

UOT 678.1; 541.68.532

AQAROZANIN SULU MƏHLULLARININ REOLOJİ XASƏLƏRİ

A.H.ƏSƏDOVA, E.Ə.MƏSİMOV

Bakı Dövlət Universiteti

aynuramrahova@gmail.com, masimov@rambler.ru

İşdə geləmələgətirən polisaxaridlərin tipik nümayəndəsi olan aqarozanın suda duru məhlullarının (0.01%-0.09%-ə qədər) sıxlıqlarının və özlülüklərinin temperaturdan (15°C– 80°C) asılılıqları ölçülmüş və alınan nəticələrin əsasında məhlulun xarakteristik özlülüüyü $[\eta]$ və Haggins sabiti təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, tədqiqat aparılan temperatur intervalında temperatur artdıqca xarakteristik özlülüüyün qiyməti monoton olaraq artmış, Haggins sabitinin qiyməti isə azalmışdır. Alınan nəticələr göstərir ki, bu temperatur oblastında temperatur artdıqca suyun aqarozaya hərisliyi, yəni bu sistemdə həlledicinin termodinamik keyfiyyəti artmışdır.

Açar sözlər: aqaroza, polimer gellər, sulu məhlul, Haggins sabiti, xarakteristik özlülük

Məlumdur ki, polimer gəllərinin praktiki əhəmiyyəti durmadan artır. Belə ki, tibbi materialların, suni qida maddələrinin hazırlanmasında polimer hidrogəllərinin rolu çox böyükdür. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, canlı orqanizmlərdə baş verən əksər bioloji proseslər, polimer hidrogəlləri analoqu olduğu heterogenpolimer sistemlərində gedir.

İşdə tədqiqat obyektini olan aqaroza suda geləmələgətirən nadir təbii polimerlərdəndir. Aqarozanın suda məhlullarında geləmələgəlmə proseslərinin tədqiqi, eyni zamanda canlı orqanizmlərin hüceyrə və toxumalarının əsasını təşkil edən su haqqında bir çox məlumatların alınmasında da faydalı ola bilər. İstənilən polimerlərin suda məhlullarında gəllərin əmələgəlmə prosesini, onun faza halını, geləmələgətirən rabitələrin təbiətini, gəllərin strukturunu və s. tədqiq edərkən əvvəlcədən xassələri məlum olan gəlləri yaratmaq üçün polimerin duru məhlullarının xassələrini öyrənmək çox vacibdir.

Məlumdur ki, mütəhərrik polimerlərin duru məhlullarında makromolekullar yumaq konformasiyasına malik olurlar [1;2]. Temperaturun və xarici təsirlərin nəticəsində yumağın konformasiyası dəyişir və bu dəyişmələr məhlulun bütövlükdə strukturunu və ümumiyyətlə, xassəsini müəyyənləşdirir ki, bu konformasiya sərt küre formasından (pis həlledicələrdə) dartılmış çubuq formasına qədər dəyişə bilər [1;3]. Məhlulun laminar axını zamanı (sürət qradienti dv/dx sabit olduqda) makromolekulun (yumağın) bir hissəsi axının sürətinin böyük olan yerində, digər hissəsi isə kiçik olan yerində olduqda ona fırla-

dığı cüt qüvvə təsir edir və fırlanmağa məcbur edir. Həm fırlanma, həm də irəliləmə hərəkəti edən makromolekulun seqmentləri ilə həlledici molekulaları arasında sürtünmə qüvvəsi yaranır. Bu sürtünmə qüvvələri əlavə enerji itkisi ilə müşayiət olunur və bu itki özünü həlledicinin özlülüyünün (η) artmasında büruzə verir. Ayrıca götürülmüş makromolekulun (ifrat duru məhluldakı yumağın) fırlanma hərəkəti nəticəsində özlülüyün artması isə xarakteristik özlülüyün- $[\eta]$ artması ilə qiymətləndirilir. Xarakteristik özlülüyün qiyməti makromolekulun həlledicinin molekulu ilə qarşılıqlı təsirin intensivliyindən asılı olaraq dəyişir və Mark-Kun-Hauvinq tənliyi ilə təsvir olunur [4;5]:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

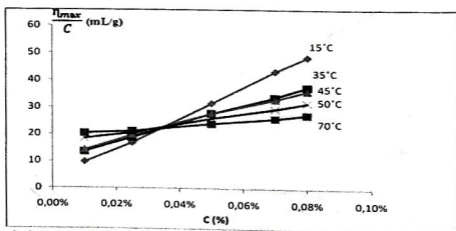
Burada K və α verilmiş həllolan-həlledici cütündə qarşılıqlı təsirləri xarakterizə edən parametrlərdir. M -makromolekulun molekulyar kütləsidir. α -parametri sıfırdan (bərk kürə konformasiyası), ikiyə (sərt çubuq konformasiyası) qədər dəyişir [2]. Xarakteristik özlülüyün təqribən təyin olunan qiyməti ($\eta_{\frac{max}{c}} - c$) asılılığından ($\eta_{\frac{max}{c}} = \frac{\eta_{mahlul} - \eta_{halledici}}{\eta_{halledici}}$), c -polimerin konsentrasiyasıdır

konsentrasiyanın sıfır qiymətinə ekstrapolyasiyası zamanı $\eta_{\frac{max}{c}}$ -nin aldığı qiymətə bərabərdir. Bu asılılıq isə Haggins tənliyi ilə təsvir olunur:

$$\frac{\eta_{\frac{max}{c}}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (2)$$

k' -Haggins sabitidir [6; 7]. Buradan:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\frac{max}{c}}}{c} \quad (3)$$

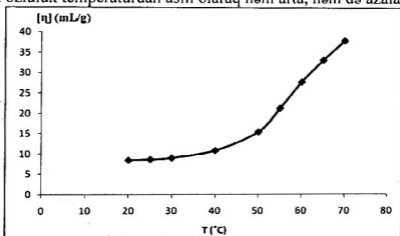


Şək. 1. Aqarozanın sulu məhlulları üçün götürülmüş özlülüyün konsentrasiyadan asılılığı

İşdə "CONDA" firmasının istehsalı olan aqarozanın ($M \approx 120000$ q/mol) məhlullarını hazırlamaq üçün bidistillə olunmuş sudan istifadə olunmuşdur. η və ρ -nun qiymətini təyin etmək üçün Ubellode viskozimetri və densimetrdən istifadə edilmişdir (təqribi xətlər 3% olmuşdur).

Nəticələr:

Şəkil 1-də aqarozanın suda məhlulları üçün $(\frac{t_{max}}{c} - c)$ asılılıqları (müxtəlif temperaturalarda) göstərilmişdir. Şəkildən göstəriləyi kimi bu asılılıqlar xətti xarakter daşıyırlar. Bu növ asılılıq göstərir ki, verilmiş konsentrasiya oblastında məhlulda heç bir struktur dəyişiklikləri baş verməmişdir. Alınan nəticələrdən istifadə edərək xarakteristik özlülüyün [8;9;10] və Haggins sabitinin temperaturdan asılı olaraq qiymətləri təyin olunmuş və şəkil 2 və 3-də göstərilmişdir. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi aqarozanın suda duru məhlulunun xarakteristik özlülüyü verilmiş temperatur intervalında temperatur artdıqca monoton olaraq artır. Aqaroza-su məhlulunun xarakteristik özlülüyünün temperaturdan asılı olaraq artmasını izah etmək üçün qeyd edək ki, ümumiyyətlə, xarakteristik özlülük temperaturdan asılı olaraq həm arta, həm də azala bilər.

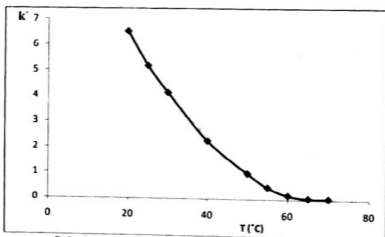


Şək. 2. Aqarozanın suda duru məhlulunun xarakteristik özlülüyünün temperaturdan asılılığı.

Bu asılılıq həlledicini termodinamik keyfiyyətini, yəni həlledicinin polimerə hərisliyini xarakterizə edən ikinci virial əmsalin (A_2) temperaturdan necə asılı olması ilə əlaqədardır. Əgər həlledicinin termodinamik keyfiyyəti (A_2) temperaturdan asılı olaraq artırsa, makromolekulyar yumağa həlledici daha çox nüfuz edir, yumaq daha çox şişir və onun həcmi böyüyür. Məhlulun axımına daha çox hidrodinamik müqavimət göstərir və $[\eta]$ artır. Bu elə sistemlərdə baş verir ki, bu sistemlər yuxarı kritik həllolma temperaturuna (YKHT) malik olurlar. Alınan nəticələr onu göstərir ki, aqarozanın suda məhlulları verilmiş temperatur intervalında yuxarı kritik həllolma temperaturuna malikdir. YKHT elə sistemlərdə olur ki, bu sistemlərdə istilik udulur (adətən qeyri-polyar maye assosiasiyalı həlledicidə həll olduqda) və həllolma zamanı həlledicinin assosiasiya dərəcəsi azalır və sistem soyuyur. Belə sistemləri qızdırdıqda, yəni tarazlıqdan çıxartdıqda sistemdə onu tarazlığa gətirən proseslər baş verir (Le-Şatlye prinsipi) və sistemdə maddənin həllolma dərəcəsi (istilik udulması ilə müşayiət olunan) ikinci virial əmsal artır.

Haggins sabitinin temperatur artdıqca azalmasını (şəkil 3) isə analogi olaraq izah etmək olar. Xarakteristik özlülük kimi polimerlə həlledici arasındakı

qarşılıqlı təsirləri xarakterizə edən bu sabit makromolekulyar yumağın suyun onun daxilinə nüfuz etməsinə müqaviməti, yumağın həlledicinin təsiri ilə deformasiyaya uğramasını, onun formasının sferadan kənara çıxması dərəcəsini müəyyənləşdirir. Haggins sabitinin kiçilməsi bu müqavimətin, deformasiyanın azalması və həlledicinin yumağa nüfuz etməsinin böyüməsi deməkdir. Doğrudan da həlledicinin yumağa çox nüfuz etməsi xarakteristik özlülüyün artmasını, Haggins sabitinin isə azalmasına gətirib çıxarması məntiqli alınan bir nəticədir. Qeyd edək ki, molekulun molekulyar kütləsinin azalması nəticəsində o həlledici ilə tam əhatə olunur və bu zaman k' -ən kiçik sıfır qiymətini alır. Bu zaman $\frac{\eta_{max}}{C}$ - kəmiyyəti dəyişir və $(\eta_{max}/c - c)$ asılılığının bucaq əmsali (k') sıfıra bərabər olur.



Şək. 3. Haggins sabitinin temperaturdan asılılığı.

ƏDƏBİYYAT

1. Тарер А.А., Вишков С.А., Андреева В.М., Секачева Т.В. // Высокомолекулярная соединения. 1974, т.16.А, №1, с. 9
2. Усков И.А., Цыллєва А.М., Кленин В.И., Раевский В.С. // Высокомолекулярная соединения. 1976, т.18.А, №1, с. 243
3. Щуляк И.В., Грушова Е.И., // XI международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Тез. докл: Иванова. 2011, с.200.
4. Martin Alberto Masuelli, "Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures." Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry, v. 2, No. 2 (2014): pp.37-43. doi: 10.12691/jpbpc-2-2-2
5. Mark, H. in Der feste Körper (ed. Sängler, R.), 65-104 (Hirzel, Leipzig, 1938).
6. Сибилєва М.А., Тарасова Э.А. // Жур. физ. химии. 2004, т.78, №7, с. 1240-1244
7. Boucher E.A., Hines P.M. // J.Polym.Sci. Phys. Ed. 1976, v. 14, p.2241.
8. Bailery F.E., Callard R.W. // J. Appl Polym. Sci. 1959, v. 1, p.56, 373.
9. Stokmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. 1963, Part C, No 1, p. 137.
10. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Под ред. В.В.Коршака. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, 328 с.
11. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Мусаева С.И. // Жур. физ. Химии, 2013, т.87, №12, с. 2151-2153.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ АГАРОЗЫ

А.Г.АСАДОВА, Э.А.МАСИМОВ

РЕЗЮМЕ

Плотность и вязкость водных растворов агарозы (0,01%-0,09%), относящейся к полисахаридом, измерялись в интервале температуры (от 15° С до 80° С). На основе полученных результатов определены характеристические вязкости растворов - $[\eta]$ и постоянная Хаккинса. Было показано, что по мере роста температуры характеристическая вязкость возрастает монотонно, а величина постоянной Хаккинса уменьшилась. Полученные результаты показывают, что при повышении температуры растворимость агарозы, т.е. термодинамическое качество растворителя в этой системе увеличивается.

Ключевые слова: агароза, полимерные гели, водные растворы, постоянная Хаккинса, характеристическая вязкость

AQUOROSE AQUEOUS SOLUTIONS

A.G.ASADOVA, E.A.MASIMOV

SUMMARY

In this work the density and viscosity of liquid solutions of agarose in water (from 0.01% to 0.09% concentrations) which is one of typical representative of gel preparation's polysaccharides was measured at the temperature 15°-80°C and the intrinsic viscosity and Huggins constant was determined on the principles of obtaining results. It was shown that the intrinsic viscosity increase with the increasing of temperature monotonously and Huggins constant have decreased. The experimental results show that in this temperature range when the temperature increase the avidity of water for agarose so the thermodynamic quality of solvent in this system have increased.

Key words: agarose, polymer gels, aqueous solution, Huggins constant, intrinsic viscosity

Redaksiyaya daxil oldu: 17.10.2018-ci il
Çapa imzalandı: 10.12.2018-ci il