

UOT 532:537.311.32

**AQAR GELİNİN REOLOJİ XASSƏLƏRİNİN İDARƏ OLUNMASI
MÜMKÜNLÜYÜ HAQQINDA****E.Ə.MƏSİMOV, A.R.İMAMƏLİYEV***Bakı Dövlət Universiteti**masimovspectr@rambler.ru, rahimoglu@mail.ru*

Elastiklik və özlü axın xassələrini eyni zamanda özündə birləşdirən gellər yeyinti sənayesində, əczaçılıqda, biomühəndislikdə və digər sahələrdə geniş tətbiq olunur. Geli baxılan konkret məsələnin həllində tətbiq edərək 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 düzlar, mikro- və nanohissəciklər və s.) bu parametrlərə təsirini öyrənmək vacibdir. Bu işdə fırlanma viskozimetri vasitəsilə bəzi duzların (NaCl, KCl və CaCl₂), ikinci polimerin (polietilenqlikol) və nanohissəciklərin köməyi ilə aqar gelinin bəzi reoloji xassələrinin (axının başladığı kritik gərginlik və struktur özlülüyü) məqsədyönlü şəkildə idarə olunması imkanları nəzərdən keçirilmişdir. Alınan nəticələrin vahid model əsasında izahı verilmişdir.

Açar sözlər: aqar geli, reologiya, qələvi duzları, nanohissəcik, polietilenqlikol

Maddənin xüsusi bir halı olan gel həm fundamental elmi, həm də praktik tədqiq baxımından böyük maraq doğurur. Orqanizmlə uyuşan olduğundan biopolimer gelləri son vaxtlarda biotexnologiyada, təbabətdə, yeyinti sənayesində və kosmetologiyada geniş tətbiq olunur [1-3]. Bunlardan bəzilərini sadalayaq. Bəzi süni orqanlar (əzələ, qıgırdaq, sümük, kontakt linzaları və s.) polisaxaridlər əsasında hazırlanmış hidrogellərlə əvəz olunur [4,5]. Dərman maddələrini gəldə kapsullaşdırmaq və ya gəldə dispersiya etməklə onların təsirinin davam etmə müddətini və hədəf orqana istiqamətlənmiş köçürülməsini tənzimləmək olar [6,7]. Bir şox qida məhsullarının (cem, marmelad, dondurma və s.) keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq və saxlanma müddətini artırmaq üçün onları gel halında düzəldirlər [8]. Bu siyahını davam etdirmək olar.

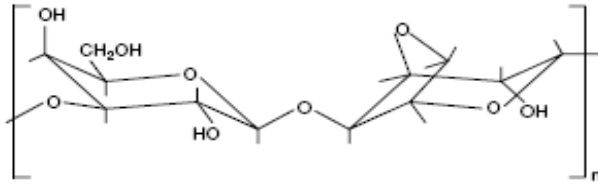
İstənilən tətbiq zamanı gelin mexaniki (reoloji) xassələrini müəyyən hədlərdə idarə etməyi bacarmaq lazımdır. Bunun ən sadə yollarından biri gələ müxtəlif təbiətli əlavələr daxil etməkdir.

Bu işdə fırlanma viskozimetri vasitəsilə bəzi duzların (NaCl, KCl və CaCl₂), əsasların, ikinci polimerin (polietilenqlikol) və nanohissəciklərin kö-

məylə aqar gelinin bəzi reoloji xassələrinin (axının başladığı kritik gərginlik və struktur özlülüyü) məqsədyönlü şəkildə idarə olunması imkanları nəzərdən keçirilmişdir. Alınan nəticələr gelin strukturunda baş verən dəyişikliklərlə izah edilmişdir.

Eksperiment

Təcrübələrdə geləmələgətirici polimer olaraq polisaxaridlərin tipik nümayəndəsi olan aqardan istifadə edilmişdir [9]. Aqar su mühitində güclü geləmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir. Aqar bəzi dəniz yosunlarının (*Gellidium* və *Gracilaria*) 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. Təbii aqar iki tərkib hissədən (komponentdən) ibarətdir. Bunlardan biri çox güclü gel əmələgətirmə qabiliyyətinə malik aqarozadır, digəri isə aqaropektin adlanır və bütün yüklü polisaxarid komponentləri özündə birləşdirir. Aqarozanı, hətta kiçik miqdarda (0,15%) suya əlavə etdikdə gel əmələ gətirir. Məsələn, 1%-li aqar geli 85 – 90 °C temperaturalara qədər gel xassəsini saxlayır.



Şək. 1.

Müasir modellərə görə aqar gelinin fəza toru ikiqat spirallardan və çoxlu sayda ikiqat spirali özündə birləşdirən daha yüksək tərtibli assosiatlardan – supraliflərdən ibarətdir [10-12]. Aqar gelinə bulanıqlıq verən bu assosiatlardır.

Aqar geli HİSPANAGAR firmasının istehsalı olan tozşəkili aqardan standart texnologiya üzrə hazırlanmışdır [13]. Toz şəklində olan aqar 0,5 çəki %-i miqdarında tərəzidə 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 dəqiqə bu vəziyyətdə saxlanılır. Məhlul 16 mkm məsaməli şüşə süzgəcdən keçirildikdən sonra soyudulur və 35-40 °C intervalında gel halına keçir. Aqar geli geniş istilik histerezi xassəsinə malikdir, yəni 80 – 90 °C temperaturalara qədər gel halını saxlaya bilər.

Yuxarıda göstərilən reoloji kəmiyyətləri (axma gərginliyi və struktur özlülüyü) ölçmək üçün istifadə olunan fırlanma viskozimetri R_1 və R_2 radiusa malik h hündürlüklü iki koaksial silindrdən ibarətdir [14]. Hər bir ölçmədən əvvəl gel məhlul (zol) halında bu silindrlərin arasına tökülür və termodinamik

tarazlıq halının alınması üçün bir gün verilmiş temperaturda saxlanılır, çünki polimer məhlulu zol halından gel halına keçdikdən sonra fəza torunun formalaşması (assosiatların sayının və ölçüsünün, assosiatlar arasındakı rabitələrin sayının artması) uzun müddət davam edir.

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 vasitəsilə yaradılır və

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

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

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

Aqar gəlinin axın əyrisinin təhlili

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

1) axın astana xarakteri daşıyır, yəni tədbiq olunan gərginliyin müəyyən bir qiymətindən sonra gel axmağa başlayır, yəni aqar geli özünü Binqam mayesi kimi aparır;

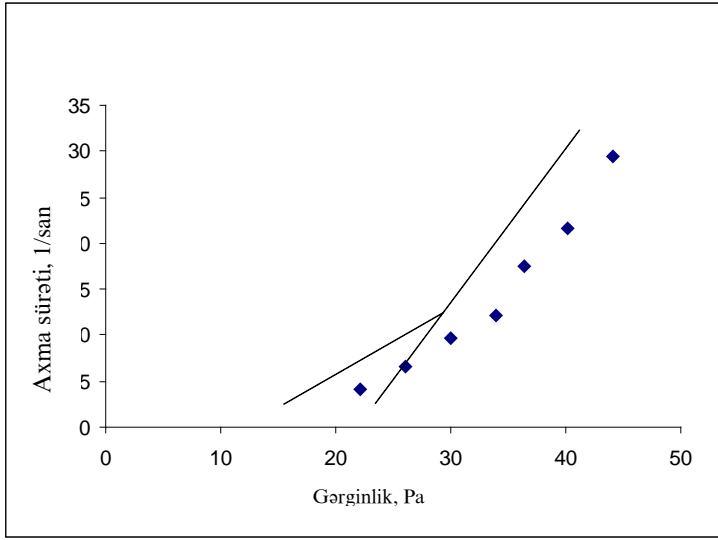
2) axın əyrisi müxtəlif bucaq əmsallarına malik olan iki düz xətdən ibarətdir: aşağı gərginliklərdə $\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_1}(\sigma - \sigma_{01})$, yuxarı gərginliklərdə isə

$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_2}(\sigma - \sigma_{02})$ asılılığı ödəyir ($\eta_2 < \eta_1$ və $\sigma_{02} > \sigma_{01}$).

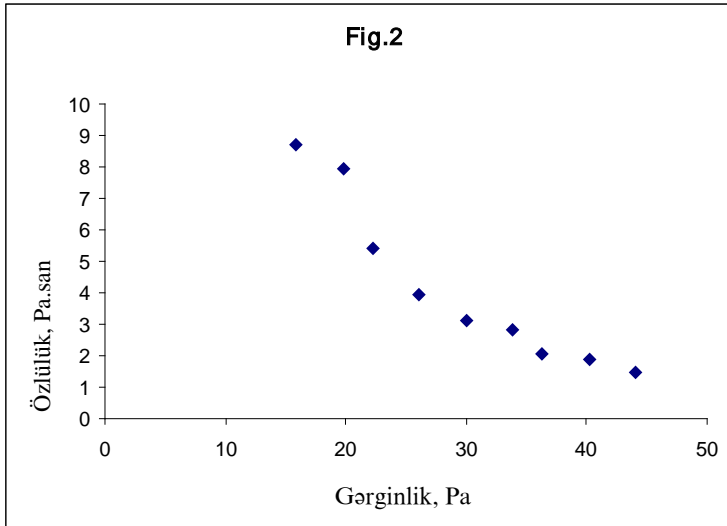
Bununla belə bəzi hallarda axın əyrisini bir düz xətlə ifadə edəcəyik, yəni hesab edəcəyik ki, gəlin axın əyrisi

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

Binqam qanunu ilə təsvir olunur. Burada σ_0 gəlin axmasının astana gərginliyi (gəlin axma gərginliyi), η_p isə plastik özlülük adlanır.



Şək. 2.



Şək. 3.

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

nisbəti isə zahiri özlülük və ya struktur özlülüüyü adlanır. Şəkil 2-də 1,5%- li aqar gelinin struktur özlülüüyünün mexaniki gərginlikdən asılılığı 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

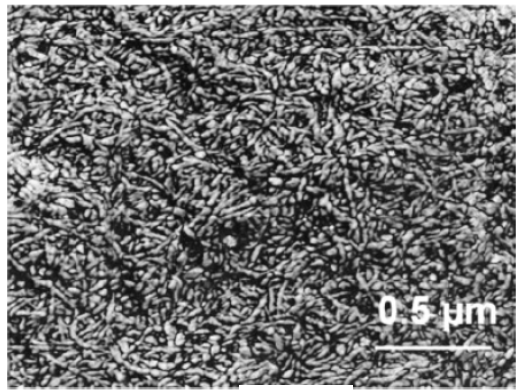
olunan ən böyük Nyuton özlülüüyü [15]. bizim qrafikdə görünmür, çünki σ_0 - dan kiçik gərginliklərdə axın olmadığından istifadə olunan metodla özlülüüyü ölçmək mümkün deyil.

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-birspiral 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 [16, 17]. Bispiralin 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 [17]. Bağlı su, yaranmış hidrogen rabitələri hesabına bispirala əlavə möhkəmlik verir.

Aqaroboz vahidindəki 4 hidroksil 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 - supralifllər əmələ gətirirlər. Bu molekulüstü hissəciklər yüzlərlə və minlərlə birspiralı özündə birləşdirir və üçölçülü torun reoloji xassələrinə əhəmiyyətli pay verirlər [11,12]. Ümumiyyətlə, gelin reoloji xasələri həm birspiralların daxilindəki, həm də bispirallar arasındakı qarşılıqlı təsirdən asılıdır. Işığın səpilməsi metodu ilə bu molekulüstü hissəciklərin ölçüsünü asanlıqla təyin etmək olar. [18, 19]-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 [20].

Gelin plastik deformatsiyası (axması) gələ tədbiq 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-birinə bağlayan rabitələr qırılmağa başlayır, böyük gərginliklərdə gələki iri ölçülü assosiatlar xırdalanırlar.



Şək. 4.

Hər iki faktor özlülüyün azalması ilə nəticələnir. Böyük gərginliklərdə özlülüyün sabitləşməsi isə assosiatların tamamilə dağılmasından xəbər verir.

Aqar gelinin reoloji xassələrin aqarın konsentrasiyasından asılılığı

Cədvəl 1-də axın əyrisindən təyin olunan reoloji kəmiyyətlərin aqarın konsentrasiyasından asılılığı verilmişdir. Cədvəldən göründüyür kimi, 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, özlülüyü 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 ölçüsünün, həm sayının, həm də onlar arasındakı tikişlərin sayının artmasına səbəb olur.

Cədvəl 1

| Özlülüyün (η_∞) konsentrasiyasından asılılığının | Reoloji kəmiyyət | σ_0 | η_p | η_∞ |
|---|------------------|------------|----------|---------------|
| $\frac{\eta}{c} = A_1 + A_2c$ Florigins qanunundan [21] güclü kənara çıxması gelin mürəkkəb stukturlu sistem olması ilə bağlıdır. | 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 |

Qeyri-üzvi duzların aqar gelinin reoloji xassələrinə təsiri

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 özlülülklərə) 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 gelə təsiri öyrənilmişdir. Adları çəkilən duzlar əvvəlcədən gelin hazırlandığı 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.

| 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 ₂ | 21.2 | 1.23 | 2.7 |
| Aqar 1.5%+0.1 CaCl ₂ | 25.8 | 2.18 | 5.5 |
| Aqar 1.5%+0.2 CaCl ₂ | 32.5 | 2.80 | 6.5 |

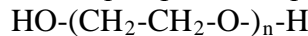
Cədvəldən aşağıdakı qanunauyğunluqları görmək olar:

- NaCl duzu gəlin möhkəmliyini bir qədər azaldır, özlülüyünü isə artırır; konsentrasiyanın artması möhkəmliyi, demək olar ki, dəyişmir, özlülüyü isə əhəmiyyətli dərəcədə artırır;
- KCl duzu kiçik konsentrasiyalarda gəlin möhkəmliyini azaldır, böyük konsentrasiyalarda isə kəskin artırır. KCl duzu özlülüyə də eyni cür təsir göstərir;
- CaCl₂ duzu gəlin möhkəmliyini azacıq artırır, özlülüyünü isə kəskin artırır; konsentrasiya artdıqca bu effekt güclənir.

Yuxarıda qeyd olundu ki, gəlin möhkəmliyi assosiatlar arasındakı tikişlərin sayı və enerjisi ilə, özlülüyü isə bu assosiatların sayı və ölçüsü ilə müəyyən olunur. Alına 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. Kalium duzu isə assosiatların ölçüsünü və sayını kəskin artırmaqla onlar arasındakı tikişlərin sayını da bir qədər artırır.

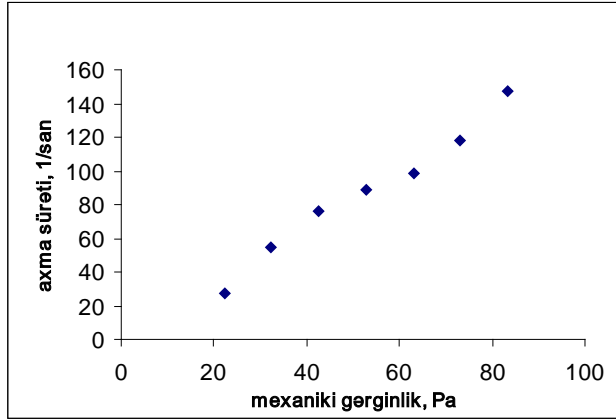
Aqar gəlinin reoloji xassələrinə polietilenqlikolun təsiri

Aqar hidrogeli polimer geli olduğundan bu gəlin tərkibinə ikinci bir polimerin daxil edilməsi gəlin xassələrini dəyişdirə bilər və bu baxımdan maraqlı kəsb edir. Bu paragrafda polietilenqlikolun (PEQ) aqar gəlinin reoloji xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Yada salaq ki, polietilenqlikol



kimyəvi quruluşuna malikdir, suda yaxşı həll olması ilə fərqlənir və özü aşağı konsentrasiyalarda gel əmələ gətirmir. Bundan əlavə, PEQ orqanizmlə uyuşan olduğundan çoxlu miqdarda biotibbi tətbiqlərə malikdir [7]. Təcrübədə aqarın reoloji xassələrinin PEQ-in konsentrasiyasından və molekulyar çəkisindən asılılığına baxılmışdır.

Aqar gelinə polietilenqlikol əlavə olunduqda axın əyrisinin xarakterik forması şəkil 5-də göstərilən kimi olur. Bu əyrilərdən alınan reoloji kəmiyyətlərin PEQ-in molekulyar çəkisindən asılılığı isə cədvəl 3-də göstərilmişdir.



Şək. 5.

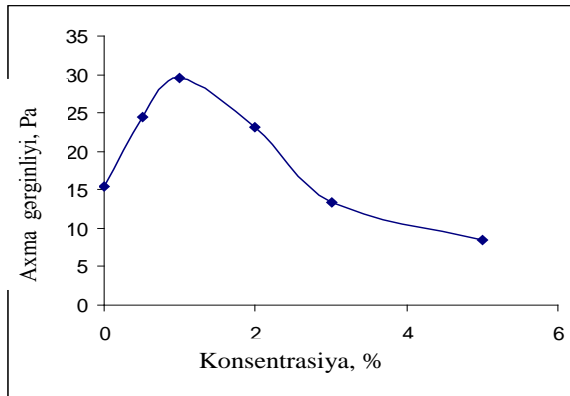
Cədvəl 3

| Gelin tərkibi | σ_{01} , Pa | σ_{02} , Pa | η_{∞} , Pa*san |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| 1%-li aqar | 14 | 23 | 0.28 |
| 1% aqar+1% PEQ-300 | 16 | 26 | 0.18 |
| 1% aqar+1% PEQ-1500 | 28 | 28 | 0.34 |
| 1% aqar+1% PEQ-6000 | 16 | 20 | 0.20 |

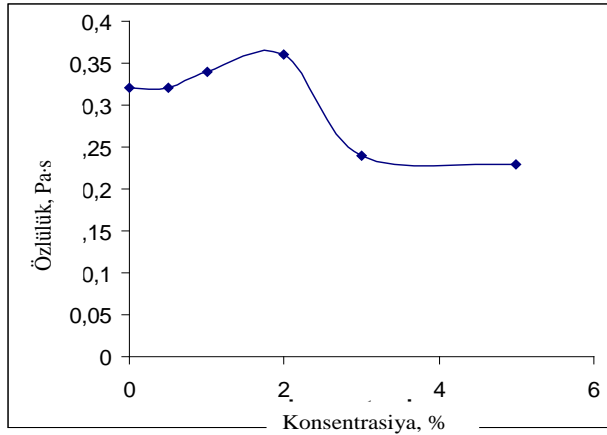
Cədvəldən görünür ki,

- 1) PEQ-in əlavə olunması aqar gelinin ən kiçik Nyuton özlülüyünü artırır;
- 2) $M=300$ və $M=6000$ halında birinci kritik gərginlik σ_{01} , demək olar ki, dəyişməz qalır, σ_{02} artır, $M=1500$ olduqda isə hər iki kritik gərginlik artır.

Bundan başqa $M=1500$ halında göstərilən reoloji kəmiyyətlərin PEQ-in konsentrasiyasından asılılıq qrafikləri çıxarılmışdır (şəkil 6 və 7).



Şək. 6.



Şək. 7.

Şəkil 6 və 7-dəki qrafiklərdən görünür ki,

a) aqar gelinin axmasının astana gərginliyinin (qırılma gərginliyi) gələ daxil edilmiş PEQ-in konsentrasiyasından asılılığında qeyri-monotonluq müşahidə olunur. Əyri $c=2\%$ ətrafında maksimumdan keçir;

b) kiçik konsentrasiyalarda gəlin özlülüyü aqara PEQ əlavə etdikdə zəif artır, böyük konsentrasiyalarda isə azalır.

Qeyd olunan qanunauyğunluqlar göstərir ki, PEQ molekulları kiçik konsentrasiyalarda həm assosiatların, həm də assosiatlar arası tikişlərin yaranmasında iştirak edir. Böyük konsentrasiyalarda isə PEQ molekulları gəldən ayrılaraq özləri ayrı-ayrı kiçik aqreqlər əmələ gətirir və ya qlobulyar konformasiyaya keçir. Nəticədə PEQ-in böyük konsentrasiyalarda aqar gelinin möhkəmliyinin və özlülüyünün əvvəlki təkrar olunur.

Oxşar fikirləri PEQ-in molekul kütləsinin gəlin reoloji xassələrinə təsiri haqqında da demək olar. Aşağı molekulyar kütlə ($M=300$) halında PEQ molekulu aqreqləşmədə və tikişlərdə iştirak etmir, çünki ölçüsü çox qısaadır. Böyük molekulyar çəkiddə isə ($M=6000$) PEQ molekulları özü aqreqləşərək və ya qlobulyar konformasiyaya keçərək assosiatların və onlar arasındakı tikişlərin yaranmasında iştirak etmirlər. Nəticədə çox kiçik və çox böyük molekulyar çəkilərdə PEQ aqar gelinin reoloji xassələrinə, demək olar ki, təsir etmir. Aralıq molekulyar çəkilərdə ($M=1500$) isə PEQ molekulları həm assosiatların, həm də onlar arasındakı tikişlərin formalaşmasında iştirak etdiyindən gəlin möhkəmliyini (gəlin axmasının kritik gərginliyi σ_{01}) və ən kiçik Nyuton özlülüyünü artırır.

Polietilenin aqar gelinin reoloji xassələrinə təsirinin ölçü effekti ilə bağlı olduğunu təsdiq etmək üçün eyni təcrübələri 0.5%-li aqar geli üçün də təkrar olunmuşdur. Aydındır ki, 0.5%-li aqar gelinin özəklərinin ölçüsü 1%-li ilə müqayisədə daha çoxdur. Ona görə də gözlənilir ki, bu halda gəlin axma

gərginliyinin daha çox artması üçün PEQ molekulunun zənciri daha çox olmalıdır. Alınan nəticələr cədvəl 3.6-da göstərilmişdir.

Cədvəl 3.6

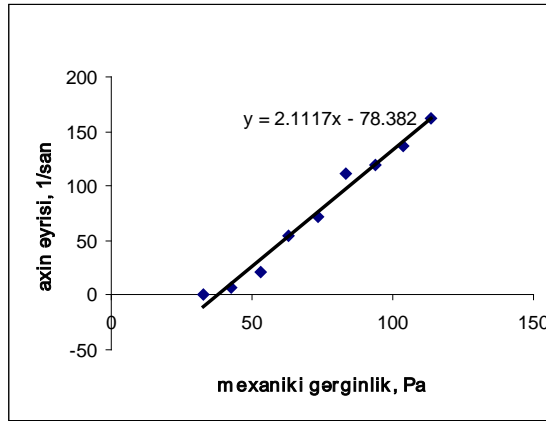
| M | σ_{01} | σ_{02} | η_{∞} |
|-------|---------------|---------------|-----------------|
| 300 | 10 | 23 | 0.58 |
| 600 | 12 | 30 | 0.67 |
| 1500 | 14 | 35 | 0.57 |
| 3000 | 21 | 45 | 0.45 |
| 6000 | 7 | 16 | 0.47 |
| 20000 | 13 | 15 | 0.67 |

Göründüyü kimi bu halda gelin möhkəmliyi molekul çəkisi 3000 olan PEQ halında maksimal dərəcədə artar. Bu isə yuxarıda qeyd olunan fərziyəni təsdiq edir: PEQ molekulunu zəncirinin kontur uzunluğu aqar gelinin fəza torunun özəkləri ilə eyni tərtibdə olduqda PEQ gelin axma gərginliyini artırır.

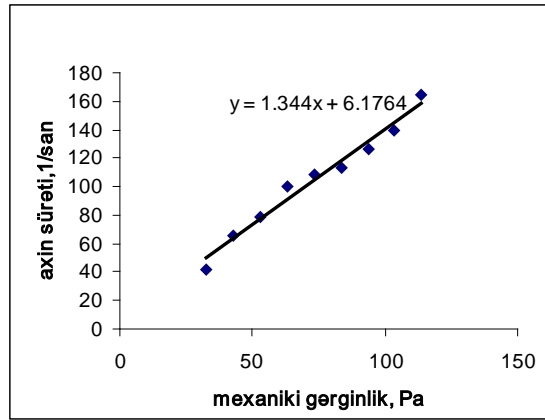
Nəhayət, qeyd edək ki, aqar gelinə PEQ qatıldığında gelin axın əyrisində keyfiyyətə dəyişiklik baş verir (şəkil 5). Gelin axın əyrisi üç hissədən ibarətdir. I və III hissələrin absis oxu kəsişmə nöqtəsi, əvvəldə qeyd etdiyimiz kimi, gelin tikişlərinin qırıldığı və assosiatların dağıldığı gərginliklərdir. İkinci hissədə gərginlik artdıqca axın sürətinin artması zəifləyir. Bu hissədə zahiri özlülük bir qədər artır. Bu hadisə reologiyada axının çətinləşməsi adlanır və struktur anomallıqları ilə bağlıdır. Burada PEQ-in rolu, fikrimizcə aşağıdakıdan ibarətdir: assosiatlar arasındakı tikişlər aqar və PEQ zəncirlərindən ibarətdir. Nisbətən kiçik gərginliklərdə aqar zəncirləri qırılsa da PEQ zəncirləri qalır. Gərginlik artdıqca PEQ zənciri dartılır və axın çətinləşir. Daha böyük gərginliklərdə assosiatları birləşdirən PEQ zəncirləri də qırılır və özlülüğün azalması davam edir.

Aqar gelinin reoloji xassələrinə Al nanohissəciklərinin təsiri

Bu bölmədə ölçüləri 40 – 60 nm intervalında yerləşən Al_2O_3 nanohissəciklərinin aqar gelinin axın əyrisinə təsiri öyrənilmişdir. Ölçmələrin nəticələri 8 və 9-cu şəkillərdə göstərilmişdir. Göründüyü kimi, 2 %-li aqar gelinin axın əyrisi $\sigma = \sigma_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$ tənliyi şəklindədir, yəni aqar geli Binqam mayesidir. Burada σ_0 - gelin axma gərginliyi, $\dot{\gamma}$ - axın sürəti, η - özlülükdür. Gəl 0,1 % Al_2O_3 nanohissəcikləri əlavə etdikdə onun axma gərginliyi 36 Pa-dan, demək olar ki, sıfıra enir, başqa sözlə desək, gel Nyuton mayesinə çevrilir ($\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$).



Şək. 8



Şək. 9.

Alınan nəticə göstərir ki, Al_2O_3 nanohissəcikləri gelin strukturunu əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Bizim fikrimizcə, bu onunla bağlıdır ki, gələ daxil edilən Al_2O_3 nanohissəcikləri suyun strukturunu dəyişməklə aqar makromolekullarının assosiatlaşmasına mane olur.

Beləliklə, ölçmələrin nəticələri aqar geli timsalında gelin mühüm reoloji parametrlərindən olan axma gərginliyi və ən kiçik Nyuton özlülüyünün məqsədyönlü şəkildə idarə olunması mümkünlüyünü göstərir. Axma gərginliyini artırmaq üçün KCl duzundan və müvafiq molekul kütləli polietilenqlikoldan, azaltmaq üçün NaCl duzundan və Al_2O_3 nanohissəciklərindən istifadə etmək olar. Gelin özlülüyünü artırmaq üçün Ca_2Cl duzundan və yenə uyğun molekul kütləli polietilenqlikoldan istifadə etmək olar. Bundan əlavə, Al_2O_3 nanohissəciklərinin köməylə aqar gelini Nyuton mayesinə çevirmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Cohen Addad J.P. Physical Properties of Polymeric Gels, J.Wiley, 1996, 311 p.
2. Danilo E. de Rossi. Polymer Gels: Fundamentals and Biomedical Applications, Plenum Press, 1991, 345 p.

3. Yoshihiti Osada, Alexey R. Khokhlov. Polymer Gels and Networks, by Maecell Decker, 2003, 395 p.
4. Raphael M. Ottenbrite, Kinam Park, Teruo Okano. Biomedical Applications of Hydrogels Handbook, Springer 2010, 453 p.
5. Severian Dimitriu. Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility, Marsell Decker, 2005, 1223 p.
6. Rolando Barbucci. Hydrogels: Biological Properties and Applications, Springer-Verlag, 2009, 201 p.
7. Hydrocolloids: Part 1: Physical Chemistry and Industrial Application of Gels, Polysaccharides and Proteins, ed. by Nishinary K., Elsevier, 2000, 481 p.
8. Alan Imeson. Food Stabilizers, Thickeners and Gelling Agents, A John Wiley & Sons, 2010, 372 p.
9. Guenet J.M. Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers, New York, Academic Press, 1992, 212 p.
10. Labropoulos K.C., Niesz D.E. et all. Dynamic Rheology of Agar Gels: Theory and Experiments, Carbohydrate Polymers, 2002, v.50, p.393.
11. Dea I.C.M., Industrial Polysaccharides. Pure & Appl. Chemistry, 1987, v.61, №7, p.1315-1323
12. Məsimov E.Ə., İmaməliyev A.R. Qələvi metalların duzlarının aqar gelinin reoloji xassələrinə təsiri, AMEA-nın xəbərləri, 2009, v.23, №2, p.92-95.
13. Masimov E.A., Imamaliyev A.R. Influence of polyethylenglycol on agar gel rheology properties, J.of Qafqaz, 2009, №28, p.325-331.
14. Barnes H.A., Hutton J.E., Walters K. F. R. S. An Introduction to Rheology, Elsevier, 1993, 201 p.
15. Christopher W. Macosko - Rheology Principles, Measurements and Applications, Wiley-VCH, 1994, 578 p.
16. 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
17. 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., v.46, №4, 1984, p.83-86
18. Rees D.A. Chemistry and Industry, Polysaccharide Gels - A Molecular View, 1972, 8, 555-559
19. Arnott S., Fulmer A. et all. The agarose double helix and its function in agarose gel structure, Journal of Molecular Biology, 1974, v.90, p.269-284
20. Guenet J.M. Polymer Solvent Molecular Compounds, Elsevier, 2008, 333 p.
21. Gebhard Schramm. A Practical Approach to Rheology and Rheometry, Gebrueder HAAKE GmbH, 1998, 291p.

Bu iş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti Yanında Elmin İnkişafı Fondunun maliyyə yardımını ilə yerinə yetirilmişdir: Qrant No EIF-2011-1(3)-82/32/1

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ АГАРОВОГО ГЕЛЯ

Э.А.МАСИМОВ, А.Р.ИМАМАЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

Сочетая в себе свойства упругости и вязкого течения, гели широко применяются в различных областях, таких как, пищевой промышленности, фармацевтике, биотехнологии и т.д. При применении гели для решения данной конкретной задачи следует подобрать ее реологические параметры (упругие модули, напряжение течения, вязкость и т.д.) в определенных соотношениях. Для целенаправленного изменения этих параметров важной задачей является изучение влияния разных добавок (солей, нано- и микрочастиц и т.д.) на указанные параметры. В данной работе с помощью ротационного вискозиметра исследована возможность управления некоторыми реологическими свойствами (напряжение течения, наименьшая ньютоновская вязкость) путем добавления солей щелочных металлов (NaCl, KCl и CaCl₂), второго полимера (полиэтиленгликоль) и наночастиц Al₂O₃. Приведены интерпретация полученных результатов на основе существующих моделей.

Ключевые слова: агаровая гель, реология, щелочные соли, наночастица, полиэтиленгликоль

ON THE POSSIBILITY OF CONTROLLING RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AGAR GEL

E.A.MASIMOV, A.R.IMAMALIYEV

SUMMARY

Gels are widely used for various purposes due to unique combination of viscous and elastic properties in these materials. Its application in food industry, pharmaceuticals, bioengineering is of special importance. The application of gel in each case requires a definite set of rheological data (yield stress, storage module and loss module, viscosity etc.). For purposeful regulation of the above mentioned rheological properties, it is very important to investigate the influence of various additives on these properties. The work studies the possibility of controlling rheological parameters of agar gel by adding alkali salts (NaCl, KCl and CaCl₂) and other polymer (polyethylenglycol) nanoparticles (Al₂O₃). The obtained results are explained on the base of existing models.

Key words: agar gel, rheology, alkali salts, nanoparticles, polyethylenglycol

Поступила в редакцию: 20.10.2011 г.

Принята к печати: 05.03.2012 г.