

VISKOZNOST: IZBRANI MODELI IN NAČINI MERJENJA

VITJA BELTRAM

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

V članku so opisane osnove obravnave dinamične viskoznosti raztopin. Predstavljena je razlaga viskoznosti v raztopinah in štirje modeli, ki obravnavajo odvisnost viskoznosti od volumskega deleža topljenca. Da bi bili masna koncentracija in volumski delež povezana, je vpeljana intrinzična viskoznost. Nato je predstavljenih sedem merilcev viskoznosti, ki temeljijo na Stokesovi sili ali Poiseuillovem zakonu. Pri vsakem merilniku je opisan princip delovanja in pričakovano merilno območje, količina vzorca ter negotovost meritve. Na koncu so predstavljeni še izbran pomen viskoznosti v farmacevtski industriji in načini, kako lahko viskoznost raztopine zmanjšamo z dodatkom aditivov.

VISCOSITY: SELECTED MODELS AND MEASUREMENT METHODS

This article presents selected aspects of dynamic viscosity of solutions. Interpretation of viscosity in solutions is presented, introducing four models explaining viscosity dependence on volume fraction. To connect mass concentration and volume fraction, intrinsic viscosity is introduced. Then, seven viscometers are presented which rely on Stokes' drag force or Poiseuille's law. Working principle of each viscometer is explained as well as their measuring interval, sample consumption and measurement limitations. At the end, the selected relevance of viscosity in industry is presented, such as in pharmaceutical industry, and how the viscosity of solution can be reduced by adding additives.

1. Uvod

Viskoznost je merilo upornosti tekočine proti toku. Definirana je kot sorazmernostni koeficient med napetostjo in strižno hitrostjo in preko Reynoldsovega števila določa, ali bo tok laminaren ali turbulenten. Preko njene vrednosti lahko določimo tudi prostorninski delež topljencev v raztopini ali sklepamo o kakšni drugi lastnosti [1]. Viskoznost nastopa v Navier-Stokesovi enačbi, ki je primarna enačba za izračun hitrostnega polja v tekočini.

Merjenje viskoznosti je zelo pomembno tako v znanosti kot v industriji, saj dobimo želene lastnosti tekočine le ob pravi viskoznosti, zato se je razvilo veliko tehnik merjenja le-te, ki temeljijo na dveh glavnih posledicah viskoznosti – sili upora na premikajoče telo v viskozni tekočini (Stokesova sila upora [2]) in končni volumski pretok skozi cev ob konstantni tlačni razliki (Poiseuillov zakon [3]). Vsak merilnik ima svoje prednosti pred ostalimi. Prednost kapacitivnostnega merilca [4], merilca viskoznosti na padec tlaka [5] in merilca na dolžino kapljic [6, 7] je, da potrebujejo relativno majhno količino vzorca, kar je pomembno pri merjenju viskoznosti dragih tekočin. Vrteči merilniki viskoznosti imajo zelo velik obseg merjenja, zato so zelo uporabni za merjenje viskoznosti najrazličnejših vzorcev [8, 9]. Kapilarni merilci in merilci na padajočo kroglico [10] pa so kljub svoji prvinskosti še vedno v uporabi, saj omogočajo natančne meritve in so enostavni za uporabo.

Predvsem v medicini in farmaciji je viskoznost raztopin zelo pomembna, saj je npr. vnašanje visoko viskozne tekočine v podkožni prostor pri človeku boleče in je pomembno, da viskoznost ostane dovolj nizka. Ker pa se viskoznost povečuje s povečevanjem volumskega deleža topljenca, to otežuje sestavljanje uporabnih raztopin [11]. Zato se je razvilo več modelov, ki poskušajo odvisnost viskoznosti od volumskega deleža napovedati. Modeli nam dajo tudi vpogled v vzroke viskoznosti, kar omogoča bolj učinkovito zmanjševanje le-te. Najbolj uporabljena sta Mooneyjev [12] in Krieger-Doughertyjev [13] model, ki predvidevata, da se viskoznost z volumskim deležem povečuje hitreje kot linearno. Tudi meritve se skladajo z modeloma, odstopanja pa so posledica odmikanja od predpostavk modelov.

V članku obravnavamo dinamično viskoznost η . Obstaja sicer tudi kinematična viskoznost, ki je definirana kot razmerje med dinamično viskoznostjo in gostoto $\nu = \eta/\rho$. Viskoznost je močno odvisna od temperature, česar pa v članku ne obravnavam.

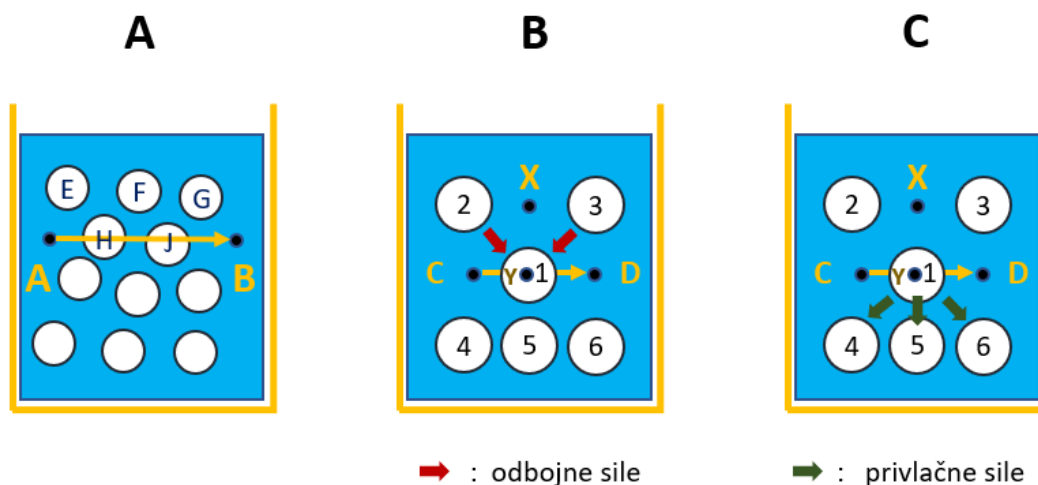
Sorazmerje med napetostjo in strižno hitrostjo, ki smo jo omenili na začetku, velja le za t. i. newtonske tekočine. Poznamo še nenevtonske, kjer ločimo tekočine na tiste, pri katerih se viskoznost povečuje z napetostjo (ang. *Shear thickening*), in tiste, pri katerih se zmanjšuje (ang. *Shear thinning*) [14].

Članek začnemo z opisom izbranih modelov viskoznosti raztopine trdih sfer, saj že ti modeli dobro opišejo tudi raztopine bolj zapletenih delcev. V naslednjem poglavju predstavimo nekaj tehnik merjenja viskoznosti, v zadnjem poglavju pa se posvetimo pomenu viskoznosti v aplikacijah in industriji.

2. Modeli viskoznosti

Ko pomislimo na viskoznost, si verjetno predstavljamo, kako se plasti tekočine medsebojno zavirajo zaradi sil med njimi in tako omejujejo tok. Predstavljamo pa si lahko tudi, da je viskoznost merilo za porabo energije testnega delca pri premem premiku v raztopini od točke *A* do točke *B* (glej sliko 1A). Ker so v tekočini tudi delci topljenca, jih mora testni delec umakniti, da lahko pride do cilja. Na delce deluje Stokesova sila upora, kar pomeni, da testni delec porabi energijo za njihov premik. Več delcev kot mora premakniti, več energije porabi in večja je viskoznost. Oglejmo si primer na sliki 1A: testni delec na poti iz točke *A* v *B* ovirata delca *H* in *J*, ki ju mora odmakniti. Ker okoli njiju ni prostora, mora umakniti še delca *F* in *G*, kar pomeni, da testni delec potrebuje več energije, kar pa pomeni večjo viskoznost. S pomočjo te interpretacije smo prišli do spoznanja, da se viskoznost raztopine povečuje z volumskim deležem topljenca.

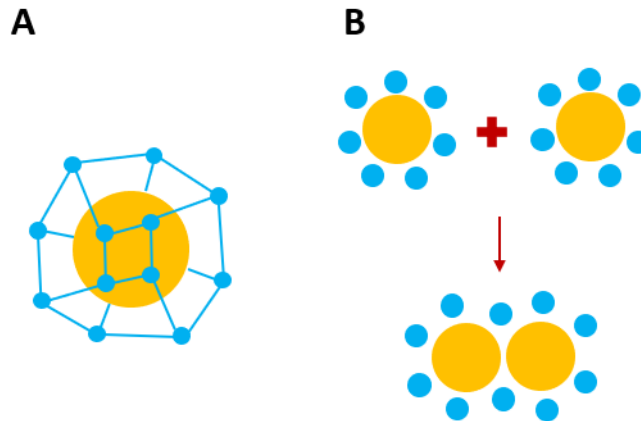
Pri tej obravnavi smo privzeli, da en delec ne more v volumen drugega. To najbolj osnovno interakcijo imenujemo učinek zavzetega volumna (ang. *Excluded volume effect*) in je na kvantnem nivoju posledica Paulijevega izključitvenega načela. Delci topljenca pa seveda lahko med sabo interagirajo še preko drugih interakcij. Te so lahko privlačne ali odbojne in povečujejo potrebno energijo za premik delca ter s tem viskoznost. To lahko vidimo na sliki 1B in 1C. Dodatne sile otežujejo premik delca 1 z mesta *Y* na *X* [15].



Slika 1. A) Na sliki je predstavljen princip alternativne interpretacije, kjer testni delec premikamo iz točke *A* v *B*, pri čemer nam na poti stojita delca *H* in *J*, ki ju moramo odmakniti. B) Delec mora pri premiku iz točke *C* v točko *D* s poti umakniti delec 1 s pozicije *Y* na pozicijo *X*, kar pa je oteženo zaradi odbojnih sil med delcem 1 in delcema 2 ter 3. Puščice na sliki predstavljajo odbojne sile, s katerimi delca 2 in 3 delujeta na delec 1. C) Podobno kot pri sliki B, le da so tokrat v igri privlačne sile med delcem 1 in delci 4, 5 ter 6. Puščice predstavljajo privlačne sile, s katerimi delci 4, 5 ter 6 delujejo na delec 1.

Privlačne in odbojne interakcije izvirajo iz Coulombove sile med naboji na delcih topljenca in jih

delimo na elektrostatsko in hidrofobno interakcijo [15]. Pri elektrostatski gre za privlak ali odboj med naboji, dipoli, induciranimi naboji ali induciranimi dipoli, hidrofobna interakcija pa deluje med nepolarnimi delci v polarnem okolju. Pri tej interakciji gre za maksimizacijo entropije. Ko je hidrofobni delec v polarnem topilu (npr. vodi), se okoli njega naredi sloj, ki delec ogradi okoli ostale tekočine. Ker ta sloj poveča red v raztopini, se entropija zmanjša. Ko pa dva hidrofobna delca prideta dovolj skupaj zaradi Brownovega gibanja, okoli njiju nastane le en, skupen sloj, saj je površina skupka dveh hidrofobnih delcev manjša kot vsota dveh posameznih. Ker to entropijo poveča, je skupek ugodnejše stanje. Zato so hidrofobni delci v polarnem topilu nagnjeni k združevanju (glej sliko 2) [16].



Slika 2. **A** Shematski prikaz sloja, ki se vzpostavi okoli hidrofobnega delca (na sliki prikazan v rumenem) v polarnem topilu. Modri krogi predstavljajo molekule topila, črte med njimi pa vodikove vezi. **B** Shematski prikaz hidrofobne interakcije med hidrofobnimi delci (rumeni). Te se v polarnem topilu (predstavljeno z modrimi krogi) povežejo, saj tako zmanjšajo stično površino s topilom, kar je entropijsko ugodneje.

Pri majhnih prostorninskih deležih topljenca zanemarimo vse interakcije vključno z učinkom zavzetega volumna, saj v takem primeru ni zaznaven. Kljub temu se viskoznost povečuje pri povečevanju volumskega deleža topljenca. Razlog je v interakciji delca z viskozno topilom, kar še ni bilo omejeno (razen pri alternativni interpretaciji viskoznosti), saj smo do sedaj govorili o interakcijah med delci topljenca. Pri gibanju po viskozni tekočini delec izgublja energijo zaradi zaviralne viskozne sile, kar pomeni, da se pri več delcih izgubi več energije; viskoznost je večja. Einstein je preko analitičnega izračuna spremembe hitrostnega polja okoli trdih kroglic v viskozni tekočini pri majhnih volumskih deležih topljenca prišel do rezultata za desipacijo energije in iz tega dobil enačbo odvisnosti viskoznosti od volumskega deleža topljenca [17]:

$$\eta = \eta_0(1 + \nu\varphi), \quad (1)$$

kjer je φ prostorninski delež kroglic, η viskoznost raztopine, η_0 viskoznost topila in ν koeficient, ki je odvisen od oblike topljenca. Za kroglo znaša $\nu_{krogla} = 2.5$, za drugačne oblike pa preseže to vrednost. Npr. za hemoglobin je $\nu = 5.3$ [18]. Enako zvezo kot Einstein (enačba (1)) je za elipsoidne delce izpeljal Jeffrey [19], kjer je bil njegov faktor ν odvisen od dimenzij elipsoida. Pri majhnih prostorninskih deležih enačba (1) dobro drži, saj so razdalje med kroglicami velike v primerjavi z velikostjo kroglic in tako ostale interakcije nimajo veliko vpliva. Einstein in Jeffrey sta namreč predpostavila razredčeno raztopino, kjer se delci ne zaletijo drug v drugega. Drugače je, ko povečujemo prostorninski delež topljenca. Takrat pridejo do izraza tako učinek zavzetega volumna kot ostale interakcije. Slednje je težko upoštevati v modelih, saj so pri različnih topljenjih različne.

Kot nam pove Stokes-Einsteinova enačba $D = k_B T / (6\pi r \eta)$ (kjer je r polmer delcev topljenca), je viskoznost v tesni povezavi z difuzijo v raztopini [20]. V nadaljevanju se omejimo na linearne približke in empirične nastavke. V linearnem približku je difuzija odvisna od masne koncentracije preko enačbe $D = D_0(1 + k_D c)$, kjer je D_0 difuzijska konstanta topila, k_D difuzijski parameter in c masna koncentracija. Za viskoznost pa predpostavimo, da je eksponentno odvisna od masne koncentracije: $\eta = \eta_0 \exp(kc)$, kjer je η_0 viskoznost topila in k nov parameter. Iz tega nastavka lahko v linearnem približku dobimo povezavo med koeficientoma k in k_D iz enačbe:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta_0} \exp(-kc) = \frac{k_B T}{6\pi r \eta_0} (1 - kc) \quad \text{in} \quad D = D_0(1 + k_D c), \quad (2)$$

iz česar preberemo zvezo:

$$k_D = -\frac{k_B T}{6\pi r \eta_0 D_0} k. \quad (3)$$

Ker je povezava med difuzijo in viskoznostjo pomembna pri proteinih, so naredili več eksperimentov na raztopinah protiteles in tudi eksperimentalno ugotovili, da sta parametra k_D in k linearno povezana z negativnim sorazmernostnim koeficientom [21]. Difuzijski parameter k_D je v linearni zvezi z drugim virialnim koeficientom B_2 in ga merimo preko difuzijske konstante, kar je lažje kot neposredno merjenje B_2 . Če je k_D negativen, pomeni, da v raztopini prevladujejo privlačne sile med delci topljenca in obratno [21].

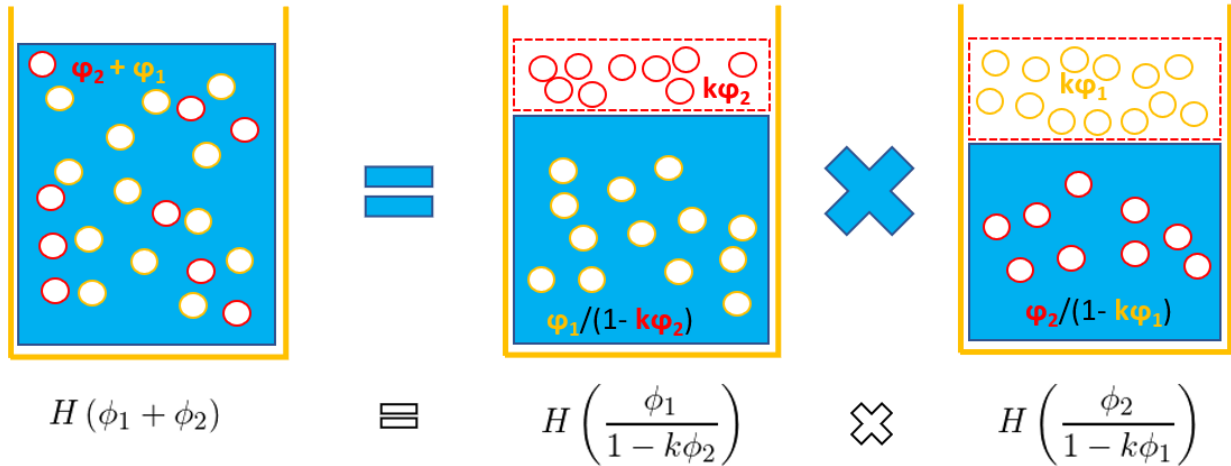
V naslednjih podpoglavjih bomo predstavili nekaj modelov viskoznosti, kjer vsak preko obravnave različnih vplivov pride do podobnega rezultata – da se s povečevanjem koncentracije viskoznost povečuje hitreje kot linearno.

2.1 Mooneyjev model

Mooney je razširil Einsteinov model z upoštevanjem učinka zavzetja volumna, še vedno pa so delci predstavljeni kot trde kroglice brez medsebojnih interakcij. Za primer si pogledjmo kroglice z radijem r_1 in prostorninskim deležem φ_1 ter kroglice z radijem r_2 , ki so razporejene v preostali volumen velikosti $1 - \lambda_{12}\varphi_1$ (relativni volumne glede na volumen topila). Vpeljani empirični faktor pomnožen z volumskim deležem kroglic $\lambda_{12}\varphi_1$ predstavlja efektivno zapolnitev volumna prvih kroglic. Predpostavimo, da je odvisen le od razmerja radijev $\rho_{ij} = r_1/r_2$, ne pa tudi od prostorninskega deleža katere od komponent. S tem približkom nadaljujemo izpeljavo, pri kateri moramo paziti, da se pri majhnih koncentracijah reducira na Einsteinovo enačbo (1). S $k = \lambda_{ii}$ označimo interakcijo med enakimi delci.

V raztopino dodamo kroglice z radijem r_1 v dveh delih s prostorninskima deležema φ_1 in φ_2 (glej sliko 3). Pri dodatku prvega dela se bo viskoznost povečala za faktor $H(\varphi_1) = \eta_1/\eta_0$, kjer je $H(x)$ faktor povečanja viskoznosti. Če zdaj novi raztopini dodamo drugi del s prostorninskim deležem φ_2 , se bo viskoznost celotne raztopine povečala. Po eni strani bo viskoznost večja zaradi dodatka kroglic v volumen, ki ga kroglice iz prvega dela ne zavzemajo, torej v volumen velikosti $1 - k\varphi_1$. Faktor povečanja bo zato oblike $H\left(\frac{\varphi_2}{1 - k\varphi_1}\right)$. Po drugi strani pa z dodatkom novih kroglic zmanjšamo razpoložljiv volumen prvih kroglic, kar poveča njihov volumski delež. Torej se bo viskoznost povečala še za faktor $H\left(\frac{\varphi_1}{1 - k\varphi_2}\right)$. Skupno povečanje viskoznosti je torej produkt obeh faktorjev in mora biti enak $H(\varphi_1 + \varphi_2)$:

$$H(\varphi_1 + \varphi_2) = \frac{\eta_{12}}{\eta_0} = H\left(\frac{\varphi_2}{1 - k\varphi_1}\right) \times H\left(\frac{\varphi_1}{1 - k\varphi_2}\right).$$



Slika 3. Na sliki je shematsko prikazan razmislek, ki smo ga naredili pri izpeljavi Mooneyjevega modela. Na levi strani enačbe je raztopina s skupnim prostorninskim deležem $\phi_1 + \phi_2$, na desni pa najprej povečanje viskoznosti zaradi zmanjšanja razpoložljivega volumna prvih kroglic $H\left(\frac{\phi_1}{1 - k\phi_2}\right)$ in nato povečanje viskoznosti zaradi dodajanja kroglic v volumen, ki ga prve kroglice ne zavzemajo $H\left(\frac{\phi_2}{1 - k\phi_1}\right)$. Iz izenačitve obeh prispevkov dobimo funkcijsko enačbo za $H(x)$.

To funkcijsko enačbo reši funkcija oblike

$$H(x) = \exp\left(\frac{2.5x}{1 - kx}\right), \quad (4)$$

kjer $H(x)$ predstavlja relativno viskoznost glede na viskoznost topila, x prostorninski delež topljenca, faktor 2.5 pa je izbran, da zadosti Einsteinovi enačbi (1) za kroglice, ko gre φ proti 0.

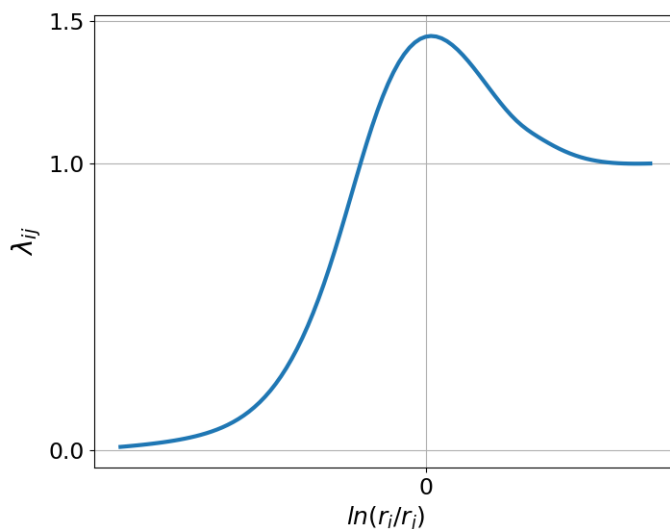
Če imamo dve različni vrsti kroglic z različnima radijema, moramo upoštevati, da je faktor zasedenosti volumna lahko različen od k , torej λ_{ij} . Ta ima dva indeksa, ker je faktor lahko različen, če dodajamo večje kroglice v manjše ali obratno. Prvi indeks predstavlja kroglice, ki jih dodajamo, drugi pa kroglice, katerim so bile prve kroglice dodane. Poglejmo limitna primera, ko gre $\rho_{ij} \rightarrow 0$ in $\rho_{ij} \rightarrow \infty$. V prvem primeru pomeni, da dodajamo zelo majhne kroglice v raztopino velikih, kar pomeni, da velike kroglice ne bodo občutile, da se jim je razpoložljiv volumen zmanjšal zaradi dodanih majhnih kroglic. V drugem primeru pa bodo majhne kroglice občutile, da se jim je razpoložljiv volumen zmanjšal za celoten volumen dodanih velikih kroglic. Tako morata veljati limiti

$$\lim_{\rho_{ij} \rightarrow 0} \lambda_{ij} = 0 \quad \text{in} \quad \lim_{\rho_{ij} \rightarrow \infty} \lambda_{ij} = 1. \quad (5)$$

Nadalje lahko grobo ocenimo, kako bo s parametrom pri enakih radijih oz. pri interakciji med enakimi kroglicami. Vemo, da je najgostejši sklad ploskovno centrirana kocka, ki ima neskončno viskoznost zaradi mehanične ujetosti ploskev. Prostorninski delež takega kristala je $\varphi_c = 0.74$, čemur mora slediti $H(\varphi_c) \rightarrow \infty$. Tako dobimo iz enačbe (4) spodnjo oceno za parameter $k_{min} = \lambda_{iimin} \approx 1/0.74 = 1.35$.

Za zgornjo mejo ocene parametra vzamemo preprosto kubično razporeditev. V tem primeru je $\varphi_c = \pi/6$ in tako $k_{max} = \lambda_{iimax} \approx 6/\pi = 1.91$. To sta zelo grobi oceni, zato za neko približno vrednost parametra vzamemo vrednost $k \approx 1.4$. Če je glavna interakcija med delci le ta, da si zavzemajo prostor, potem se parameter ne bo spreminjal znatno s koncentracijo. Z limitama (5) in približno oceno parametra pri enakih radijih lahko narišemo graf odvisnosti parametra λ_{ij} od ρ_{ij} (glej sliko 4).

Z meritvijo se dobi vrednost parametra $k = 1.43$, ki je bil določen iz prilaganja enačbe (4) na



Slika 4. Na grafu je prikazana približna odvisnost faktorja λ_{ij} od logaritma razmerja radijev $\ln \frac{r_i}{r_j}$. Graf je le približna ocena spreminjanja, saj so upoštewane le glavne značilnosti: limite iz enačbe (5) in $\lambda_{ij}(\ln \frac{r_i}{r_j} = 0) \approx 1.4$

podatke v članku [12], kar tudi pokaže, da enačba (4) dobro opiše viskoznost pri velikih koncentracijah. Pri zelo velikih koncentracijah pa pride do odstopanja zaradi dodatnih specifičnih interakcij med delci, kot so elektrostatske interakcije.

2.2 Ross-Mintovov model

Pri proteinih in ostalih molekulah prostorninskega deleža ni enostavno pretvoriti na masno koncentracijo. Njihov volumen namreč lahko vsebuje še hidratacijsko plast topila (npr. vode), kar poveča njihov efektivni volumen in tako drugače vplivajo na viskoznost. Z namenom rešitve tega problema vpeljemo intrinzično viskoznost

$$[\eta] := \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}, \tag{6}$$

kjer je η viskoznost raztopine, η_0 viskoznost topila in c masna koncentracija topljenca. Intrinzično viskoznost se lahko pridobi eksperimentalno ali numerično [22] in predstavlja nekakšno merilo za viskoznost polimerov, saj je neodvisna od koncentracije [23]. Vrednosti so lahko zelo različne za različne snovi; npr. protitelesa imajo intrinzično viskoznost okoli 5 mL/g [24]. S pretvorbo Einsteinove enačbe (1) v limito $\lim_{\varphi \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \nu\varphi$, lahko dobimo povezavo med prostorninskim deležem in masno koncentracijo preko enačbe

$$\nu\varphi = [\eta]c, \tag{7}$$

ki velja le za razredčeno raztopino. Pri hemoglobinu je bilo eksperimentalno ugotovljeno, da se njegov volumen s koncentracijo le malo spreminja. Podobno lahko potem sklepamo o njegovem hidratacijskem ovoju, kar pomeni, da lahko enačbo (7) posplošimo na celo območje koncentracij in Mooneyjevo enačbo (4) preoblikujemo na

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{[\eta]c}{1 - \frac{k}{\nu}[\eta]c} \right], \tag{8}$$

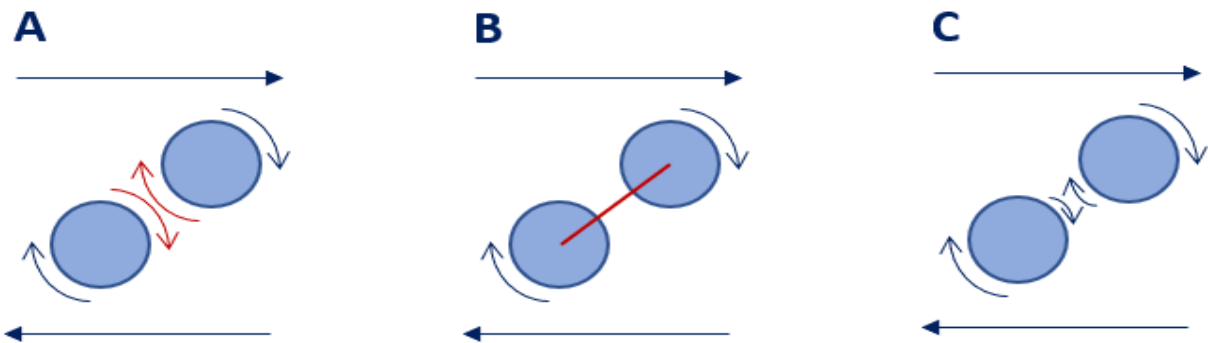
kjer je ν sorazmernostni faktor v Einsteinovi enačbi (1), $k = \lambda_{ii}$ pa je empirični faktor v Mooneyjevi enačbi (4). Pomembno je, da je enačba (8) sedaj odvisna od masne koncentracije topljenca

in ne prostorninskega deleža. Ross in Minton sta v članku [25] eksperimentalno določila vrednost intrinzične viskoznosti $[\eta] = 0.036 \text{ dL/g}$ in preko najboljše prilagoditve eksperimentalnim podatkom dobila razmerja $k/\nu = 0.40$ oz. 0.42 za dva različna seta meritev. Pri drugih meritvah se razmerje giblje med 0.2 in 0.5 [24].

Eksperimentalno so ugotovili, da ima hemoglobin parameter ν med 3.7 in 3.9 , kar pomeni, da je faktor $k \in [1.48, 1.62]$. Ta vrednost pa je blizu eksperimentalne vrednosti za raztopino plastičnih kroglic (ang. latex particles) v slani raztopini. Ker so bili eksperimenti s hemoglobinom delani v rahlo slani raztopini s pH vrednostjo okoli izoelektrične točke hemoglobina in so se zelo lepo prilegali enačbi (8), sta lahko Ross in Minton sklepala, da je med hemoglobinskimi molekulami elektrostatska interakcija zanemarljiva [25].

2.3 Krieger-Doughertyjev model

V tem modelu avtorja obravnavata raztopino trdih kroglic z radijem a v homogenem sredstvu z viskoznostjo η_s [13]. Izhajata iz predpostavke, da se posamezne kroglice začnejo vrteti, ko se zaradi aplicirane strižne napetosti začne tekočina premikati (glej sliko 5A). Zaradi Brownovega gibanja bo nekaj parov kroglic zelo skupaj. Če bi se kroglici gibali neodvisno, bi imeli med njima zelo velik gradient hitrosti, kar pa predstavlja velike energijske izgube. To je neugodno, zato se kroglici povežeta in začneta vrteti kot prečka okoli skupnega težišča (glej sliko 5B). Kroglici se bosta ločili, ko ju bo strižno gibanje okoliške tekočine dovolj razmaknilo. Model temelji na razmerju



Slika 5. Vodoravne puščice prikazujejo aplicirano strižno napetost, puščice ob kroglicah pa smer toka ob njih. **A)** Prikazano je vrtenje dveh bližnjih kroglic, če bi se vrteli neodvisno. **B)** Shematsko je prikazano, kako bi se vrteli povezani kroglici. **C)** Slika predstavlja, kakšen je dejanski tok med kroglicama [13].

med številom posameznih kroglic in parov kroglic, pri čemer upošteva prehajanje med fazama. S teoretično napovedjo življenjskega časa posamezne faze prideta do enačbe, ki povezuje življenjski čas in viskoznost

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left(1 + \frac{|\tau|}{\tau_c}\right)^{-1}, \quad (9)$$

kjer je $\tau_c = \alpha kT/(3a^3)$, α razmerje sorazmernostnih konstant uporabljenih v izpeljavi, k Boltzmanova konstanta, T absolutna temperatura, a radij kroglic, η_0 viskoznost brez strižne napetosti in η_{∞} viskoznost pri neskončni strižni napetosti.

Ker sta pri testiranju enačbe ugotovila, da se vpeljane konstante spreminjajo s koncentracijo, sta enačbo prestrukturirala v skladu z dvema lastnostma že uveljavljenih modelov, kot je Mooneyjev:

- pri nizkih koncentracijah imamo linearno zvezno med viskoznostjo in koncentracijo,

- pri neki kritični koncentraciji pride do solidifikacije materiala, saj med delci ni dovolj tekočine, ki bi omogočila (lubrikirala) gibanje dveh sosednjih delcev. Tipične vrednosti koncentracije, ko pride do neskončne viskoznosti, so 0.60, 0.64 in 0.74, kot smo pokazali v poglavju 2.1 [26].

Z izpeljavo iz Mooneyjeve enačbe (4) sta prišla do končne odvisnosti

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-[\eta]\varphi_m}, \quad (10)$$

kjer je η_s viskoznost medija, φ prostorninski delež topljenca, φ_m maksimalni prostorninski delež topljenca in $[\eta]$ konstanta intrinzične viskoznosti enaka 2.5 za sfere (po Einsteinovi enačbi (1)). EkspONENT v tej enačbi je pogosto enak 2 [26]. Ta enačba naj bi se bolje prilegala podatkom pri velikih koncentracijah kot Mooneyjeva enačba (4) [15].

2.4 Drugi modeli

Obstaja še več kompleksnejših modelov viskoznosti. Prvi je Ree-Eyringov, ki opisuje viskoznost kot vsoto prispevkov učinkovitih enot toka. Za vsako enoto toka se predpostavi, da ima drugačen relaksacijski čas in drugačno prostorsko porazdelitev. Različne enote toka se dotikajo na stičnih ploskvah, kjer občutijo strižno napetost. Dobljena odvisnost viskoznosti je v obliki vsote s kar nekaj parametri, ki jih je potrebno določiti eksperimentalno [27]. Naslednji je Vandov model, ki je v izpeljavo vključil spreminjanje hitrostnega profila zaradi dodatnih delcev, končni volumen posode, v kateri imamo raztopino, interakcijo med delci (v obliki interakcije med hitrostnimi profili okoli sosednjih delcev) in trke med delci. Na koncu je dobil zvezo med relativno viskoznostjo raztopine trdih kroglic, ki se od Mooneyjeve enačbe (4) razlikuje le v dodatnem kvadratnem členu v števcu eksponenta [28].

Leta 1962 je Rutgers v članku [29] podal zelo obsežen in celovit pregled nad vsemi do takrat znanimi modeli odvisnosti viskoznosti od koncentracije. Med več kot 90 predstavljenimi modeli so tudi vsi opisani v tem članku (razen Krieger-Doughertyjevega). Opazoval je tudi veljavnost nekaterih modelov za sferne topljenca in ugotovil, da je najpogosteje veljaven Mooneyjev model.

3. Merjenje viskoznosti

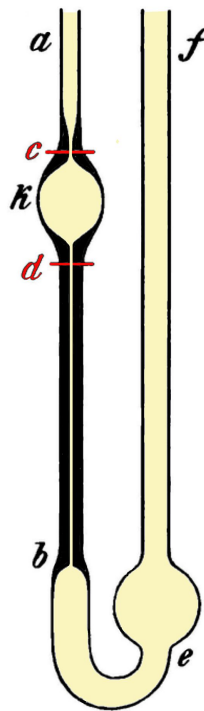
Same viskoznosti, kot sorazmernostni koeficient med strižno napetostjo in gradientom hitrosti, navadno ne merimo direktno pač pa posredno preko vplivov viskoznosti. Nekateri merilci uporabljajo viskozno silo, s katero viskozna tekočina deluje na premikajoče telo (3.2, 3.3, 3.4), drugi pa volumski pretok v cevi, ki je odvisen od viskoznosti preko Poiseuillovega zakona [3] (3.1, 3.5, 3.6). Vpliv omenjenih količin se meri s časom (skoraj pri vseh), spremembo tlaka (3.6) ali spremembo frekvence kroženja (3.3, 3.4).

3.1 Kapilarni (Ostwaldov) merilec viskoznosti

Kapilarni merilec viskoznosti deluje na podlagi Poiseuillovega zakona, ki pove, kakšen je volumski pretok tekočine pri znani razliki tlakov

$$\Delta p = \frac{8\pi\eta L}{S^2} \Phi_V, \quad (11)$$

kjer je Δp razlika tlakov, η viskoznost, L dolžina kapilare in S prečni presek kapilare. Viskoznost je potem določena na podlagi linearne odvisnosti med razliko tlakov in volumskim pretokom. Na



Slika 6. Na sliki je prikazan tipični kapilarni merilec viskoznosti [1].

merilniku, ki je prikazan na sliki 6, merimo potreben čas, da nivo tekočine v levi cevki pade od nivoja c na nivo d . Taki merilniki imajo konstante, kot je npr. presek kapilare in volumen prostora med omenjenima označbama, zbrane v eno, tako da se viskoznost izračuna direktno preko sorazmernosti s časom in gostoto tekočine. Ker Poiseuillov zakon (enačba (11)) zaradi drugačnega profila toka pri vstopu v kapilarno ne velja čisto točno, je treba od izmerjenega časa ponavadi odšteti nek karakteristični čas [10]. Čeprav bi bilo mogoče teoretično določiti razmerje med časom in viskoznostjo, pa je bolje napravo umeriti preko znanih vrednosti viskoznosti. Merilno območje je med 1 in 30,000 mPa s (za različne intervale tega območja so merilci različno prilagojeni, npr. drugačen premer kapilare). Za meritev okvirno potrebujemo približno 10 mL tekočine in lahko dosežemo natančnost 1 % [30]. Na podobnem principu deluje še enostavnejša priprava za merjenje viskoznosti. To je lonček z znano prostornino, ki ima na dnu luknjico. Spet merimo čas, ki je potreben, da iz lončka izteče vsa vsebina. Ta način je uporaben za relativno hitro in lokalno določanje viskoznosti barv in lakov, saj bi s takšno vsebino kontaminirali ostale merilce viskoznosti [10].

Prednost teh naprav je njihova preprostost, slabosti pa praviloma omejena natančnost, potreba po relativno velikem vzorcu in daljši čas meritve. Se pa vse omenjene naprave za merjenje viskoznosti danes širše uporabljajo [1, 10].

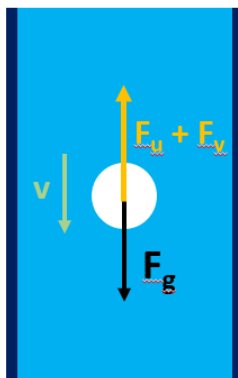
3.2 Padajoča kroglica

Drugi princip določevanja viskoznosti je preko sile upora na kroglico, ki pada v viskozni tekočini (glej sliko 7), ali na mehurček, ki se dviguje v tekočini. Ko se viskozna sila upora po velikosti izenači z razliko teže in vzgona, kroglica (ali mehurček) potuje z enakomerno hitrostjo. To hitrost izmerimo in določimo viskoznost preko enačbe

$$\eta = \frac{2gR^2}{9v}(\rho_{kroglice} - \rho_{tekoine}), \quad (12)$$

kjer je R polmer kroglice in v hitrost kroglice. Taki merilci se uporabljajo zaradi njihove enostavnosti [10]. Območje merjenja je med 0.5 in 70,000 mPa s, potrebujemo nekaj 10 mL vzorca in lahko

dosegamo relativne natančnosti 1 % [31].



Slika 7. Skica padanja kroglice v viskozni tekočini. Ko velja ravnovesje sil, se kroglica giblje enakomerno. F_u je viskozna sila upora, F_v je sila vzgona in F_g sila teže.

3.3 Vrteči se merilniki viskoznosti

Osnovni vrteči merilnik je sestavljen iz diska, ki ga poganja motor. Disk potopimo v tekočino in poženemo motor. Navor, ki ga motor aplicira na disk, da se ta vrti s stalno hitrostjo, je povezan z viskoznostjo. Povezava se določi preko umerjanja. Pri tem se disk ne sme vrteti prehitro, saj v takem primeru režim toka ne bi bil več laminaren. Poleg diska je v uporabi tudi valj. Oba načina merjenja sta relativno enostavna in dovolj natančna [10]. Merilno območje merilnika te vrste je veliko in sega od 10 do 10,000,000 mPa s, potrebujemo pa tipično večji vzorec kot v prejšnjih primerih, 10–100 mL. Za posamezne intervale merilnega območja se uporablja različne diske in valje, da lahko dosegamo natančnosti okoli 1 % [32].

Bolj natančne meritve majhnih viskoznosti so z opisano tehniko praviloma onemogočene zaradi trenja med vrtečim se delom in motorjem. To težavo odpravi izboljšava, pri kateri vrtenje notranjega valja poganja magnetno polje. Vrteči del je tako v mehanskem stiku s tekočino in ničemer drugim. Naprava je sestavljena iz zunanega statičnega votlega valja (stator) in notranjega votlega steklenega valja (rotor), med katerima je preiskovana tekočina (glej sliko 8A). Zaradi vzgona se rotor ne dotakne sten statorja, centralno pozicijo pa ohranja zaradi površinske napetosti preiskovane tekočine. Meniskus tekočine ne sme biti pod vrhom obeh valjev, saj takrat rotor preide na rob. Višino rotorja se sicer da uravnavati z dodatkom tekočine vanj, a so zaradi zanašanja na vzgon z enim rotorjem možne le meritve tekočin v omejenem območju gostot. Če hočemo izmeriti viskoznost tekočine s precej drugačno gostoto, moramo uporabiti drug rotor. V notranjosti rotorja je nizek valj, na katerega z navorom deluje vrteče magnetno polje, ki ga ustvarjajo štiri tuljave z ustreznim zamikom izmeničnega toka.

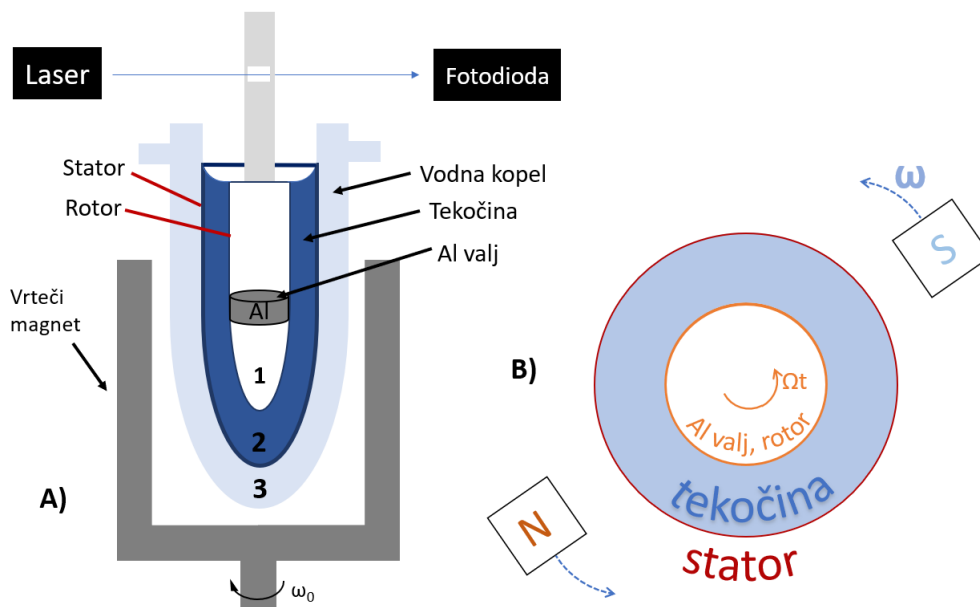
V stacionarnem stanju sta magnetni navor in navor viskoznosti enaka, iz česar lahko dobimo končni izraz za viskoznost:

$$\eta = \sigma \frac{\pi l a^4}{4} B^2 \frac{(\omega - \Omega)}{\Omega} \frac{r_2^2 - r_1^2}{4\pi r_1^2 r_2^2 l}, \quad (13)$$

kjer je r_1 polmer rotorja, r_2 polmer statorja, l dolžina rotorja, ω krožna frekvenca vrtenja magnetov in Ω krožna frekvenca vrtenja rotorja. Preko razmerja $\frac{\omega - \Omega}{\Omega}$ lahko torej določimo viskoznost tekočine. Frekvenco rotorja določimo s pomočjo laserja, fotodiode in luknjice v osi vrtenja (glej sliko 8A). Pomembno je, da je temperatura preiskovane tekočine med meritvijo konstantna, saj bi drugače konveksijski tokovi rotor motili in tako onemogočali natančno meritev. Konstantno temperaturo se

doseže tako, da stator postavimo v ustrezen toplotni rezervoar (npr. vodno kopel). Tak merilnik je prvi predstavil Zimm [33], zato bomo ta merilnik poimenovali Zimmov merilnik.

Prednosti tega merilnika je uporaba za newtonske in nenevtonske tekočine ter natančnost meritev [33, 34].



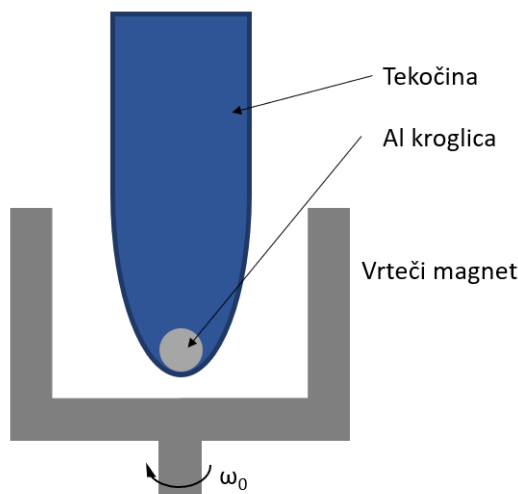
Slika 8. A) Na sliki je prikazan stranski pogled Zimmovega merilnika z označenimi pomembnimi komponentami. Območje 1 predstavlja rotor. To je steklena epruveta, v kateri je aluminijski valj. V območju 2 je preiskovana tekočina in v območju 3 vodna kopel. Med območjema 2 in 3 je steklena epruveta, ki jo imenujemo stator, ker se pri merjenju ne premika. B) Na sliki je prikazan tloris Zimmovega merilnika z označenimi pomembnimi komponentami.

3.4 EMS merilec viskoznosti

Ta merilnik je zelo podoben Zimmovemu s pomembno razliko: pri EMS (ElectroMagnetically Spinning sphere) merilniku je v tekočini namesto rotorja le majhna aluminijska kroglica s premerom 2 mm (glej sliko 9). Ta razlika prinese dve zelo pomembni izboljšavi. Prva je, da potrebujemo manj vzorca za meritev (okoli 0.3 mL), druga pa, da sta v stiku z vzorcem le aluminijska kroglica in rotor, kar zmanjšuje tako kontaminacijo motorja in ostalih komponent kot tudi vzorca, kar je pomembno npr. v medicini pri analizi krvi. Poleg tega ni treba ohlajati tekočine z vodno kopeljo.

Vrteče magnetno polje ustvarja par vrtečih se permanentnih magnetov, ki ju poganja motor. V to polje postavimo epruveto z vzorcem in majhno aluminijsko kroglico s premerom 2 mm. Kroglica mora biti točno v sredini vrtečega magnetnega polja. Ko požene motor, se ustvari vrteče magnetno polje, ki ustvarja navor na kroglico tako, da se ta začne vrteti. Vrtečo kroglico upočasnjuje navor viskozne sile in sile upora med dnem epruvete in kroglico. Kroglica je obarvana, tako da lahko z mikroskopom in kamero pod vzorcem analiziramo slike ter ugotovimo frekvenco, s katero se vrti. Ostalo je enako kot pri Zimmovem merilcu. Da je merilec res uporaben, dokazuje linearna zveza med razmerjem razlike frekvenc in frekvenco kroglice ter viskoznosti na območju štirih redov velikosti viskoznosti (1–10,000 mPa s).

Višina gladine vzorca je tipično vsaj 6 mm in širina epruvete vsaj 4 mm za kroglico z $r = 2$ mm [35].



Slika 9. Na sliki lahko vidimo shematski prikaz merilnika EMS z vrtečim magnetnim poljem in aluminijasto kroglico.

3.5 Meritev preko dolžine kapljic

Pri načinu merjenja preko dolžine kapljic se uporablja pravokotno križišče dveh cevk s premerom okoli $50\ \mu\text{m}$ (glej sliko 10). Na sliki 10A so označeni trije deli križišča. V cevki 1 je vedno samo preiskovana tekočina (rumene barve), v cevki 2 je vedno samo olje (modre barve) in v cevki 3 se izmenjujeta olje in preiskovana tekočina. Velikost teh območij v cevki 3, v katerih je samo olje ali samo preiskovana tekočina, je odvisna od viskoznosti. Cevki 1 in 2 sta pod konstantnim tlakom, ki omogoča tok (glej sliko 10).

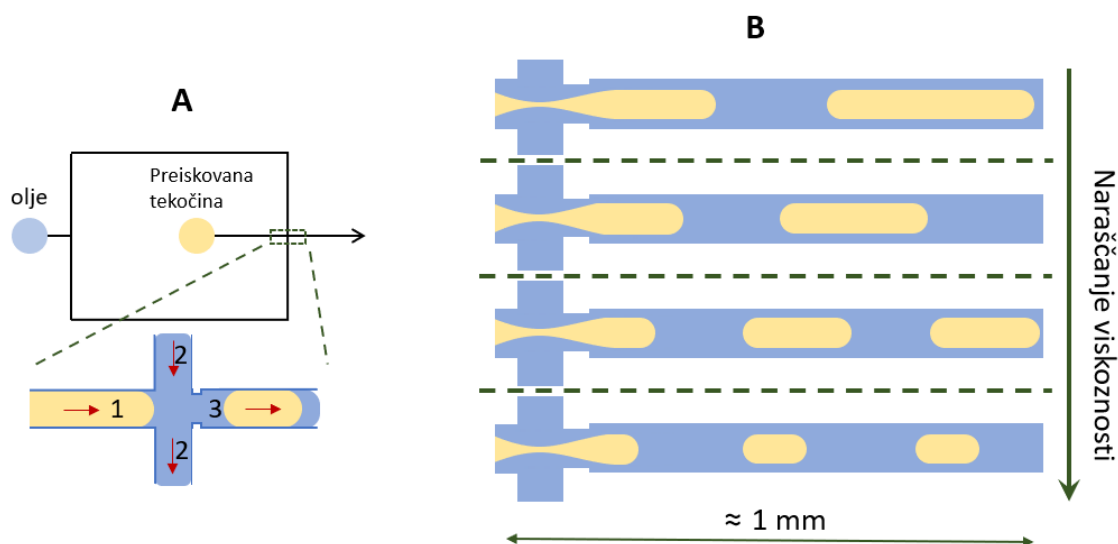
Do nastanka ločenih območij oz. kapljic pride zaradi spremembe tlaka v cevkah. Ko olje iz cevke 2 teče v cevko 3, zavira tok iz cevke 1, kar pomeni, da se tlak tam začne povečevati. Hkrati se tlak v cevki 2 zmanjšuje zaradi toka in viskoznosti. Ko je tlak v cevki 1 večji kot tlak v cevki 2, začne preiskovana tekočina teči iz cevke 1 v cevko 3, tlak v cevki 2 se začne povečevati in zmanjševati v cevki 1. Ko se tlak v cevki 2 poveča nad tlak v cevki 1, zopet začne teči olje iz cevke 2 v cevko 3 in postopek se ponovi. Ker sta viskoznost in dolžina kapljic obratno sorazmerni, lahko iz slednje ob poznani umeritvi izračunamo viskoznost preiskovane tekočine (glej sliko 10B).

Prednost tega merilnika je zelo majhna poraba vzorca (tudi do $100\ \text{nL}$), slabost pa zahtevna postavitvev. Tlak, s katerim ustvarjamo tok v cevki 1 in 2, mora biti namreč skrbno nastavljen, saj je območje stabilnosti omejeno. Merilno območje merilnika je do tri rede velikosti in je uporaben tako za newtonske kot neneuronske tekočine [6, 7].

3.6 Meritev preko spreminjanja kapacitivnosti

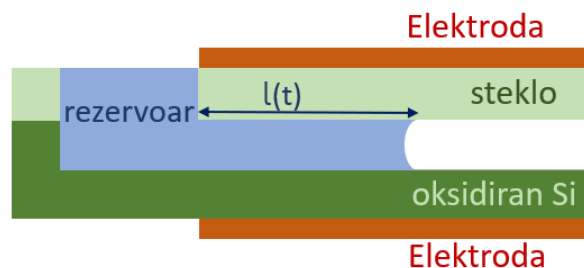
Cevka s pravokotnim presekom ($30\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$) in dolžino $2\ \text{cm}$ je na eni strani polnjena iz rezervoarja s prostornino $200\ \mu\text{L}$. Nad cevko je plast stekla pred elektrodo, pod njo pa plast oksidirane silicija pred elektrodo. Obe elektrodi sestavljata kondenzator (glej sliko 11).

Ko rezervoar napolnimo z vzorcem, začne tekočina prodirati v cevko. Površinska napetost pospešuje gibanje na drugo stran cevke, viskoznost pa to zavira. Odvisnost prepotovane poti v cevki od časa ($l(t)$ na sliki 11) je približno korenska. Odvisnost viskoznosti od časa, ki ga tekočina potrebuje, da pride na drugo stran cevke, pa je zelo dobro linearna. Z merjenjem časa lahko torej določimo viskoznost preiskovane tekočine. Mejo med tekočino in zrakom lahko opazujemo preko kapacitivnosti kondenzatorja sestavljenega iz omenjenih elektrod, saj se s spreminjanjem deleža tekočine v cevki spreminja kapacitivnost in s tem napetost na kondenzatorju.



Slika 10. A Na sliki je prikazana postavitev meritve. Z modro je označeno olje in z rumeno preiskovana tekočina. Spodaj je povečava križišča med cevkami, kjer je shematsko predstavljeno predvideno srečanje tekočin. Puščice nakazujejo tok tekočin v cevkah. Označena so tri območja v križišču. **B** Pričakovana slika pod mikroskopom. Vidimo lahko, da se izmenjujejo predeli z oljem (modro) in preiskovano tekočino (rumeno). Opazimo lahko, da se dolžina kapljic s preiskovano tekočino manjša s povečevanjem viskoznosti preiskovane tekočine.

Preden dodamo tekočino, je napetost konstantna. Ko dodamo tekočino, ta začne prodirati na drugo stran cevke, kar opazimo kot povečevanje napetosti na kondenzatorju. Ko je cevka polna, se napetost na kondenzatorju ustali. Iz časa med obema konstantnima vrednostima določimo čas potovanja tekočine. Ta način je uporaben le za newtonske tekočine za viskoznosti med 0.1 in 10 mPa.s. Za meritev je potrebnih je 200 μL vzorca, natančnosti pa so do nekaj % [4].

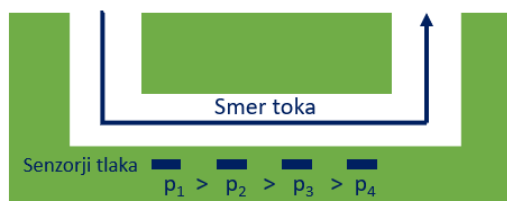


Slika 11. Na sliki je shematsko prikazano delovanje kapacitivnostnega merilnika viskoznosti. Z modro je označena preiskovana tekočina.

3.7 Padec tlaka

Ta način merjenja temelji na principu padanja tlaka v cevki, skozi katero teče viskozna tekočina. Večji kot je padec, večja je viskoznost tekočine, kar nam pove Poiseuillov zakon (enačba (11)). Merilec je sestavljen iz cevke s pravokotnim presekom, ki ima na spodnji strani štiri merilce tlaka (glej sliko 12). Tok ustvarjajo črpalke. Iz znanih razdalj med merilci in vrednosti tlakov na teh mestih lahko preko Poiseuillovega zakona določimo viskoznost. Merilec je praviloma zelo majhen in potrebuje okoli 1.5 μL tekočine. Lahko ga uporabljamo tako za newtonske kot tudi za nenewtonske tekočine in dosega natančnosti manjše od 2 %, območje merjenja pa sega od 0.1 do 100,000 mPa.s

[5].



Slika 12. Na sliki je shematsko prikazan merilnik, ki temelji na padcu tlaka v pretoku viskozne tekočine.

4. Pomen viskoznosti

Viskoznost je zelo pomembna količina tako v industriji (npr. naftni in industriji lakov in barv) kot v raziskavah. Povzročata lahko želene ali neželene učinke. Posledice viskoznosti izkoriščamo npr. pri barvah; te se morajo pri nanašanju s čopičem lepo razmazati po steni in ko čopič odmaknemo, ne smejo steči na tla. To omogoča nenewtoska narava viskoznosti barve; ko barvo nanašamo s čopičem, je napetost na barvo večja in viskoznost manjša, ko pa deluje na barvo le lastna teža, se napetost zmanjša in viskoznost poveča [36].

Viskoznost je pomembna tudi v kozmetiki. Tam je zaželen nenewtonski učinek, da se viskoznost zmanjša pri večjih strižnih napetostih, tako kot pri barvi (skoraj vsi produkti imajo tako naravo). To omogoča, da si izdelek lažje razmažemo po koži, saj pri aplicirani napetosti lažje teče. Ko pa nehamo aplicirati napetost, postane zopet bolj viskozen in omogoči, da izdelek ne steče s kože. Dodatno je pri nekaterih izdelkih zaželeno lastnost, da se pri aplicirani napetosti spremeni struktura v raztopini. To zelo zmanjša viskoznost in omogoči lažje nanašanje. Ko pa nehamo aplicirati, napetost postane manjša in izdelek bolj viskozen, kar omogoči, da izdelek ne steče s kože. Dodatno področje so naravne sestavine. Pri dodajanju le-teh morajo biti pozorni, da bodo izdelki ohranili določene lastnosti, zato morajo med drugim meriti in uravnavati tudi viskoznosti [37]. Pomembno pri novih sestavinah je tudi, da produkt svojih lastnosti čez čas ne spreminja. Viskoznost nekaterih kozmetičnih izdelkov se namreč skozi čas lahko spreminja, kar pa ni zaželeno [38].

4.1 Viskoznost v farmaciji

Pomen viskoznosti v farmaciji se med drugim kaže pri uporabi bioloških zdravil. Biološka zdravila so sestavljena iz človeških proteinov, hormonov, encimov ali protiteles. Slednja se uporabljajo za zdravljenje številnih bolezni, kot so artritis, rak in osteoporoz. S protitelesi lahko namreč vplivamo na točno določen del telesa (ang. *high target specificity*), kar jim poveča učinkovitost in zmanjša škodljivost na ostale dele. Največkrat se jih vnaša intravenozno, a se v zadnjem času povečuje podkožno vnašanje, kar bi bilo lahko prakticirano s strani pacienta s predpripravljenimi injekcijami. Problem pa predstavlja volumen, ki je za podkožni vnos omejen na 1–1.5 mL. Npr. pri nekem zdravilu moramo dobiti dozo 2 mg na kilogram telesne teže, kar pomeni, da bi pri 100 kilogramskem človeku morala biti koncentracija učinkovine med 130 in 200 mg/mL. To pa predstavlja problem, saj visoka koncentracija pomeni visoko viskoznost. Visoko viskozne raztopine pa povečajo bolečino na mestu vnosa in podaljšajo čas vnašanja, saj se jih težje iztisne iz igle. To bi odvrnilo paciente od uporabe takih oblik zdravljenja. Poleg tega je pri visoko viskoznih tekočinah postopek izdelovanja zdravila dražji. Zaradi teh problemov se veliko znanstvenikov ukvarja s proučevanjem vplivov interakcij med molekulami na viskoznost raztopine protiteles oz. proteinov [11].

Dodatek	Viskoznost [mPa.s]
Brez	51 ± 2
LysHCl	25
ArgHCl	27
NaCl	28
GdnHCl	30
Met	38
The	45
Val	45
Gly	45
Pro	46
Ser	47
Als	49
His	51

Tabela 1. V tabeli so povzeti rezultati meritev iz članka [40]. Merjena je bila viskoznost raztopine 275 mg/mL kravjega serumskega albumina (ang. *bovine serum albumin* (BSA)), h kateri je bilo primešanih 200 mM dodatka. Dodatki so 10 naravnih aminokislin, sol NaCl in GdnHCl (gvandinjski klorid). Vidimo lahko, da LysHCl, ArgHCl, NaCl in GdnHCl približno enako znižajo viskoznost BSA raztopine, iz česar lahko sklepamo, da so za znižanje viskoznosti BSA ključni ioni.

Viskoznost raztopine omenjenih učinkovin so začeli kontrolirati z dodajanjem raznih aditivov, ki zmanjšujejo interakcije med delci topljenca in s tem viskoznost, saj so interakcije glavni vzrok viskoznosti. Kot je bilo predstavljeno že v poglavju 2, imamo tri glavne tipe interakcij: elektrostatsko, hidrofobno in učinek zavzetega volumna. Elektrostatska interakcija je najmočnejša, ima najdaljši doseg in tako določa glavne lastnosti raztopine. Učinek zavzetega volumna in hidrofobna interakcija pa sta kratkosežni in tako le blago spremenita lastnosti, ki jih prinese elektrostatska. Vse interakcije pa povečajo viskoznost raztopine. Posamezne interakcije lahko senčimo oz. zmanjšamo njihov vpliv z dodatkom aditivov, kar bo posledično zmanjšalo tudi viskoznost raztopine. Za zmanjšanje učinka zavzetega volumna moramo zmanjšati koncentracijo proteinov in ostalih topljencev, kar pa seveda ni vedno možno oz. želeno. Poleg tega vsak dodatek v raztopini poveča to interakcijo, tako da je treba najti optimalno količino dodanih aditivov. Elektrostatsko interakcijo med molekulami z nabojem na površini najbolj učinkovito senčimo z dodatkom ionov, najpogosteje NaCl. Ta zaradi ionske strukture naredi ionski ovoj okoli proteinov in zasenči njihov naboj. Za senčenje hidrofobne interakcije, ki se najpogosteje pojavi v raztopinah molekul z aromatskimi obroči, se uporablja aminokislina argan. Ta se veže na aromatski obroč tako, da postane del polaren in ne interagira več preko hidrofobne interakcije. Priljubljen dodatek je arganov hidroklorid (ArgHCl), ki poleg hidrofobne zmanjša tudi elektrostatsko interakcijo zaradi prisotnosti ionov.

Vsak dodatek torej senči določeno interakcijo in ker so v različnih raztopinah prevladujoče različne interakcije, isti aditivi ne bodo povsod enako uspešni. Pri nekaterih raztopinah lahko predvidimo prevladujočo interakcijo, pri drugih pa z različnimi dodatki aditivov to eksperimentalno ugotovimo na podlagi rezultatov meritve viskoznosti (glej tabelo 1). Če npr. z dodatkom NaCl močno zmanjšamo viskoznost, pomeni, da je med proteini v tej raztopini prevladujoča elektrostatska interakcija. Z dodatkom nekaterih aditivov lahko zmanjšamo viskoznost raztopine, kar omogoča, da je koncentracija le-teh pri ciljni vrednosti viskoznosti večja, kar je želeno [15, 39].

V primeru, da imamo v raztopini proteine (npr. raztopina protiteles), pa dodatek nekaterih aditivov zmanjša tudi stabilnost le-teh in pokvari njihovo terciarno strukturo, kar seveda ni zaželeno. Nekateri proteini so tudi bolj nagnjeni k združevanju, kar je prav tako nezaželeno, saj se skupki bolj upirajo deformaciji zaradi strižne obremenitve. Zato se v nekaterih primerih dodajajo aditivi, ki povečujejo stabilnost proteinov. Pogost dodatek je glukoza [11].

5. Zaključek

V začetnem delu članka smo se osredotočili na viskoznost raztopin in opisali merilo za viskoznost kot porabo energije testnega delca pri premikanju skozi raztopino. Energija se poveča, če med delci topljenca delujejo sile (elektrostatske in hidrofobne) ali če je delcev na poti veliko, kar je posledica dejstva, da delci v svoj volumen ne spustijo drugih delcev. To poimenujemo učinek zavzetega volumna (ang. *Excluded volume effect*). Ko je v raztopini volumski delež topljenca majhen, ta učinek še nima vpliva, a se viskoznost vseeno povečuje linearno z volumskim deležem, kar opisuje Einsteinova enačba. Ko pa je v raztopini dovolj topljenca, postane ta učinek zelo pomemben, zato ga vključujejo vsi opisani modeli. Mooneyjev model preko razmisleka postopnega dodajanja topljenca pride do eksponentne odvisnosti viskoznosti od volumskega deleža, Krieger in Dougherty pa prideta do inverzne odvisnosti. Pomembno je obravnavati razliko med volumskim deležem in masno koncentracijo, saj je lahko razlika velika pri molekulah, ki zavzamejo v tekočini večji prostor od strogega volumna molekule. Da bi pojma povezali, vpeljemo intrinzično viskoznost, ki se jo da določiti eksperimentalno.

Viskoznost merimo preko dveh glavnih vplivov: sile na premikajoče telo (Stokesova sila upora) in padca tlaka v cevi, skozi katero teče tok (Poiseuillov zakon, P. zakon). Opisali smo sedem merilnikov viskoznosti. Kapilarni merilnik deluje na principu P. zakona; merimo čas, ki je potreben, da skozi kapilaro steče določen volumen. Na enakem principu temelji tudi merilec na padec tlaka, pri katerem merimo tlak na znanih medsebojnih razdaljah. Iz znanega volumskega pretoka lahko določimo viskoznost. Če postavimo dve ozki cevi v pravokotno križišče, lahko dobimo merilnik viskoznosti, ki prav tako temelji na P. zakonu. Iz vstopnega para cevk pod konstantnim tlakom v drugi par izmenično tečeta preiskovana tekočina in olje. Preko meritve dolžine kapljic določimo viskoznost. Merilec na padajočo kroglico deluje na principu Stokesove sile upora, ki izenači efektivno težo, tako da kroglica v tekočini potuje enakomerno. Iz meritve hitrosti lahko nato določimo viskoznost. Vrteči merilniki tudi uporabljajo zaviralno silo in preko nje določajo viskoznost. Pri izpopolnjenem EMS merilniku določimo viskoznost tako, da merimo frekvenco vrtenja aluminijaste kroglice (poganja jo magnetno polje) na dnu epruvete s preiskovano tekočino in preko razlike do frekvence vrtenja magnetnega polja določimo viskoznost.

Viskoznost je zelo pomembna tako v industriji kot v znanosti. Njen pomen se med drugim kaže v farmaciji, kjer bi radi v podkožni prostor vbrizgali zdravilo z visoko koncentracijo. Ker to pomeni visoko viskoznost in bolečine pri vnosu, so raziskave usmerjene v zmanjševanje viskoznosti z dodatki različnih aditivov, ki senčijo interakcije med delci topljenca.

6. Zahvala

Zahvaljujem se izr. prof. dr. Mihju Ravniku za mentorstvo pri nastajanju članka.

LITERATURA

- [1] Viscometer. 23. 2. 2021. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: <https://en.wikipedia.org/wiki/Viscometer>.
- [2] Stokes law. 14. 6. 2021. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: https://en.wikipedia.org/wiki/Stokes%27_law.
- [3] Hagen–Poiseuille equation. 3. 6. 2021. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: https://en.wikipedia.org/wiki/Hagen-Poiseuille_equation.
- [4] Maurya, R.K., Kaur, R., Kumar, R. et al. *A novel electronic micro-viscometer*, *Microsyst Technol* **25**, (2019), 3933–3941.
- [5] VROC® TECHNOLOGY. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: <https://www.rheosense.com/technology>.
- [6] Yunzi Li, Kevin R. Ward, and Mark A. Burn, *Viscosity Measurements Using Microfluidic Droplet Length*, *Analytical Chemistry* **89**(7), (2017), 3996–4006.
- [7] Wen Zeng and Hai Fu, *Measurement of fluid viscosity based on droplet microfluidics*, *Physics of Fluids* **32**(4), (2020), 042002.

- [8] Rotational viscometry. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: <https://wiki.anton-paar.com/en/rotational-viscometry/>.
- [9] Advanced EX Rotational Viscometers. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: https://www.labcompare.com/600-Viscometer-Digital-Viscometer/12781729-byko-visc-Advanced-and-Advanced-EX-Rotational-Viscometers/?pda=870|12781729_1_0||.
- [10] Experimental determination of viscosity (viscometer). [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: <https://www.tec-science.com/mechanics/gases-and-liquids/experimental-determination-of-viscosity/>.
- [11] Tomar DS, Kumar S, Singh SK, Goswami S, Li L. *Molecular basis of high viscosity in concentrated antibody solutions: Strategies for high concentration drug product development*. MAbs, **8(2)**, (2016), 216–228.
- [12] Mooney, M. *The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles*, Journal of Colloid Science, **6(2)**, (1951), 162–170.
- [13] Krieger, I. M., & Dougherty, T. J., *A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres*. Transactions of the Society of Rheology, **3(1)**, (1959), 137–152.
- [14] Non-Newtonian fluid. 22. 6. 2021. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: https://en.wikipedia.org/wiki/Non-Newtonian_fluid.
- [15] Hong, T., Iwashita, K., Shiraki, K., *Viscosity Control of Protein Solution by Small Solutes: A Review*. Current Protein Peptide Science, **19(8)**, (2018), 746–758.
- [16] Hydrophobic Interactions. 15. 8. 2020. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Hydrophobic_Interactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Hydrophobic_Interactions).
- [17] Einstein, A., *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Annalen der Physik. **324(2)**, (1908), 289–306.
- [18] MEHL, J. W., ONCLEY, J. L., SIMHA, R., *VISCOSITY AND THE SHAPE OF PROTEIN MOLECULES*, Science, **92(2380)**, (1940), 132–133.
- [19] Jeffery, G. B. *The Motion of Ellipsoidal Particles Immersed in a Viscous Fluid*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **102(715)**, (1922), 161–179.
- [20] Einstein relation (kinetic theory). 14. 4. 2021. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: [https://en.wikipedia.org/wiki/Einstein_relation_\(kinetic_theory\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Einstein_relation_(kinetic_theory)).
- [21] Connolly BD, Petry C, Yadav S, et al. *Weak interactions govern the viscosity of concentrated antibody solutions: high-throughput analysis using the diffusion interaction parameter*. Biophys J. **103(1)**, 2012, 69–78.
- [22] Aragon, S., *A precise boundary element method for macromolecular transport properties*. Journal of Computational Chemistry, **25(9)**, (2004), 1191–1205.
- [23] Intrinsic viscosity determination – dilute solution viscometry. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: <https://wiki.anton-paar.com/en/intrinsic-viscosity-determination/>.
- [24] Raut, A. S., Kalonia, D. S., *Viscosity Analysis of Dual Variable Domain Immunoglobulin Protein Solutions: Role of Size, Electroviscous Effect and Protein-Protein Interactions*. Pharmaceutical Research, **33(1)**, (2015), 155–166.
- [25] Ross, P. D., Minton, A. P., *Hard quasispherical model for the viscosity of hemoglobin solutions*. Biochemical and Biophysical Research Communications, **76(4)**, (1977), 971–976.
- [26] Diego B. Genovese, *Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites*, Advances in Colloid and Interface Science, **171–172**, (2012), 1–16.
- [27] Ree, T., Eyring, H., *Theory of Non-Newtonian Flow. I. Solid Plastic System*. Journal of Applied Physics, **26(7)**, (1955), 793–800.
- [28] Vand, V., *Viscosity of Solutions and Suspensions. I. Theory*. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, **52(2)**, (1948), 277–299.
- [29] Rutgers, I. R., *Relative viscosity and concentration*. Rheologica Acta, **2(4)**, (1962), 305–348.
- [30] Jürgen Wilke, Holger Kryk, Jutta Hartmann, Dieter Wagner, *Theory and Praxis of Capillary Viscometry*. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: <https://studylib.net/doc/8107695/theory-and-praxis-of-capillary-viscometry>.
- [31] Falling Ball Viscometer. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: <https://www.brookfieldengineering.com/-/media/ametekbrookfield/product-cut-sheets/lab-cut-sheets/viscometers-ct3-pft/falling-ball.pdf?dmc=1la=enrevision=605fd4b6-c6a4-499d-94f3-1b0c7383f530hash=3DA588293F5E0046E238ED9065F8C71A>.
- [32] Lab Rotary Digital Viscometer with Touch Screen Controller. [citirano 28. 6. 2021]. Dostopno na naslovu: https://www.tmaxlaboratory.com/lab-rotary-digital-viscometer-with-touch-screen-controller_p357.html.
- [33] Zimm, B. H., Crothers, D. M., *SIMPLIFIED ROTATING CYLINDER VISCOMETER FOR DNA*. Proceedings of the National Academy of Sciences, **48(6)**, (1962), 905–911.
- [34] Courbin, L., Cristobal, G., Winckert, M., Panizza, P., *Design of a low cost Zimm–Crothers viscometer: From theory to experiment*. American Journal of Physics, **73(9)**, (2005), 851–855.
- [35] Sakai, K., Hirano, T., Hosoda, M. *Electromagnetically Spinning Sphere Viscometer*. Applied Physics Express, **3(1)**, (2010), 016602.

- [36] Davenport, T. C., *Viscosity in the petroleum industry*. Physics Education, **3(3)**, (1968), 139–147.
- [37] McIntosh, K., Smith, A., Young, L., Leitch, M., Tiwari, A., Reddy, C., Baki, G., *Alkenones as a Promising Green Alternative for Waxes in Cosmetics and Personal Care Products*. Cosmetics, **5(2)**, (2018), 34.
- [38] Kim, K.M., Oh, H.M., Lee, J.H., *Controlling the emulsion stability of cosmetics through shear mixing process*. Korea-Aust. Rheol. J. **32**, (2020), 243–249.
- [39] Mitja Zidar, Petruša Rozman, Kaja Belko-Parkel, Miha Ravnik, *Control of viscosity in biopharmaceutical protein formulations*, Journal of Colloid and Interface Science, **580**, (2020), 308–317.
- [40] Inoue, N., Takai, E., Arakawa, T., Shiraki, K., *Arginine and lysine reduce the high viscosity of serum albumin solutions for pharmaceutical injection*. Journal of Bioscience and Bioengineering, **117(5)**, (2014), 539–543.