

UOT 532:537.311.32

Al₂O₃ NANOHISSƏCİKLƏRİNİN AQRAR GELİNİN REOLOJİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ**E.Ə.MƏSİMOV, A.R.İMAMƏLİYEV***Bakı Dövlət Universiteti**masimovspectr@rambler.ru, rahimoglu@mail.ru*

İşdə fırlanma viskozimetrinin köməyiylə Al₂O₃ nanohissəciklərinin aqrar gelinin bəzi reoloji xassələrinə (axının başladığı kritik gərginlik və ən kiçik Nyuton özlülüüyü) təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, gələ 0,5 % Al₂O₃ nanohissəcici əlavə olunduqda o Binqam mayesindən Nyuton mayesinə çevrilir. Bundan başqa, ən kiçik Nyuton özlülüüyü bir qədər azalır. Alınan nəticələrin vahid model əsasında izahı verilmiş, onların spektrofotometrik ölçmələrlə uzlaşdırılması yerinə yetirilmişdir.

Açar sözlər: aqrar geli, reologiya, nanohissəcik, Binqam mayesi, Nyuton mayesi.

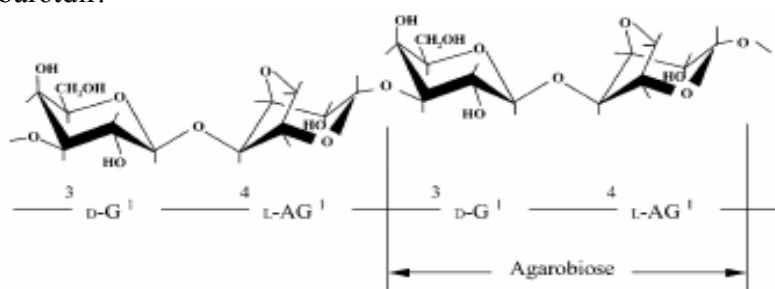
Maddənin xüsusi bir halı olan gel həm elmi, həm də praktik tətqiq baxımından böyük maraq doğurur. Orqanizmlə uyuşan olduğundan biopolimer gelləri son vaxtlarda biotexnologiyada, təbabətdə, yeyinti sənayesində və kosmetologiyada geniş tətqiq olunur [1-6]. Bunlardan bəzilərini sadalayaq. Bəzi süni orqanlar (əzələ, qığırdaq, sümük, kontakt linzaları və s.) polisaxaridlər əsasında hazırlanmış hidrogellərlə əvəz olunur. Dərman maddələrini gələ kapsullaşdırmaq və ya gələ dispersiya etməklə onların təsirinin davam etmə müddətini və hədəf orqana istiqamətlənmiş köçürülməsini tənzimləmək olar. Bir çox qida məhsullarının (cem, marmelad, dondurma və s.) keyfiyyətini və saxlanma müddətini yaxşılaşdırmaq üçün onları gel halında düzəldirlər. Bu siyahını davam etdirmək olar.

İstənilən tətqiq zamanı gelin mexaniki (reoloji) xassələrini müəyyən hədlərdə idarə etməyi bacarmaq lazımdır. Bunun ən sadə yollarından biri gələ müxtəlif təbiətli əlavələr daxil etməkdir. Bu əlavələrin gelin reoloji xassələrinə təsiri, ilk növbədə onların suyun strukturuna təsiri ilə əlaqədardır [7,8]. Yüksək səthi aktivlik göstərdiklərinə görə nanohissəciklər də suyun strukturunu dəyişməklə gelin reoloji xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər. Bu işdə koaksial silindrik viskozimetrin köməyiylə Al₂O₃ nanohissəciklərinin aqrar gelinin bəzi reoloji xassələrinə (axının başladığı kritik gərginlik və struktur özlülüüyü) təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr gelin strukturunda baş verən dəyi-

şikllərlə izah edilmişdir. Deyilən fikirləri təstiq etmək üçün əlavə spektrofotometrik ölçmələr (gəlin bulanıqlıq spektrinin öyrənilməsi) yerinə yetirilmişdir.

Eksperiment

Təcrübələrdə gələmələgətirici polimer olaraq polisaxaridlərin tipik nümayəndəsi olan aqardan istifadə edilmişdir [2]. Aqar su mühitində güclü gələmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir. Aqar bəzi dəniz yosunlarının (*Gellidium*, *Gracilaria* və *Precoldia*) qabığından alınır. Bütün aqar polisaxaridlərinin əsas quruluş vahidi olan aqarobioz disaxaridinin quruluşu şəkil 1-də göstərilmişdir. O, iki 1,3-β-D qalaktopiranoza (D-G) və 1,4-3,6-anhidro-α-L-qalaktopiranozadan ibarətdir.



Şək.1. Aqar monomerinin kimyəvi quruluşu.

Aqar geli HİSPANAGAR firmasının istehsalı olan tozşəkilli aqardan standart texnologiya üzrə hazırlanmışdır [8]. Toz şəklində olan aqar lazım olan miqdarda tərzidə çəkilərək təmiz (bidistillə) suyuna əlavə olunur və 1 – 2 gün bu vəziyyətdə saxlanır. Bu mərhələ aqarın şişməsi adlanır. Şişmiş aqar suyun qaynama temperaturuna yaxın temperatura qədər (95 °C) qızdırılır və bir neçə saat bu vəziyyətdə saxlanılır. Məhlul 16 mkm məsaməli şüşə süzgecdən keçirildikdən sonra soyudulur və 35-40 °C intervalında gel halına keçir.

Təcrübədə istifadə olunan Al₂O₃ nanohissəcikləri 40 - 60 nm ölçüyə malikdir. Nanohissəciklərin gələ daxil edilməsi yüksəktemperaturlu zol fazada həyata keçirilir.

Yuxarıda göstərilən reoloji kəmiyyətləri (axmanın astana gərginliyi və ən kiçik Nyuton özlülüyü) ölçmək üçün istifadə olunan fırlanma viskozimetri R₁ və R₂ radiusa malik h hündürlüklü iki koaksial silindrdən ibarətdir. Hər bir ölçmədən əvvəl gel məhlul (zol) halında bu silindrlərin arasına tökülür və termodinamik tarazlıq halının alınması üçün bir gün verilmiş temperaturda saxlanır, çünki polimer məhlulu zol halından gel halına keçdikdən sonra fəza torunun formalaşması (assosiatların sayının və ölçüsünün, assosiatlar arasındakı rabitələrin sayının qərarlaşması) uzun müddət davam edir. Daxili silindr fırlandıqda sürüşmə deformasiyası yaranır. 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 - daxili silindrin dönmə bucağıdır.

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

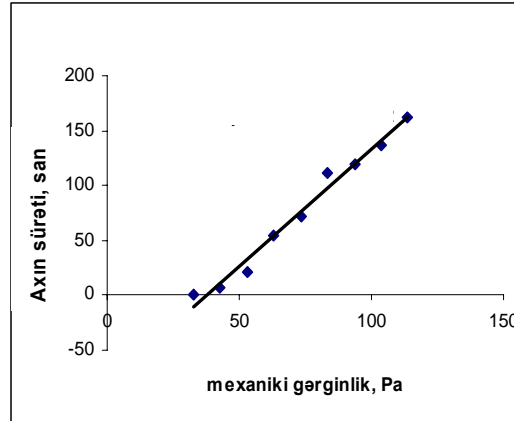
$$\sigma = \frac{mg}{2\pi R_1 h} \quad (2)$$

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

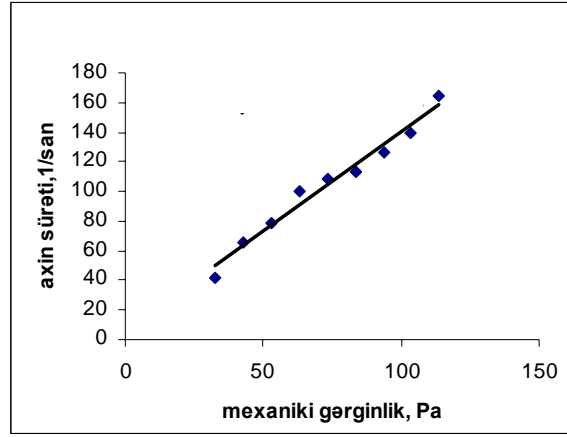
Sürüşmə deformasiyasının sürətinin gələ tətbiq olunan mexaniki gərginlikdən asılılığı ($\dot{\gamma}(\sigma)$) axın əyrisi adlanır. Yuxarıda eyd olunan reoloji kəmiyyətlərin qiymətləri gəlin axın əyrisindən alınır.

Al₂O₃ nanohissəciklərinin aqar gəlinin axın əyrisinə təsiri

Ölçmələrin nəticələri aşağıdakı 2 və 3 şəkillərində göstərilmişdir. Göründüyü kimi, 0,5%-li aqar gəlinin axın əyrisi $\sigma = \sigma_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$ tənliyi şəklindədir, yəni aqar geli Binqam mayesidir. Burada σ_0 - gəlin axma gərginliyi, $\dot{\gamma}$ - axın sürəti, η - özlülükdür. Gələ 0,5 % Al₂O₃ nanohissəcikləri əlavə etdikdə onun axma gərginliyi 36 Pa-dan, demək olar ki, sıfıra enir, başqa sözlə desək, gel Nyuton mayesinə çevrilir ($\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$). Bundan əlavə, Al₂O₃ nanohissəcikləri aqar gəlinin ən kiçik Nyuton özlülüyünü ($\eta_\infty = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$) də təxminən iki dəfə azaldır.



Şək. 2. 0,5 %-li aqar gəlinin axın əyrisi.



Şəkil 3. Al_2O_3 nanohissəcikləri əlavə olunmuş 0,5 %-li aqar gelinin axın əyrisi.

Alınan nəticələri aqar gelin mövcud molekulyar modeli ilə izah etmək olar. Bir çox biopolimerlərdə olduğu kimi, aqarobiozda müəyyən funksional (hidrofil və hidrofob) qrupların mövcud olması aqarın suda məhlulunda zol-gel keçidi temperaturundan bilavasitə yuxarıda yumaq-bispiral konformasiya keçidinin baş verməsinə səbəb olur. Alınan bispiral addımı təxminən $1,9\text{ mkm}$ olan və bir-birinə nəzərən $0,95\text{ mkm}$ sürüşmüş iki spiraldan ibarətdir [10]. Bispiralın oxu boyunca uzanan daxili boşluğun həcmi kifayət qədər böyük olub çoxlu sayda su molekullarını özündə saxlaya bilər. Bispiralların daxilində bağlı suyun olması nüvə maqnit rezonansı tədqiqatları ilə təsdiq olunmuşdur [10]. Bağlı su, yaranmış hidrogen rabitələri hesabına bispirala əlavə möhkəmlik verir.

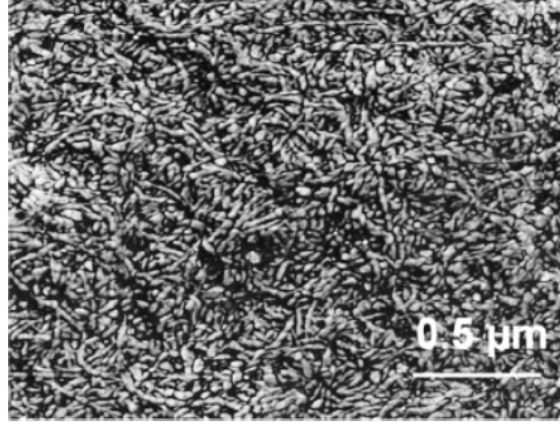
Aqaroboz vahidindəki 4 hidrosil qrupdan 3-ü bispiraldan xaricə doğru yönəlir və həcmdəki su molekulları ilə hidrogen rabitəsinə girirlər. Hidrogen rabitələrinin köməyiylə bu bispirallar birləşərək daha yuxarı tərtibli assosiatlar - supraliflər əmələ gətirirlər. Bu molekulüstü hissəciklər öz aralarında birləşərək üçölçülü tor əmələ gətirirlər. Ümumiyyətlə, gelin reoloji xasələri həm bispiralların daxilindəki, həm də bispirallar arasındakı qarşılıqlı təsirdən asılıdır. Işıqın səpilməsi metodu ilə bu molekulüstü hissəciklərin ölçüsünü asanlıqla təyin etmək olar. [11, 12]-də göstərilir ki, aqar gelində bu hissəciklərin ölçüsü $0,1\text{ mkm}$ tərtibində alınır. Şəkil 4-də 1%-li aqar gelinin atom qüvvət mikroskopunda (AFM) çəkilmiş şəkli göstərilmişdir [13].

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.

Ümumi təsəvvürlərə əsaslanaraq güman etmək olar ki, kiçik gərginliklərdə assosiatları bir-birinə bağlayan rabitələr qırılmağa başlayır, böyük gərginliklərdə gələndəki iri ölçülü assosiatlar xırdalanırlar. Hər iki faktor özlülüyün

azalması ilə nəticələnir. Böyük gərginliklərdə özlülüyün sabitləşməsi isə assosiatların xırdalanmasının başa çatması ilə bağlıdır.

Alınan nəticə göstərir ki, Al_2O_3 nanohissəcikləri gelin strukturunu əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Bizim fikrimizcə, bu onunla bağlıdır ki, gələ daxil edilən səthi aktiv Al_2O_3 nanohissəcikləri öz ətrafına böyük miqdarda su cəlb etməklə aqar makromolekullarının assosiatlaşmasına mane olur. Assosiatların sayının azalması fəza torunun zəifləməsinə, yəni gelin axmasının asanlaşmasına, onların ölçüsünün kiçilməsi isə gelin özlülüyünün azalmasına səbəb olur.



Şək. 6. 1%-li aqar gelinin atom qüvvət mikroskopunda (AFM) çəkilmiş şəkli.

Aqar gelinin spektrofotometrik tədqiqi

Gelin reoloji xassələri onun strukturunu ilə bilavasitə bağlı olduğundan onun strukturunun öyrənilməsi çox vacibdir. Gelin strukturunun öyrənilməsində ən effektiv metodlardan biri işığın səpilməsi metodudur. Bu bölmədə spektrofotometr vasitəsilə aqar gelində işığın səpilməsi və Al_2O_3 nanohissəciklərinin bu xassələrə təsiri öyrənilmişdir.

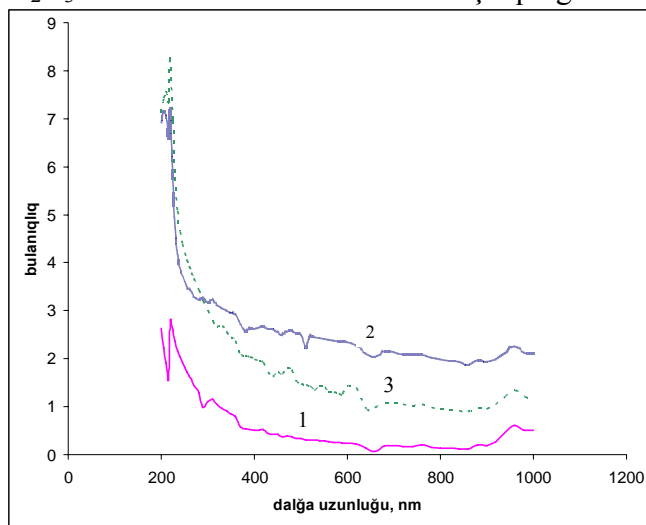
Qeyd etdiyimiz kimi aqar gelinin fəza toru ikiqat spirallardan və çoxlu sayda ikiqat spirallı özündə birləşdirən daha yuxarı tərtibli assosiatlardan – supraliflərdən ibarətdir. Aqar gelinə bulanıqlıq verən bu assosiatlardır. Qeyd edək ki, bulanıqlıq dedikdə

$$\tau = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

kəmiyyəti nəzərdə tutulur. Burada L - nümunə tökülüş küvetinin qalınlığı, I_0 - təmiz sudan keçən, I isə geldən keçən işığın intensivliyidir.

Hər bir ölçmədən əvvəl gel məhlul (zol) halında qalınlığı 10 mm olan standart kvarts küvetə tökülür və termodinamik tarazlıq halının alınması üçün bir gün verilmiş temperaturda saxlanılır.

Ölçmələr SF-46 spektrofotometrində 190 nm – 1100 nm dalğa uzunluğu intervalında 1 nm addımla yerinə yetirilmişdir. Ölçmələrin nəticələri şəkil 5-də göstərilmişdir (1 – 0,5 %-li təmiz aqar gelinə, 2 - su + Al₂O₃ kolloid sisteminə, 3 - 0,5% Al₂O₃ nanohissəcikləri əlavə olunmuş aqar gelinə aiddir.



Şəkil 5. Aqar gelinin və su + Al₂O₃ kolloid sisteminin bulanıqlıq spektri.

Göründüyü kimi, demək olar ki, bütün dalğa uzunluğu diapazonunda su + Al₂O₃ kolloid sistemi işığı daha güclü səpdir ki, bu Al₂O₃ nanohissəciklərinin klasterlər əmələgətirməsi ilə bağlıdır. Aqar gelinin işığı səpməsi, yuxarıda qeyd olunduğu kimi, gəldəki assosiatlarla bağlıdır.

Aqar gelinə Al₂O₃ nanohissəcikləri əlavə etdikdə işığın səpilməsində həm klasterlər, həm də assosiatlar rol oynayır. Şəkildən göründüyü kimi, qısdalğalı oblastda assosiatların rolu daha güclüdür. Ədəbiyyat verilənləri göstərir ki, 0,5%-li assosiatların ölçüsü 100 nm tərtibində olur.

Ona görə də düşən işığın dalğa uzunluğu kiçildikcə (assosiatların ölçüsünə yaxınlaşdıqca) aqar geli işığı daha güclü səpdir, yəni bulanıqlığı artırır. Al₂O₃ nanohissəcikləri qatılmış aqar gelinin işığı daha güclü səpməsi nanohissəciklərin təsiri ilə assosiatların xirdalanması fikrini təstiq edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Guenet J.M., Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers, New York, Academic Press, 1992, 212 p.
2. Polymer Gels and Networks, ed. By Y. Osada and A. Khokhlov, Marcel Dekker Inc., 2002, 395 p.
3. Dea I.C.M., Industrial Polysaccharides – Pure & Appl. Chemistry, 1987, v.61, №7, p.1315-1323.
4. Food Stabilizers, Thickeners and Gelling Agents, ed. By Alan Iverson, Willey-Blacwell, 2010, 372 p.
5. Hydrocolloids: Part 1: Physical Chemistry and Industrial Application of Gels, Polysaccharides and Proteins, ed. by Nishinary K., Elsevier, 2000, 481 p.

6. Polymeric Biomaterials, ed. By S. Dumitriu, Marcel Dekker Inc., 2001, 1130 p.
7. Smart Polymers: Application in Biotechnology and Biomedicine, ed. By I. Galayev and B. Matiasson, CRC Press, 2008, 492 p.
8. Məsimov E.Ə., İmaməliyev A.R. Qeyri-üzvi əlavələrin aqar gelinin reoloji xassələrinə təsiri, AMEA-nın Xəbərləri, 2009, v.XXIX, №2, s.92-95.
9. Masimov E.A., İmaməliyev A.R. Influence of polyethyleneglycol on agar gel rheology properties, J.of Qafqaz, 2009, №25, p.28-32.
10. Labropoulus K.C., Niesz D.E. et all. Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments, Carbohydrate Polymers, 2002, v.50, p.393-406.
11. Narayanan J., Xiong J.Y., Liu X.Y./Determination of agarose gel pore size: absorbance measurements vis-a-vis other techniques, Journal of Physics, Conference Series, 2006, v.28, p.83-86.
12. Masimov E.A., Prudko V.V., Gadzhiev S.A., Khomutov L.I./The change of size and number of supermolecular particles during the gel-formation process in the agar-water and agarosa-water systems, Colloid Journal., 1984, v.46, №4, p.83-86.
13. Guenet J.M. Polymer Solvent Molecular Compounds, Elsevier, 2008, 333 p.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГАРОВОГО ГЕЛЯ

Э.А.МАСИМОВ, А.Р.ИМАМАЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

С помощью ротационного вискозиметра изучено влияние наночастиц Al_2O_3 на некоторые реологические свойства (напряжение течения и наименьшая ньютоновская вязкость). Показано, что при прибавлении наночастиц Al_2O_3 в количестве 0,5% в агаровому гелю, последний из бингамской жидкости превращается в ньютоновскую. Кроме того, наименьшая ньютоновская вязкость уменьшается в 1,5 раза. Полученные результаты подтверждены спектрофотометрическими измерениями.

Ключевые слова: агаровый гель, реология, Бингамская жидкость, ньютоновская жидкость

INFLUENCE OF Al_2O_3 NANOPARTICLES ON AGAR GEL RHEOLOGICAL PROPERTIES

E.A.MASIMOV, A.R.IMAMALIYEV

SUMMARY

The influence of Al_2O_3 nanoparticles on some rheological properties (field stress and least Newtonian viscosity) has been studied by using rotational viscosimeter. It is shown that agar gel transits from Bingham fluid to Newtonian fluid by adding 0,5%(w.) Al_2O_3 nanoparticles. Moreover, the least Newtonian viscosity decreases nearly 1,5 time. The interpretation of the obtained results is given which is further confirmed by spectrophotometric measurements.

Key words: agar gel, rheology, Bingham fluid, Newtonian fluid.

Redaksiyaya daxil olub: 03.05.2011-ci il

Çapa imzalanıb: 17.06.2011-ci il