijo ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 37 °C.

4.5.2 Frekvenčna odvisnost - elastični modul in modul energetskih izgub

4.5.2.1 Voda

Sliki 51 in 53 prikazujeta elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G'') v odvisnosti od frekvence oscilacije za vzorce različne koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C in 37 °C. Opazimo lahko, da se z naraščanjem koncentracije ksantana frekvenčna odvisnost zmanjšuje. To opazimo kot zmanjševanje naklona krivulj G' in G'' v odvisnosti od frekvence. Z naraščanjem koncentracije ksantana postaja elastični doprinos k viskoelastičnemu odzivu vedno večji, kar se vidi kot večja razlika v vrednostih med elastičnim modulom (G') in modulom energetskih izgub (G'') v celotnem frekvenčnem območju. Ob primerjavi slik 51 in 53 opazimo vpliv temperature na frekvenčno odvisnost dinamičnih modulov. V območji koncentracij ksantana med 0,3 % in 1 % je naklon krivulj G' (ω) in G'' (ω) nekoliko strmejši pri 37 °C. Poleg tega pa je pri temperaturi 37 °C razlika med vrednostmi obeh modulov manjša.



Slika 51: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G'') v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce različne koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C.

Na sliki 52 sta predstavljena elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G") v odvisnosti od frekvence za vzorca z 0,2 % in 0,1 % koncentracijo ksantana raztopljenega v vodi pri 25 °C. Dinamična modula obeh vzorcev sta frekvenčno bolj odvisna, saj je naklon krivulj (G' in G" v odvisnosti od frekvence) večji, kot pri raztopinah ksantana, ki tvorijo gelske strukture. Opazimo lahko tudi, da pride do križanja vrednosti G' in G". Elastična komponenta ni več prevladujoča v celotnem frekvenčnem območju, kar je značilno za polimerne raztopine.



Slika 52: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G'') v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorca z 0,2 % in 0,1 % koncentracijo ksantana, raztopljenega v vodi pri 25 °C.



Slika 53: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G'') v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % za vzorce različne koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi pri 37 °C.

4.5.2.2 Medij s pH 1,2

Sliki 54 in 55 prikazujeta odvisnost dinamičnih modulov (G' in G") od frekvence oscilacije za raztopine ksantana v mediju s pH 1,2 pri 25 ° C in 37 °C. Učinek medija na viskoelastične lastnosti raztopin ksantana pokaže primerjava slik 51, 53 in 54, 55. Raztopine v mediju s pH 1,2 imajo pri večjih koncentracijah, pri 3 % in 5 %, višje vrednosti dinamičnih modulov, kot raztopine enake koncentracije ksantana v vodi. Pri manjših koncentracijah ksantana, med 0,3 % do 0,7 % pa je oblika krivulj frekvenčne odvisnosti dinamičnih modulov v mediju s pH 1,2 drugačna od tiste v vodi. Tu pride do križanja krivulj G' (ω) in G" (ω), pri višjih frekvencah prevladuje elastični doprinos, pri nižjih pa viskozni doprinos k viskoelastičnemu odzivu. Primerjava slik frekvenčne odvisnosti dinamičnih modulov raztopin ksantana v različnem mediju pokaže tudi, da so vrednosti dinamičnih modulov za raztopine v mediju s pH 1,2. Pri raztopinah vzorcev ksantana raztopljenih, v pH 1,2, se opazi tudi izrazitejši vpliv temperature na mehanski spekter.



Slika 54: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G'') v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % in koncentracije ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 25 °C.



Slika 55: Elastični modul (G') in modul energetskih izgub (G'') v odvisnosti od frekvence oscilacije pri $\gamma = 1$ % in koncentracije ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2 pri 37 °C.

4.6 KONCENTRACIJSKA ODVISNOST DINAMIČNIH KOLIČIN

Podatki so bili zajeti iz meritev frekvenčne odvisnosti pri frekvenci 1 rad/s.

4.6.1 Elastični modul (G')

Na slikah 55 in 56 je prikazan elastični modul (G') v odvisnosti od koncentracije ksantana pri 25 °C in 37 °C. Vrednosti elastičnega modula z naraščajočo koncentracijo polisaharida naraščajo. Naraščanje viskoznosti je eksponentno. Na grafih opazimo, da so pri manjših koncentrcijah polisaharida vrednosti elastičnega modula večje v primeru, ko je ksantan raztopljen v vodi. Pri koncentraciji nad 2 % oziroma 3 % (odvisno od temperature merjenja) pa so vrednosti elastičnega modula večje, ko je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2. Do tega pride, ker je molekula (veriga) ksantana v nizkem pH krajša zaradi višje ionske moči (Baumgartner in sod., 2008; Mikac in sod., 2010 Govedarica in sod., 2011). Pri majhnih koncentracijah je ksantanskih molekul manj in je celotna struktura polimernega matriksa manj elastična, zato so vrednosti parametrov nižje. Pri večjih koncentracijah pa je omenjenih kratkoverižnih molekul več in se povežejo v čvrstejši in bolj elastičen polimerni matriks, zaradi česar so vrednosti parametrov višje. Razlago potrjujejo tudi študije nekaterih avtorjev (Baumgartner in sod., 2008; Mikac in sod., 2010; Govedarica in sod., 2011). Tudi s trendnih črt in enačb krivulj je razvidno, da vrednosti elastičnega modula hitreje naraščajo z naraščajočo koncetracijo ksantana v mediju s pH 1,2 (višji eksponent). Koncentracija ksantana, pri kateri pride do križanja trendnih črt, je 2 % pri 25 °C in 3 % pri 37 °C.

Formulo, ki se prilega podatkom na slikah 56 in 57 smo določili po potenčni zvezi in se glasi:

$$G^t = D \cdot (\% X t)^d$$

(23)

Pri čemer je D konstanta, d pa eksponent.



Slika 56: Odvisnost elastičnega modula (G') od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2 pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s in pri 25 °C.



Slika 57: Odvisnost elastičnega modula (G') od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2 pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s in pri 37 °C.

4.6.2 Modul energetskih izgub (G'')

Sliki 58 in 59 prikazujeta odvisnost modula energetskih izgub (G") od koncentracije ksantana. Enako kot za elastični modul velja tudi za modul energetskih izgub. Pri manjših koncentracijah je vrednost modula energetskih izgub večja, če je ksantan raztopljev v vodi. Pri večjih koncentracijah pa so vrednosti modula energetskih izgub višje, če je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2. Vrednosti modulov pa se obrnejo pri približno 2 % koncentraciji ksantana. Koncentracija ksantana pri kateri pride do križanja trendnih črt je 2 % pri obeh proučevanih temperaturah (25°C in 37°C).

Funkcijo, ki se prilega podatkom smo določili s potenčno zvezo.

$$G^{\prime\prime} = E \cdot (\% Xt)^{e} \tag{24}$$

Pri čemer je E konstanta, e pa eksponent. Opazimo, da je eksponent e višji v primeru, ko je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2. To pomeni, da vrednosti elastičnega modula z naraščajočo koncentracijo ksantana, naraščajo hitreje, ko je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2.



Slika 58: Odvisnost modula energetskih izgub (G") od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in mediju s pH 1,2 pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s in pri 25 °C.



Slika 59: Odvisnost modula viskoznostnih izgub od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in mediju s pH 1,2 pri frekvenci $\omega = 1$ rad/s in pri 37 °C.

Medij, Temperatura	G' (Pa·s)	G" (Pa·s)
Voda		
25°C	1,92	1,54
37°C	2,05	1,61
pH 1,2		
25°C	3,40	2,48
37°C	3,02	2,21

Preglednica 10: Vrednosti eksponenta trendne črte dinamičnih modulov.

V obeh medijih in pri obeh temperaturah narašča elastični doprinos s koncentracijo hitreje, kot viskozni doprinos k viskoelastičnemu odzivu (eksponenti trendnih črt so večji). V vodi oba dinamična modula naraščata manj pri nižji temperaturi. Do tega pride, ker je pri višji temperaturi povprečna kinetična energija večja, zaradi česar se molekule ksantana bolj gibljejo in hitreje povezujejo. Ko pa je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2, pa oba dinamična modula pri višji temperaturi naraščata manj.

4.7 KONCENTRACIJSKA ODVISNOSTI VISKOZNOSTI

Vrednosti viskoznosti sem odčital iz tokovnih krivulj, v prvem delu merilnega protokola, ko je strižna hitrost naraščala, in sicer pri strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

Sliki 60 in 61 prikazujeta odvisnost viskoznosti od koncentracije ksantana v različnem mediju pri 25 °C in 37 °C. Enako kot pri ne-destruktivnih pogojih je tudi pri koncentracijski odvisnosti viskoznosti opaziti, da viskoznost narašča s koncentracijo hitreje za raztopine ksantana v mediju s pH 1,2. Tudi v tem primeru sem koncentracijsko odvisnost opisal s potenčno zvezo:

$$\eta = I \cdot (\% Xt)^{i} \tag{25}$$

Pri čemer je I konstanta i pa eksponent. Iz trendnih črt in vrednosti eksponenta lahko zaključim, da ni bistvenega vpliva temperature na naraščanje viskoznosti s koncentracijo.



Slika 60: Viskoznost v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2 pri strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ in pri 25 °C.



Slika 61: Viskoznost v odvisnosti od koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi in v mediju s pH 1,2 pri strižni hitrosti $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ in pri 37 °C.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Reološke značilnosti ksantana so odvisne od koncentracije ksantana, ionske moči medija in temperature. Omenjene parametre je težko enolično opisovati, saj imamo v praksi opravka z realnimi snovmi, pri katerih so reološke značilnosti odvisne od vseh omenjenih parametrov.

Pri večjih koncentracijah ksantan v vodi tvori bolj viskozne in elastične gele, pri manjših pa zelo šibke gele ali pa izkazuje lastnosti, značilne za polimerne raztopine. Nativni ksantan je v obliki praška. Ko določen utežni delež ksantana raztopimo v vodi, nabrekne in na ta način spremeni reološke lastnosti raztopine. Proces nabrekanja polisaharidnih verig v vodi se v principu začne, ko voda pride v stik s suhim ksantanom. Voda začne prehajati v prosta mesta med polimernimi verigami. Tako polisaharidi nabrekajo in na ta način tvorijo gelu podobno strukturo. Strukturno urejanje vodnih molekul znotraj hidrofilnih polimerov je zelo pomembno, saj tako vpliva na reološke lastnosti vodnih raztopin. V gelu je lahko prisotna voda v vezani ali pa prosti obliki. Med nabrekanjem se volumen matriksa poveča zaradi hidratacije polimera.

Na to, kako čvrst in viskozen bo nastali gel, ima precejšen vpliv ionska moč medija, v katerem se ksantan raztaplja in/ali nabreka. Ionska moč je visoka, kadar je v mediju prisotna velika koncentracija ionov. Ti ioni vplivajo na nabrekanje in na povezovanje verig v matriks. Prisotnost ionov povzroči krajšanje verig, in tako nastali geli nabrekajo manj in so bolj rigidni, kot geli, ki nastanejo v medijih z nižjo ionsko močjo. Ionska moč, kot eden od dejavnikov, ki ima največji vpliv na reloške lastnosti polimernih raztopin, je precej preiskovana lastnost. Ksantan, raztopljen v vodi, je v območju pH 10 do pH 3,0 obstojen, zato ni bistvenih sprememb reoloških lastnosti (Govedarica in sod., 2011). V območju nižjih pH ali ob dodatku soli pa pride do sprememb v strukturi molekule ksantana, kar vpliva na reološke lastnosti. Pri višji ionski moči (v primeru izjemno nizkega pH ali ob dodatku soli) je struktura verige ksantana drugačna kot v vodi. Zaradi reorganizacije vodikovih vezi se dolžina verige skrajša, zaradi česar je nastali gel bolj rigiden (Baumgartner in sod., 2008). Kakšne reloške lastnosti bo izkazoval ksantan raztopljen v mediju z visoko ionsko, močjo pa je odvisno tudi od koncentracije polisharida. Pri večjih koncentracijah (nad 2,5 ut.%) so vrednosti reoloških količin (viskoznost, elastični modul in modul energetskih izgub) višji od vrednosti reoloških količin za ksantan raztopljen v vodi (poglavji 4.1 in 4.5). Pri manjših koncentracijah ksantana pa v mediju s pH 1,2 opazimo padec vrednosti prej omenjenih reoloških količin v primerjavi z raztopinami v vodi. Do tega pride zaradi tega, ker so polisaharidne verige ksantana raztopljenega v mediju s pH 1,2, krajše od tistih v vodi in ker koncentracija teh verig ni dovolj velika, da bi se verige med seboj povsem povezale (Baumgartner in sod., 2008). Zato pri večjih koncentracijah ksantan, raztopljen v mediju s pH 1,2, ko je število molekul dovolj veliko,

da pride do tvorbe neprekinjene strukturne mreže, tvori bolj trdne gele kot ksantan raztopljen v vodi. Pri manjših koncentracijah pa izkazuje lastnosti polimerne raztopine. Pri enako majhnih koncentracijah ksantana v vodi pa se tvorijo šibke gelske strukture. Opazil sem tudi, da ima pri velikih koncentracijah v mediju z višjo ionsko močjo dodatek ksantana večji vpliv na povečevanje reoloških količin (zlasti na oba dinamična modula). V raztopinah ksantana v vodi pa ima enak delež ksantana manjši vpliv na povečevanje reoloških količin (poglavje 4.5).

Temperatura je v reologiji vodnih polimernih raztopin zelo pomemben parameter. Pri povišani temperaturi se voda, ujeta v matriksu, začne segrevati, zaradi česar se začno polimerne verige premikati, zato postane gel manj čvrst, viskozen, če je v notranji strukturi polisaharidnih molekul dovolj prostora za preurejanje. Pri višjih temperaturah pa lahko pride tudi do podrtja strukture polimera, kar dodatno vpliva na reološke lastnosti. Kot je bilo v tem poglavju že omenjeno, je v vsakem polimernem matriksu voda prisotna v prosti in vezani obliki. Prosta voda ima vpliv na temperaturno odvisnost vodnih raztopin ksantana. V poglavju 4.3. sem proučeval temperaturno odvisnost vzorcev ksantana pri destruktivnih strižnih pogojih. Ugotovil sem, da je viskoznost vzorcev, pripravljenih z manjšo koncentracijo ksantana, bolj temperaturno odvisna, kot viskoznost vzorcev pripravljenih z večjo koncentracijo. Viskoznost vzorcev največjih (5 % in 3 %) koncentracij ksantana je bila v merjenem območju temperatur $(15 \text{ }^{\circ}\text{C} - 45 \text{ }^{\circ}\text{C})$ temperaturno skoraj neodvisna. Pri velikih koncentracijah ni opaznih razlik v temperaturni odvisnosti viskoznosti med medijema. Pri majhnih koncentracijah pa sem opazil, da imajo vzorci ksantana, raztopljeni v mediju s pH 1,2, viskoznost bolj temperaturno odvisno, kot vzorci enake koncentracije ksantana, raztopljenega v vodi. S tem sem potrdil ugotovitev, da ima ksantan, raztopljen v mediju s pH 1,2, pri majhnih koncentracijah več proste vode, kot ksantan, raztopljen v vodi. Ksantan, raztopljen v mediju pH 1,2, je pri majhnih koncentracijah manj strukturiran in zato je tudi viskoznost bolj temperaturno odvisna.

V poglavju 4.4.3. sem proučeval območje linearnega viskoelastičnega odziva (LVO) in kritični amplitudi strižne napetosti in deformacije, pri katerih pride do prehoda iz linearnega v nelinearen viskoelastični odziv. Kritična amplituda strižne deformacije za prehod iz LVO ni odvisna od koncentracije ksantana, odvisna pa je od ionske moči in temperature. Za raztopine ksantana z visoko ionsko močjo (medij pH 1,2) so vrednosti kritične strižne deformacije nekoliko manjše. Kritična strižna napetost pa je odvisna od omenjenih parametrov. Ugotovil sem, da imajo raztopine ksantana v mediju s pH 1,2 višje vrednosti kritične amplitude strižne napetosti, kot raztopine ksantana v vodi. To pomeni, da je gelska struktura ksantana v vodi čvrstejša.

Tokovne krivulje vodnih raztopin ksantana so pri vseh proučevanih vzorcih izkazovale strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti. Predvsem raztopine velikih koncentracij ksantana, neodvisno od izbranega medija, so izkazovale tudi časovno odvisno tiksotropno obnašanje. Ker sem pri svojem diplomskem delu proučeval tvorbo gelskih struktur, se

nisem osredotočil na časovno odvisnost reoloških količin. Zato sem pri proučevanju strižne odvisnosti obravnaval le prvi del merilnega protokola, ko se je strižna hitrost stopenjsko povečevala in pri tem notranja struktura vodnih raztopin podirala.

5.2 SKLEPI

Ksantan, raztopljen v kateremkoli izmed medijev, v kakršnemkoli deležu, je izkazoval strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti.

Dodatek določene količine ksantana v medij s pH 1,2 je bolj vplival na reološke lastnosti raztopine, kot enak delež ksantana, raztopljen v vodi.

Ksantan, raztopljen v mediju s pH 1,2 pri koncentraciji nad 2 % tvori čvrstejšo gelsko strukturo, kot ksantan v enakem koncentracijskem območju, raztopljen v vodi.

Pri manjših koncentracijah ksantana so vrednosti reoloških količin višje v raztopinah ksantana v vodi. Pri večjih koncentracijah pa so vrednosti reoloških količin višje v raztopinah ksantana v mediju s pH 1,2.

Reološke lastnosti vzorcev manjših koncentracij ksantana raztopljenega v mediju s pH 1,2, so bolj temperaturno odvisne, kot reološke lastnosti vzorcev enakih koncentracij ksantana, raztopljenega v vodi.

6 POVZETEK

Ksantan je ekstracelularni polisaharid, ki ga med fermentacijo izločajo baketrije vrste Xantomonas campestris. Že v majhnih koncentracijah se v hladni in topli vodi dobro raztaplja in tako poviša viskoznost raztopine. Najpomembnejša reološka lastnost vodnih raztopin ksantana je strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti. To pomeni, da ima raztopina ksantana pri nizkih strižnih hitrostih ali strižnih napetostih visoko viskoznost, pri visokih strižnih hitrostih/napetosti pa ima relativno nizko viskoznost. Zaradi omenjene lastnosti je mešanje, pretakanje, črpanje, itd. vodnih raztopin ksantana relativno preprosto. Zaradi svoje molekulske strukture in možnosti vezave vode, ksantan vpliva na reološke lastnosti vodnih raztopin. Zato se že vrsto let uporablja v živilski, kozmetični in industriji zdravil, kot zgoščevalec in emulgator. V zadnjih tridesetih letih pa se ksantan uporablja v farmaciji za razvoj in načrtovanje ogrodnih tablet s podaljšanim sproščanjem. Zaradi anionskega značaja primarne molekule je ksantan občutljiv na visoko ionsko moč oz. nizek pH. Znani sta dve obliki molekule ksantana. Primarna struktura ksantana je dolga enovijačna polimerna veriga, ki nastane v medijih z nizko ionsko močjo, kjer molekule tvorijo neurejeno notranjo strukturo raztopine. V medijih z visoko ionsko močjo (prisotnost ionov ali nizek pH) pa se molekula ksantana preoblikuje in tvori urejeno sekundarno strukturo. Molekula, ki nastane, ima obliko dvojne vijačnice in je krajša kot molekula ksantana v nativni obliki. Zaradi omenjenega preoblikovanja pa se spremenijo tudi reološke lastnosti raztopin ksantana.

V diplomskem delu sem proučeval tvorbe gelskih struktur vodnih raztopin ksantana na osnovi merjenja reoloških lastnosti. Osredotočil sem se na odvisnost reoloških lastnosti od koncentracije ksantana, pH, ionske moči medija in temperature. Z namenom proučiti prehod iz vodne polimerne raztopine v gelsko strukturo, sem pripravil vodne raztopine ksantana različnih koncentracij. Zaradi dodatka klorovodikove kisline in kalijevega dihidrogen fosfata, s katerima sem uravnaval pH, so imele raztopine različno ionsko moč. Vrednosti reoloških količin raztopin ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, so najbolj odstopale od rezultatov reoloških količin drugih vzorcev, zato sem se odločil raztopine v tem mediju podrobneje raziskati. Za referenco sem uporabljal raztopine ksantana v vodi. Raztopine ksantana v obeh medijih sem pripravil v širšem območju koncentracij ksantana (0,3 %; 0,5 %; 0, 7 %; 1 %; 2 %; 3 % in 5 %). Za ksantan, raztopljen v vodi, pa sem poleg omenjenih koncentracij pripravil tudi 0,1 % in 0,2 % raztopino ksantana.

Za merjenje reoloških lastnosti vodnih raztopin ksantana sem uporabljal rotacijski reometer Physica MCR 301 in meritve izvedel tako pri destruktivnih, kot tudi nedestruktivnih strižnih pogojih. Z destruktivnimi metodami merjenja sem določil viskoznost raztopin ksantana v odvisnosti od strižne napetosti oziroma strižne hitrosti, pri 25 °C in 37 °C, ter odvisnost viskoznosti raztopin ksantana od temperature v temperaturnem območju od

45 °C do 15 °C. Z nedestruktivnimi metodami pa sem določil dinamična modula v odvisnosti od frekvence in dinamična modula v odvisnosti od amplitude strižne deformacije, pri 25° C in 37 °C. Tokovne krivulje raztopin ksantana sem določal v območju strižnih hitrosti od 0,01 s⁻¹ do 50 s⁻¹. Temperaturno odvisnost viskoznosti raztopin ksantana sem določal v območju temperatur, ki so se stopenjsko zmanjševale od 45 °C do 15 °C, pri konstantni strižni hitrosti 10 s⁻¹. Frekvenčno odvisnost dinamičnih modulov raztopin ksantana sem določal pri konstantni 1 % amplitudi strižne deformacije v območju frekvenc oscilacije od 0,1 rad/s do 100 rad/s, pri 25 °C in 37 °C. Strižno odvisnost dinamičnih modulov raztopin ksantana pa sem določil pri konstantni frekvenci oscilacije 10 rad/s in v območju amplitud strižne deformacije od 0,1 % do 150 %.

Iz rezultatov meritev sem lahko sklepal, da je ksantan, raztopljen v kateremkoli izmed medijev, v kakršnemkoli deležu, izkazoval strižno odvisno zmanjševanje viskoznosti. To pomeni, da je ksantan v merjenem koncentracijskem območju tvoril gelske strukture in polimerne raztopine. Meritve so pokazale, da so vrednosti viskoznosti, kompleksne viskoznosti, elastičnega modula in modula energetskih izgub, pri koncentracijah ksantana manjših od 2 % oziroma 3 % (odvisno od temperature merjenja), raztopljenega v mediju s pH 1,2, nižje kot vrednosti prej omenjenih lastnosti za ksantan, raztopljen v vodi. Pri večjih koncentracijah ksantana pa so vrednosti viskoznosti, kompleksne viskoznosti, elastičnega modula in modula energetskih izgub višje v primeru, ko je ksantan raztopljen v mediju s pH 1,2. Do tega pride, ker ima molekula ksantana v medijih z visoko ionsko močjo ali nizkim pH drugačno strukturo. Struktura molekule ksantana se ob nizkem pH reorganizira. Do reorganizacije pride zaradi nevtralizacije karboksilnih skupin, zaradi česar se molekule ksantana skrajšajo in uredijo v dvojno vijačnico in notranja struktura postane čvrstejša. Ob majhni koncentraciji polimera je ksantanskih verig v raztopini premalo, da bi tvorile čvrstejšo gelsko strukturo. Zato so vrednosti reoloških količin nižje kot takrat, kadar je ksantan raztopljen v vodi pri enaki koncentraciji. Pri večji koncentraciji ksantana pa je število posameznih molekul dovolj veliko, da tvorijo neprekinjeno strukturirano gelsko strukturo, zaradi česar so vrednosti reoloških lastnosti višje, kot vrednosti le-teh za ksantan, raztopljen v vodi. Opazil sem tudi, da dodatek določene količine ksantana v medij s pH 1,2 bolj vpliva na reološke lastnosti raztopine, kot enak delež ksantana raztopljen v vodi. Rezultati so pokazali, da so reološke lastnosti vzorcev ksantana, raztopljenega v mediju s pH 1,2, bolj temperaturno odvisne, kot reološke lastnosti vzorcev ksantana, raztopljenega v vodi.

7 VIRI

- Barnes H. A. 2000. A handbook of elementary rheology. Aberystwyth, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics: 210 str.
- Baumgartner S., Pavli M., Kristl J. 2008. Effect of calcium ions on the gelling and drug release characteristics of xanthan matrix tablets. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 69: 698–707
- Camesano T. A., Wilkinson K. J. 2001. Single molecule study of xanthan conformation using atomic force microscopy. Biomacromolecules, 2: 1184-1191
- Dario A. F., Hortencio L. M. A., Sierakowski M. R., Querioz Neto J. C., Petri D. F. S. 2011. The effect of calcium salts on the viscosity and adsorption behavior of xanthan. Carbohydrate Polymers, 84: 669-676
- Govedarica B., Sovany, T., Pintye Hodi K., Škarabot M., Baumgartner S., Muševič I., Srčič S. 2011. Adressing potent single molecule AFM study in prediction of swelling and dissolution rate in polymer matrix tablets. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 80, 1: 217-225
- Katzbauer B. 1998. Properties and applications of xanthan gum. Polymer Degradation and Stability, 59: 81-84
- Kim C., Yoo B. 2006. Rheological properties of rice starch-xanthan gum mixtures. Journal of Food Engineering, 75: 120-128
- Lapasin R., Pricl S. 1995. Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications. London, Blackie Academic & Proffesional: 620 str.
- Lee H., Brant D. A. 2002a. Rheology of concentrated isotropic and anisotropic xantan solutions. A semiflexible wormlike intermediate molecular weight sample. Macromolecules, 35: 2223-2234
- Lee H., Brant D. A. 2002b. Rheology of concentrated isotropic and anisotropic xanthan solutions. Temperature dependence. Biomacromoleculles, 3: 742-753
- Li H., Rief M., Oesterheld F., Gaub H. E. 1999. Force spectroscopy on single xanthan molecules. Applied Physics A, 68: 407-410
- Mandala I. G., Savvas T. P., Kostaropoulos A. E. 2004. Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model sauce. Journal of Food Engineering, 46: 335-342

- Martinez-Ruvalcaba A., Chornet E., Rodrigue D. 2006. Viscoelastic properties of dispersed chitosan/xanthan hydrogels. Carbohydrate Polymers, 67, 4: 586-595
- Mikac U., Sepe A., Kristl J., Baumgartner S. 2010. A new approach combining different MRI methods to provide detailed view on swelling dynamics of xanthan tablets influencing drug release at different pH and ionic strength. Journal of Controlled Release, 145: 247–256
- Pai V. B., Khan S. A. 2002. Gelation and rheology of xanthan enzyme-modified guar blends. Carbohydrate Polymers, 49, 2: 207-216
- Pelletier E., Viebke C., Meadows J., Williams P. A. 2001. A rheological study of the orderdisorder conformational transition of xanthan gum. Biopolymers, 59: 339-346
- Pohar C., Žumer M. 1996. Reologija bioprocesnih brozg. V: Biotehnologija. Osnovna znanja. Raspor P. (ur.). Ljubljana, Bia: 475-486
- Rottava I., Batesini G., Silva M. F., Lerin L., de Oliveira D., Padilha F. F., Toniazzo G., Mossi A., Canisan R. L., Di Luccio M., Treichel H. 2009. Xanthan gum production and rheological behavior using different strains of *Xanthomonas* sp. Carbohydrate Polymers, 77: 65-71
- Sandolo C., Bulone D., Mangione M. R., Margheritelli S., Di Meo C., Alhaique F., Matricardi P., Coviello T. 2010. Synergistic ineraction of locust bean gum and xanthan investigated by rheology and light scattering. Carbohydrate Polymers, 82: 733-741
- Sharma B. R., Naresh L., Dhuldhoya N. C., Merchant S. U., Merchant U. C. 2006. Xanthan gum – A boon to food industry. Food Promotion Chronicle, 1, 5: 27-30
- Simčič M. 1999. Senzorični in prehranski vidiki reologije živil. V: Reologija živil. 19. Bitenčevi živilski dnevi, Ljubljana 1999. Žlender B., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 179-184
- Song K., Kim S., Chang G. 2006. Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behavior. Fibers and Polymers, 7, 2: 129-138
- Varma M. V. S., Kaushal M., Garg S. 2005. Influence of micro-envronmental pH on the gel layer behavior and release of a basic drug from various hydrophilic matrices. Journal of Controlled Release, 103: 499-510
- Verhoeven E., Vervaet C., Remon J. P. 2006. Xanthan gum to tailor release of sustainedrelease ethylcellulose mini-matrices prepared via hot melt extrusion: *in vitro* and *in vivo* evaluation. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 63: 320-330
- Wyatt N. B., Liberatore M. W. 2009. Rheology and viscosity scaling of the polyelectrolyte xanthan gum. Journal of Applied Polymer Science, 114, 6: 4076-4084

Zupančič Valant A. 2007. Uvod v reologijo. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 98 str.

ZAHVALA

V prvi vrsti bi se rad najlepše zahvalil mentorici doc. dr. Andreji Zupančič Valant za izkazano pomoč in potrpljenje pri nastajanju diplomske naloge, koristne nasvete in napotke, ter strokovne napotke in preglede diplomske naloge.

Prof. dr. Tatjani Košmerl se zahvaljujem za izredno natančen in strokoven pregled diplomskega dela, ki ga je opravila v vlogi recenzentke. Hvala za vse nasvete in napotke.

Zahvaljujem se tudi asist. dr. Biljani Govedarici in prof. dr. Saši Baumgartner s Fakultete za farmacijo, za poglobljene debate med nastajanjem diplomske naloge.

Zahvaljujem se Vesni in Klemnu in ostalim zaposlenim na oddelku za Kemijsko inženirstvo, Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, ter zaposlenim na katedri za Farmacevtsko tehnologijo, Fakultete za farmacijo.

Zahvaljujem se svojim staršem za podporo in vzpodbudne besede tekom študija. Posebno zahvalo namenjam Tjaši za potrpljenje, podporo in oporo, za pomoč in ker si verjela vame. Nazadnje se zahvaljujem še svojim prijateljem, ki so mi pomagali do tega cilja. Hvala vsem, ki ste verjeli vame.