

QEYRİ ÜZVİ DUZLARIN AQRAR GELİNİN REOLOJİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

E.Ə.MƏSİMOV, A.R.İMAMƏLİYEV

*Bakı Dövlət Universiteti,
Bakı, AZ1148, Z.Xəlilov, 23*

İşdə NaCl, KCl və CaCl₂ duzlarının aqrar gelinin bəzi reoloji xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu əlavələrin köməyi ilə gelin axmasının astana gərginliyini və onun özlülüyünü məqsədyönlü şəkildə idarə etmək olar.

GİRİŞ

Bir çox polimer məhlulları müəyyən kritik konsentrasiyadan yuxarı konsentrasionalarda soyudulduqda gel halına keçirlər [1-3]. Elastiklik və özlü axın xassələrini eyni zamanda özündə birləşdirən gellər yeyinti sənayesində, əczaçılıqda, biomühəndislikdə, keramika texnologiyasında və s. geniş tətbiq olunur [4,5]. Geli baxılan konkret məsələnin həllində tətbiq edərkən onun reoloji parametrlərini (elastik sabitlərini, möhkəmliyini, özlülüyünü və s.) müəyyən nisbətdə seçmək lazım gəlir. Bu parametrlərin məqsədyönlü şəkildə dəyişdirilməsi üçün gələ daxil edilən müxtəlif əlavələrin (qeyri-üzvi duzlar, mikro- və nanohissəciklər və s.) bu parametrlərə təsirini öyrənmək vacibdir. Bu işdə fırlanma viskozimetri vasitəsi ilə bəzi duzların (NaCl, KCl və CaCl₂) aqrar gelinin reoloji xassələrinə (gelin axma gərginliyi, plastik özlülük, zahiri özlülük) təsiri öyrənilmişdir.

EKSPERIMENT

Təcrübədə istifadə olunan aqrar ("Hispanagar" firmasına məxsus) polisaxaridlərin geniş yayılmış nümayəndəsidir və yüksək gələmələgətirmə qabiliyyəti ilə fərqlənir [6]. Gelin hazırlanması aşağıdakı texnologiya üzrə yerinə yetirilir. Toz şəklində aqrar lazım olan miqdarda tərəzidə çəkilərək bidistillə olunmuş suya əlavə edilir və qarışıq 24 saat ərzində saxlanılır. Qarışıq suyun qaynama temperaturuna yaxın temperatura (təxminən 95 °C) qədər qızdırıldıqda şişmiş aqrar tamamilə suya keçir və bircins məhlul – zol alınır. Məhlul zol halında soyudulur və təxminən 35-40 °C temperaturalarda axıcılıq qabiliyyətini itirir, yəni zol - gel keçidi baş verir. Qeyd edək ki, aqrar geli geniş istilik histerezisi xassəsi göstərir. Aqrar geli qızdırıldıqda 85-90 °C-yə qədər gel halını saxlaya bilər.

İşdə istifadə olunan fırlanma viskozimetri R₁ və R₂ radiusa malik *h* hündürlüklü iki koaksial silindrdən ibarətdir. Gel nümunə məhlul halında bu silindrlərin arasında yerləşdirilir [6]. Xarici silindr fırlandıqda sürüşmə deformasiyası alınır. Deformasiyanın sürəti olaraq

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\varphi R_1}{R_2 - R_1} \quad (1)$$

kəmiyyəti götürülür, φ - xarici silindrin dönmə bucağıdır.

Fırlanmaya səbəb olan mexaniki gərginlik (σ) diskret yüklər vasitəsi ilə yaradılır və

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi R_1 h} \quad (2)$$

düsturu ilə təyin olunur. *m* - yükün kütləsi, *g* - sərbəstdüşmə təcildir.

İşdə qeyd olunan metodun köməyi ilə aqrar hidrogelinin bəzi reoloji xassələri – axının baş verdiyi kritik gərginlik, həmçinin plastik və zahiri özlülüklər təyin edilmişdir. Bu kəmiyyətlərin qiymətləri gelin axın əyrisindən alınır. Qeyd edək ki, axın əyrisi dedikdə sürüşmə deformasiyasının sürətinin gələ tətbiq olunan mexaniki gərginlikdən asılılığı $-\dot{\gamma}(\sigma)$ nəzərdə tutulur.

Axın əyrisinin xarakterik forması (1,5%- li aqrar geli, $t=20^{\circ}\text{C}$) şəkil 1-də göstərilmişdir. Bu əyrinin təhlili göstərir ki:

1) axın astana xarakteri daşıyır, yəni tətbiq olunan gərginliyin müəyyən bir qiymətindən sonra gel axmağa başlayır;

2) axın əyrisi müxtəlif bucaq əmsallarına malik olan iki düz xətdən ibarətdir: aşağı gərginliklərdə

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_1}(\sigma - \sigma_{01}),$$

yuxarı gərginliklərdə isə

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_2}(\sigma - \sigma_{02})$$

asıllığı ödəyir

$$(\eta_2 < \eta_1 \text{ və } \sigma_{02} > \sigma_{01}).$$

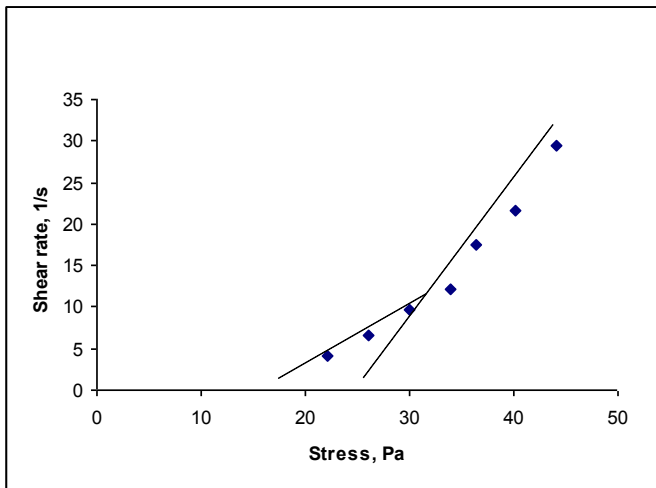
Bununla belə sonrakı müzakirələrdə axın əyrisini bir düz xətlə ifadə edəcəyik, yəni gelə Bingham «bərk cismi» kimi baxacağıq. Xatırladaq ki, Bingham mayesinin axın əyrisi

$$\sigma = \eta_p \dot{\gamma} + \sigma_0 \quad (3)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada σ_0 gelin axmasının astana gərginliyi (gelin qırılma gərginliyi), η_p isə plastik özlülük adlanır

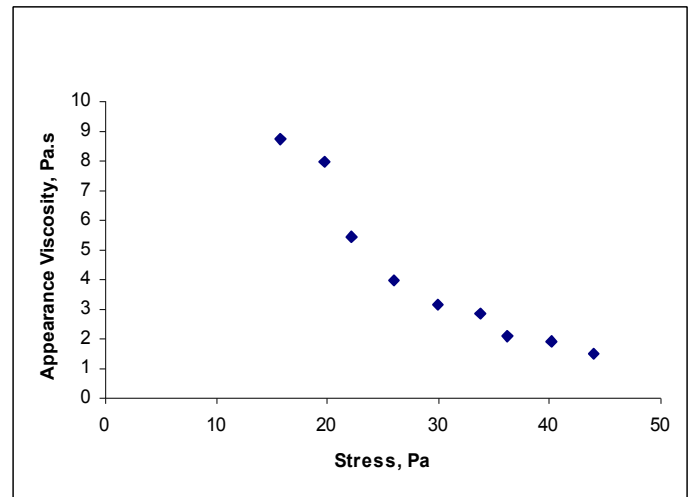
$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

nisbəti isə zahiri özlülük və ya stuktur özlülüüyü adlanır. Şəkil 2 də 1,5%- li aqrar gelinin struktur özlülüüyünün mexaniki gərginlikdən asıllığı verilmişdir. Gözləndiyi kimi gərginlik artdıqca özlülük azalır (axın asanlaşır) və böyük gərginliklərdə özlülüüyün qiyməti sabit bir qiymətə yaxınlaşır. Özlülüüyün bu qiyməti ən kiçik Nyuton özlülüüyü (η_{∞}) adlanır. Özlü mayelərdə müşahidə olunan ən böyük Nyuton özlülüüyü bizim qrafikdə görünmür, çünki σ_0 -dan kiçik gərginliklərdə axın olmadığından özlülüüyü ölçmək mümkün deyil.



Şəkil 1.

1,5%- li aqrar gelinin $t=20^{\circ}\text{C}$ də axın əyrisi



Şəkil 2.

1,5%- li aqrar gelinin $t=20^{\circ}\text{C}$ də zahiri özlülüüyünün mexaniki gərginlikdən asıllığı

Alınan nəticələri gelin mövcud molekulyar modeli ilə izah etmək olar. Məlumdur ki, gelə möhkəmlik verən, yəni onun formasının saxlanmasına səbəb vahid (bütöv) fəza torunun olmasıdır. Fəza toru ayrı-ayrı assosiatlardan və onları bir-birinə bağlayan rabitələrdən (tikişlərdən) ibarətdir. Müasir təsəvvürlərə görə aqar gelində bu assosiatların rolunu bir-biri ilə müəyyən fiziki təbiətli (hidrogen) rabitələrlə bağlı olan ikiqat spirallar və bunların birləşərək əmələ gətirdiyi daha yüksək tərtibli assosiatlar (bu assosiatlara supraliflər deyilir) oynayır [8]. Işığın səpilməsi ilə aparılan eksperimentlər [9] və bulanıqlıq spektrinin tədqiqi [10] bu assosiatların orta ölçüsünü qiymətləndirməyə imkan verir. 1,5 %-li aqar geli üçün bu assosiatların ölçüsü 100 nm tərtibində olur ki, bu da assosiaların yüzlərlə bispiraldan təşkil olunduğunu göstərir.

Gelin plastik deformasiyası (axması) gelə tətbiq olunan gərginliyin qiyməti müəyyən kritik həddi (σ_0) aşdıqda qeyd olunan struktur elementlərinin bir-birinə nəzərən dönməyən yerdəyişməsi, yəni fəza torunun qismən və ya tam dağılması ilə izah olunur.

Axın əyrisinin iki sınıq xətdən ibarət olması isə aşağı və yuxarı gərginliklər oblastında gelin xarici təsirə müxtəlif dərəcədə reaksiya verməsi ilə bağlıdır. Bu oblastlarda gel müxtəlif mikrostrukturlara malik olurlar. Ümumi təsəvvürlərə əsaslanaraq güman etmək olar ki, kiçik gərginliklərdə assosiatları bir-irine bağlayan rabitələr qırılmağa başlayır, böyük gərginliklərdə gəldəki iri ölçülü assosilar xırdalanırlar. Hər iki faktor özlülüyün azalması ilə nəticələnir. Böyük gərginliklərdə özlülüyün sabitləşməsi isə assosiatların tamamilə dağılmasından xəbər verir.

REOLOJİ XASSƏLƏRİN POLİMERİN KONSENTRASIYASINDAN ASILILIĞI

Cədvəl 1-də axın əyrisindən təyin etdiyimiz reoloji kəmiyyətlərin aqarın konsentrasiyasından asılılığı verilmişdir. Cədvəldən görünür ki, polimerin konsentrasiyasının artması hər üç kəmiyyətin artmasına səbəb olur.

Əvvəlki bölmədəki modelə əsaslanaraq hesab etmək olar ki, gelin möhkəmliyi (σ_0) assosiatlar arasındakı rabitələrin sayı və enerjisi ilə, özlülüylə isə bu assosiatların sayı və ölçüsü ilə müəyyən olunur. Aqarın konsentrasiyasının artması ilə hər üç kəmiyyətin artması göstərir ki, aqar molekullarının sayının artması assosiatların həm özlərinin, həm də onlar arasındakı tikişlərin sayının artmasına səbəb olur.

Cədvəl 1

Reoloji kəmiyyət	σ_0	η_p	η_∞
Aqar 0.5%	12.2	0.38	0.48
Aqar 1%	19.5	0.48	0.61
Aqar 1.5%	20.9	0.88	0.75
Aqar 2%	30.5	0.96	0.89

Özlülüylün (μ_∞) konsentrasiya asılılığının

$$\frac{\eta}{c} = A_1 + A_2c$$

Flori-Haggins qanunundan güclü kənara çıxması gelin mürəkkəb stukturlu sistem olduğunu göstərir.

QEYRİ - ÜZVİ DUZLARIN AQRIN REOLOJİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

Məlumdur ki, gelə əlavə olunan duzlar gelin alındığı mühitin – suyun xassələrini dəyişmək hesabına gelin xassələrini dəyişə bilər. Bu bölmədə suda həll olan bəzi qeyri-üzvi duzların (NaCl, KCl və CaCl₂) gelin yuxarıda qeyd olunan reoloji xassələrinə (axının başladığı gərginliyə, plastik və zahiri özlülüklərə) təsiri öyrənilmişdir. Göstərilən duzların seçilməsi, gelə daxil edilən kationların həm ion radiusunun, həm də valentliyinin

(yükünün) gelin xassələrinə təsirinin öyrənilməsi ilə əlaqədardır. Bundan başqa hər bir əlavəyə üç konsentrasiyada (0,05 %, 0,1 % və 0,2 %) baxmaqla bu əlavələrin konsentrasiyasının da gələ təsiri öyrənilmişdir. Adları çəkilən duzlar əvvəlcədən gelin hazırladığı suda həll olunur, sonra isə bu məhlulda yuxarıda təsvir olunan texnologiya üzrə gel hazırlanır.

Ölçmənin nəticələri Cədvəl 2 -də göstərilmişdir. Alınan nəticələr aqarın 1,5% konsentrasiyasına və otaq temperaturuna aiddir. Qeyd edək ki, axmanın başladığı kritik gərginlik gelin möhkəmlik göstəricisi kimi götürülə bilər və bundan sonra «gelin möhkəmliyi» dedikdə bu kəmiyyət başa düşüləcək.

Cədvəldən aşağıdakı qanunauyğunluqları görmək olar:

a) NaCl duzu gelin möhkəmliyini bir qədər azaldır, özlülüyünü isə artırır; konsentrasiyanın artması möhkəmliyi demək olar ki dəyişməz, özlülüğü isə əhəmiyyətli dərəcədə artırır.

b) KCl duzu kiçik konsentrasiyalarda gelin möhkəmliyini azaldır, böyük konsentrasiyalarda isə kəskin artırır. KCl duzu özlülüyə də eyni cür təsir göstərir;

c) CaCl₂ duzu gelin möhkəmliyini azca artırır, özlülüyünü isə kəskin artırır; konsentrasiya artdıqca bu effekt güclənir.

Yuxarıda qeyd olundu ki, gelin möhkəmliyi assosiatlar arasındakı tikişlərin sayı və enerjisi ilə, özlülüğü isə bu assosiatların sayı və ölçüsü ilə müəyyən olunur. Alınan nəticələrə əsasən deyə bilərik ki, natrium duzunun əlavə olunması assosiatların ölçüsünün artmasına səbəb olur. Kalium duzu assosiatların ölçüsünü azaldır, lakin onlar arasındakı rabitələrin sayını artırır. Kalsium duzu isə assosiatların ölçüsünü və sayını kəskin artırmaqla onlar arasındakı tikişlərin sayını da bir qədər artırır.

Cədvəl 2.

Reoloji kəmiyyət	σ_o	η_p	η_∞
Aqar 1.5%	20.9	0.88	0.75
Aqar 1.5%+0.05NaCl	16.8	0.36	1.2
Aqar 1.5%+0.1 NaCl	17.9	1.30	2,0
Aqar 1.5%+0.2 NaCl	18.5	1.46	2.55
Aqar 1.5%+0.05KCl	16.6	0.28	0.55
Aqar 1.5%+0.1 KCl	37.5	0.35	0.6
Aqar 1.5%+0.2 KCl	39.8	0.86	2.3
Aqar 1.5%+0.05CaCl	21.2	1.23	2.7
Aqar 1.5%+0.1 CaCl	25.8	2.18	5.5
Aqar 1.5%+0.2 CaCl	32.5	2.80	6.5

AQAR GELİNİN REOLOJİ XASSƏLƏRİNİN TEMPERATUR ASILILIĞI

Ölçmələrdə istifadə olunan fırlanma viskozimetri termostatla birləşdirilmiş istilik hamamı ilə təchiz olunmuşdur ki, bu müxtəlif temperaturlarda axın əyriləri qurmağa və yuxarıda göstərilən reoloji kəmiyyətlərin temperatur asılılığını öyrənməyə imkan verir.

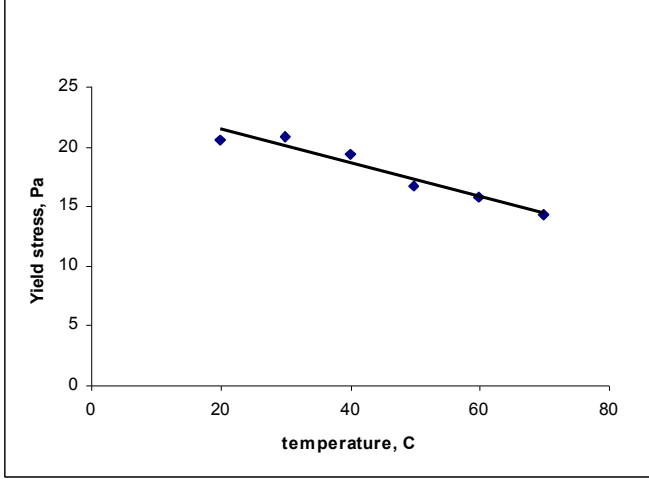
Gelin axmasının astana gərginliyinin temperaturdan asılılıq qrafiki Şəkil 3-də göstərilmişdir. Gözlənilməli kimi, temperaturun artması gelin qırılma gərginliyinin azalmasını səbəb olur. Bu, temperatur artdıqca fəza torunu əmələ gətirən rabitələrin enerji azalması ilə izah oluna bilər.

Özlülüğün mexaniki gərginlikdən asılılıq qrafikindən görünür ki, (Şəkil 2) bütün hallarda böyük gərginliklərdə özlülük sabit bir qiymətə yaxınlaşır. Bu qiymət ən kiçik Nyuton özlülüğü adlanır (η_∞) və gələki bütün səviyyəli assosiatların dağılması ilə bağlıdır.

Ən kiçik Nyuton özlülüğü gelin temperaturundan asılıdır və təbii ki, temperatur artdıqca azalır (Şəkil 4). Bu kəmiyyətin temperaturdan asılılığını yarımloqarifmik

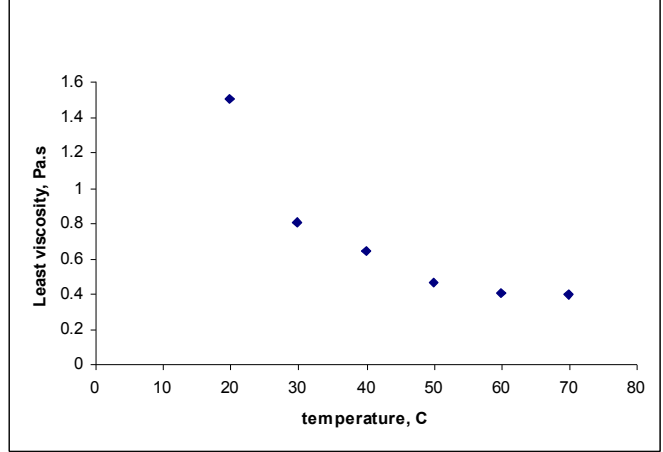
miqyasda ($\ln\eta$ -in $1000/T$ -dən asılılığı, T - mütləq temperaturdur) qurduqda (Şəkil 5) düz xətt alınır.

Alınan nəticə göstərir ki, ən kiçik Nyuton özlülüyün temperatur asılılığı $\eta_{\infty} = \eta_0 e^{E_a/RT}$ Arrenius qanununa tabe olur. Burada E_a axınının aktivləşmə enerjisi, R - universal qaz sabitidir. Şəkil 5-dəki düz xəttin meyl bucağını ölçməklə gəlin axınının aktivləşmə enerjisini hesablamaq olar. Bu enerjinin gələ daxil edilən duzun təbiətindən və konsentrasiyadan asılılığı Cədvəl 3 - də göstərilmişdir.



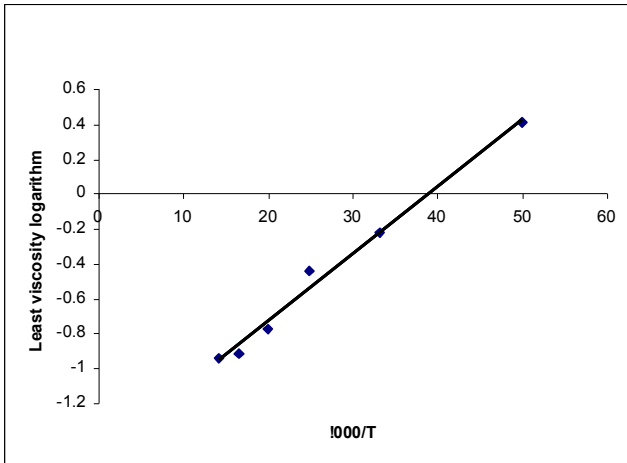
Şəkil 3.

Gəlin axmasının astana gərginliyinin temperaturdan asılılıq qrafiki



Şəkil 4.

1,5 li aqar gəlinin ən kiçik Nyuton özlülüyünün temperaturdan asılılığı



Şəkil 5.

1,5 li aqar gəlinin ən kiçik Nyuton özlülüyünün loqarifminin mütləq temperaturun tərs qiymətindən asılılığı.

Cədvəl 3.

Gəlin tərkibi	E_a , kC/mol
1,5% aqar	69,1
1,5% aqar+0,1% NaCl	75,8
1,5% aqar+0,2% NaCl	75,9
1,5% aqar+0,1% KCl	63,2
1,5% aqar+0,2% KCl	49,1
1,5% aqar+0,1% CaCl ₂	113,0
1,5% aqar+0,2% CaCl ₂	128,8

Cədvəldən görünür ki,

- a) NaCl axının aktivləşmə enerjisini azca artırır;
- b) KCl konsentrasiyada bu kəmiyyətin qiymətini azaldır;
- c) CaCl₂ isə E_a kəmiyyətinin qiymətini kəskin azaldır;
- d) duzların göstərdikləri təsirlər konsentrasiya artdıqca artır.

Göstərilən duzların aktivləşmə enerjisinə təsiri özlülüyə təsirin tamamilə əksinədir: özlülüyn artdığı halda aktivləşmə enerjisi azalır və əksinə. Bu qanuna uyğunluq hər iki kəmiyyətin (η_{∞} və E_a) eyni bir mexanizimlə bağlı olduğunu göstərir. Başqa sözlə duzların aktivləşmə enerjisinə təsiri bir daha təsdiq edir ki, NaCl duzu suyun stukturunu artırır, yəni klasterləşməyə səbəb olur. Suda klasterləşmənin artması sərbəst su molekullarının sayının azalması deməkdir. Bu isə gəldəki fəza torunu əmələ gətirən assosiatların ölçüsünün və sayının azalmasına səbəb olur. KCl haqqında onu deyə bilərik ki, bu duz sudakı klasterləşməni zəiflədir (gəlin özlülüynü artırır), CaCl₂ isə sudakı klasterləşməni kəskin azaldır (gəlin özlülüynü kəskin artırır).

NƏTİCƏ

Görülən işin nəticələrinin təhlili göstərir ki, gələ daxil edilən ion əlavələrinin ləməyi ilə gəlin mikrostrukturunu, yəni gəli əmələ gətirən assosiatların sayını və ölçüsünü, həmçinin bu assosiatlar arasındakı rabitələrin sayını və enerjisini dəyişmək, bunun əsasında isə gəlin reoloji parametrlərini müəyyən hədlərdə idarə etmək mümkündür.

1. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель, *Физика полимеров, Ленинград, Химия*, (1990) 430.
2. Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимский, *Успехи химии*, **43** (1974) 1102.
3. С.П.Папков, *Студнеобразное состояние полимеров, М., Химия*, (1974) 214.
4. J.M.Guenet, *Termoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers, New York, Academic Press*, (1992) 212.
5. E Ə Məsimov A R İmaməliyev *Gel onun fiziki xassələri və tətbiq sahələri BDU nun Xəbərləri №4* (2006) 623.
6. I.C.M.Dea, *Pure & Appl. Chemistry*, **61** (1987) 1315.
7. Howard A. Barnes, *A Handbook of Elementary Rheology, University of Wales*, (2000) 212.
8. K.C.Labropoulos, D.E.Niesz et all, *Carbohydrate Polymers*, **50** (2002) 393.
9. Y.Narayanan, J.Y.Xiong, X.Y.Liu, *Journal of Physics: Conference Series* **28** (2006) 83.
10. Э.А.Масимов, В.В.Прудько, С.А.Гаджиев, Л.Н.Хомутов, *Коллоидный журнал*, **46** (1984) 1006.

INFLUENCE OF INORGANIC SALTS ON AGAR GEL RHEOLOGICAL PROPERTIES

E.A.MASIMOV, A.R. İMAMALIYEV

The influence of inorganic salts NaCl, KCl and CaCl₂ on the some rheological properties agar gel has been investigated. The possibility of purposeful controlling of yield stress and viscosity of gel by the addition of the mentioned additives has been shown.

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГАРОВОГО ГЕЛЯ

Э.А.МАСИМОВ, А.Р.ИМАМАЛИЕВ

В работе изучено влияние солей NaCl, KCl и CaCl₂ на некоторые реологические свойства агарового геля. Показана возможность целенаправленного управления пороговым напряжением течения и вязкости геля с помощью указанных добавок.

Редактор: А.Гарибов