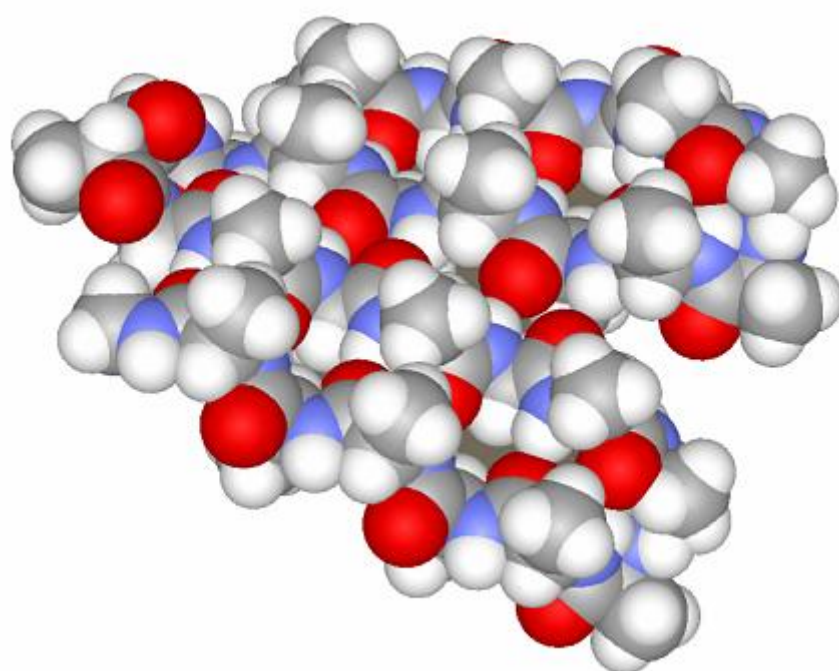


III BÖLMƏ

BİOLOJİ SİSTEMLƏR FİZİKASI

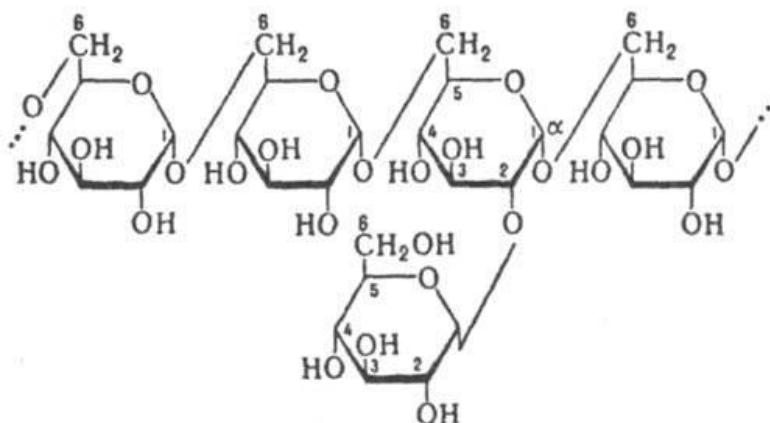


DEKSTRANIN SULU MƏHLULUNUN REOLOJİ XASSƏSİ**H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev, N.Ə. İbrahimov, A.Ş. Xalıqzadə***Bakı Dövlət Universiteti*p.g.bakhtiyar@gmail.com

İşdə molyar kütləsi 70 min olan dekstranın sulu məhlulunun 288.15-323.15 K temperatur və $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$ molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi, xarakteristik özlülüüyü və Haggins sabiti təyin edilmişdir.

Açar sözlər: dekstran, özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi, xarakteristik özlülük, Haggins sabiti.

Dekstran bakterioloji polisaxaridlər qrupuna daxil olub, $(C_6H_{10}O_5)_n$ kimi kimyəvi formula malikdir [1]. Polimerləşmə dərəcəsi n -dən asılı olaraq dekstran molekul kütləsi (atom kütlə vahidlərində) 10 mindən 2 milyona kimi dəyişən fraksiyaları mövcuddur. Təbabətdə və sənayedə əsasən molekul kütləsi 30, 40, 50, 60, 70 min olan fraksiyaları geniş istifadə olunur. Şəkil 1-də dekstranın struktur formulu verilmişdir.



Şəkil 1. Dekstranın struktur formulu.

Şəkil 1-də görüldüyü kimi dekstranın xətti hissəsində qruplar arasında əsasən 1:6 rəbitəsidir. Bəzən az miqdarda 1:6 rəbitəsi 1:3 rəbitəsi ilə əvəz olunur. Dekstran molekulunda budaqlanma 1:2 və 1:3 rəbitəsi ilə əmələ gəlir. Polisaxaridin xassəsi onun quruluşundan və molekul kütləsindən asılıdır. Dekstranın İQ-spektri 840 və 768 sm^{-1} dalğa uzunluğuna maksimum verir. Bu maksimumlar 1:6 qlükozid rəbitələri üçün xarakterikdir. Dekstranın sulu məhlulu qanəvəzəddi kimi təbabətdə, kosmetikada və neft sənayəsində istifadə olunur [2]. Dekstranın təbabətdə və neft sənayəsində geniş istifadə olunması onun müxtəlif fraksiyalarının sulu məhlullarının fiziki xassələrinin temperaturdan və konsentrasiyadan asılılığının öyrənilməsi zərurətini yaradır.

Təqdim olunan işdə molyar kütləsi 70 min olan dekstranın sulu məhlulunun 288.15-323.15 K temperatur və $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$ molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Məhlulun özlülüüyü viskozimetrlə, sıxlığı isə piknometrlə ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) konsentrasiyadan, xarakteristik özlülüüyün ($[\eta]$) və Haqqins sabitinin (K_H) isə temperaturdan asılılıqları təhlil olunmuşdur.

Özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$)

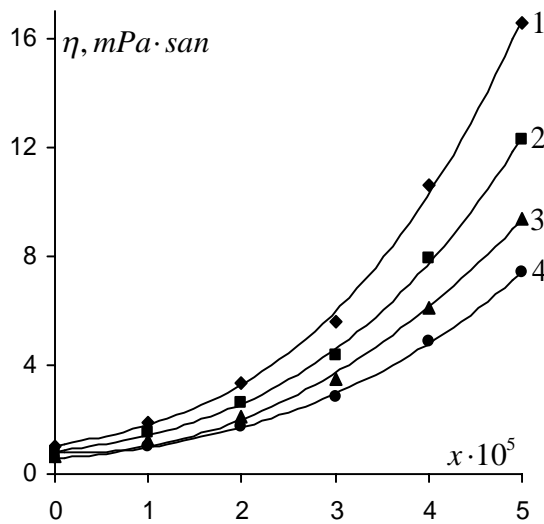
$$\Delta G_{\eta}^{\neq} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

ifadəsilə hesablanmışdır [3]. (1) ifadəsinə daxil olan η_0 parametri Eyrinq nəzəriyyəsinə görə [4]

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (2)$$

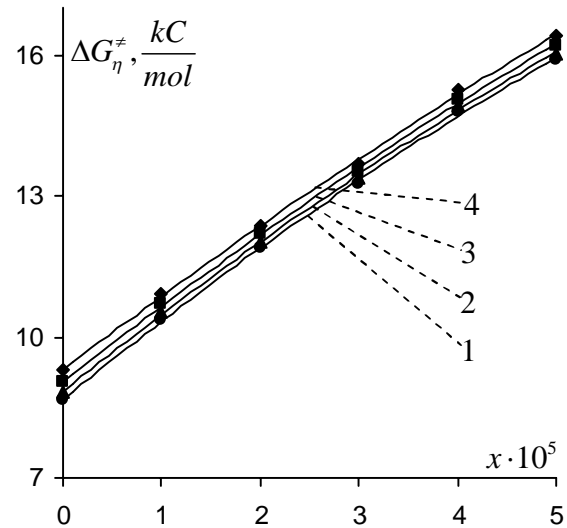
düsturu ilə təyin edilmişdir. (1) və (2) ifadələrində η və ρ kəmiyyətləri uyğun olaraq T mütləq temperaturunda məhlulun dinamik özlülüüyü və sıxlığı, R -universal qaz sabiti, N_A - Avocado ədədi, h -Plank sabiti, M -məhlulun molyar kütləsidir.

Dekstranın sulu məhlulunun müxtəlif temperaturalarda dinamik özlülüünün (η) və özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin (ΔG_{η}^{\neq}) konsentrasiyadan (x) asılılıqları uyğun olaraq şəkil 2 və şəkil 3-də göstərilmişdir.



Şəkil 2. Dekstranın sulu məhlulunun müxtəlif temperaturalarda dinamik özlülüünün konsentrasiyasından asılılığı.

1-293.15 K, 2-303.15 K, 3-313.15 K, 4-323.15 K



Şəkil 3. Dekstranın sulu məhlulunun müxtəlif temperaturalarda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyasından asılılığı.

Şəkil 2-dən və şəkil 3-dən görüldüyü kimi, həm dinamik özlülük, həm də özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi temperaturun artması ilə azalır konsentrasiyanın artması ilə isə artır. Verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılı olaraq ΔG_{η}^{\neq} -nin artması su molekullarının bağlı haldan aktiv hala keçməsinə sərf olunan enerjinin armasını göstərir.

Məhlulda polimer molekulunun konformasiyasını xarakterizə etmək üçün xarakteristik özlülükdən ($[\eta]$) və Haggins (K_H) sabitindən istifadə olunur. Xarakteristik özlülük gətirilmiş özlülüünün sıfırıncı konsentrasiyaya ekstrapolyasiyası ilə təyin olunur [5].

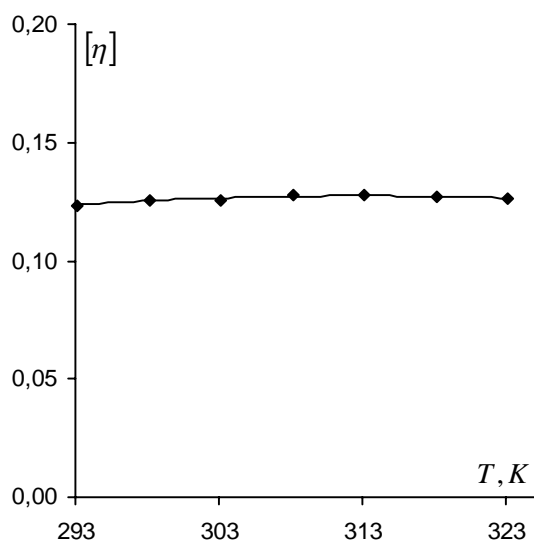
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_m - \eta_h}{c \eta_h} \quad (3)$$

Haggins sabiti isə

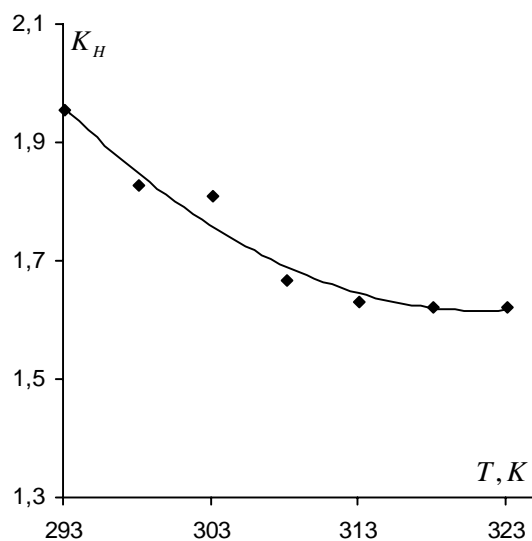
$$\frac{\eta_{xus}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (4)$$

düsturuna əsasən təyin olunur [5].

Dekstranın sulu məhlulu üçün xarakteristik özlülüyn və Haggins sabitinin temperaturdan asılılığı uyğun olaraq şəkil 4 və şəkil 5-də göstərilmişdir.



Şəkil 4. Dekstranın sulu məhlulunun xarakteristik özlülüynün temperaturdan asılılığı.



Şəkil 5. Dekstranın sulu məhlulu üçün Haggins sabitinin temperaturdan asılılığı.

Şəkil 4 və şəkil 5-dən göründüyü kimi, baxılan temperatur intervalında molyar kütləsi 70 min olan dekstranın sulu məhlulu üçün xarakteristik özlülüyn qiyməti temperaturdan asılı olaraq demək olar ki, dəyişmir, Haggins sabitinin qiyməti isə temperaturun artması ilə azalır. Qeyd edək ki, məhlulun xarakteristik özlülüynü həlledici mühitində polimer molekullarının fırlanması nəticəsində baş verən enerji itkisini, Haggins sabiti isə sistemdəki zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin intensivliyini xarakterizə edir [5]. Yəni məhlulun xarakteristik özlülüynü böyük olduqca məhlulda olan enerji itkisi də böyük olur və verilmiş polimer üçün həlledici nə qədər pis olarsa Haggins sabitinin qiyməti də bir o qədər böyük olur. Temperaturun artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin azalması onu göstərir ki, temperatur artdıqca su dekstran üçün daha yaxşı həlledici olur. Yəni temperaturun artması ilə suyun dekstranı həlledicilik keyfiyyəti yaxşılaşır.

ƏDƏBİYYAT

1. Справочник химика. Т1. Л.: Химия, 1971. 1071 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Часть 2. Издательство Москва «Медицина» 1984, с.99-109.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Издательство «Наука» Ленинградское отделение. Ленинград 1975, 454с.
4. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. Издательство «Химия», Москва 1968. с. 251–467.

DEKSTRAN-PEQ-SU İKİFAZALI SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNƏ ŞƏKƏRLƏRİN VƏ DİGƏR ƏLAVƏLƏRİN EYİNİ ZAMANDA TƏSİRİ

E.Ə. Məsimov¹, Z.M. Əhmədova², T.O. Bağırov¹,
M.Ş. Məmmədov¹, N.F. Əhmədov¹

1-Bakı Dövlət Universiteti, baghirov-t@mail.ru

2-Qafqaz Universiteti, zinat.232@gmail.com

Təqdim olunan işdə dekstran-PEQ-su ikifazalı sistemlərin hal diaqramlarına şəkərlərin və bir sıra qeyri-üzvi duzların eyni zamanda təsirinə baxılmışdır. Nəticədə bu əlavələrin dekstran-PEQ-su ikifazalı sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrinə təsiri öyrənilmiş və hər bir fazadakı su strukturlarının müxtəlif olması iddiası öz təsdiqini tapmışdır. Aparılmış tədqiqat işlərinin nəticəsi kimi qeyd etmək olar ki, bir neçə əlavənin eyni zamanda polimer-polimer-su ikifazalı sisteminin hal diaqramına təsiri həmin əlavələrin suyun strukturuna təsiri ilə müəyyənləşdirilir.

Canlı orqanizm çox hissəsi su və yüksəkmolekullu birləşmələrdən ibarət olan çoxkomponentli çoxfazlı sistemdir [1]. Polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərində gedən proseslər canlı orqanizmdə gedən proseslərin modeli kimi çıxış edə bilər. Elmi ədəbiyyatda üç komponentli ikifazalı sistemlər tədqiq olunmuş və dördüncü komponent kimi əlavələrin sistemin fiziki-kimyəvi xassələrinə təsiri öyrənilmişdir [1-5]. Bir neçə əlavənin eyni zamanda üç komponentli ikifazalı sistemlərin hal diaqramlarına, fiziki-kimyəvi xassələrinə təsirini tədqiq etməklə canlı orqanizmdə gedən proseslərin izahı üçün daha çox məlumat əldə etmək olar.

Təqdim olunan işdə dekstran-poliətilenqlikol (PEQ)-su ikifazalı sisteminin hal diaqramına şəkərlərin və bəzi qeyri-üzvi duzların eyni zamanda təsiri tədqiq edilmişdir.

Polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərinin hal diaqramlarına müxtəlif amillərin temperaturun, kiçikmolekullu birləşmələrin, elektromaqnit və cazibə sahələrinin təsiri haqqında ədəbiyyatda toplanmış [2-5] təcrübə məlumatları, birincisi, çox az polimer cütlərini əhatə edir və ikincisi, sistemli şəkildə təhlil olunmamışdır. Məsələn, temperaturun böyük temperatur intervalında və qeyri-üzvi duzların müxtəlif konsentrasiyalarda bir sıra polimer cütlərinin sulu məhlullarında fazalara ayrılma prosesinə təsiri sistemli olaraq tədqiq olunmamışdır. İkifazalı sulu polimer sistemlərində paylanma metodunun yaradıcısı olan P. Albertsonun işlərində [5] göstərilmişdir ki, qeyri-üzvi duzlar kiçik konsentrasiyalarda (1 mol/kq-a qədər) polimerlərin sulu məhlulda uyuşmazlığına təsir etmir. Belə ki, dekstran-PEQ-su ikifazalı sisteminə kiçik konsentrasiyalarda duz əlavə etdikdə binodal əyrisi və buna uyğun faza əmələ gəlmə şəraitində heç bir dəyişiklik baş vermir.

Bir sıra müəlliflər isə [2, 5, 6] göstərmişlər ki, suyun strukturunu və/və ya termodinamik halını dəyişən faktorlardan biri kimi qeyri-üzvi elektrolitləri göstərmək olar. Belə mübahisəli fikirlərin təhlili ionogen olmayan polimer cütlərindən əmələ gələn ikifazalı sistemlərə qeyri-üzvi duzların təsirinin öyrənilməsinə (ionogen olmayan polimerlərlə ionların bilavasitə qarşılıqlı təsiri olmur) zəruri etmişdir. Digər tərəfdən qeyri-üzvi duzların təsirinin tədqiqi polimerlərin sulu mühitdə uyuşmazlığının mexanizminin müəyyənləşdirilməsi üçün çox vacibdir. [6,7]-də bir sıra qeyri-üzvi duzların –KSCN, K₂SO₄, KClO₄, KJ, KB, KCl, KNO₃, KF duzlarının dekstran-PEQ, dekstran-PVPD, dekstran-fikoll cütlərinin sulu mühitdəki uyuşmazlığına təsiri öyrənilmişdir [2, 3, 5,].

Əvvəllər qeyd olunduğu kimi, müxtəlif strukturlu polimerlərdən və ümumi həlledicidən ibarət üçkomponentli sistemlərdə fazalara ayrılma bu polimerlərin

həlledici ilə qarşılıqlı təsirlərinin müxtəlifliyi ilə əlaqədardır. Sistemdə həlledici su olduğundan biz polimerlərin həlledici ilə qarşılıqlı təsiri dedikdə ayrı-ayrı polimerlərin suyun strukturunu necə dəyişdiyini nəzərdə tutacağıq. Elmi ədəbiyyatın təhlili və bizim aldığımız nəticələr göstərir ki, suda həll olan polimerləri iki qrupa –suyu strukturlaşdıran və destrukturlaşdıran (ilkin strukturunu dağıdan) qruplara ayırmaq olar[1-4].

İlk yaxınlaşmada ətrafında su molekullarının qarşılıqlı təsiri güclənən (stabilləşən) maddələr suyu strukturlaşdırıcı maddələr hesab olunurlar. Bunlar qeyri-polyar maddələr və müsbət hidratlaşmaya malik olan ionlardır. Yüksək polyar maddələr və mənfi hidratlaşmaya malik ionlar isə suyun strukturunu dağıdan maddələr hesab olunurlar. Qeyd edək ki, təqdim olunan maddələrin hamısı suyu strukturlaşdıran maddələrdir. Göstərilmişdir ki, bütün tədqiq olunan sistemlərdə polimerlərdən biri dekstran olduğundan qeyri-elektrolitlərin bu sistemlərdə konsentrasiyadan asılı olaraq göstərdiyi effektləri dekstranla cüt təşkil edən polimerlərin (PEQ, fikol və PVPD) su ilə qarşılıqlı təsirlərinin müxtəlif olmaları ilə əlaqələndirmək olar. Qeyd edək ki, həmin işdə [1, 2] istifadə olunan duzlar sırasında ClO_4^- , J^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- ionları suyun strukturunu dağıdırlar, F^- ionu isə strukturlaşdırır. Yəqin ki, KF duzunun təsirinə digər duzların təsirindən fərqli olması bu faktla hansı formada əlaqədardır.

Ədəbiyyatda qeyri-üzvi duzların bifil birləşmələrin, xüsusi halda zülalların, suda həllolması prosesinə göstərdikləri «həll etdirmə» -«çökdürmə» effektinə oxşadırlar [6,7]. Doğrudan da, zülalların həllolmasına onların su mühitinə hərisliyi kimi baxsaq bu iki proseslərin çox yaxın olduğunu görürük. Melanderə [8] görə «həll etdirmə» -«çökdürmə» prosesi zülalın makromolekulunun su ilə elektrostatik (dipol-dipol) və hidrofob (Van-der-Vaals) qarşılıqlı təsirlərinə duzların iki bir-birinin əksinə göstərdikləri ümumi effektlə əlaqədardır. Bu fikirlərə görə zülalın suya hərisliyi duzun konsentrasiyası artdıqda əvvəlcə onların makromolekulun su ilə elektrostatik qarşılıqlı təsirlərinin dəyişməsi ilə («həll etdirmə» effekti), konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən sonra isə duzun hidrofob hidratasiyasına təsirinə üstünlük təşkil etməsi ilə, yəni makromolekulun yaxın ətrafında su molekullarının bir-biri ilə qarşılıqlı təsirinə stabilləşməsi ilə əlaqədardır («çökdürmə» effekti). Bu iki effektin hansının üstünlük təşkil etməsi xarakterinə görə duzlar «həll etdirən» və «çökdürən» kimi iki qrupa bölünürlər. Əgər Melanderin [8] bu hipotezi qeyri-üzvi elektrolitlərin polimerlərin su mühitindəki uyuşmaqlılıqlarına təsirini izah etmək üçün yarayarsa, onda alınan nəticələr duzların yuxarıda göstərilən təsnifatı və tədqiq olunan polimerlərin nisbi hidrofobluqları və molekullarının polyarlıqları ilə uzlaşmalıdır. [1,2,8]-də alınan nəticələrə görə tədqiq olunan polimerlərin nisbi hidrofobluqları aşağıdakı sıra üzrə azalır: PEQ>PVPD>fikol>dekstran. PEQ-in nisbətən böyük hidrofobluğa və kiçik polyarlığa malik olması, duzların hamısının bütün konsentrasiya intervalında dekstran-PEQ-su sistemində «çökdürücü» təsir göstərməsi faktını izah etmək üçün kifayət edir. PEQ-in suya hərisliyinin azalması elektrolitin verilmiş halda hidrofob hidratlaşmaya təsirinə üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır. Belə ki, PEQ molekullarının su molekulları ilə dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ya zəifləyir, ya da ki, sistemdə güclü ion-dipol qarşılıqlı təsirləri fonunda heç bir həlledici rol oynamır.

Beləliklə, ikifazlı dekstran-PEQ-su sistemlərinin binodal ayrılmasının qeyri-üzvi elektrolitlərin təsiri ilə dəyişmələrinin təhlilindən alınan nəticələr bu polimerlərin qeyri-üzvi elektrolitdə uyuşmaqlılıqlarının təhlilindən alınan nəticələrlə üst-üstə düşür və bütün hallarda ikifazlı sistemlərdə fazlara ayrılma prosesində suyun strukturunun dəyişməsinin əsas rol oynadığı haqda verilmiş hipotezi təsdiq edir.

Məlum olduğu kimi, canlı orqanizmlərdə gedən proseslərdə ionların iştirakı biokimyəvi proseslərin bu və ya digər istiqamətdə getməsinə öz əhəmiyyətli təsirini göstərir. İonların ikifazlı sistemlərin hal diaqramlarına təsirinin tədqiqi onların biokimyəvi proseslərdəki rolunu qiymətləndirməkdə daha çox məlumata malik ola bilər.

Kiçikmolekullu birləşmələrin, o cümlədən, müxtəlif şəkərlərin, spirtlərin, karbamid və bu növ digər maddələrin polimer-su sistemlərinin fiziki-kimyəvi xassələrinə təsirinin sistemli tədqiqi bu sistemlərdə qarşılıqlı təsir problemlərinin izahına və faza keçidlərinin öyrənilməsinə geniş imkanlar yaradır.

Eyni zamanda ikifazlı dekstran-PEQ-su ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma prosesinə bir sıra şəkərlərin təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, saxaroza və qlükozanın öyrənilən sistemə daxil edilməsi binodal əyrilərini koordinat başlanğıcına tərəf sürüşdürür, başqa sözlə sistemdə fazalara ayrılma prosesi faza əmələ gətirən polimerlərin daha kiçik konsentrasiyalarında baş verir. Sistemə mannoza, maltoza, fruktoza və laktozanın daxil edilməsi isə binodal əyrisinin yerini çox dəyişmir. Alınan nəticələrin şəkərlərin suyun strukturuna təsirinə aid elmi ədəbiyyatda olan nəticələrlə müqayisəsi göstərir ki, fazalara ayrılma prosesində əsas rol iki su strukturunun yaranması oynayır.

Şəkərlərin və qeyri-üzvi duzların dekstran-PEQ-su ikifazlı sisteminin hal diaqramına eyni zamanda təsirini öyrəndikdə məlum olmuşdur ki, hər iki əlavə suyu strukturlaşdırırsa onda onların təsiri additiv toplanır və fazalara ayrılma üçün tələb olunan polimer miqdarı kəskin azalır. Şəkərlərlə bərabər suyun strukturunu dağıdan duzlar götürüldükdə isə binodal əyrisi əlavələr olmayan haldakı binodala yaxınlaşır. Ümumiyyətlə, aparılmış tədqiqat işlərinin nəticəsi kimi qeyd etmək olar ki, bir neçə əlavənin eyni zamanda polimer-polimer-su ikifazlı sisteminin hal diaqramına təsiri həmin əlavələrin suyun strukturuna təsiri ilə müəyyənləşdirilir.

ƏDƏBİYYAT

1. Məsimov E.Ə. Bioloji sistemlərdə suyun rolu. Hidrofobluq, monoqrafiya, Bakı, 2008, 328 s.
2. Bağırov T.O. İkifazlı sulu polimer sistemləri və onların əsas xarakteristikaları, Bakı, BDU, 2005, 56 s.
3. Albertsson P.A. Partition of cell particles and macromolecules, 3rd Ed., Willey Press: New York, 1986, 396 p.
4. Zafarani-Moattar M.T., Hamzehzadeh S., Hosseinzadeh S. Phase diagrams for liquid-liquid equilibrium of fernary polu (ethylene glycol)+di-sodium tartrate aqueous system and vaporliquid equilibrium of constituting binaru aqueous systems at T=(298, 15, 308, 15 and 318, 15)K Experiment and corretation. Fluid Phase Equilibria, 2008, v.268, p.142-152.
5. Zaslavsky B. Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications, Marcel Dekker, New York, 1994, -212 p.
6. Наберухин Ю.И. Проблемы построения количественной модели строения воды // Ж.Структура химии, 1984, т.25, с.60-67.
7. Самойлов О.Я., Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Москва, АН СССР, 1957, 182 с.
8. Melander W., Horvath C. Salt effects on hydrophobic interaction in precipitation and chromatography of proteins: an interpretation of the liotropic series, - Arch. Biochem. Biochem. Biophys, 1977, v.183, № 1, p.200-215.

SULU MƏHLULLARIN STRUKTUR TEMPERATURU İLƏ ÖZLÜ AXININ AKTİVLƏŞMƏ ENERJİSİ ARASINDA ƏLAQƏ

E.Ə. Məsimov, A.Ə. Həsənov, X.T. Həsənova, S.Y. Ocaqverdiyeva

Bakı Dövlət Universiteti

alim1@rambler.ru

Tədqiqat işində bir sıra sulu məhlulların özlülüyünün temperatur asılılığının Frenkel-Eyrinq düsturundan sistematik kənarçıxmaları “struktur temperaturu” anlayışı daxil edilməklə xarakterizə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, $\eta(T)$ asılılığının “sərbəst” mayelər üçün verilmiş Frenkel nəzəriyyəsindən kənar çıxması özlü axının aktivləşmə enerjisinin temperaturdan asılı olması ilə əlaqədardır.

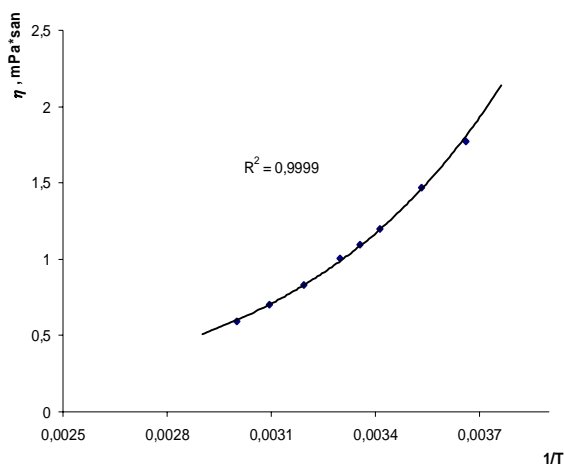
Açar sözlər: struktur temperaturu, sulu məhlullar, hidrogen əlaqəsi, özlülük, özlü axının aktivləşmə enerjisi.

Mayelərin nəzəriyyəsi bir sıra hallar, məs., kvant mayesi olan –maye helium üçün istisna olmaqla hələ də qurulmamış olaraq qalır. Bununla belə, yarı nəzəri, yarı məntiqi-analitik mülahizələrin köməyi ilə müxtəlif modellər verməklə mayelərin bəzi xassələri və onların xarici amillərdən asılılıqları izah edilmiş, bu asılılıqların analitik şəkli müəyyən edilmişdir. Məsələn, mayelərin özlülüyünün temperaturdan asılılığı məşhur Frenkel-Eyrinq nəzəriyyəsinə [1] görə

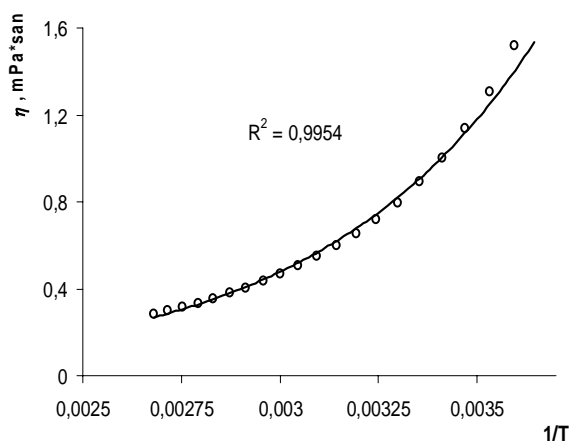
$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (1)$$

şəklindədir. Burada η_0 verilmiş maye üçün sabit kəmiyyətdir, fiziki mənaca çox böyük temperaturlarda mayenin, daha doğrusu artıq həmin “maye”nin qaz halda malik olduğu özlülükdür və ədədi qiyməti qazların özlülüyü ($10^{-4} \div 10^{-5}$ Pa·s) tərtibindədir; ΔG –verilmiş maye molekullarının özlü axınının aktivləşmə sərbəst enerjisidir.

Frenkel-Eyrinq düsturu, əksər mayelərin özlülüyünün temperaturdan asılılığını çox yüksək korrelyasiya əmsalı dəqiqliyi ilə ifadə edir. Belə mayelərdən olan etanolun özlülüyünün temperatur asılılığı η - $1/T$ koordinatlarında şəkil 1-də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi Frenkel-Eyrinq düsturu ilə ifadə edilən analitik əyri təcrübi nöqtələrdən kifayət qədər yüksək korrelyasiya əmsalı ($r^2=0,9999$) ilə keçir.



Şəkil 1. Etanolun özlülüyünün temperatur asılılığı



Şəkil 2. Suyun özlülüyünün temperatur asılılığı

Daxili strukturu hidrogen rabitələrindən ibarət fəza toru ilə müəyyən edilən, yəni müəyyən struktura malik olan su və sulu məhlulların özlülüklərinin temperatur asılılığından isə Frenkel-Eyrinq düsturu əsasında belə analitik əyri eksperimentin aparılma dəqiqliyindən

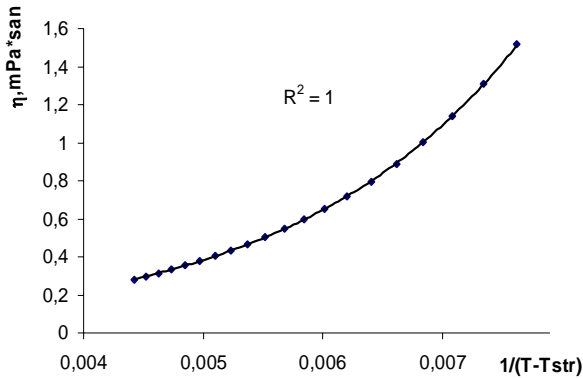
asılı olmayaraq ideal şəkildə keçirilə bilmir (şəkil 2). Təbii ki, bunun əsl fiziki səbəbi ondan ibarətdir ki, temperatur asılılığının baxıldığı temperatur oblastında ΔG sabit qalmır və temperaturun funksiyasıdır. Belə ki, temperaturun dəyişməsilə hidrogen rabitələrindən ibarət fəza toru da dəyişir: temperatur artdıqca bu rabitələr qırılır, temperatur azalanda isə əksinə, belə rabitələrin sayı artır. Nəticədə eksperimental nöqtələrin Frenkel-Eyrinq düsturu ilə ifadə olunan analitik əyridən sistematik kənarçıxmaları baş verir; temperaturun kiçik qiymətlərində mayenin özlülüyü Frenkel-Eyrinq düsturu ilə hesablandığından daha böyük olmağa başlayır.

XX əsrin 70-80-ci illərində Uberreyter suyun və bir sıra sulu məhlulların özlülüklerinin temperaturdan asılılığını daha yüksək dəqiqliklə ifadə etmək üçün çoxsaylı empirik düsturlardan biri olan Vogel düsturundan

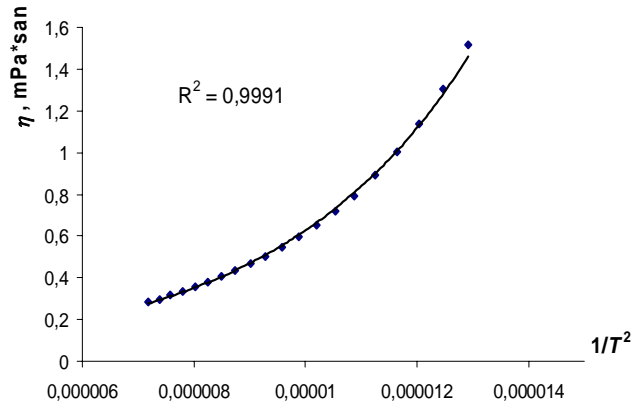
$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{B}{T-T_{str.}}} \quad (2)$$

istifadə etmişdir [2]. Uberreyter bu düsturdan istifadə edərkən belə bir aşkar ideyaya əsaslanmışdı ki, hidrogen rabitələrinin mövcudluğu hesabına su və sulu məhlulların özlülüyü temperaturun azalması ilə struktursuz mayelərdə olduğuna nisbətən daha sürətlə artır və özlülüyün sonsuz böyük qiyməti (tam strukturlaşma) (2)-dən göründüyü kimi, mütləq temperaturun sıfır qiymətində deyil, struktur temperaturu adlanan və mütləq sıfırdan xeyli böyük qiymətlərdə ($T=T_{str.}$) baş verir. Şəkil 3-dən göründüyü kimi təmiz su üçün qurulmuş $\eta \sim 1/(T-T_{str.})$ asılılığı geniş temperatur oblastında təcrübədən alınmış qiymətlərlə tam üst-üstə düşür. Həm də bu qiymət təmiz su üçün 146 ± 3 K-dir (şəkil 3).

Daxil edilmə formasına və ədədi qiymətinə görə struktur temperaturu fiktiv kəmiyyət olsa da, suda həll edilən maddənin təsiri ilə suyun struktur temperaturunun nə qədər və hansı istiqamətdə dəyişməsi, həmin maddənin suyun strukturuna necə təsir etməsi haqqında müəyyən informasiya verə bilər və bu səbəbdən də struktur temperaturu metodu bizim tədqiqatlarda geniş istifadə edilmişdir[3-4].



Şəkil 3. Təmiz su üçün $\eta \sim 1/(T-T_{str.})$ asılılığı



Şəkil 4. Təmiz su üçün $\eta - 1/T$ asılılığı

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, su və sulu məhlullar üçün $\eta(T)$ asılılığının Frenkel-Eyrinq düsturundan kənarçıxmaları ΔG -nin temperaturdan asılı olması ilə izah edilməlidir. Eyni zamanda $\eta(T)$ asılılığının xarakteri onu deməyə əsas verir ki, ΔG , $\frac{1}{T}$ -nin artan funksiyasıdır və ya ΔG temperaturun artması ilə azalır. İlk yaxınlaşmada bu asılılığı $\frac{1}{T}$ -nin qüvvətləri şəklində sıraya ayıraq və hələlik ilk iki hədlə kifayətlənək:

$$\begin{aligned}\Delta G(T) &= RB = R(B_0 + \frac{B_1}{T} + \frac{B_2}{T^2} + \dots) = \\ &= R(B_0 + \frac{B_1}{T})\end{aligned}\quad (3)$$

Sonsuz böyük temperaturlarda ($T \rightarrow \infty$) molekullar arasında heç bir qarşılıqlı təsir enerjisi olmadığından “maye” molekullarının özlü axınının aktivləşmə enerjisi 0 olur və ona görə də $B_0 = 0$ olduğunu qəbul edə bilərik. Beləliklə, $\Delta G(T) = \frac{RB_1}{T}$ olduğunu qəbul etməklə $\eta(T)$ asılılığını

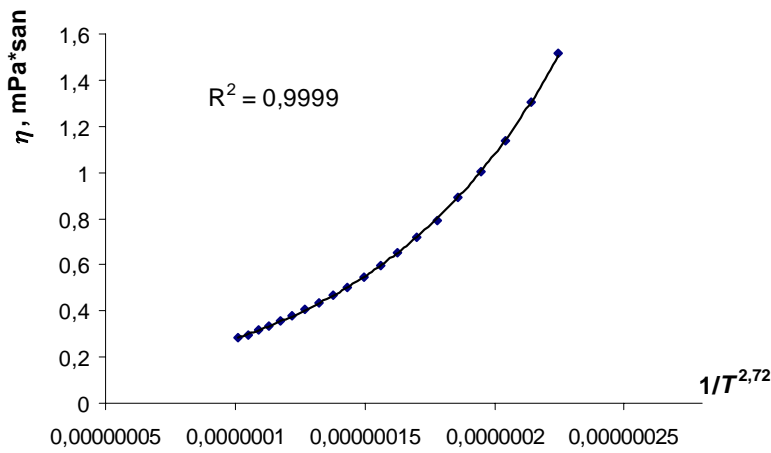
$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B_1}{T^2}} \quad (4)$$

şəklində vermək olar. Doğrudan da, eksperimental $\eta(T)$ nöqtələrindən (4) funksiyası ilə approksimasiya əyrisi keçirsək, belə əyrinin təcrübi nöqtələrdən keçirilməsinin etibarlılıq dərəcəsi (korrelyasiya əmsali) kifayət qədər yüksək ($r^2=0,9991$) (şəkil 4), yəni həmin nöqtələrdən (1) funksiyası əsasında keçirilmiş approksimasiya əyrisinin korrelyasiya əmsalından xeyli böyük olar.

T -nin üstünə görə optimallaşma aparmaqla korrelyasiya əmsalının demək olar ki, ideal qiymətinə ($r^2=0,9999$) də nail olmaq olar. Belə qiymət T -nin üstü 2,72 olduqda alınır (şəkil 5):

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B_1}{T^{2,72}}} \quad (5)$$

Görünür, (3) düsturu ilə sıraya ayrılımda üçüncü həddin də təsiri mövcuddur və onu tamamilə nəzərdən atmaq olmaz.



Şəkil 5 $\eta - 1/T^{2,72}$ asılılığı

Beləliklə, su və sulu məhlulların özlülüyünün temperaturdan asılılığı bizim təklif etdiyimiz yeni (5) düsturu əsasında ifadə edilə bilər və bunun əsasında B_1 sabiti tapılaraq həm təmiz su üçün özlü axının aktivləşmə enerjisi, həm də bu enerjinin suda həll edilən maddənin təsirlə dəyişməsi müəyyən edilə bilər:

$$\Delta G = \frac{RB_1}{T^{1,72}} \quad (6)$$

Göründüyü kimi, Frenkel-Eyrinq düsturundakından fərqli olaraq, ΔG verilmiş maye üçün sabit kəmiyyət olmayıb temperaturun funksiyasıdır. Təmiz su üçün temperaturun 5°C -dən 100°C -yə qədər dəyişməsi zamanı ΔG $7011 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ -dan $4229 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ -a qədər dəyişir. Otaq temperaturu kimi qəbul etdiyimiz 300 K -də təmiz suyun özlü axınının aktivləşmə enerjisi

$6150 \frac{C}{mol}$ qiymət alır.

Struktur temperaturu metodu ilə aparılmış hesablamalara görə suyu uyğun olaraq strukturlaşdıran və strukturunu dağıdan-aqaroza və karbamidin özlülüklərinin temperatur asılılığından (5) və (6) düsturlarının köməyiylə tapılmış ΔG kəmiyyətinin otaq temperaturundakı ($T_{otaq} = 300 K$) qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir. Bu cədvəldə həm də

$$\delta(\Delta G) = \Delta G_{mehlul} - \Delta G_{su} \quad (7)$$

kimi müəyyən edilən kəmiyyətin, həmin məhlulların struktur temperaturunun və bu struktur temperaturunun təmiz suyun struktur temperaturuna nəzərən dəyişməsinin ($\Delta T_{str} = T_{str.mehlul} - T_{str.su}$) qiymətləri verilmişdir.

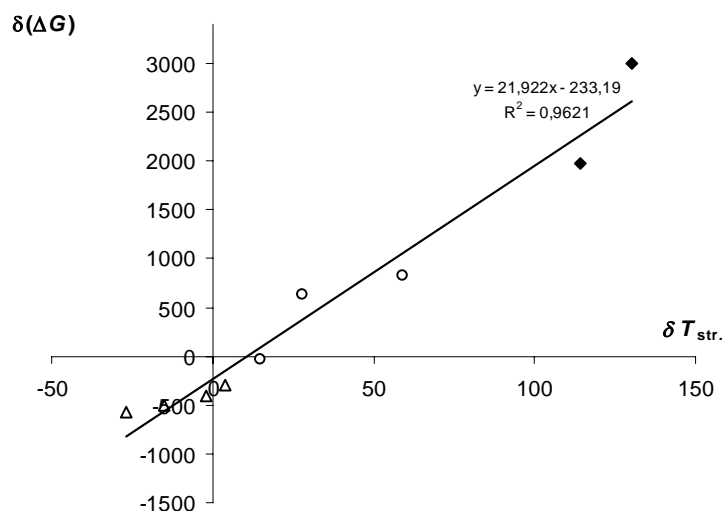
Cədvəl 1

| | su | su + karbamid | | | | su+aqaroza+4% butil spirti | | | su+aqaroza | |
|----------------------------|------|---------------|------|------|------|----------------------------|------|------|------------|------|
| | | 0,04 | 0,08 | 0,10 | 0,12 | 0,04 | 0,08 | 0,10 | 0,10 | 0,12 |
| $\Delta G, C/mol$ | 6150 | 5852 | 5740 | 5640 | 5579 | 6119 | 6780 | 6973 | 8127 | 9150 |
| $\square(\Delta G), C/mol$ | - | -298 | -410 | -510 | -571 | -31 | 630 | 823 | 1977 | 3000 |
| T_{str}, K | 146 | 149 | 143 | 130 | 118 | 160 | 173 | 204 | 259 | 275 |
| $\square T_{str}, K$ | - | 3 | -3 | -16 | -28 | 14 | 27 | 58 | 113 | 129 |

Təyin olunmasından göründüyü kimi $\delta(\Delta G)$, suya daxil edilən maddənin təsiri ilə mayenin özlü axınının aktivləşmə enerjisinin dəyişməsidir və bizim fikrimizcə bu dəyişmə əsasən suda mövcud olan hidrogen əlaqələrindən ibarət fəza torunun dəyişməsi ilə müəyyən edilir və bu dəyişməyə uyğun enerjiyə bərabər olmalıdır. Digər tərəfdən bu struktur dəyişikliyinə uyğun enerji dəyişməsi sabit R (universal qaz sabiti) vuruğu dəqiqliyi ilə struktur temperaturunun dəyişməsinə bərabər olmalıdır. Doğrudan da, əgər nümunə kimi götürülmüş bir neçə müxtəlif məhlullar üçün tapılmış $\delta(\Delta G)$ və δT_{str} kəmiyyətləri arasındakı açıq-aşkar korrelyasiya ($r^2=0,9621$) və aproksimasiya düz xətti funksiyasının

$$\delta(\Delta G) = 21,9 \delta T_{str} - 233 \quad (8)$$

bucaq əmsalının qiyməti yuxarıda deyilənləri bir daha təsdiq edir (şəkil 6).



Şəkil 6. $\delta(\Delta G) - \delta T_{str}$ asılılığı

Bu asılılığın bucaq əmsalının gözlənilən universal qaz sabitininin qiymətindən ($R=8,31C/K\cdot mol$) kəskin fərqlənməsi riyazi amillər– $\delta(\Delta G)$ və δT_{str} kəmiyyətlərinin (1) və (2) düsturlarında uyğun olaraq surətə və məxrəcə daxil olmaları ilə izah oluna bilər. Müvafiq düzəlişdən sonra energetik $\delta(\Delta G)$ kəmiyyəti ilə δT_{str} temperatur kəmiyyəti arasındakı mütənasiblik əmsalının kifayət qədər yaxşı dəqiqliklə R -ə bərabər olduğu alınır.

ƏDƏBİYYAT

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей.–М.-Л., Изд.АН СССР, 1945, с.180.
2. Ueberreiter K., Change of water structure by solvents and polymers. – Colloid & Polymer Science. 260, №1, 1982, p.37-45.
3. Масимов Э.А., Гасанов А.А., Исмаилова Р.Н. К определению структурной температуры воды.–Вестник БГУ, серия физ.-мат. наук, 2000, № 2, стр. 5-9.
4. Масимов Э.А., Гасанов А.А., Исмаилова Р.Н. Определение структурной температуры и термодинамических параметров низкоконцентрированных водных растворов агара и агарозы. -Вестник БГУ, серия физ.-мат. наук, 2000, № 3, стр. 5-10.

AMİLBENZOL DOYMUŞ BUXARI ELASTİKLİYİNİN TEMPERATURDAN ASILILIĞININ TƏCRÜBİ TƏDQIQI VƏ ANALİTİK İFADƏSİ

F.Q. Abdullayev, Y.A. Cəbiyev, H.Ş. Həsənov
Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
Bakı Dövlət Universiteti

T = 323 – 678 temperatur intervalında amilbenzol doymuş buxarı təzyiqi təcrübi tədqiq olunmuş. Alınmış təcrübi nəticələr əsasında propilbenzolun $P_s - T_s$ asılılığını ifadə etmək üçün yeni tənlik təklif olunur. Hesablama xətasının qiyməti $\pm 0,01\%$ -dən böyük olmur.

Benzol və onun monoalkil törəmələri müasir sənayenin demək olar ki, bütün sahələrində geniş istifadə olunurlar. Bu maddələrin iştirak etdikləri proseslərin əksəriyyəti temperatur və təzyiqin çox geniş dəyişilmə intervalında baş verirlər. Belə proseslərin elmi cəhətdən düzgün lahiyələşdirilməsi və iqtisadi səmərəsinin yüksək olması üçün geniş temperatur və təzyiq intervalında aromatik karbohidrogenlərin istilikfiziki xassələrinin dəqiq qiymətlərinin məlum olması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Deyilənləri nəzərə alaraq, biz maye amilbenzolun doymuş buxarı təzyiqini $T=(300\div 678)K$ temperatur intervalında təcrübi tədqiq etmişik.

Ölçmələr benzol, toluol, etilbenzol və s. $P_s - T_s$ asılılıqlarının tədqiqində istifadə olunmuş $P - v - T$ qurğusunda [1] aparılmışdır. Təcrübələrdə temperatur, xüsusi sifarişlə hazırlanmış ПТС-10 tipli, nümunəvi müqavimət termometri ilə ölçülür. Temperaturun ölçülməsində buraxılan mütləq xəta $\pm 0,01 K$ -dən böyük olmur. Nisbi xətanın qiyməti bundan da kiçik olur.

Təzyiq standartlaşdırma mərkəzlərində xüsusi yoxlama keçmiş nümunəvi МП-60 və МП-600 pistonlu manometrləri vasitəsilə ölçülür. Təzyiqin ölçülməsində buraxılan nisbi xətanın ən böyük qiyməti $\pm 0,01\%$ -dən böyük olmur.

Tədqiqat üçün istifadə olunan “ЧДА” (çistiy dlya analiza) markalı amilbenzol nümunəsi, yüksək həssaslığa malik rektifikasiya kalonunda təkrar təmizlənmişdir. Tədqiqatda istifadə olunan amilbenzolun təmizliyinin 99,9% olması müəyyən edilmişdir.

300-523K temperatur intervalında doymuş buxarın təztiqi, bu məqsəd üçün hazırlanmış xüsusi U-şəkilli manometrlə ölçülür. 523-598K temperatur intervalında təcrübənin təzyiq MП-60 tipli pistonlu manometrlərlə ölçülmüşdür. 598-639K temperatur intervalında təcrübənin təzyiqi həm MП-60, həm də MП-600 tipli pistonlu manometrlə ölçülmüşdür.

Təcrübi qurğu doymuş buxarın təzyiqini həm nümunəni qızdıraraq-qızdıraraq, həm də soyudaraq-soyudaraq ölçməyə imkan verir. Bu imkandan istifadə edərək amilbenzol doymuş buxarının təzyiqi iki dəfə həm qızdıraraq-qızdıraraq, həm də soyudaraq-soyudaraq ölçülmüşdür. Müxtəlif təcrübələrdə təzyiqin ölçülmüş qiymətləri arasındakı fərq $\pm 0,01\%$ -dən böyük olmur.

Amilbenzol doymuş buxarı təzyiqinin təcrübi ölçülmüş qiymətləri aşağıdakı cədvəl 1-də verilir

Cədvəl 1

| t, °C | T,K | P _s , bar | t, °C | T,K | P _s , bar |
|-------|--------|----------------------|--------|--------|----------------------|
| 50 | 323,15 | 0,00275458 | 390 | 663,15 | 23,622888 |
| 75 | 348,15 | 0,0112368 | 392 | 665,15 | 24,196469 |
| 100 | 373,15 | 0,03655225 | 395 | 668,15 | 25,076245 |
| 125 | 398,15 | 0,0994982 | 397 | 670,15 | 25,675872 |
| 150 | 423,15 | 0,2348836 | 399 | 672,15 | 26,286109 |
| 175 | 448,15 | 0,4940270 | 400 | 673,15 | 26,595251 |
| 200 | 473,15 | 0,9455744 | 401 | 674,15 | 26,907138 |
| 225 | 498,15 | 1,6817433 | 402 | 675,15 | 27,221528 |
| 250 | 523,15 | 2,7936314 | 403 | 676,15 | 27,538913 |
| 275 | 548,15 | 4,4306659 | 404 | 677,15 | 27,859011 |
| 300 | 573,15 | 6,7498605 | 404,2 | 677,35 | 27,923342 |
| 325 | 598,15 | 9,9274955 | 404,4 | 677,55 | 27,987757 |
| 350 | 623,15 | 14,1559624 | 404,6 | 677,75 | 28,052321 |
| 375 | 648,15 | 19,640349 | 404,8 | 677,95 | 28,117034 |
| 380 | 653,15 | 20,906914 | 404,85 | 678,00 | 28,133224 |
| 385 | 658,15 | 22,233846 | | | |

Ölçülmüş qiymətlər əsasında $T = (323 - 639)$ K intervalında amilbenzol doymuş buxarı təzyiqinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə əks etdirən $P_s - T_s$ qrafiki qurulmuşdur. Bu qrafikdə hər iki seriyə təcrübələrdə təyin olunmuş qiymətlər qeyd olunur. Bütün təcrübi nəticələrin ümumiləşdirici əyridən kənara çıxması $\pm 0,01\%$ -dən böyük olmur.

Qrafoanalitik araşdırmalar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, amilbenzol doymuş buxarı təzyiqinin $\lg P_s^{pb}(\tau)$ asılılığı ilə etilbenzol doymuş buxarı təzyiqinin $\lg P_s^{eb}(\tau)$ [2] asılılıqları arasında

$$\lg P_s^{pb}(\tau) = M + N \cdot \lg P_s^{eb}(\tau) \quad (1)$$

şəklində xətti asılılıq mövcuddur. $\tau = 0,47 - 0,70$ temperatur intervalı üçün tənlik

$$\lg P_s^{pb}(\tau) = -0,315133 + 1,139275 \cdot \lg P_s^{eb}(\tau) \quad (2)$$

şəklində, $\tau = 0,70 - 1,00$ temperatur oblastı üçün isə

$$\lg P_s^{pb}(\tau) = -0,310455 + 1,122110 \cdot \lg P_s^{eb}(\tau) \quad (3)$$

şəklində yazılır.

Bütün tədqiq olunan $\tau = 0,47 - 1,00$ temperatur intervalı üçün amilbenzol doymuş buxarı təzyiqinin (2) və (3) tənlikləri ilə hesablanmış qiymətləri və onların təcrübədə alınmış nəticələrlə müqayisəsi cədvəl 2-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi bütün tədqiq

olunan temperatur intervalında (2) və (3) düsturları ilə hesablanmış qiymətlərilə təcrübi nəticələr arasındakı fərq təcrübənin nisbi xətasından, yəni $\pm 0,01\%$ -dən böyük olmur.

Cədvəl 2

| $\tau = \frac{T}{T_k}$ | T, K | t°,C | $P_S^{tocr.}, bar.$ | $P_S^{form(2)}, bar.$ | $P_S^{form(3)}, bar.$ | $\frac{\Delta P}{P_S} \cdot 100$ |
|------------------------|--------|--------|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 0,50 | 339,00 | 65,85 | 0,0069317 | 0,0069260 | | +0,08% |
| 0,52 | 352,56 | 79,41 | 0,0140499 | 0,0140434 | | +0,04% |
| 0,60 | 406,80 | 133,65 | 0,135448 | 0,1352716 | | +0,13% |
| 0,65 | 440,70 | 167,55 | 0,400990 | 0,400914 | | +0,02% |
| 0,70 | 474,60 | 201,45 | 0,989442 | 0,988507 | | +0,09% |
| 0,75 | 508,50 | 235,35 | 2,101006 | | 2,100998 | 0,00% |
| 0,80 | 542,40 | 269,25 | 4,016530 | | 4,019280 | -0,07% |
| 0,85 | 576,30 | 303,15 | 7,082750 | | 7,082710 | 0,00% |
| 0,90 | 610,02 | 337,05 | 11,73650 | | 11,754504 | -0,15% |
| 0,95 | 644,10 | 370,95 | 18,54189 | | 18,54183 | 0,00 |
| 1,00 | 678,00 | 404,85 | 28,26352 | | 28,23820 | +0,09% |

Etilbenzol doymuş buxarı təzyiqinin $\tau = 0,47 - 1,00$ intervalında temperaturdan asılı olaraq dəyişilməsini ifadə etmək üçün, xüsusi araşdırmalar nəticəsində

$$P_S^{eb}(T) = P_k \cdot e^{\frac{s_0 + \frac{s}{T^x}}{\alpha}} \quad (4)$$

düstur müəyyən etmişik. Hazırda $\tau = \frac{T_S}{T_k}, T_k = 619,55 \text{ K}$ kritik temperatur;

$\pi_S = \frac{P_S}{P_k}, P_k = 37,195 \text{ bar}$ kritik təztyiq, α, s_0 və s_1 müxtəlif temperatur intervalları üçün sabit əmsallardır, qiymətləri də cədvəl 3-də verilir.

Cədvəl 3

| | Temperatur intervalı | α | s_0 | s_1 | T_k^{α} | $S = s_1 - T_k^{\alpha}$ |
|---|----------------------|----------|---------|----------|----------------|--------------------------|
| 1 | $\tau = 0,47 - 0,55$ | 1,44 | 3,95522 | -4,16447 | 10485,52 | -43666,671 |
| 2 | $\tau = 0,50 - 0,63$ | 1,40 | 4,22889 | -4,38446 | 8107,876 | -35548,69 |
| 3 | $\tau = 0,64 - 0,79$ | 1,30 | 4,84304 | -4,92634 | 4262,842 | -2100,221 |
| 4 | $\tau = 0,71 - 0,86$ | 1,20 | 5,44813 | -5,49857 | 2241,256 | -12323,712 |
| 5 | $\tau = 0,80 - 0,95$ | 0,90 | 7,76903 | -7,77839 | 325,7382 | -2533,7179 |
| 6 | $\tau = 0,94 - 1,00$ | 0,80 | 8,94733 | -8,94931 | 171,2620 | -1532,6772 |

ƏDƏBİYYAT

1. Абдуллаев Ф.Г., Джабиев Ю.А., Джафарова Н.И., Агаева Д.А. Обобщенное уравнение состояния смеси бензол-хлорбензол в жидкой фазе. Изв. ВУЗ-ов Нефть и газ, 1997, №1-2, с.36-39
2. Абдуллаев Ф.Г., Агаева Д.А. Подробное экспериментальное исследование и аналитическое описание упругости паров этилбензола вблизи критической точки. Conference Proceeding, First International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, 23-25, April 2002, Baku, Azerbaijan, p.274-277

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -SU MƏHLULUNUN SƏTHİ GƏRİLMƏ ƏMSALININ TEMPERATURDAN ASILILIĞI

K.M. Budaqov, Q.M. Bayramov, Ş.Ş. Ələkbərov
BDU, Fizika Problemləri ETİ

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -su məhlulu üçün səthi gərilmə əmsalının komponentlərin konsentrasiyasından və temperaturdan asılılığı tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ –in miqdarının artması ilə $\sigma(C)$ xaraktercə elektrolit –su sistemə xas olan xarakterə malik olmuşdur. Verilən məhlul üçün səthi gərilmə əmsalının temperaturdan asılılığının təhlili göstərmişdir ki, 30-32 °C ətrafında $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ krisalhidratından hidrat təbəqəsi ayrılır və nəticədə səthi gərilmə əmsalı kəsgin azalaraq minimumdan keçir və sonradan bir qədər artaraq stabil qiymət alır .

Açar sözlər: səthi gərilmə, kristalhidrat, səthi aktivlik.

Maye məhlullarının quruluşu və xassələri onları təşkil edən hissəciklərin (atomların molekulların ionların və s.) arasındakı qarşılıqlı təsirlərdən asılıdır. Belə məhlullarda qarşılıqlı təsirləri təyin etməyin bir üsulu da onların səthi gərilmə əmsalının tədqiq edilməsidir. Çünki, həcmdə gedən qarşılıqlı təsirlər məhlulun səth enerjisini, səth aktivliyini və səthi gərilməsini müəyyənləşdirir [1].

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ birləşməsi ümumiyyətlə kristalhidratlar qrupuna aiddir. Bildiyimiz kimi kristalhidratlar bir-biri ilə o qədər güclü rəbitədə olurlar ki, məhlul halında onları yalnız kristallik vəziyyətdə ayırmaq olur. Digər tərəfdən suyun ion birləşmələrini hidrat-laşdırması onun quruluşu ilə bağlıdır, çünki, su böyük dielektrik nüfuzluğuna malikdir. Bu səbəbdən də su molekullarının dipolları yeni yaranmış ion ətrafında düzülərək onu hidratlaşdırır (solvatlaşdırır).

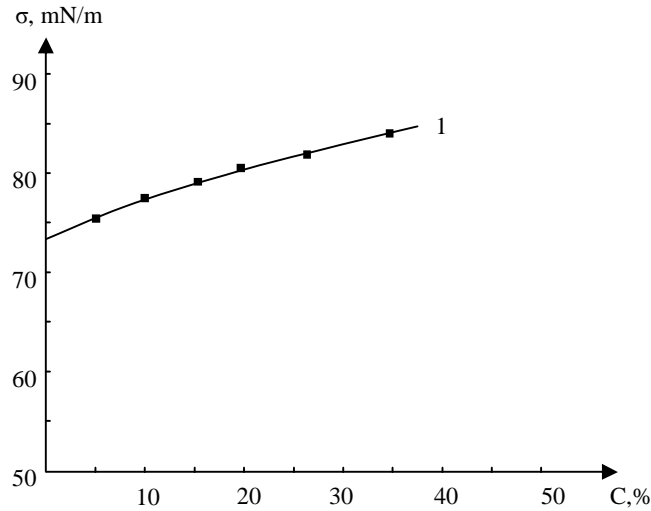
Ümumiyyətlə, kimyəvi həll olma prosesi molekulyr və ya ion tipli məhlulun yaranmasına gətirib çıxarır. Əgər həll olma kimyəvi çevrilmə ilə müşahidə olunursa, yəni həll olan maddənin molekulları ilə həlledicinin molekulları öz aralarındakı qarşılıqlı təsir ilə kifayətlənirsə, onda belə proses solvatlaşma adlanır. Yox, əgər ion strukturlu maddə həll olursa, onda həlledicinin molekulları yeni yaranmış ionun yanında elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələri hesabına qala bilər. Həll olunmuş maddənin ionları ilə asosiatlar yaranan su molekullarının sayı həmin ionların quruluşu və ölçülərindən asılıdır. İonun radiusu nə qədər kiçik olarsa, o qədər də onunla asosiat yaranan su molekullarının sayı da az olar. Böyük radiuslu ionlar isə məhlulun konsentrasiyasından asılı olaraq müxtəlif sayda molekullar ilə hidratlaşa. (solvatlaşa) bilər.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq tədqiqat obyektini olaraq kristalhidrat sayılan natrium sulfatın on su molekulu ilə kimyəvi əlaqəli birləşməsini seçmişik və onun suda məhlulunun səthi gərilmə əmsalının temperatur asılığını öyrənmişik. Ədəbiyyatlardan məlum olduğu kimi $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 32°C –də parçalanaraq susuz duz halına keçir.

Səthi gərilmə əmsalı yarımstatik metod olan qabarcığın kapilyar təzyiqinin maksimal qiymətini təyin etmək metodu ilə müəyyənləşmişdir [2]. Ölçmələrdə bidistillə olunmuş (müqaviməti $R=25\text{Mom}\cdot\text{sm}$ 18 °C) su götürülmüşdür.

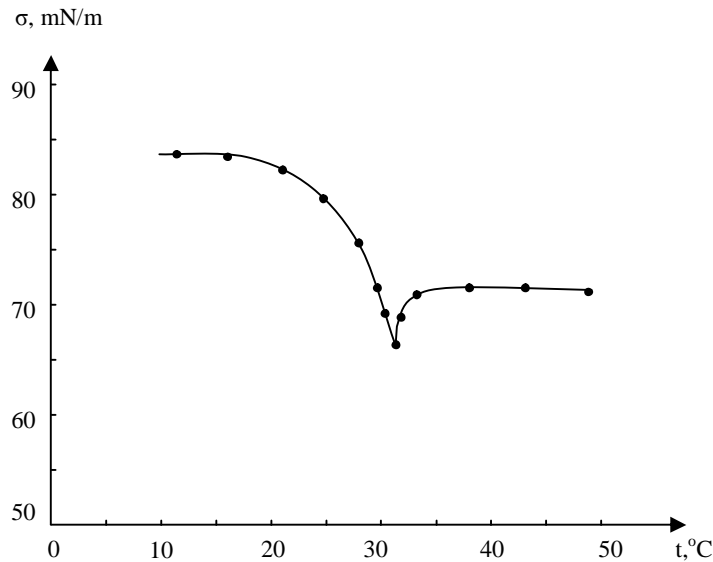
Şəkil 1-də $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -su məhlulu üçün səthi gərilmə əmsalının komponentlərin konsentrasiyasından asılılığı verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi NaSO -ın konsentrasiyasının artması ilə səthi gərilmə əmsalı da artmış və $\sigma(C)$ asılılığı elektrolit-su sistemə xas olan xarakterə malik olmuşdur. Ona görə də yeni yaranmış Na^+ və SO_4^{2-} ionları suyun həcminə (səthinə nisbətən) daha çox miqdarda yığılır və məhlulun səthi ionların miqdarına

görə kasadlaşır. Çünki Na^+ ilə H_2O molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ qarşılıqlı təsirindən daha böyükdür.



Şəkil 1. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -su məhlulu üçün səthi gərilmə əmsalının konsentrasiyadan asılılığı.

Bu qüvvəyə Na^+ və SO_4^{2-} ionları arasındakı kulon qarşılıqlı təsir qüvvəsini də əlavə etsək, onda verilən məhlulun səthində ionların miqdarının azalması hesabına səthi gərilmə əmsalının artmasını izah etmək olar. Şəkil 2-də $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -su məhlulu üçün səthi gərilmə əmsalının temperaturdan asılılığı verilmişdir.



Şəkil 2. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -su məhlulu üçün səthi gərilmə əmsalının temperaturdan asılılığı verilmişdir.

Şəkildən göründüyü kimi temperaturun artması ilə (32°C -ə qədər) səthi gərilmə əmsalı kəskin azalır, minimumdan keçərək sonradan bir qədər artır və stabil bir qiymət alır.

Məlum olduğu kimi Na_2SO_4 -ın suda həll olunduqda hidratlaşmış ionlar əmələ gəlir. Bu Na^+ və SO_4^{2-} ionlarının işarəsindən aslı olaraq su molekullarının dipolları əks işarə ilə oriyentasiya edir və bunların arasında yaranan elektrosatik sahə hesabına su molekulları həmin ionların yanında qala bilirlər [3].

Yeni yaranmış ionlarla asosiatlar yaradan su molekullarının sayı bu ionların quruluşu və ölçülərindən asılıdır. Məsələn yeni yaranan Na^+ ionları həlledicinin (suyun) konsentrasiyasından asılı olaraq onun müxtəlif sayılı ionları ilə hidratlaşa bilər. Aldığımız səthi gərilmə əmsalının temperatur asılılığı da bu hidratlaşmanın (solvatlaşmanın) baş verdiyini əyani olaraq sübut edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Məsimov E.Ə. Polimerlərin fiziki kimyası. Bakı Dövlət Universiteti Nəşriyyatı. 2010. 416s.
2. Məsimov E.Ə., Budaqov K.M., Bayramov Q.M., Ələkbərov Ş.Ş. Aqar-su məhlullarında səthi gərilməyə temperatur və konsentrasiyanın təsiri. BDU xəbərləri, 2011, №3. s.133-138.
3. Л. Полинг, П. Полинг. Химия. Изд-во Мир. Москва. 1978. 684с.

ФАКТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИКАСПИЙСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Т.А. Имамова

*Бакинский Государственный Университет,
Институт Физических проблем*

Статья посвящается физико-химической характеристике подземных минеральных и термальных вод Прикаспийской низменности.

В этом регионе с целью установления подземных вод нами изучены более 50 скважин, которые пробурены на термальные воды. Во всех этих скважинах, которые пробурены на структурах Ялама, Худат, Набрань, Хачмас и Дивичинского районов были выявлены термальные воды, которые характеризуются разнообразием по ионно-солевому и газовому составу, по степени минерализации, температуре, дебиту, микрокомпонентному составу, условиям формирования и распространения ресурсов, а также содержанием больнеологических активных компонентов.

Систематизация и обобщения данных анализов подземных минеральных и термальных вод Прикаспийской низменности, т.е. воды междуречья Самур-Атачай по физико-химической характеристике имеет большое научно-практическое значение.

Ключевые слова: гидрохимическая характеристика, минеральные и термальные подземные воды

Установлено, что изучаемое междуречье Самур-Атачай весьма богат минеральными и термальными водами. Большинство минеральных и термальных вод встречаются здесь в предгорной части равнины. Причем, они приурочены к крупным тектоническим разломам и трещинам. Эти воды особенно часто накапливаются в местах пересечения тектонических разломов, а также в пониженных частях рельефа местности. Они имеют региональное и локальное распространение.

С целью изучения гидрохимической характеристики подземных термальных вод нами изучены данные более 50 скважины, которые пробурены на термальные воды в этом регионе. Эти скважины пробурены в пределах конкретных тектонических структур (Ялама, Худат, Хачмас, Кусары и др.). Во всех скважинах, которые пробурены на структурах Худат, Ялама, Набрань, Хачмас и Дивичинского районов, были выявлены термальные воды, которые характеризуются разнообразием не только по ионно-солевому и газовому составу, но и по степени минерализации, температуре, дебиту,

микрокомпонентному составу, условиям формирования и распространения ресурсов, а также содержанием бальнеологических активных компонентов.

С целью установления закономерности формирования химического состава минеральных и термальных вод сбор, систематизация и обобщения данных анализов вод по гидрогеохимической характеристике имело большое научно-практическое значение и все это легло в основу разработки гидрогеохимии вод изучаемого региона.

Ионно -солевой состав минеральных и термальных вод по сравнению с газовым составом лучше всего характеризует химические свойства воды и отражает геологическую историю региона. Формирование солевого состава минеральных и термальных вод происходит в течение длительного геологического времени.

Как известно, к настоящему времени из 87 стабильных химических элементов, известных в земной коре, более 70 обнаружены в подземных водах и нет никаких сомнений в том, что остальные элементы также будут выявлены в будущем по мере усовершенствования аналитических методов.

В основном химическим компонентом подземных минеральных и термальных вод относятся Cl , SO_4 , HCO_3 , Na , K , Ca , Mg , которые характеризуют типы вод и присутствуют в самых разнообразных сочетаниях и отношениях.

Для выявления закономерности распространения минеральных и термальных вод, оценка их бальнеологических свойств, установлении их генезиса большое значение имеют природные газы как свободно выделяющиеся, так и растворенные в минеральных и термальных водах.

В.И. Вернадский [1] по газовому составу выделил 6 основных природных вод:

1. Кислородные;
2. Углекислые;
3. Азотные;
4. Метановые;
5. Сероводородные;
6. Водородные.

В междуречья Самур -Атачай минеральные и термальные воды сопровождаются в основном азотными, метановыми, азотно-метановыми, метано-азотными и сероводородными газами.

Отмечая это в своих трудах А.Г. Аскеров [2] в классификации минеральных и термальных вод Азербайджана, по газовому составу, в основном, привлекает внимание на четыре наиболее распространенные газы (CO_2 , HS , CH_4 , N_2). А при районировании территории Азербайджана на пять типов (CO_2 , HS , CH_4 , N_2 , Rn) газов.

Минеральные и термальные воды Прикаспийской низменности имеют минерализацию, колеблющуюся от 0,3 (скв.№ 5, 7, 9, 10, 12, 14, 3) до 106,56 г/л (скв.№ 112,20 - Худат).

По степени минерализации минеральные и термальные воды региона собраны нами в 3 группы:

1. воды со слабой и средней минерализацией - до 10 г/л;
2. воды с высокой минерализацией - от 10 до 35 г/л;
3. воды рассольные - более 35 г/л.

К первой группы относятся: минеральные и термальные воды с минерализации до 10 г/л из скв.№№ 5, 7, 9, 10, 12, 14, 3/65, 113, 55, 14.

Вторая группа представлена водами с минерализацией от 10-35г/л выявленные в скв. №№ 1/80, 33, 34, 30, 43, 35, 54, 58, 115, 111, 110, 36, 115.

К третьей группе минеральных и термальных вод отнесены воды - рассольные, с минерализацией более 35 г/л скважин №№112, 115, 20. 6, 116, 10, 7, 111, 43, 34, 1, 2, 4, 10.

Температура минеральных и термальных вод является одним из основных показателей для их бальнеологического применения и использования в курортном деле, а также характеристика ее солевого и газового составов.

Н.И. Толстихин [3, 4], А.М.Овчинников [5, 6, 7] и др. по температурным признакам

различают минеральные источники:

- А. Холодные: 1. весьма холодные (ниже 4°C);
2. холодные (от 4 до 20°).
Б. Термальные: 1. теплые (субтермальные - от 20 до 37°C);
2.. горячие (термальные - от 37 до 42°C);
3. очень горячие (гипотермальные-свыше 42°C);

А.Г. Аскеров [1], с целью удобства практического применения минеральных вод с лечебной целью с учетом восприятия человеческим организмом тепловых свойств воды, подразделил минеральные источники по температурному признаку на следующие категории и группы (**таб. 1**):

Таблица 1

| КАТЕГОРИЯ | ГРУППА | ТЕМПЕРАТУРА |
|--------------------|-------------------|----------------|
| 1. Холодные | 1. Очень холодные | От 0 до 7°C |
| | 2. Холодные | От 7 до 12 °C |
| 2. Умеренно-теплые | 3. Умеренные | От 12 до 20°C |
| | 4. Теплые | От 20 до 37°C |
| 3. Термальные | 5. Горячие | От 37 до 42°C |
| | 6. Очень горячие | От 42 до 100°C |
| 4. Кипящие | 7. Паровыделяющие | Свыше 100°C |

Из вышеизложенного следует, что температура термальных вод междуречья Самур-Атачай является весьма характерным их свойством. В большинстве скважин исследуемого региона, где выявлены термальные воды уже известны температурные режимы, за исключением некоторых отнесенных к гипотермам. Воды скважин обычно имеют температуру от 22 до 85°C, и пригодны для использования в деле теплофикации жилищ и общественных объектов и сооружений.

Радиоактивность минеральных и термальных вод давно привлекает внимание бальнеологов, пытающихся установить причину лечебного действия минерализованных термальных вод на организм человека.

Установлено, что повышенной радиоактивностью обладают лишь незначительные количество термальных вод. Кроме того, высокая радиоактивность, как правило, устанавливается в холодных минеральных водах.

Критерии радиоактивности минеральных вод с целью их практического использования в различных странах мира весьма различны.

Изучая радиоактивность вод исследуемого региона, мы пришли к выводу, что необходимо совершенствовать методы анализов и выявления микроэлементов в минеральных и термальных водах региона. Тогда обнаружение в том или ином количестве солей радиоактивных металлов в водах будет более точным, достоверным и детальным.

Одним из важных показателей оценки химического состава и геохимических условий формирования подземных минеральных и термальных вод является их кислотность и щелочность, выражаемая величиной рН.

Величина рН определяет формы нахождения в водах слабых кислот, а также возможность присутствия в них некоторых тяжелых металлов. рН является также важным критерием при оценке вод с целью практического использования в лечебных, промышленных и теплоэнергетических объектах.

Единого общепринятого деления вод по величине рН не существует. Различные авторы предлагают в этом отношении разные градации: обычно выделяют 6-7 групп вод по их кислотности и щелочности от сильно-кислых до сильно-щелочных.

Базируясь на классификацию минеральных вод по величине рН, предложенной А.Д. Аслановым ранее предлагаем следующую классификацию минеральных и

термальных вод по величине рН исследуемой территории:

- 1) воды слабо-кислые (рН от 5,5 до 6,8);
- 2) воды нейтральные (рН от 6,8 до 7,2);
- 3) воды слабо-щелочные (рН от 7,2 до 8,5);
- 4) воды щелочные с рН более 8,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И., Труды по биогеохимии и геохимии почв Москва, 1992, с.193.
2. Аскеров А.Г., Факторы и процессы формирующие химический состав ократерм. В кн: Проблемы теоретической и региональной гидрогеохимии. Изд-во МГУ, 1979, с.109-111
3. Толстихин Н.И. К вопросу о графическом изображении анализов вод. Мат. Исследований и опробования жидких полезных ископаемых, 1932
4. Толстихин Н.И. К вопросу о провинциях минеральных вод СССР. Записки Ленинградского Горного ин-та, т.ХII, вып.2, 1939
5. Овчинников А.М. Гидрогеохимия, Изд-во "Недра", Москва, 1970, с.200
6. Овчинников А.М. Минеральные воды. Госгеолиздат, 1963
7. Овчинников А.М. Минеральные воды. Изд-во "Госгеотехиздат", Москва, 1963, с.375
8. Гольдберг В.М. Гидрогеологические прогнозы качества подземных вод на водозаборах, Москва, «Недра» 1986, 153 стр.
9. Имамова Т.А. Закономерности размещения минеральных и термальных вод междуречье Самур-Атачай. Диссертационная работа, Баку, 2007, 145 стр.

NEFT MƏHSULLARINDAN TƏMİZLƏNMİŞ SPİRTİN BƏZİ İSTİLİK FİZİKİ VƏ OPTİK XASSƏLƏRİNİN TƏYİNİ

Ə.Ə. Əliyev, Ə.L. Bəxtiyarov, G.İ. İsmayılov

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

ali.bakhtiyarov@mail.ru

Təqdim olunan işdə neft məhsullarından olan təmizlənmiş spirtin bəzi optik xassələrinə baxılmışdır. Belə ki, tədqiq olunan nümunənin udma və buraxma qabiliyyətinin hər bir dalğa uzunluqları üçün temperaturdan asılılığı, onun kinematik və dinamik əmsalının və həmçinin görünən oblast üçün sındırma əmsalının qiymətləri toplanmışdır.

Müasir şəraitdə neft və neft məhsullarının istər nəqli, istərsə də saxlanması məsələsi ən mühüm məsələlərdən sayılır. Odur ki, onların istər optik, istərsə də istilik-fiziki kəmiyyətlərinin tədqiqatı məsələləri də ön sırada dayanır. Son illərdə bu məsələ ilə bağlı müəlliflər tərəfindən(1; 2; 3) bir çox neft və neft nümunələrinin bəzi istilik-fiziki və optik xassələri öyrənilmişdir.

Təqdim olunan bu məqalədə isə təmizlənmiş spirt nümunəsində işığın udma və buraxma qabiliyyətinin dalğa uzunluğundan və temperaturdan asılılığına baxılmış, həmçinin onun görünən oblast üçün sındırma əmsalının və həmçinin onun sıxlığının temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir.

Tədqiq olunan nümunənin udma və buraxma qabiliyyətinin dalğa uzunluğu və temperaturdan asılılığı fotoelektroklorimetri vasitəsilə aparılmışdır.

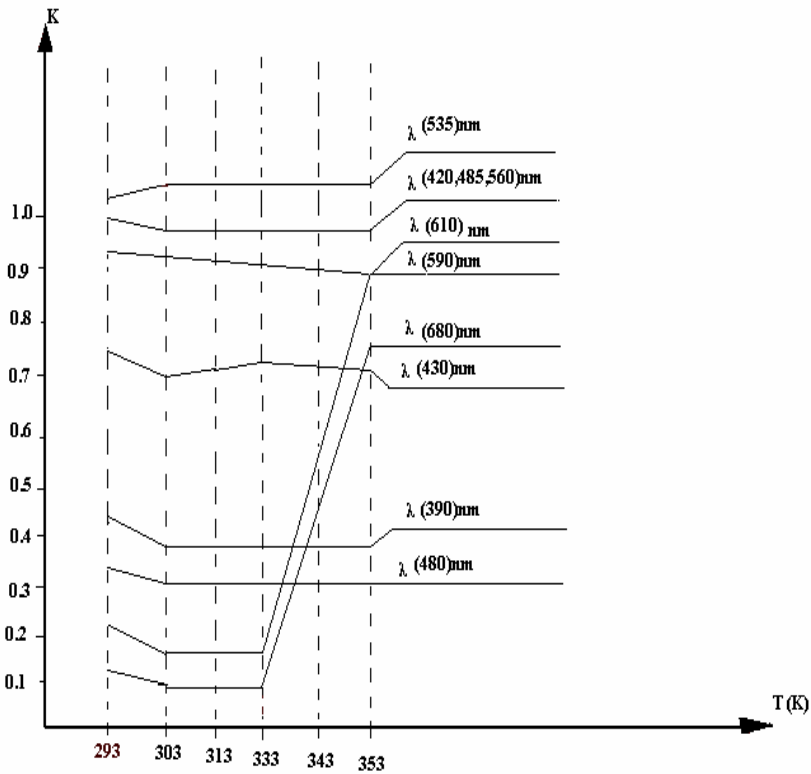
Spirt nümunəsinin dinamik əmsalının qiyməti onun kinematik əmsalına əsasən tapılmışdır. Kinematik əmsalın temperatur asılılığı isə diametri 0,56mm olan viskozimetr vasitəsilə yerinə yetirilmişdir.

Təcrübədən alınan nəticələr aşağıdakı cədvəl şəklində verilmişdir.

| № | T ⁰ C | τ (san) | ρ kq/m ³ | V (m ² /san) | η (kq·m ⁻¹ ·san ⁻¹) | 1/T | Lmη |
|---|------------------|---------|------------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|---------|
| 1 | 223 | 288 | 905 | 2,9117 _{x10⁻⁴} | 2635,1 _{x10⁻⁴} | 3413 _{x10⁻⁴} | -1,328 |
| 2 | 303 | 204 | 900 | 2,0624 _{x10⁻⁴} | 1856,2 _{x10⁻⁴} | 3300 _{x10⁻⁴} | -1,628 |
| 3 | 313 | 148 | 890 | 1,4963 _{x10⁻⁴} | 1331,7 _{x10⁻⁴} | 3191 _{x10⁻⁴} | -2,0173 |
| 4 | 523 | - | - | - | - | - | - |
| 5 | 523 | 104 | 880 | 1,0514 _{x10⁻⁴} | 925,23 _{x10⁻⁴} | 3003 _{x10⁻⁴} | -2,3802 |
| 6 | 353 | 75 | 860 | 0,7583 _{x10⁻⁴} | 625,14 _{x10⁻⁴} | 2833 _{x10⁻⁴} | -2,728 |

Spiritin udma və buraxma əmsallarının dalğa uzunluğu və temperaturdan asılılığı aşağıdakı cədvəl şəklində verilmişdir.

| № | λ(nm) | T=293K ⁰ | | T=303K ⁰ | | T=313K ⁰ | | T=333K ⁰ | | T=353K ⁰ | |
|---|-------------------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|
| | | udma (%) | bur. (%) | udma (%) | bur. (%) | udma (%) | bur. (%) | udma (%) | bur. (%) | udma (%) | bur. (%) |
| 1 | 680 | 0,205 | 62 | 0,18 | 66 | 0,18 | 66 | 0,18 | 66 | 0,75 | 67 |
| 2 | 420 485 560 | 0,97 | 11 | 0,95 | 12 | 0,95 | 12 | 0,95 | 12 | 0,95 | 11 |
| 3 | 610 | 0,13 | 75 | 0,11 | 78 | 0,11 | 0,78 | 0,11 | 78 | 0,91 | 80 |
| 4 | 480 | 0,34 | 46 | 0,31 | 49 | 0,31 | 49 | 0,32 | 48 | 0,3 | 50 |
| 5 | 590 | 0,94 | 12 | 0,92 | 12 | 0,92 | 12 | 0,92 | 12 | 0,9 | 13 |
| 6 | 430 | 0,75 | 18 | 0,72 | 19 | 0,74 | 19 | 0,74 | 19 | 0,72 | 19 |
| 7 | 535 | 1,1 | 9 | 1,2 | 9 | 1,1 | 9 | - | - | 1,1 | 9- |
| 8 | 390 | 0,43 | 39 | 0,38 | 42 | 0,38 | 42 | 0,38 | 41 | 0,37 | 43 |



Şəki1. Təmiz spirtin udma əmsalının hər bir dalğa uzunluğu üçün temperatur asılılığı

Beləliklə təcrübədən alınan qiymətlərə əsasən təmiz spirtin udma əmsalının hər bir dalğa uzunluqları üçün temperatur asılılığına baxmış olsaq görürük ki, dalğa uzunluqlarının nisbətən

kiçik qiymətlərində $\lambda(390-535)\text{nm}$ udma əmsalının qiyməti temperaturdan asılı olmayaraq sabit qalır, lakin nisbətən uzun dalğalarda $[(\lambda-610-680)\text{nm}]$ isə udma əmsalının qiyməti temperaturun $T(393/333)$ K intervalındakı qiymətlərində sabit qalsada, temperaturun $(333\text{-}/353)$ K intervalında isə kəskin olaraq artır.

Təcrübədən həmçinin görünən oblast üçün sındırma əmsalının qiymətinin $n=1.35313$ olduğu alınmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. X.Г. Гасанов, А.А. Алиев «Влияние Лазерного изучения на Коэффициент Поверхностного Натяжения» Az.T.U. Elmi Əsərlər, Fundamental elmlər №1, cild II(5) Bakı 2003, səh.86-89
2. Q.T. Həsənov, H.Q. Həsənov Ə.Ə. Əliyev “Maye daxilində işığın udulma əmsalının temperatur asılılığı” Az.T.U. Elmi Əsərlər, Fundamental elmlər №1, cild XII(45), Bakı 2013. səh34-35
3. Ə.Ə. Əliyev, Ə.L. Bəxtiyarov “Neft məhsullarından qazolinin bəzi istilik-fiziki və optik xassələrinin təyini” BDU Fizika problemləri institutu fizikanın müasir problemləri VII Respublika Konfransı materialları Bakı 2013, səh.210-211

MAYELƏRİN HARMONİK OSSİLYATOR MODELİ VƏ ƏRİMƏ

E.Ə. Eyvazov, G.Q. Mirzəyeva, A.B. İbrahimli, H.İ. Xudayarova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

AygunIbrahimli@yahoo.com

Termodinamik metodla bərk-maye faza keçidi araşdırılmış və belə qənaətə gəlinmişdir ki, ərimə temperaturuna yaxın yüksək temperaturlarda maye harmonik Eynşteyn ossilyatorlarının toplumu kimi götürülə bilər.

Açar sözlər: Maye, harmonik ossilyator, ərimə.

Neytronoqrafik və rentgenquruluş tədqiqatları göstərir ki, hər bir maye molekulu bir qədər seyrək, lakin mütəhərrik qablaşmaya malik kristal quruluşuna bənzər atomar əhatəyə malikdir. Bu təsəvvürlərə görə mayelərdə yaxın atomar (molekulyar) nizam mövcuddur. Kristallarda isə yaxın nizamla yanaşı, uzaq nizam da mövcuddur və deyilənlər baxımından kristallaşma ilk növbədə uzaq nizamla bağlıdır. Kristallik halın mövcud olduğu termodinamik şəraitdə yalnız yaxın nizama malik olan amorf quruluş mayelərin ani donmuş halı kimi götürülə bilər.

Deyilənlər mayelərin, ilk dəfə Y.İ. Frenkel tərəfindən verilən, kvazikristallik modelin əsasını təşkil edir [1]. Bu modeldə fərz olunur ki, hər bir maye molekulunun hərəkəti onun kristalabənzər yaxın nizamlı hücrədə rəqsi hərəkətindən və bu hücrənin bütövlüklə transilyasiya qaydasında müəyyən sərbəst yolla sıçrayış etməsindən ibarətdir. Hücrədə molekulanın rəqsi mürəkkəb xarakterlidir. Lakin ilk yaxınlaşmada qəbul etmək olar ki, bu rəqsi hərəkət harmonikdir. Onda mayeni harmonik ossilyatorların toplumu kimi götürə bilərik. Son deyilən, adətən **mayenin harmonik ossilyator modeli** adlanır. Araşdırmalar göstərir ki, bu model bir çox hallarda təcrübə nəticələri düzgün təsvir etməyə imkan verir. Misal olaraq harmonik ossilyator modeli çərçivəsində bərk-maye faza keçidini, yəni əriməni nəzərdən keçirək.

Fərz edək ki, maye kristalda $U_0(V)$ minimal potensial enerjiyə malik N sayda vəziyyət vardır və hər bir molekula bu vəziyyət ətrafında mövcud olan sahədə hərəkət edir. Bu sahə v tezlikli üçölçülü izotrop harmonik ossilyatora uyğun gəlir. Hesab etmək olar ki, v və U_0 həcmnin funksiyasıdır. Sadəlik üçün tutaq ki, bütün ossilyatorlar Eynşteyn modelinə uyğun

olaraq eyni bir v tezliyi ilə rəqs edir. Qeyd edək ki, bu model mahiyyətcə, mayenin məlum kvazikristallik model ilə eyni güclüdür. Bu modeldən, əsasən mayelər və kristallar üçün ümumi olan xassələrin araşdırılmasında istifadə etmək daha məqsədəuyğundur.

Harmonik ossilyator modelinə əsaslanaraq göstərmək olar ki, mayenin sərbəst enerjisi

$$F = -U_0 - 3kT \ln \frac{kT}{h\nu} - kT - kT \cdot \ln j(T), \quad (1)$$

kimyəvi potensialə isə

$$\mu = -U_0 - 3kT \ln \frac{kT}{h\nu} - kT - kT \cdot \ln j(T) + PV \quad (2)$$

ifadələri ilə təyin olunur [2]. (1) və (2)-də $j(T)$ -daxili sərbəstlik dərəcələrindən asılı olan hal funksiyasıdır (daxili sərbəstlik dərəcəsi dedikdə, fırlanma və rəqsi hərəkətlər, eləcə də, elektron və nüvənin spini nəzərdə tutulur).

(1) və (2)-dən istifadə etməklə kondensə olunmuş hallarla bağlı geniş spektr məsələləri araşdırmaq olar. Misal olaraq ərimə hadisəsini nəzərdən keçirək. Harmonik ossilyator modelini kristala və onun mayesinə şamil etsək, (2)-yə uyğun olaraq sabit təzyiqdə maye və kristallik bərk fazaların kimyəvi potensialını

$$\mu^m = -U_0^m - 3kT \ln \left(\frac{kT}{h\nu^m} \right) - kT - kT \cdot \ln j(T) + PV^m \quad (3)$$

$$\mu^b = -U_0^b - 3kT \ln \left(\frac{kT}{h\nu^b} \right) - kT - kT \cdot \ln j(T) + PV^b \quad (4)$$

kimi yazsa bilərik (m -maye, b -isə bərk fazaya işarədir).

Qəbul etmək olar ki, molekullar toplumu-ansambl, nizamlı quruluşa malik olan bərk fazada qeyri-nizamlı konfigurasiyalı maye fazasına nisbətən daha kiçik potensial enerjiyə malikdir. Aydın ki, nizamlılıq mövcud olduğundan və hissəciklər arasında güclü rabitə təsir göstərdiyindən $\nu^b > \nu^m$ olar. Onda $U_0^b > U_0^m$ olduğunu nəzərə almaqla T -nin kiçik qiymətlər intervalında $\mu^b < \mu^m$ və (4)-dən $\mu^b < \mu^m$, temperaturun yüksək qiymətlərinə uyğun oblastlarda isə $\mu^b > \mu^m$ olar. Aydın ki, temperaturun müəyyən bir qiymətində $\mu^b = \mu^m$ olacaq. Bu temperatur **ərimə temperaturu** adlanır (T_a). Əgər fərz etsək ki, daxili sərbəstlik dərəcələrinə uyğun hal funksiyası $j(T)$ ərimə temperaturunda səzrayəyə upramır, yəni kəsilməzdir, bəzə sızla $j^m(T_a) = j^b(T_a)$ və digər hədlərə nisbətən çox kiçik olan $P(V^m - V^b)/(kT)$ həddini nəzərdən atsaq (3) və (4)-ün kəsməyi ilə

$$U_0^b - U_0^m = kT_a \left[\frac{3 \ln \nu^b}{\nu^m} + 1 \right],$$

burdan isə

$$\frac{U_0^b - U_0^m}{kT_a} = \frac{3 \ln \nu^b}{\nu^m} + 1 \quad (5)$$

alırıq. Göstərmək olar ki, mayenin harmonik ossilyator modeli baxməndən Gibbs potensialə əsasən kimi təyin olunur [2]:

$$H = -U_0 + 3kT + E_{dax} + PV \quad (6)$$

Daxili sərbəstlik dərəcələrinə uyğun enerjinin (E_{dax}) ərimə temperaturunda sızrayışa uğramadığını fərz etdiyimizdən, (6)-dan

$$H_m - H_b = U_0^b - U_0^m \quad (7)$$

alırıq. (7) mahiyyətcə kristalın T temperaturunda mayeyə çevrilməsi üçün lazım olan enerji olub **ərimə istiliyi** adlanır (Λ_a). (5)-i və son deyilənləri nəzərə almaqla ərimə entropiyası

$$dS = \frac{dQ}{T_a} = \frac{\Lambda_a}{T_a} = 3k \ln \left(\frac{\nu^b}{\nu^m} \right) + k, \text{ yaxud}$$

$$\frac{\Lambda_a}{kT_a} = 3 \ln \left(\frac{v^b}{v^m} \right) + 1 \quad (8)$$

alarıq.

Ümumilikdə $v^b v^m$ olsa da, bu tezliklər bir-birindən az fərqləndiyindən kristalın ərimə entropiyası k -dan ciddi fərqlənməyəcək, yəni $dS_a = (\Lambda_a/T_a) \approx k$ olacaq.

Müxtəlif metallar üçün müvafiq təcrübi məlumatlar cədvəldə verilmişdir [2]. (8)-ə əsasən $\left(\frac{N_A \Lambda_a}{RT_a} \right)$ vahiddən çox da fərqlənməməlidir.

| Metal | T_a, K | $\frac{kal}{N_A \cdot \Lambda_a \cdot q \cdot mol}$ | $\frac{\Lambda_a}{kT_a} = \frac{N_A \Lambda_a}{RT_a}$ |
|-------|----------|---|---|
| Li | 459 | 830 | 0,90 |
| Na | 370 | 630 | 0,85 |
| K | 335 | 570 | 0,85 |
| Rb | 311 | 520 | 0,85 |
| Cs | 299 | 500 | 1,7 |
| Zn | 692 | 1700 | 1,2 |
| Pb | 590 | 1120 | 0,95 |
| Au | 1336 | 3180 | 1,2 |
| Al | 993 | 1910 | 1,0 |

Göründüyü kimi, nəzəriyyə ilə təcrübə kifayət qədər dəqiqliklə uzlaşır. Bu isə onu göstərir ki, ərimə nəticəsində hissəciklərin (atom, yaxud molekulaların) rəqs tezliyi ciddi dəyişikliyə məruz qalmır. Deməli ərimə temperaturuna yaxın temperaturlarda maye metalları harmonik ossilyator modeli ilə təsvir etmək olar. Təbiidir ki, digər normal mayelər üçün də qaynama temperaturundan kifayət qədər aşağı temperaturlarda harmonik ossilyator modeli məqbul hesab edilə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.1975, 592с.
2. И. Пригожин, Д. Гондепуди Современная термодинамика. М.2009, 462с.

BUTİL BUTİRATIN DİNAMİK ÖZLÜLÜK ƏMSALI İLƏ İSTİLİKKEÇİRMƏ ƏMSALI ARASINDA KORRELYASIYA

Ş.X. Xəlilov, G.N. Alışova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

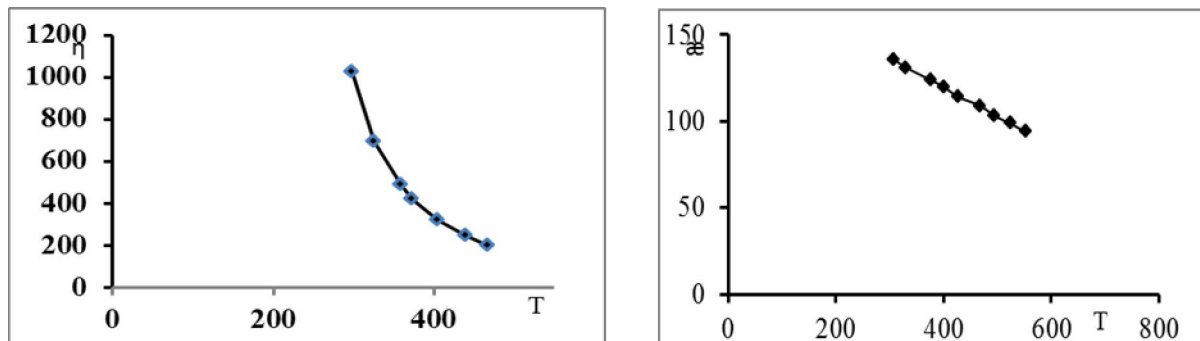
Yağ turşusunun mürəkkəb efiri olan butilbutiratın geniş temperatur və təzyiq intervalında təcrübi qiymətlərinə əsaslanaraq daxili sürtünmə istilikkeçirm əmsalları arasında korrelyasiya müəyən edilmişdir.

Üzvü mayelərin istilik-fiziki xassələrinin öyrənilməsinin həm elmi, həm də praktiki əhəmiyyəti böyükdür. Bu mayələrdə xüsusi olaraq, daxili sürtünmə və istilikkeçirmə hadisələrinin tədqiqi müasir mayelər fizikasının mühüm məsələlərindəndir.

Hazırkı oksigen birləşməli üzvü mayelərdən butilbutiratın daxili sürtünmə (η) və istilikkeçirməsi (α) əmsalları geniş temperatur və təzyiq intervalında təcrübi tədqiq edilmişdir. Daxili sürtünmə əmsalı bizim tərəfimizdən (Ş.X. Xəlilov) kapilyar viskozimetr

vasitəsi ilə müxtəlif T və P -də ölçülmüş və nəticələr alınmışdır [1]. İstilikkeçirmə əmsalı [2]–dən götürülmüşdür.

Alınan nəticələrdən aydın olunmuşdur ki, daxili sürtünmə əmsalı (dinamik özlülük) temperaturdan asılı olaraq demək olar ki, eksponensial qanunla, istilikkeçirmə əmsalı isə ölçmə intervalında xətti qanunla azalır.



Şəkil.1 (η -Pas, α -Vt/m·dər ilə verilmişdir)

Özlülük əmsalı ilə istilikkeçirmə əmsalı arasında korrelyasiyanın mövcudluğunun məqsədi ilə təcrübədən alınan qiymətlərdən istifadə olunmuşdur. Özlülük əmsalının temperaturdan asılı olaraq eksponensial qanunla azaldığının müəyyənləşdirilməsi üçün $\ln\eta$ -nin $1/T$ -dən asılılıq qrafiki qurulmuş və hər bir izobar üçün düz xətt asılılıq müəyyənləşdirilmişdir. Bu onu göstərir ki, özlülük əmsalının temperatur asılılığı Frenkel-Eyrinq nəzəriyyəsinə uyğundur. Molekulyar-kinetik yanaşmada mayelərin özlülüyü temperaturun artması ilə eksponensial qanun üzrə kəskin azalmalıdır. Bu nəzəriyyə özlülüyün temperatur asılılığını keyfiyyət baxımından düzgün təsvir edir. Mayelərin özlülüyünün fərqli mexanizmi Endreyd tərəfindən irəli sürülmüşdür. Bu nəzəriyyəyə görə maye təbəqələri arasında impulsun bağlı vəziyyətdə olan molekulaların rəqsi hərəkət yolu ilə ötürülməsinə əsaslanır. Daxili sürtünmə və istilikkeçirmə hər ikisi köçürmə hadisəsi olduğundan özlülükdə rəqsi hərəkət yolu ilə impuls ötürüldüyü halda istilikkeçirmədə enerji ötürülür [3]. Şeffi və eləcə də Qrinin fərziyələrinə [4] görə hərəkət edən molekulalar qazlara nisbətən çox sıx yerləşdiklərindən onlar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi güclüdür. Bu modellər reallığa uyğundur. Molekulalar onları əhatə edən qonşu molekulaların təsir sahəsində rəqsi hərəkət edir. Özlülük əmsalının istilikkeçirmə əmsalına nisbətən temperaturdan asılı olaraq daha kəskin azalması temperaturdan asılı olaraq impulsun ötürülməsi ilə bağlıdır. Buradan aydın olur ki, hər iki köçürmə hadisələrinin mexanizmi eynidir, lakin köçən fiziki kəmiyyətlərin müxtəlif olması temperaturdan asılı olaraq onların müxtəlif sürətlə dəyişməsinə gətirib çıxarır.

Ədəbiyyatlarda $M\alpha/R\eta$ kəmiyyətinin qeyri polyar mayelər üçün sabit olduğu göstərilmişdir [3]. Bunu nəzərə alaraq butilbutiratın (polyar mayədə) istilikkeçirmə əmsalının eyni temperatur və təzyiqlərdə qiymətinə əsasən $\alpha=f(\eta)$ asılılığı qrafiki araşdırılmışdır.

Qrafikdən görüldüyü kimi α -nın η -dan asılılığı xətti qanunla dəyişmir, deməli α/η nisbəti sabit deyil, temperaturdan asılıdır.

$$\frac{M\alpha}{R\eta} = A(T)$$

yaxud

$$\frac{\alpha}{\eta} = \frac{R}{M}A(T)$$

şəklindədir.

$$A(T) = a_0 - a_1T$$

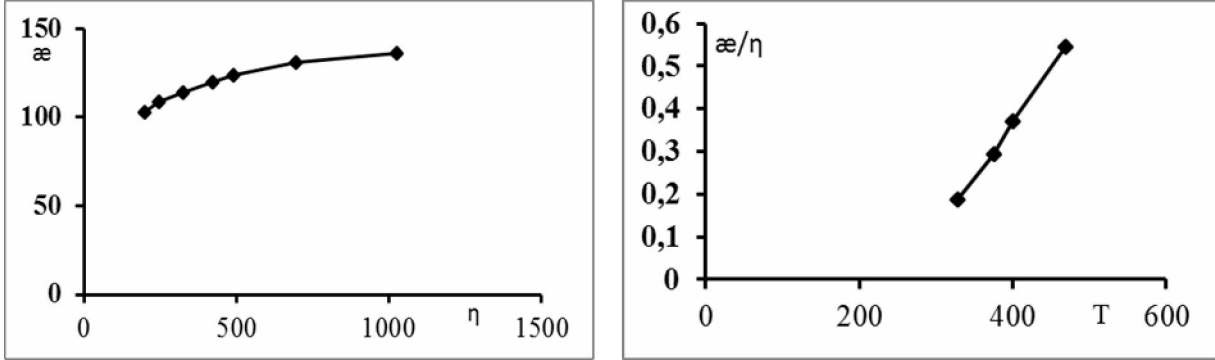
onda,

$$\frac{\alpha}{\eta} = \frac{R}{M}(\alpha_0 - \alpha_1 T)$$

şəklində tənlik alırıq. Yaxud

$$\alpha = \eta \frac{R}{M}(\alpha_0 - \alpha_1 T)$$

burada α_0 və α_1 təcrübədən alınan qiymətlər əsasında hesablanır.



Şəkil.2

Alınan empirik düstur vasitəsi ilə köçürmə əmsallarından birinin qiyməti məlum olduqda digərini hesablamaq mümkündür.

ƏDƏBİYYAT

1. Ш.Х. Халилов, Кандидатская. Диссертация, Грозный, 1979, с.76.
2. К.Д. Гусейнов. Докторская диссертация, Баку 1976
3. Е.Ə. Eyvazov, S.Ş.Qurbanov, Ş.X.Xəlilov , Molekulyar fizika və termodinamikaya giriş. Bakı, 2009, 335s.
4. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд Свойства газов и жидкостей. Л. 1982, с446.

BÖHRAN TƏZYİQİNDƏN YÜKSƏK TƏZYİQLƏRDƏ ÜFİQİ BORUDA TEMPERATUR REJİMİNİN TƏDQIQI

İ.Н. İsayev, S.C. Abdullayeva
 Sumqayıt Dövlət Universiteti
Abdullayeva.64@mail.ru

Böhran təzyiqindən yüksək təzyiqlərdə məcburi hərəkətin turbulent rejimində n-heptan üfüqi boruda hərəkət edərək boru divarının temperatur rejimi tədqiq edilmişdir.

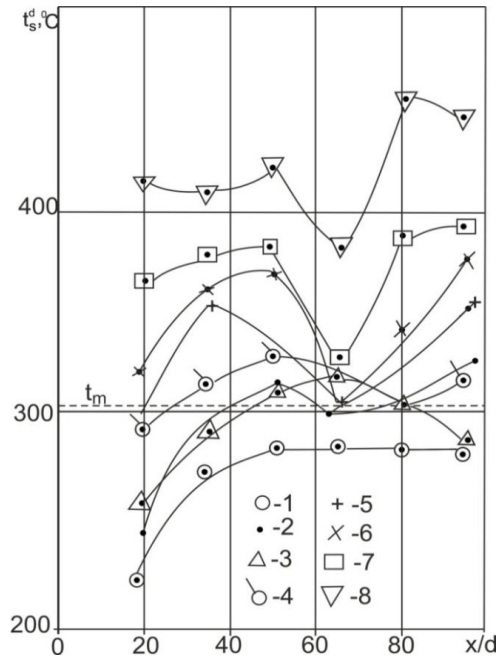
Böhran təzyiqindən yüksək təzyiqlərdə konvektiv istilik mübadiləsi prosesinin tədqiqi etibarlı və iqtisadi cəhətdən səmərəli istilik mübadilə aparat və qurğularının yaradılması ilə bilavasitə əlaqədardır. Araşdırmalar göstərir ki, konvektiv istilikvermənin intensivliyinin artırılması yollarından istilik avadanlıqlarında istifadə edilən aralıq cismin (istilikdaşıyıcının) «superkritik» parametrlərə keçirilməsidir.

İstilik mübadilə aparat və qurğularının hesabı və layihələndirilməsində konstruktor üçün mühit hərəkət edən kanalın temperatur rejiminin məlum olmasının vacibliyini nəzərə alaraq məcburi dövrən konturlu tədqiqat qurğusunda sınaqlar aparılmışdır. Qurğu haqqında geniş məlumat [1] işdə verilir. Tədqiqatlar mayenin məcburi və sərbəst hərəkətlərinin istiqamətlərinin qarşılıqlı perpendikulyar olan halında aparılmış və boru divarının temperatur

rejimini səciyyələndirən $t^s = f\left(\frac{x}{d}\right)$ qrafiki asılılıqlar qurulmuşdur. Şəkil 1-də n-heptanın giriş

parametrlərinin $P=4,5\text{MPa}$, $\rho\omega=2000\frac{\text{kq}}{\text{m}^2\cdot\text{s}}$, $t_m^g=13^0\text{C}$ qiymətində alınmış təcrübi nəticələrə

əsasən qurulmuş $t_s^d=f(\frac{x}{d})$ asılılığı təsvir edilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi boru divarının soyudulan səthinin temperaturu tədqiq edilən mühitin psevdokritik temperaturuna ($t_m^g=304^0\text{C}$) çatana qədər istilik seli sıxlığının istənilən qiymətində səthin temperaturu maye hərəkət edən kanalın uzunluğu boyunca adi konvektiv istilik mübadiləsi prosesində olan kimi monoton paylanır (şəkildəki 1-ci əyri kimi). Maye hərəkət edən kanalın divarının istilik verən səthinin temperaturunun tədqiq edilən mühitin psevdokritik temperaturuna çatması ilə istilikvermə prosesi əlavə səslə effektlərlə-mühitin təzyiqinin və səthin temperaturunun titrəyişləri ilə (döyüntüləri ilə) müşayiyyət olunur ki, bu da öz növbəsində qeyd edilən qanunauyğunluğun pozulması ilə nəticələnir. Bununla da maye hərəkət edən kanalın təxminən orta hissəsində maksimum temperatur formalaşır (şəkildəki 2–4-cü əyriyə). İstilik seli sıxlığının sonrakı artırılması ilə boru divarının soyudulan səthinin temperaturunun borunun uzunluğu boyunca dəyişməsi qrafiklərinin təhlili nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, istilik seli sıxlığının hər bir qiymətinə temperaturun özünəməxsus paylanması uyğun gəlir. Məsələn, istilik seli sıxlığının $q=3,19\times 10^6\frac{\text{Vt}}{\text{m}^2}$ qiymətində səthin temperaturu uzunluq boyunca artaraq başlanğıcdan $x=50\text{d}$ mm olan məsafədə maksimal qiymətini alır, sonra isə azalaraq $x=65\text{d}$ mm olan məsafədə minimal qiymətə malik olduqdan sonra borunun girişdən $\frac{x}{d}>65$ olan hissəsində yenidən artaraq borunun qurtaracağında özünün ən maksimal qiymətinə çatır (şəkildəki 6-cı əyri). İstilik seli sıxlığının $q=3,40\times 10^6\frac{\text{Vt}}{\text{m}^2}$ və $q=3,65\times 10^6\frac{\text{Vt}}{\text{m}^2}$ qiymətlərində boru divarının soyudulan səthinin temperaturunun borunun uzunluğu boyunca dəyişməsi üçün



Şəkil 1 $t_s^d = f(\frac{x}{d})$ qrafiki asılılığı

(n-heptan $P=4,5\text{MPa}$, $\rho\omega=2000\frac{\text{kq}}{\text{m}^2\cdot\text{s}}$, $t_m^g=13^0\text{C}$)

1-1,10; 2-1,20; 3-1,484-1,87; 5-2,80; 6-3,19; 7-3,40; 8-3,65 $\cdot 10^6\frac{\text{Vt}}{\text{m}^2}$

şəkindəki 7 və 8-ci ayrılar alınmışdır. Boru divarının soyudulan səthinin temperaturunun kanalın uzunluğu boyunca qeyri-monoton paylanması n-heptanın məcburi və sərbəst hərəkətlərinin istiqamətlərinin üst-üstə düşən və eyni zamanda həmin hərəkətlərin istiqamətlərinin qarşılıqlı əks olan hallarında da müşahidə edilmişdir [2].

Ümumiyyətlə maye hərəkət edən kanalın təxminən orta hissəsində maksimum temperaturun formalaşması su ilə aparılan tədqiqatların nəticələri ilə təsdiqlənir. [3, 4].

Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olur ki, kanalın təxminən orta hissəsində maksimum temperaturun formalaşması təsadüfi hal olmayıb böhran təzyiqindən yüksək təzyiqlərə xarakterik olan bir haldır.

ƏDƏBİYYAT

1. Исаев Г.И. Исследование теплоотдачи при вынужденном движении n-гептана и околокритическом давлении жидкости. //Промышленная теплотехника, 1981, №4, т.3, с.33-37
2. Eyyubova K.S. Böhranətrafi və böhran təzyiqindən yüksək təzyiqlərdə mayelərin istilikverməsi. Texnika üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiya – Bakı, 2011, 223 s.
3. Алексеев В.Г. Исследование температурных режимов стенки трубы при теплосъеме водой сверхкритического давления // ТВТ-1976. №4. Т.14.-с.769-773.
4. Шицман М.Е. Особенности температурного режима в трубах при сверхкритических давлениях //Теплоэнергетика.-1968.- №5.-с.57-61.

UYĞUN HALLAR QANUNUNUN FORMIATLARIN ÖZLÜLÜYÜNƏ TƏTBİQİ.

H.A. Aslanov, İ.M. Əlimərdanova, N.V. İbrahimli
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

Qarışqa turşusunun mürəkkəb efirləri olan formiatların dinamik özlülüyü uyğun hallar qanununa əsasən tədqiq edilmişdir. Etil-, propil-, butil-, amil-, heptil-, oktil- və izoamilformiatın özlülüyünü hesablamağa imkan verən empirik tənlik müəyyən edilmişdir. Bu mayelərin buxarlarının özlülüyü araşdırılmış və onların sıxlıqdan asılılığını xarakterizə edən empirik tənlik müəyyən edilmişdir.

Mayelərin xassələrinin tədqiqində uyğun hallar qanunundan geniş istifadə olunur[1-2].
Özlülük üçün uyğun hallar qanunu aşağıdakı kimidir.

$$\frac{\eta}{\eta_b} = f(\tau, K_1, K_2, K_3 \dots), \quad (1)$$

Burada η -mayelərin dinamik özlülük əmsalı, η_b -dinamik özlülük əmsalının böhran temperaturundakı qiyməti, $\tau = \frac{T}{T_b}$ -gətirilmiş temperatur, K_1 , K_2 və K_3 isə müəyyənədiciləri kriteriyalardır. Əgər özlülüyn böhran temperaturunda təcrübi qiyməti məlum deyilsə (1) tənliyini aşağıdakı kimidə yazmaq olar [3]:

$$\frac{\eta}{0,7\eta_b} = f^1(\tau, K_1, K_2, K_3 \dots), \quad (2)$$

Formiatların dinamik özlülüynünün təcrübi nəticələrinə əsasən bizim tərəfimizdən aşağıdakı kimi funksional asılılıq araşdırılmışdır[4-6]:

$$\frac{\eta}{0,7\eta_b} = \phi(\tau, \pi), \quad (3)$$

burada η -formiatların özlülüyü, $0,7\eta_b$ onun $0,7T_b$ temperaturundakı özlülüyü, $\pi = \frac{P}{P_b}$ gətirilmiş təzyiqdir.

Araşdırmaların nəticəsi olaraq maye formiatlar üçün $\tau = 0.7$ olduğu şərtində $\frac{\eta}{0,7\eta_b}$ -in π -dən asılılığı müəyyən edilmişdir. Prinsipcə belə bir asılılığı τ -nın istənilən qiyməti üçün qurmaq mümkündür. Formiatların özlülüyü üçün müəyyən etdiyimiz asılılığın empirik tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$\eta^* = a + b\pi \quad (4)$$

$$(4) \text{ tənliyindəki } \eta^* = \frac{\eta}{0,7\eta_b}, a=0,96767; b=0,03849; \pi = \frac{P}{P_b}.$$

(4) tənliyi maye formiatların özlülüyünü 3% xəta ilə hesablamağa imkan verir.

Maye formiatların buxarlarının özlülüyünün təcrübi nəticələrini ümumiləşdirmək üçün aşağıdakı asılılıqdan istifadə edilmişdir:

$$\frac{\eta}{\eta_1} = f\left(\frac{P}{P_1}\right) \quad (5)$$

(5) ifadəsindəki η -formiatların buxarlarının özlülüyünün temperatur asılılığı; η_1 -özlülüyün $T=0,8T_b$ -də və $P=0,1\text{MPa}$ -dakı qiyməti; ρ -formiatların buxarları sıxlığının temperatur asılılığı; ρ_1 isə $T=0,8T_b$ temperaturunda və $P=0,1\text{MPa}$ təzyiqindəki sıxlığıdır.

Araşdırmalar nəticəsində (5) asılılığı üçün

$$\frac{\eta_T}{\eta_{0,8T_b}} = x_0 + x_1 \frac{PT}{P_{0,8T_b}} \quad (6)$$

empirik tənliyi alınır. Burada $x_0=1,862$ və $x_1=-0,8617$ -dir. (6) tənliyi formiatların buxarlarının özlülüyünün temperatur asılılığını 3% dəqiqliklə təyin edir.

(4) tənliyinin köməyi ilə təcrübi olaraq tədqiq edilməyən maye formiatların, (6) tənliyi vasitəsilə isə onların buxarlarının dinamik özlülüyünü 3% xəta ilə hesablamaq mümkündür.

Maye formiatların buxarlarının dinamik özlülüyünün temperatur asılılığı aşağıdakı kimi nisbi koordinatlarda araşdırılmışdır

$$\frac{\eta}{\eta_1} = f\left(\frac{T}{T_1}\right)$$

burada η -buxarın dinamik özlülüyü, η_1 -buxarın özlülüyünün $T=0,8T_b$ və $P=0,1\text{Mpa}$ -dakı qiymətləridir.

Araşdırmaların nəticəsi olaraq maye formiatların buxarlarının dinamik özlülüyünün temperatur asılılığını hesablamaq üçün empirik düstur müəyyən edilmişdir.

$$\frac{\eta}{\eta_{0,8T_b}} = \sum_{i=0}^2 y_i \left(\frac{T}{0,8T_b}\right)^i \quad (7)$$

burada T_b -böhran temperaturu, $y_0=-0,7772$, $y_1=2,3670$ və $y_2=-0,5882$ -dir. (7)-düsturu maye formiatların buxarlarının dinamik özlülüyünün temperatur asılılığını 3,5% xəta ilə hesablamağa imkan verir. Eyni zamanda (7)-ifadəsinin köməyi ilə təcrübi olaraq tədqiq edilməyən maye formiatların buxarının dinamik özlülüyünün temperatur asılılığını hesablamaq mümkündür.

ƏDƏBİYYAT

1. Филиппов Л.П.-Использование теории подобия для описания свойств жидкостей. -Журнал Физической химии, 1957, т.31,№11, с.2435-2438.
2. Филиппов Л.П.-О кинетических свойствах газов и жидкостей.- В кн. Физика и физико-химия жидкостей. М., Изд-во МГУ, 1976, с.23-34.
3. Мамедов А.А., Гусейнов К.Д.-Применение закона соответственных состояний к вязкости их паров.-Журнал физической химии, 1969, т.43, №2, с.413-415.

4. Гусейнов К.Д., Асланов Г.А.-Экспериментальное исследование динамической вязкости бутил- и амилформиатов при различных давлениях и температурах. Журнал физической химии, 1977, т.51, №8, с.2091.
5. Гусейнов К.Д., Асланов Г.А.-Исследование динамической вязкости формиатов газообразном состоянии при атмосферном давлении и различных температурах. Журнал физической химии, 1978, т.52, №3, с.801.
6. H.A. Asllanov, A.B. İbrahimli-İzoamilformiatın dinamik özlülüyününün təcrübi tədqiqi. ADPU-nun Xəbərləri, Bakı 2012, №3, s.27-29.

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ УПРУГОСТИ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Ф.Г. Абдуллаев

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия

Установлен новый обобщенный закон измерения упругости паров углеводородов ароматического ряда с температурой в пределах $\tau = 0,47 \div 1,00$, позволяющий вычислять $P_s - T_s$ для любого представителя с погрешностью эксперимента.

Анализ $P_{si} = f(T_s)$ данных для углеводородов ряда моноалкилпроизводных Бензола показал, что в координатах $\lg P_{si}(\tau) - \lg P_s^{\text{об}}(\tau)$ эти зависимости представляют собой строгие прямые в интервалах температур $\tau = 0,47 \div 0,70$ и $\tau = 0,70 \div 1,00$, т.е. в точке соответствующей $\tau = 0,70$ наклоны прямых меняются (т.е. прямые преломляются). Не учитывание этого эффекта (особенности) может привести к очень большим ошибкам ~20% и больше.

При построении $\lg P_{si}(\tau) - \lg P_s^{\text{об}}(\tau)$ зависимости были использованы достоверные опытные данные по упругости паров бензола, толуола, этил бензола, пропилбензола, бутилбензола и гексилбензола, полученные нами [1, 2, 3], охватывающие интервал температур от 298K и до $T_{\text{кр}}$. Кроме того, использовались расчетные данные для нескольких представителей ряда, вычисленные с помощью уравнений вида Антяна, приведенные в справочнике химика, том I [4], в монографии Рид и Шервуда [5] и справочниках под редакцией Тиличьева [6]. Установленные линейные закономерности между давлениями насыщенных паров для достаточно большого числа углеводородов ряда моноалкилпроизводных бензола и этилбензола при соответственных состояниях (т.е. при одинаковых $\tau = \frac{T}{T_k}$) позволяет провести экспертный анализ разнородных опытных и расчетных данных и выделить наиболее надежных. Кроме того, наличие такой линейной закономерности позволяет вполне научнообоснованно планировать проведение эксперимента, а также провести экстраполяции данных на низкие и высокие температуры. Например, для установления линейных зависимостей $\lg P_{si}(\tau) - \lg P_s^{\text{об}}(\tau)$ для любого представителя ряда моноалкилпроизводных бензола достаточно иметь достоверные опытные данные по P_s только при трех температурных: обязательно при $\tau = 0,70$; а также по одному из интервалов при $\tau \approx 0,47 \div 0,55$ и при $\tau \approx 0,90 \div 1$. Затем, определив коэффициенты N и M зависимостей для интервалов температур $\tau = 0,47 \div 0,70$ и $\tau = 0,70 - 1,00$ можно рассчитать подробные таблицы $P_s - T_s$ данных для всего интервала температур сосуществования жидкость-пар.

Установленная линейная закономерность в виде:

$$\lg P_{si}(\tau) = N + M \lg P_s^{\sigma\delta}(\tau) \quad (1)$$

является следствием того, что межмолекулярное взаимодействие у этих веществ идентичны. С целью выяснения сказанного, можно воспользоваться результатом современной квантовой физики и теории межмолекулярного взаимодействия реальных газов Ван-дер-Ваальса [7,8,9,10]. Согласно квантовой теории в межмолекулярных взаимодействиях принимают участие только внешние электронные орбитали атомов и молекул. У бензола имеется 6σ орбиталей (связей) т.е. 6σ связей и 6π электронов молекулы бензола, подобные 6-ти π орбиталам, т.е. 6π связям.

Таким образом, у молекулы бензола имеется 12 внешних электронных орбиталей, т.е. 12 связей. Отсюда вытекает, что в молекулярных взаимодействиях молекул бензола будут принимать участие только электроны 12-ти внешних электронных орбиталей, т.е. 12 связей. Вследствие того, что все эти внешние электроны молекулы имеют примерно одинаковую подвижность и находятся в идентичных условиях, вклады каждого из электронных орбиталей, т.е. связей также будут одинаковы. Другими словами, для энергии (или же силы) межмолекулярного взаимодействия должно выполняться правила аддитивности, т.е. результирующая энергия межмолекулярного взаимодействия для каждой молекулы должна складываться из энергии взаимодействий его связей. Например, для молекулы бензола она должна состоять из 12-ти одинаковых долей, а для молекулы толуола 15-ти, этилбензола 18-ти долей и т.д..

Так как в ряду моноалкилпроизводных бензола от члена к члену число связей растет на одинаковую величину, т.е. на 3 связи, то естественно предполагать, что закономерности изменения физических свойств углеводородов этого ряда относительно числа связей в молекуле должны быть линейными.

Поскольку давления насыщенных паров углеводородов ряда моноалкилпроизводных бензола в координатах $\lg P_{si}(\tau) - \lg P_s^{\sigma\delta}(\tau)$ являются прямыми линиями, то при $\tau = const$ для $\lg P_{si}(\tau) = f(m)$ (где $m = [n + (2n - 6)]$ число связей, а n —число атомов углерода в молекуле) также должен выполняться линейная закономерность. С целью проверки справедливости выдвинутого предположения, были построены зависимости $\lg P_{si}(\tau) = f(m)$ при $\tau = const$ с использованием всех известных нам данных. Анализ данных показал, что систематическое отклонение от общей прямой наблюдается, в основном, для бензола и толуола. Причем относительно наиболее значимое отклонение имеет место у бензола. А данные толуола отклоняются относительно меньше, кроме того с уменьшением температуры величина отклонений уменьшается и при $\tau < 0,70$ она меняет знак.

Используя установленную линейную закономерность в виде (1) опишем давление насыщенных паров углеводородов ряда моноалкилпроизводных бензола, в зависимости от давления насыщенных паров этилбензола уравнением вида:

$$\lg P_{si}(\tau) = M(m) + N(m) \cdot \lg P_s^{\sigma\delta}(\tau), \quad (2)$$

где M и N в рассматриваемом интервале температур, то есть отдельно для интервалов $\tau = 0,77 - 0,70$ и $\tau = 0,70 - 1,00$ являются для каждого углеводорода постоянными величинами. Эти коэффициенты являются функциями только числа связей m в молекуле.

Вначале для восьми представителей данного ряда с числом связей $m=12,15,21,24,27,36,39,42$, в указанных интервалах температур определялись значения коэффициентов M и N уравнение (2). С этой целью, используя достоверные значения по $P_{si}(\tau)$ данного углеводорода и $P_s^{\sigma\delta}(\tau)$ значения этилбензола, решением уравнения (2) методом наименьших квадратов определялись значения коэффициентов M и N для интервалов температур $\tau = 0,77 - 0,70$ и $\tau = 0,70 - 1,00$ в отдельности.

Анализом полученных данных установлено, что в пределах температур $\tau = 0,47 \div 0,77$ зависимости $M(m)$ и $N(m)$, описываются уравнениями вида

$$M(m) = 0,63026 - 0,03502 \cdot m \quad (3)$$

$$N(m) = 0,72145 + 0,01548 \cdot m, \quad (4)$$

а в пределах температур $\tau = 0,70 - 1,00$ соответственно уравнениями вида

$$M(m) = 0,62090 - 0,034495 \cdot m \quad (5)$$

и

$$N(m) = 0,75578 + 0,013568 \cdot m \quad (6)$$

Расхождение между вычисленными по уравнению (2), с учетом формул (3)-(6) значений с достоверными данными в среднем составляют $\pm 0,01 \div 0,10\%$ и не превышают $\pm 0,20\%$.

Для описания температурной зависимости давления насыщенных паров этилбензола в пределах температур $\tau = 0,47 - 1,00$ нами предложена формула в виде

$$P_s^{об}(T) = P_k \cdot e^{S_0 + \frac{S_1}{T^{\alpha}}} \quad (7)$$

где $\tau = \frac{T_s}{T_k}$, $T_k = 619,55\text{К}$ – критическая температура, $\pi_s = \frac{P_s}{P_k}$, $P_k = 37,195\text{бар}$ критическое давление, α , S_0 и S_1 – постоянные коэффициенты для различных интервалов температур, значение которых приводятся в таблице.

Таблица

| | Temperatur intervalı | α | S_0 | S_1 | T_k^{α} | $S = S_1 \cdot T_k^{\alpha}$ |
|---|----------------------|----------|---------|----------|----------------|------------------------------|
| 1 | $\tau = 0,47 - 0,55$ | 1,44 | 3,95522 | -4,16447 | 10485,52 | -43666,671 |
| 2 | $\tau = 0,50 - 0,63$ | 1,40 | 4,22889 | -4,38446 | 8107,876 | -35548,69 |
| 3 | $\tau = 0,64 - 0,79$ | 1,30 | 4,84304 | -4,92634 | 4262,842 | -2100,221 |
| 4 | $\tau = 0,71 - 0,86$ | 1,20 | 5,44813 | -5,49857 | 2241,256 | -12323,712 |
| 5 | $\tau = 0,80 - 0,95$ | 0,90 | 7,76903 | -7,77839 | 325,7382 | -2533,7179 |
| 6 | $\tau = 0,94 - 1,00$ | 0,80 | 8,94733 | -8,94931 | 171,2620 | -1532,6772 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей, выпуск 5, «Углеводороды ароматического ряда», М.: Издательство Стандартов, 1978
2. F.Q. Abdullayev, H.Ş.Нәсәнов, Y.A.Сәбуев və b. Fizikanın aktual problemləri / VII Respublik elmi konfransının materialları. Bakı, 26 noyabr, 2012, s.96-97
3. F.Q. Abdullayev, H.Ş.Нәсәнов, Y.A.Сәбиєв və b. Fizikanın müasir problemləri / VII Respublik elmi konfransının materialları. Bakı, 20-21 dekabr, 2013, s.214-216
4. Справочник химика, т.І, Госхимиздат, 1962
5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей, Л.:Химия, 1982
6. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, в.3, под ред. М.Д.Тиличеева, Госкомиздат, 1951
7. Вукалович М.П., Новиков И.И.. Уравнение состояния реальных газов.М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948
8. Гришфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.:ИИЛ, 1961
9. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальные уравнения состояния. М.:Мир, 1972
10. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. М.:Высшая школа, 1974

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ К НЕСОВЕРШЕННОЙ СКВАЖИНЕ

В.Ю. Бабанлы, А.М. Алиев

БГУ, Институт Прикладной Математики,

aahmad07@rambler.ru

Опыт разработки многих нефтяных месторождений показывают, что основной проблемой при разработке нефтяных месторождений является увеличение полноты извлечения нефти из залежи [1].

Вводимые в настоящее время в разработку глубоко залегающие нефтяные месторождения характеризуются высоким платковыми давлениями и температурами. Нефть и газ в этих залежах находятся под большим геостатическим давлением. По этому в процессе разработки нефтесодержащие породы этил залежей подвергаются сильной деформации. Проведенные экспериментальные и теоретические исследование свидетельствуют, что деформация горных пород в процессе разработки залежей при существенном изменении плотового давления посоит не всегда упругий характер, т.е. наблюдается значительное отклонение упругого закона. Этим исследованием и было установлено, что возможны, с большей вероятности, проявления релаксационного поведения деформации горных пород при снижении давления. Во многих случаях нефтеотдача нефтяных залежей с релаксирующей породой оказывается меньшим, чем в залежах с упругими породам.

В настоящей работе изучается влияния релаксации свойств нефтяного пласта на добыча нефти.

Математическая постановка задачи. Рассматривается фильтрация однородной жидкости к центральной, несовершенной по степени вскрытия скважине в круговом пласте радиуса R_k . Порода пласта релаксирующий, т.е. ползучий. Выводим уравнение фильтрации нефти. Для этого пользуемся следующими уравнениями.

Уравнение неразрывности течения

$$\frac{\partial(m\rho)}{\partial t} + \text{div}(\rho\bar{\mathcal{G}}) = 0; \quad (1)$$

Уравнение состояния капельно-сжимаемой жидки, к которой относится нефть;

$$\rho = \rho_0 [1 + \beta_H (P - P_0)]; \quad (2)$$

Уравнение, описывающее релаксационно ползучей характера породы[2];

$$m + \lambda_m \frac{\partial m}{\partial t} = m_0 + \beta_c (P - P_0); \quad (3)$$

и линейный закон фильтрации Дарси

$$\bar{\mathcal{G}} = -\frac{k}{\mu} \text{grad}p, \quad (4)$$

где m пористость породы, ρ -плотность нефти, $\bar{\mathcal{G}}$ -скорость фильтрации; k -коэффициент проницаемости пласта, μ -коэффициент динамической вязкости нефти, β_c -коэффициент упругой сжимаемости породы, P -давление, P_0, ρ_0 и m_0 начальные невозмущенные значения давления плотности жидкости и пористости; λ_m -время релаксации пористости пласта; β_H -коэффициент упругой сжимаемости нефти. Дополнительный член $\lambda_m \frac{\partial m}{\partial t}$ в уравнении (3) указывает на то, что зависимости пористости от давлении с течением времени происходил не мгновенно, а через времени λ_m .

Найдем проведения ρ_m перемножив почтение уравнений (2) и (3). отбрасывая члены высшее второго порядка малости имеем

$$m\rho + \lambda_m \rho \frac{\partial m}{\partial t} = \rho_0 [m_0 + \beta(P - P_0)], \quad (5)$$

где $\beta = \beta_c + \beta_H m$ - коэффициент упругоёмкости пласта.

Используя уравнение (2) преобразуем произведение $\rho \frac{\partial m}{\partial t}$

$$\rho \frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial(\rho m)}{\partial t} - m \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial(\rho m)}{\partial t} - \beta_H \rho_0 m \frac{\partial P}{\partial t} \quad (6)$$

Надо отметить, что во выражении $m \frac{\partial P}{\partial t}$ основную роль в зависимости от времени играет $\frac{\partial P}{\partial t}$ и поэтому можно принимать здесь $m = m_0$. В итоге с учетом указанных высшее уравнение (5) принимает вид

$$\frac{\partial(m\rho)}{\partial t} + \frac{1}{\lambda_m} m\rho = \rho_0 \left[\frac{m_0}{\lambda_m} + \frac{\beta}{\lambda_m} (P - P_0) + \beta_H m_0 \frac{\partial P}{\partial t} \right]. \quad (7)$$

Решив это уравнение при начальном условии при $t=0, P=P_0$ получим.

$$m\rho = m_0 \rho \left[1 + \beta_H (P - P_0) + m_1 \int_0^t e^{\frac{t-\tau}{\lambda_m}} (P - P_0) d\tau \right] \quad (8)$$

где $m_1 = \frac{\beta_c}{m_0 \lambda_m} e^{-\frac{T}{\lambda_m}} > 0$ параметр ползучести.

Производя линейризация, допустимой для рассматривая мой задачи

$$\operatorname{div}(\rho \bar{\mathcal{G}}) \cong \rho_0 \operatorname{div} \bar{\mathcal{G}}$$

Из уравнении (1), (4) и (8) для данного случая получаем следующие уравнение движения

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = a \frac{\partial P}{\partial t} + b \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t e^{\frac{t-\tau}{\lambda_m}} (P - P_0) \partial \tau, \quad (9)$$

где

$$a = \frac{m_0 \mu \beta_H}{K}, \quad b = \frac{\mu \beta_c}{K \lambda_m}$$

Уравнение (9) решается при следующих начальных и граничных условиях

$$P(r, z, t) = P_0, \quad \text{при } t = 0, \quad r_c \leq r \leq R_k, \quad (10)$$

$$P(r, z, t) = P_k(t), \quad \text{при } r = R_k, \quad 0 \leq z \leq h, \quad (11)$$

$$\frac{\partial P}{\partial Z} = 0, \quad \text{при } z = 0 \quad \text{и } h; \quad r_c \leq r \leq R_k, \quad (12)$$

$$r \frac{\partial P}{\partial r} = \frac{\mu q}{2\pi k(h - h_1)}, \quad \text{при } r = r_c, \quad h_1 \leq z \leq h, \quad (13)$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} = 0, \quad \text{при } r = r_c, \quad 0 \leq z \leq h_1, \quad (14)$$

где q - расход нефти; r_c - радиус скважины; R_k - радиус контура питания скважины; h - мощность (толщина) пласта, h_1 - высота нескрытой части скважиной пласта.

Решение задачи:

В частном случае, плоско-радиальном случае применив методы Фурье и Гринберга решение получен в виде

$$P(r,t) = \frac{\mu q}{2\pi k(h-h_1)} \left\{ \frac{2\varphi(t)}{R_k^2 - r_c^2} + \frac{r^2}{2(R_k^2 - r_c^2)} - \frac{R_k^2}{R_k^2 - r_c^2} \ln \frac{r}{r_c} - \frac{(R_k^2 - r_c^2)^2 + 2(R_k^4 - r_c^4) - 4R_k^4 \ln \frac{R_k}{r_c}}{4(R_k^2 - R_c^2)^2} - \frac{\pi \sum_{i=1}^{\infty} \nu_1(t) \tau_1^2(\chi_1 R_k) \mathcal{V}_0(\chi_1 r)_0}{r_c \sum_{i=1}^{\infty} \chi_1 [\tau_1^2(\chi_1 R_c) - \tau_1^2(\chi_1 R_k)]} \right\}$$

$$U(r,t) = \frac{q}{2\pi h} \left\{ \frac{R_k^2 - r_c^2}{r(R_k^2 - r_c^2)} - \frac{\pi \sum_{i=1}^{\infty} \nu_1(t) \tau_1^2(\chi_1 R_k) \mathcal{V}_1(\chi_1 r)_0}{r_c \sum_{i=1}^{\infty} \tau_1^2(\chi_1 r_c) - \tau_1^2(\chi_1 R_k)} \right\}$$

$$r_c \leq r \leq R_k,$$

$$0 \leq t \leq T$$

где

$$V_0(\chi_i r) = \tau_1(\chi_i r_c) Y_0(\chi_i r) - Y_1(\chi_i r_c) \tau_0(\chi_i r);$$

$$V_1(\chi_i r) = \tau_1(\chi_i r_c) Y_1(\chi_i r) - Y_1(\chi_i r_c) \tau_1(\chi_i r);$$

χ_i положительные корни уравнения

$$Y_1(\chi_1 R_k) = 0$$

расположенные в порядке их возрастания. По полученным формулам можно произвести расчеты при следующих исходных данных.

$$R_k = 1000 \text{ м}; r_c = 0,1 \text{ м}, h = 20 \text{ м}, h_1 = 5; 10; 15; 20 \text{ м}; \kappa = 10^{-13} \text{ м}^2;$$

$$m_0 = 0,2; \beta_H = 10^{-9} \text{ Па}^{-1} \quad \beta_C = 10^{-10} \text{ Па}^{-1} \quad \mu = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па сек}; P_0 = 3 \cdot 10^7 \text{ Па};$$

$$m_1 = 3,4 \cdot 10^{-13} \text{ Па}^{-1} \text{ сек}^{-1} \quad q = 1,16 \cdot 10^3 \frac{\text{М}^3}{\text{сек}}; \lambda_m = 2,3 \cdot 10^5 \text{ сек}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Т. Абасов, К.Н. Джалилов Вопросы подземной гидродинамики и разработка нефтяных и газовых месторождений. Азернефтенешр, Баку, 1960, 255 стр.
2. Молокович Ю.М., Осипов П.П. Основы теории релаксационной фильтрации. Казань, Изд. Казанского Государственного Университета, 1987, 118 с.

РЕЖИМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

М. Дж. Тагиева, З.М. Зейналов, С.Г. Джафарова
Гянджинский Государственный Университет

В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований влияния надмолекулярной структуры (НМС) и электронно-ионных явлений на прочностные свойства полимеров в электрическом поле при умеренных и низких температурах. Сделан вывод о том, что при постоянстве напряженности электрического поля E концентрация эффективных электронов, участвующих в процессе электричес-

кого пробоя, медленно охлажденного образца (МО) полипропилена будет больше, чем у быстро охлажденного образца, следовательно, величина E при $\sigma=0$ у МО образца будет меньше.

Полимеры обладают присущими им специфическими условиями нагружения и разрыва межатомных связей в цепных молекулах. В таких полимерных объектах элементы и их надмолекулярной структуры-кристаллиты- связаны сравнительно малым числом проходных цепных молекул (то есть молекул, входящих в состав соседних кристаллитов) [1]. Это приводит к высоким локальным напряжениям на таких молекулах (при низком уровне среднего напряжения в сечении образца при его нагружении) и, что весьма существенно, к возможности поочередного разрыва отдельных молекул. Пленки полимерных композиций с различной НМС получали путем изменения температурно-временного режима кристаллизации, т.е. расплав полимерных композиции охлаждался с разными скоростями от 2 до 2000 К/мин: БО имеют мелкосферлитную, МО-крупносфералитную структуру. Выбор этих режимов кристаллизации обоснован тем, что в подавляющем большинстве полимерные изделия в промышленности изготавливаются в условиях, близких к одному из подобранных нами режимов кристаллизации.

На графиках представлены зависимости времени ожидания пробоя от напряженности электрического поля при одновременном воздействии механического напряжения для БО и МО образцов ПП.

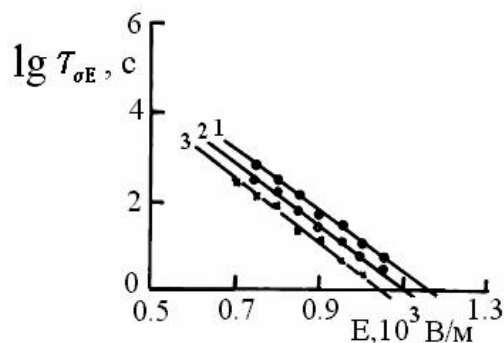


Рис.1. Зависимость $\lg \tau_{E\sigma} = f(E)$ для БО образцов ПП при $T=293K$:
1- $\sigma=0$; 2- $\sigma = 10$ МПа; 3 - $\sigma = 20$ МПа.

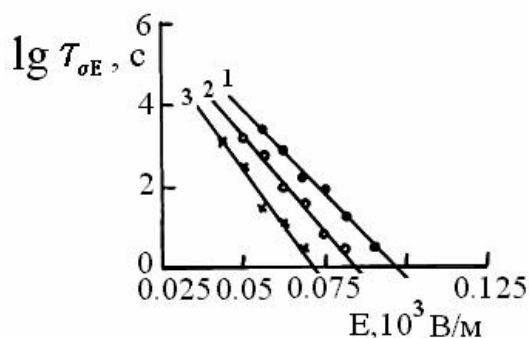


Рис.2 Зависимость $\lg \tau_{E\sigma} = f(E)$ для МО образцов ПП при $T=293K$:
1- $\sigma=0$; 2- $\sigma = 10$ МПа; 3 - $\sigma = 20$ МПа

Следует отметить, что при $\sigma=0$ и $\tau=1$ сек, электрическая прочность БО образцов заметно больше по сравнению с МО образцов ПП. Это свидетельствует о том, что изме-

нение НМС не только влияет на условие возникновения различных дефектов и степени напряженности связей переходных цепей, но и на процессы инжекции и стабилизации зарядов, а так же на вероятность их участия в процессе разрушения полимеров. Учитывая вышесказанное, необходимо определить в каких образцах, т.е. БО или МО накапливается больше зарядов при приложении электрического поля.

Накопление зарядов и их стабилизацию в полимерных диэлектриках при приложении поля определяли методом термолюминесценции [2], чтобы возбудить в полимерной пленке термовысвечивания ее подвергали действию электрического поля напряженностью $E \geq 10^7$ В/м в среде жидкого азота в течении 15 минут.

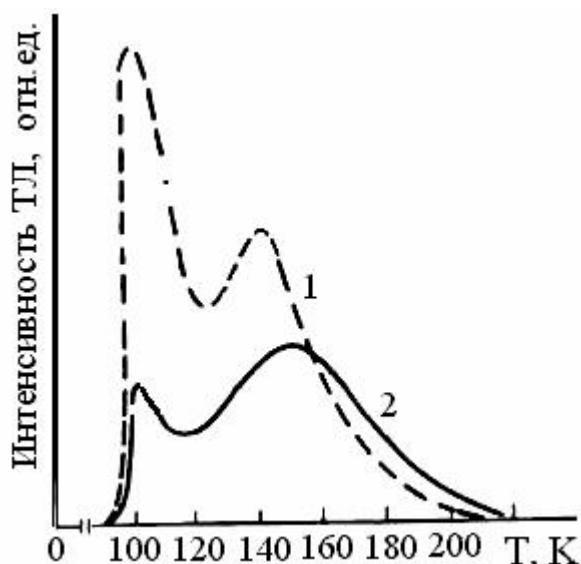


Рис.3. Кривые термовысвечивания пленки ПП с различной НМС, выдержанной в электрическом поле $E = 4 \cdot 10^7$ В/м, при 77К, в течение 15 мин.:
1- МО образец; 2- БО образец.

На кривой термолюминесценции четко наблюдаются два максимума высвечивания, связанные с процессами высвобождения электронов из ловушек вследствие релаксационных процессов и последующей их рекомбинацией с ионами. И интенсивность пиков термовысвечивания для МО заметно больше по сравнению с БО. Положение максимумов на кривой, их форма и интенсивность являются характеристиками различных типов молекулярной подвижности, т.е. релаксационных процессов в ПП. При определенном значении приложенного электрического поля в МО ПП образуется и стабилизируется больше электронов, чем в БО, и они при температурах, соответствующих релаксационным переходам, освобождаются из ловушек. Следовательно, что при постоянстве напряженности электрического поля E концентрация эффективных электронов, участвующих в процессе электрического пробоя, медленно охлажденного образца (МО) полипропилена будет больше, чем у быстро охлажденного образца, следовательно, величина E при $\sigma=0$ у МО образца будет меньше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В.А. , Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.Химия, 1977,238с.
2. Никольский В.Г., Миронов Н.А. Заводск.лаб., 1973, №10,с.1273
3. Слущкер А.И., Велиев Т.М. , Абасов С.А. Кинетика разрушения полимеров при умеренных и низких температурах.ФТТ,1989, т.31, №12, с.120-125

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ЦИКЛОПЕНТАНОН- ЦИКЛОПЕНТАН РЕЗОНАНСНЫМ МЕТОДОМ

С.М. Усейнова

Бакинский Государственный Университет

Проведенные исследования диэлектрических свойств сильнополярные циклические углеводородов пентанной группы (циклопентанон C_5H_8O и циклопентанол- C_5H_9OH в низкочастотном и сверхвысокочастотном диапазонах, предоставили весомый материал о свойствах строения молекул этих жидкостей. Но для наиболее всестороннего и обоснованного рассуждения о молекулярном строении вышеуказанных жидкостей была проведена не только изучение температурных и частотных зависимостей поляризационных процессов чистых жидкостей но и их концентрированных растворов в целесообразно избранных растворителях-полярном ацетоне $[(CH_3)_2CO]$ и неполярном циклопентане C_5H_{10} . В данной работе посвящена определению температурной зависимости ($-40^{\circ}C \div +40^{\circ}C$) статической диэлектрической постоянной чистого циклопентана.

Для построения теории жидких веществ можно опираться на совокупность экспериментальных информации физических исследований макроскопических характеристик, которые неразрывно связаны с молекулярными параметрами и иллюстрируют структуру и движение молекул, связанных с природой и механизмом взаимодействия, а также характером ближнего окружения молекул в жидкости.

К числу наиболее эффективных методов исследования жидкостей современной физики, занимающихся изучением структурных особенностей и молекулярного движения могут быть причислены методы диэлектрической релаксации, которые обосновываются на изучении возникновения диэлектрической поляризации и процессов ее установления во времени под действием внешнего электрического поля. Притом, если равновесные диэлектрические свойства отражают суммарный вклад всех кинетических единиц, составляющих вещество, то динамические диэлектрические свойства наглядно демонстрируют долю каждого из них, обусловленного структурными, фазовыми и конформационными особенностями и агрегатным состоянием вещества. При применении диэлектрических методов исследования, которые базируются на взаимосвязи между микроскопическим параметром-временем релаксации τ (характеризующим скорость реакции молекулярного диполя, в соответствии с ее размерами и массой, а также окружающей ее ближней средой в тепловом движении на воздействие внешнего электрического поля) и макроскопическими диэлектрическими свойствами вещества, полученные для построения молекулярной модели вещества.

Однако следует отметить, что при интерпретации диэлектрических свойств жидкостей, наиболее важным оказывается вопрос ближнего окружения молекул. Для этого, в полярных жидкостях для допущения пренебрежения дипольных и других сильных взаимомолекулярных сил, предлагается сильное разбавление их с неполярными растворителями. В полученной таким образом среде, влияние среды на индивидуальную полярную молекулу описывается согласно гидродинамической модели Дебая [1, 2, 3]. А диэлектрические параметры обычно описываются равновесной статической диэлектрической характеристикой ϵ_0 и комплексной диэлектрической проницаемостью

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

где ϵ' - коэффициент диэлектрической проницаемости, активная часть диэлектрической проницаемости характеризующая поглощенную веществом энергию, запасенную в диэлектрике, а ϵ'' - коэффициент диэлектрических потерь, реактивная часть диэлектричес-

кой проницаемости, характеризующая поглощенную веществом энергию, рассеянную в виде тепла.

Как показывают эксперименты, диэлектрические свойства вещества сильно зависят от температуры среды и частоты прилагаемого внешнего электрического поля, следовательно, время релаксации τ (или распределение времени релаксации, вблизи наиболее вероятного его значения), которая также сильно меняется с температурой, а также может быть определена либо из частотных, либо из температурной зависимости диэлектрических коэффициентов. Но для достоверности представлений о молекулярной структуре и характеристике взаимодействий в веществе была использована совокупность данных обеих зависимостей, снятых в достаточно широких пределах частоты внешнего электрического поля и температуры.

Хотя в настоящее время, как видно по литературным данным, широко освещаются объекты исследования, в которых можно пренебречь дипольными и иными межмолекулярными взаимодействиями и к которым сравнительно легко применима молекулярная модель Дебая, то объекты, в которых преобладает тип межмолекулярного взаимодействия в исходных компонентах (бинарные и другие системы растворов полярных жидкостей) изучены сравнительно мало и истолкование степени влияния на общую релаксационную характеристику отдельных кинетических единиц и сил межмолекулярного взаимодействия по сравнению с чистыми жидкостями довольно ограничена.

Именно это и послужило поводом для посвящения настоящей работы систематическому исследованию равновесной и динамической (микроволновой) релаксации чистого циклопентанона (циклическая, углеводородная, органическая, полярная жидкость $-C_5H_8O$) и ее концентрированных бинарных растворов в циклопентане (неполярная органическая жидкость, циклический углеводород C_5H_{10}), о которых литературный материал крайне ограничен.

Для оценки действия сил межмолекулярного взаимодействия в растворах методами диэлектрической релаксации, целесообразно было исследовать растворы таких жидкостей, конфигурации молекул которых близки друг к другу. [3].

Измерения статической диэлектрической поляризации исследуемых жидкостей и их концентрированных бинарных растворов проводились в диапазоне частот 4÷6 мГц (низкочастотные измерения) в широком интервале температур от $-40^{\circ}C$ до $+40^{\circ}C$ резонансным методом [10, 11, 12], результаты которых приведены в таблице 1.

Таблица

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_0 растворов циклопентанон-циклопентан.

| Температура, $t^{\circ}C$ | Концентрация циклопентанона в мольных долях | | | | | |
|---------------------------|---|--------|--------|--------|--------|-------|
| | 0 | 0,1724 | 0,3572 | 0,5556 | 0,7692 | 1,0 |
| - 40 | 2,05 | 4,81 | 8,36 | 11,95 | 14,82 | 17,67 |
| - 30 | 2,04 | 4,74 | 8,10 | 11,63 | 14,42 | 16,87 |
| - 20 | 2,02 | 4,68 | 7,95 | 11,34 | 13,93 | 16,08 |
| - 10 | 2,01 | 4,63 | 7,76 | 11,07 | 13,47 | 15,35 |
| 0 | 2,00 | 4,58 | 7,59 | 10,82 | 13,05 | 14,52 |
| 10 | 1,98 | 4,52 | 7,44 | 10,51 | 12,55 | 13,85 |
| 20 | 1,97 | 4,49 | 7,30 | 10,28 | 12,08 | 13,24 |
| 30 | 1,96 | 4,45 | 7,16 | 10,02 | 11,71 | 12,53 |
| 40 | 1,94 | 4,42 | 7,00 | 9,73 | 11,28 | 11,68 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Дебай П. Полярные молекулы, М.-Л., 1931.
2. Френкель Н.И. Кинетическая теория жидкостей, М., 1969.

3. Шахперонов М.И. Методы исследования теплового движения молекул и строение жидкостей. М., 1963.
4. Словарь органических соединений под ред. Хейльбрэн, Бенбери, т. I-III. Изд. И.Л., М. 1949.
5. Осипов О.А., Минкин Н.И., Справочник по дипольным моментам. Изд. «Высшая школа», М., 1965.
6. Усейнова С.М., Касимов Р.М. Измерение диэлектрических коэффициентов полярных жидкостей на СВЧ с применением универсальных номограмм. Измерительная техника. М., 1975, № 2, стр. 80-82.
7. Усейнова С.М. О вариационном методе исследования диэлектрических свойств жидкостей и растворов. Fizikanın müasir problemləri, Bakı, 2011, s. 200-202.
8. Усейнова С.М. Графические способы применения вариационного метода при определении диэлектрических параметров. Fizikanın müasir problemləri, Bakı, 2011, s. 202-205.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ЦИКЛОПЕНТАНОН-ЦИКЛОПЕНТАН

С.М. Усейнова

Бакинский Государственный Университет

В данной работе представлены результаты измерений температурной зависимости равновесного (статического) диэлектрического коэффициента от концентрации в широком интервале температур ($-40^{\circ}\text{C} \div +40^{\circ}\text{C}$) в низкочастотном диапазоне волн (4-6 мГц) резонансным методом бинарных растворов циклопентанон-циклопентан.

В данной работе обоснован выбор растворителей–циклопентана и ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ для изучения строения молекул и молекулярных свойств чистых жидкостей $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ циклопентанона ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$) и циклопентанола ($\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$) и их бинарных растворов, а также представлены результаты экспериментального исследования статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 циклопентана вне дисперсии электромагнитных волн резонансным методом в широком интервале температур $-40^{\circ}\text{C} \div +40^{\circ}\text{C}$.

Механизм, ответственный за явление дипольной релаксации в чистых жидкостях, может быть выявлен при анализе диэлектрического поведения жидкостей при их разбавлении специально подобранными растворителями и по этой причине при выборе растворителя мы исходили из следующих соображений:

1. Молекула растворителя и растворенного вещества должны мало отличаться друг от друга по размерам и геометрической конфигурации;

2. Между молекулами растворителя и растворяемых веществ не должно существовать каких-либо специфических взаимодействий, которые могли бы «завуалировать» механизм явления, обнаруживаемого в исследуемых чистых полярных жидкостях. В этом смысле предпочтительнее применение неполярных растворителей.

С учетом указанных требований нами в качестве одного из растворителей был избран циклопентан ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) циклический углеводород с пятичленным кольцом; молекулы неполярной жидкости циклопентана не обладают дипольным моментом; и могут находиться в двух наиболее вероятных конфигурациях: циклическое кольцо молекулы в этих конфигурациях имеет форму «полукресло» или «конверт» Аналогичные две устойчивые формы имеют молекулы циклопентанона ($\text{C}_5\text{H}_8\text{OH}$) и молекулы циклопентанола ($\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$).

В отличие от циклопентана, избранное в качестве растворителя второе вещество–ацетон $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$, является полярной жидкостью. По данным оптических исследований и диэлектрических измерений (таблица 1), ацетон характеризуется хаотическим распределе-

нием ориентаций молекул, при этом конфигурация молекулы ацетона близка к сферической форме. Все эти признаки делают весьма удобным использование ацетона в качестве растворителя исследуемых жидкостей, в особенности циклопентанона, у которого, как и у ацетона, дипольный момент молекулы определен кетонной группой.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и литературных данных наиболее важных физических параметров исследуемых веществ

| Вещество | Мол-ный вес | Экспериментальные данные | | | | Литературные данные /4, 5/ | | | |
|--|-------------|--------------------------|------------|----------------|-------------------|----------------------------|------------|----------------|-------------------|
| | | d_4^{20} | n_D^{20} | $t_{кин}^{0C}$ | ϵ_0^{20} | d_4^{20} | n_D^{20} | $t_{кин}^{0C}$ | ϵ_0^{20} |
| Ацетон (CH ₃) ₂ CO | 58,081 | 0,7920 | 1,3610 | 56,55 | 2,053 | 0,7920 | 1,3591 | 56,5 | 20,74 |
| Циклопентан C ₅ H ₁₀ O | 70,135 | 0,7450 | 1,4080 | 49,25 | 1,955 | 0,745 | 1,40649 | 49,3 | 1,965 |
| Циклопентанон C ₅ H ₈ O | 84,119 | 0,9480 | 1,4395 | 129 | 13,24 | 0,948 | 1,4312 | 129 | 13,49 |
| Циклопентанол C ₅ H ₉ OH | 86,135 | 0,9766 | 1,4529 | 120,9 | 17,38 | 0,9467 | 1,4529 | 121 | 18,0 |

Для измерения диэлектрической проницаемости ϵ_0 циклопентана вне дисперсии электромагнитных волн был использован резонансный метод, принцип которого заключался в измерении емкости пустого конденсатора и емкости того же конденсатора, но заполненного испытуемой жидкостью. Если C_0 – емкость пустого конденсатора, то емкость конденсатора, наполненного жидкостью будет равна $\epsilon_0 C_0$, где –статическая диэлектрическая проницаемость жидкости.

Была разработана авторская конструкция измерительного конденсатора, позволявшая существенно расширить температурный интервал измерительного конденсатора от -40°C до +40°C и повысить точность отсчета температуры конденсатора до $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Если f_0 –собственная частота колебательного контура, когда в контур включен пустой измерительный конденсатор, обладающий емкостью C_0 , а f –собственная частота колебательного контура, когда в контур включен измерительный конденсатор, заполненный исследуемой жидкостью, то диэлектрическая проницаемость жидкости может быть определена с помощью следующего соотношения:

$$\epsilon_0 = \left(\frac{f_0}{f}\right)^2 + B \left[\left(\frac{f_0}{f}\right)^2 - 1 \right] \quad (1)$$

где $B = \frac{C}{C_0}$, C –емкость постоянного эталонного конденсатора, включенного в контур параллелью с измерительным конденсатором. Постоянный по величине коэффициент B вычислялся при тарировке измерительного конденсатора и равнялся.

$B = 11,71 \cdot 110,95 \cdot 10^{-3} (t_0 - t)$, где $t_0 = 20^\circ\text{C}$ и t – температура измерительного конденсатора. Данные измерения ϵ_0 для циклопентана приведены в таблице 2.

Таблица 2

Данные измерения статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 чистого циклопентана и его температурной зависимости

| Температура, $t^\circ\text{C}$ | -50 | -40 | -30 | -20 | -10 | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_0 | 2,06 | 2,05 | 2,04 | 2,02 | 2,01 | 2,00 | 1,98 | 1,97 | 1,96 | 1,94 | 1,92 |

Так как относительная ошибка в измерении частоты, как правило, лежит в пределах $0,5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}\%$, применение данного метода позволило существенно улучшить точность измерения величины ε_0 по сравнению с обычными резонансными методами. В наших измерениях относительная ошибка в определении ε_0 не превышает в среднем 0,2%. По данным [3] значение ε_0 при $t=20^\circ\text{C}$ $\varepsilon_0 = 1,97$, а по данным [4] $\varepsilon_0 = 1,96$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дебай П. Полярные молекулы, М.-Л., 1931.
2. Френкель Н.И. Кинетическая теория жидкостей, М., 1969.
3. Шахперонов М.И. Методы исследования теплового движения молекул и строение жидкостей. М., 1963.
4. Словарь органических соединений под ред. Хейльбрэн, Бенбери, т. I-III. Изд. И.Л., М. 1949.
5. Осипов О.А., Минкин Н.И., Справочник по дипольным моментам. Изд. «Высшая школа», М., 1965.
6. Усейнова С.М. Диэлектрические свойства и молекулярное строение циклопентанона, BDU-nun xəbərləri, 2003, № 4, s.
7. Усейнова С.М. Изучение динамики диэлектрических характеристик концентрационных бинарных растворов циклопентанола в ацетоне. Fizikanın müasir problemləri. Bakı, 2010, s. 121-123.

$\text{K}_{0,955}\text{Cs}_{0,045}\text{NO}_3$ KRİSTALLARINDA II \leftrightarrow III POLİMORF ÇEVRİLMƏLƏRİ

V.İ. Nəsirov, R.B. Bayramov, E.V. Nəsirov
AMEA N.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu
bayramov.razim@mail.ru

Müxtəlif kristalların tətbiqi imkanlarının araşdırılması, onların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi ilə yanaşı, həm də onların quruluş stabilliyi imkanlarını, əgər quruluş çevrilmələri varsa, onun mexanizmini tədqiq etməyi tələb edir. Qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorf çevrilmələrin tədqiqi həm elmi və həm də praktiki əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, bu tədqiqatlar müxtəlif kristalların alınma texnologiyasında mühüm rol oynaya bilər. Təqdim olunan kalium və seziumun nitrat birləşmələri partladıcı maddələrdə komponent kimi, habelə dərman obyektlərində tətbiq olunur.

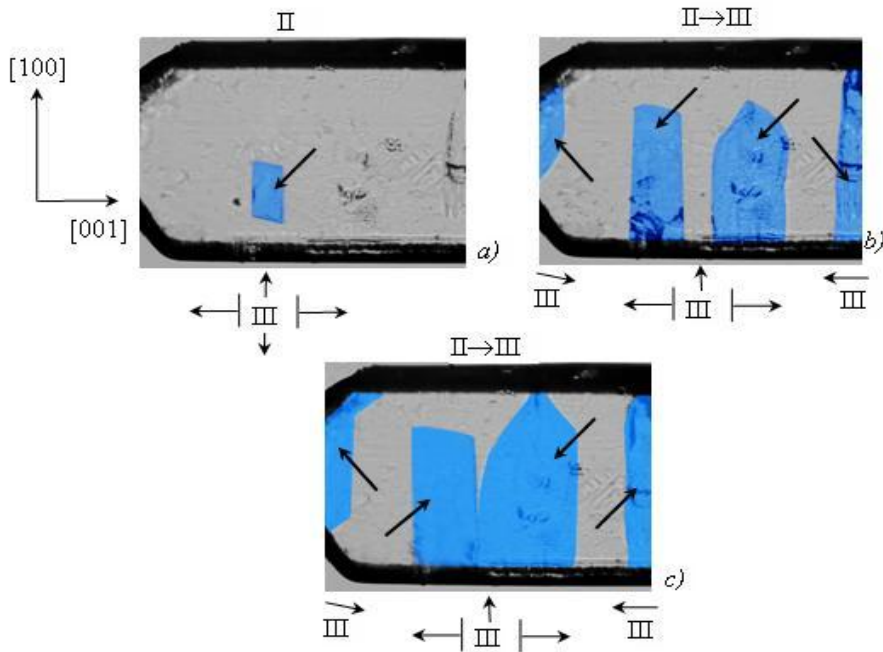
Məlumdur ki, kalium nitrat otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi bir quruluş çevrilməsinə məruz qalır. Otaq temperaturunda rombik quruluşlu, $a=4.417\text{Å}$, $b=9.17\text{Å}$, $c=6.425\text{Å}$ parametrlı, $Pnma$ fəza qruplu II modifikasiya [1], $T>400\text{K}$ temperaturda $R3c$ simmetriyalı $a=7.148\text{Å}$, $\alpha=44^\circ35'$ parametrlı romboedrik quruluşlu III modifikasiyaya çevrilir [2]. [3]-ə görə Kristal soyudularkən II və III modifikasiyalar arasında $R\bar{3}m$ simmetriyalı daha bir romboedrik modifikasiya mövcuddur. Həmin modifikasiya 383÷393K temperatur intervalında müşahidə olunur. Sezium nitratda isə otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi iki polimorf faza vardır. Otaq temperaturunda CsNO_3 $a=8.98\text{Å}$ parametrlı, $Pa3$ fəza qruplu kub qəfəsə malikdir [4]. $T>434\text{K}$ temperaturda bu maddədə kub \rightarrow triqonal çevrilməsi baş verir. Triqonal qəfəsin parametrləri $a=10.87\text{Å}$, $c=7.76\text{Å}$, fəza qrupu $P3/m$ -dir [5].

Tədqiq olunan kristallar otaq temperaturunda KNO_3 və CsNO_3 -ün suda məhlulundan izotermik kristallaşma yolu ilə alınmışdır. Nümunələrin təmizliyinə nail olmaq üçün alınan kristallar bir neçə dəfə yenidən kristallaşmaya məruz qoyulmuşdur. Məhluldan kristallar iynəvari və müstəvi lövhələr şəklində alınmışdır. İynəvari kristalların boyu [001] kristalloqrafik istiqamətində yönəlmiş və ölçüləri $\sim 1 \times 0.5 \times 10\text{mm}$ olmuşdur. Təcrübələr xüsusi

qızdırıcı ilə təmin olunmuş МИИ-8 markalı optik polyarizasiya mikroskopunda [6]-da verilən metodika üzrə aparılmışdır. Polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyüməsinin morfolojiyası “Levenhuk C310 NK” tipli kinokamera vasitəsi ilə qeydə alınmış və müşahidələr kompyuter vasitəsi ilə aparılmışdır. Kristalın temperaturu birbaşa onun səthinə toxunan termoçütlə ölçülmüş və ölçmələrin dəqiqliyi 100°C -də $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ olmuşdur.

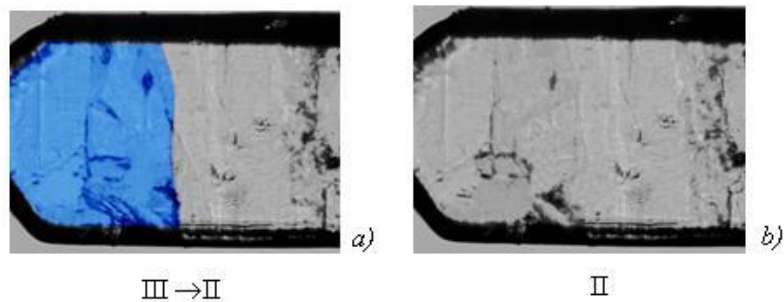
Təcrübələr zamanı hər şeydən əvvəl II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu ölçülmüş və $T_0=455\pm 1\text{K}$ olmuşdur.

Morfoloji tədqiqatlar göstərmişdir ki, $\text{K}_{0,955}\text{Cs}_{0,045}\text{NO}_3$ kristallarında II→III çevrilməsi $T_{\text{çev}}>T_0$ temperaturunda II modifikasiya kristalı daxilində III modifikasiya kristalının rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir (Şəkil 1,a). Çevrilmənin yubanması $\Delta T\sim 1\text{K}$ -dir. Şəkil 1,b-dən görüldüyü kimi bir rüşeyim yandıqdan sonra ana kristal daxilində III-kristalın daha üç rüşeyimi yaranır və sürətlə böyüməyə başlayır. Həmin rüşeyimlər şəkildə oxlarla göstərilmişdir. Yaranan rüşeyimlər əsasən [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyürlər. Lakin eyni zamanda [001] istiqamətində də böyümələr müşahidə olunur və $v_{[100]} > v_{[001]}$ -dir.



Şəkil 1

Prosesin davamı şəkil 1,c-dəki kimidir. Şəkildən görüldüyü kimi II→III çevrilməsində rüşeyimlərin 4-ü də iştirak edir. Yenidən vahid III-modifikasiya kristalı alınır. Kristal soyudulan zaman $T_{\text{çev}}>T_0$ temperaturunda əks çevrilmə, yəni III→II çevrilməsi baş verir. Bu proses də III faza daxilində II faza kristalı rüşeyminin yaranması və böyüməsilə baş verir (Şəkil 2.a).



Şəkil 2

Alınan təcrübi nəticələrin təhlili göstərir ki, 1) $K_{0,955}Cs_{0,045}NO_3$ kristallarında quruluş çevrilmələri enantiotrop olub, monokristal \leftrightarrow monokristal tiplidir; 2) tədqiq olunan kristallarda II \leftrightarrow III çevrilməsi ana kristal daxilində yeni kristalın kristal mərkəzinin yaranması və böyüməsi ilə gedir; 3) yeni yaranan kristalla ana kristalın optik oxları müxtəlif istiqamətlərdə yönəlmişdir. Şəkil 2,b-dən görüldüyü kimi II \rightarrow III \rightarrow II polimorf çevrilmələrindən sonra II modifikasiya kristalının optik oxu öz əvvəlki vəziyyətinə qayıdır.

ƏDƏBİYYAT

- 1.H.F. Fischmeister, J.Inorg. Nucl. Chem., 3, p.182, 1956
- 2.P.E. Tahvonen. Ann. Acad. Sci. Fennicalı. v.44. p.20. 1947
- 3.М. Мидарикава, И. Исибаси, Ю.Тагаги, Одо Buturi, N.1, p.38, 1963
- 4.C. Finback, O. Hassel, Z.Physic. 5, p.460, 1977
- 5.U. Korhonen. Ann. Acad. Sci. Fennical., A1, p.150, 1951.
- 6.В.И. Насиров. Полиморфизм в оптически прозрачных кристаллах, Баку 1997, 168с

POLİMERLƏRİN ŞİŞMƏ MEXANİZMİ

A.H. Əmrahova, A.R. İmaməliyev, V.V. Prudko,

Bakı Dövlət Universiteti

aynuramrahova@gmail.com

Kiçikmolekullu cisimlərin hər hansı həlledici ilə qarşılıqlı təsiri, həllolması və s. yüksəkmolekullu birləşmələrin həmin həlledici ilə qarşılıqlı təsirindən əsaslı şəkildə fərqlənir. Birinci halda həllolan cismin bir hissəsi həllediciyə keçir və bu proses maddənin həllolma qabiliyyəti adlanan konsentrasiyasına qədər davam edir və bircinsli bərk cisimlə onun həlledicidəki məhlulu arasında termodinamik tarazlıq yaranır və belə qismən həllolma halında həlledici artıq bərk cismə nüfuz edə bilmir.

Yüksəkmolekul çəkili polimer maddələri həlledici ilə kontakta gətirildikdə isə tamamilə başqa bir mənzərə müşahidə olunur. Polimerin amorf və ya kristallik halda olmasından asılı olmayaraq kiçikmolekullu mayenin (həlledicinin) böyük bir miqdarı polimerin strukturuna nüfuz edir (polimer kristallıdırsa, onun kristallikliyi pozulur) və əksər hallarda həll olan polimer maddəsinin bütövlülüyü və forması dəyişmişdir. Bu əvvəllər dediyimiz şişmə hadisəsidir. Ümumiyyətlə zaman keçdikcə polimerlə kiçikmolekullu həlledici mayenin arasındakı qarşılıqlı təsir prosesi üç müxtəlif variantla yekunlaşma bilər: a) polimer verilmiş həlledicidə praktiki olaraq həll olmur; b) polimer bu həlledicidə tam həll olur və həqiqi məhlul alınır; v) Hər iki komponenti özündə saxlayan tarazlıqda olan iki amorf faza əmələ gəlir. Belə tarazlıq halı məhdud şişmə adlanır. a) və b) halları arasında keçid polimerlər üçün çox kiçik temperatur intervalında baş verə bilər.

Qeyd edək ki, hər iki halda şişmə baş verir: birinci halda məhdud şişmənin başlanğıcı olan qeyri-məhdud şişmə prosesi baş verir.

Şişmə prosesi çox böyük resaksasiya müddətinə malikdir və onun sürəti zaman keçdikcə azalır və sistemdə əsl tarazlıq uzun müddət ərzində baş verir. Bu isə prosesin tədqiqini çətinləşdirir.

Məhdud şişmə zamanı polimerin (daha doğrusu onun kiçik molekul fraksiyalarının) həqiqi məhlulu ilə amorf molekulları bir-birindən tam aralanmamış və müxtəlif nöqtələrdə kimyəvi, hidrogen və s. rabitələrlə bağlı şişmiş amorf polimer fazası-gel fazası termodinamik tarazlıqda olur. Gel fazası öz həcmi ilə polimerin həqiqi məhlulunu əhatə edən fəza topu şəklində olur. Belə sistem-polimerin fəza topu-onun həqiqi məhlulu yalnız şərti olaraq ikifazlı sistem kimi qəbul oluna bilər, çünki bu halda nəyin fazaları ayıran səth olduğu-gel fazası ilə həqiqi məhlulun görünən sərhəddi, yoxsa toru təşkil edən makromolekullarla onların əhatə etdiyi məhlulun arasında sərhəddin olduğu teli müəyyən olmur.

Belə qeyri-müəyyənliyə baxmayaraq şişmə prosesinin termodinamik təhlili çox vacibdir və bir çox hadisələri uğurla izah etməyə imkan verir. Şişmə prosesinin mürəkkəbliyinə və rəngarəngliyinə baxmayaraq bütün hallarda bu proses həlledici molekullarının polimer molekulları tərəfindən istilik effekti ilə müşaiyət olunan adsorbsiya (solvatasiya) və həlledici molekullarının polimer molekulları tərəfindən istilik effekti ilə müşahidə olunan adsorbsiyası (solvatasiya) və həlledici molekullarının şişən polimerin strukturuna nüfuz (diffuziya) etməsi ilə müəyyən olunur. İkinci proses sistemin entropiyasının dəyişməsi ilə müşaiyət olunur.

Termodinamikadan məlumdur ki, istənilən prosesin özbaşına baş verməsi üçün (məsələn, polimerin şişməsi üçün) sistemin sərbəst Gibbs enerjisi azalmalıdır ($\Delta G < 0$)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Beləliklə, şişmənin sərbəst baş verməsi üçün: a) solvatsiya müsbət olmalı ($\Delta H < 0$), entropiyanın dəyişməsi isə ya müsbət, ya da əgər $\Delta S < 0$ olarsa, ΔH -in mütləq qiyməti $|\Delta H| > T\Delta S$ şərtini ödəməlidir; b) diffuziya prosesi üstünlük təşkil etdikdə. Bu isə $T\Delta S < 0$ və $|T\Delta S| > |\Delta H|$ şərtləri daxilində hətta $\Delta H > 0$ olduqda belə reallaşır. Şişmənin özbaşına getməsi hər iki faktorun – müsbət solvatsiya ($\Delta H < 0$) və həlledicinin polimerə entropiyanın artması ilə ($\Delta S < 0$) əlaqədar olan (müşaiyyət olunan) diffuziyasının hesabına baş verə bilər.

Şişmə prosesində sərbəst enerjinin dəyişməsinə bərabər sistemi işgörmə qabiliyyətini gələn həlledicinin buxarın adsorbsiya izotermələrindən, entalpiyanı isə polimerik olaraq təyin etməklə, bir sıra müəlliflər şişmə prosesində entropiyanın dəyişməsinə hesablamışlar.

Bir sıra sistemlər üçün (sellülova–su, jelatin-su, kozein-su, aqar-su və s.) şişmə istiliyinin (entalpiyasının) təcrübədən alınan qiymətlərindən məlum olur ki, şişmə istilikləri (həm inteqral, həm də diferensial polimerin udduğu suyun miqdarı artdıqca azalır və Kats Q.V.Lenqmurun adsorbsiya tənliyinə oxşar

$$Q = \frac{A \cdot g}{B + g} \quad (2)$$

düsturu ilə ifadə olunurlar. Burada A və B sabitlərdir, g – 1q quru polimerə düşən udulan suyun miqdarıdır (polimerin şişmə dərəcəsi). Bu şişmənin (solvatsiyanın) adsorbsiya xarakteri daşınması təəssüratını yaradır. Polimerə adsorbsion bağlanmış su onun ümumiyyətcə uducu suyun müəyyən bir hissəsini təşkil edir. Kats şişmə prosesini xarakterizə edən daha bir parametri – şişmənin həcmi effekti (kontraksiya) üçün (C) (2)-yə analoji ifadə almışdır:

$$K = \frac{\Delta v}{m} = \frac{Ci}{D + i} \quad (3)$$

Burada Δv sistemin (gel-maye) həcmnin ümumi dəyişməsi, m – gələn qramlarla kütləsi, C və D sabitlərdir. Kats tədqiq etdiyi müxtəlif su sistemləri (polimer-su) üçün $\frac{C}{Q}$ nisbəti üçün

müxtəlif qiymətlər almışdır ($10 \cdot 10^{-4}$ -dən $32 \cdot 10^{-4}$ -ə qədər). Qeyd edək ki, bu nisbət qiyaməti bir sıra mayelər üçün (mayelərin qarışması effekti üçün) polimer-su sistemləri üçün alınan qiymətlərə yaxın qiymətlər alınmışdır. Bu nisbət (C/Q) müxtəlif sistemlər üçün müxtəlif qiymətlərin alınmasını asanlıqla başa düşmək olar. Doğrudan da hər iki effekt – həlledicini polimerlə qarışdırdıqda onun udulması və meydana çıxan istilik effektləri eyni və müxtəlif növ molekullar arasındakı məsafələrinin dəyişməsi ilə əlaqədardır. Lakin sistemin həcmnin dəyişməsi molekullararası məsafələrin dəyişməsinin (Δx) kubu ilə mütənasib olduğu halda enerji effekti bu məsafənin altıncı tərtibi ilə mütənasibdir. Belə halda molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisinin böyük qiymətlərində bir-birinə yaxınlaşan molekulların arasındakı məsafələrin cüzi dəyişməsi çox böyük istilik (energetik) effektləri ilə müşaiyyət olunduğu halda, polimerin assosiasiya edən molekulları arasında qarşılıqlı təsir enerjisinin kiçik qiymətlərində

molekullar bir-birilərinə çox yaxınlaşa bilmədiyindən məsafənin hətta böyük artımlarının yüksək həcmi effektdə gətirməsinə baxmayaraq güclü enerji effekti müşahidə olunmur.

Sellüloza-su sistemində şişmə prosesinin tədqiqi [1] bu prosesin mexanizminə müəyyən aydınlıq gətirir. Bu tədqiqatlardan məlum olur ki, sellüloza-su sistemində şişmə zamanı sərbəst enerjinin, entalpiyanın və entropiyanın qiymətləri azalır və $|\Delta G| < |\Delta H|$ olduğundan entropiyanın da dəyişməsi mənfi qiymət alır ($\Delta S < 0$).

Alınan nəticələr göstərir ki, sellülozanın suda şişməsi tərəfindən «bağlanması», başqa sözlə, istilik ayrılması ilə nəticələnən solvatasiya ilə əlaqədardır. Entropiyanın azalması isə «bağlanmış» su molekullarının öz yürüklüklərini itirməsi ilə əlaqədardır.

Entalpiyanın dəyişməsinin mənfi qiymət alması (bu adətən müsbət istilik effekti kimi qəbul olunur) heç bir şübhəsiz solvatasiya ilə əlaqədardır. Lakin bu dəyişmənin mütləq qiymətinin böyük qiymətlər alması yalnız quru polimerdəki hidrosil qruplarının solvatlaşması ilə izah etmək çətindir. Aydındır ki, belə olan halda solvatasiya, həllediciyə yaxın olan polimer molekullarının hidrosil qruplarının aralarındakı hidrogen rabitələrinin və su molekulları arasındakı rabitələrin qırılması və su molekulları ilə polimerin bir-birindən aralanmış hidrosil qrupları ilə hidrogen rabitəsinə girməsi ilə müşayiyyət olunur. Onda şişmənin yekun istilik effekti

$$\Delta H = \Delta H_{H_2O-OH} - \Delta H_{su-su} - \Delta H_{OH-OH} \quad (4)$$

fərqi bərabər olar. Burada ΔH_{H_2O-OH} -su molekulları ilə polimerin hidrosil qrupları arasında yaranan rabitənin istilik effekti, ΔH_{su-su} və ΔH_{OH-OH} isə su molekulları və polimerin hidrosil qrupları arasındakı rabitələrin qırılması istilik effektləridir.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi yekun istilik effektinin mütləq qiymətinin böyük qiyməti (4) fərqi qiyməti ilə izah oluna bilməz. Bu, çox güman ki, su molekullarının polimer molekullarının strukturu və formasından asılı olan bəzi bağlı olmayan atom qruplarını solvatlaşdırması ilə əlaqədardır.

Şişmənin solvatlaşma ilə mexanizmi ilə baş verməsini təsdiq edən təcrübi faktlardan biri odur ki, polimerin həlledicilər qarışığında şişməsi zamanı bu qarışıqın konsentrasiyasının dəyişməsinə, yəni komponentlərin birinin daha çox udulmasını göstərmək olar.

Beləliklə, bütün termodinamik tədqiqatların nəticəsində məlum olur ki, polimerlərin mayelərdə şişməsi müxtəlif sistemlərdə rolları müxtəlif olan iki proseslə—solvatlaşma və diffuziya ilə əlaqələndirilir.

ƏDƏBİYYAT

1. Stamm A., Loughbrough W. Phys Chem. 39, 121 (1935)

POLİVİNİLPIRROLİDON-LİMON TURŞUSUNUN Na DUZU-SU İKİFAZALI SİSTEMİNİN HAL DİAQRAMINA BƏZİ XARİCİ AMİLLƏRİN TƏSİRİ

**E.Ə. Məsimov, A.E. Hacıyeva, N.B. Zamanzadə,
X.T. Həsənova, N.Ə. İbrahimov, T.O. Bağirov**

Bakı Dövlət Universiteti

baghirov-t@mail.ru

Təqdim olunan işdə yeni ikifazlı polivinilpirrolidon -limon turşusunun natrium duzu -su (PVP-C₆H₅O₇Na₃-H₂O) sistemlərinin binodal əyriləri qurulmuş, birləşdirici xətlərin bucaq əmsalları təyin edilmişdir. Həmçinin tədqiq olunan ikifazlı sistemdə fazaəmələgəlmə prosesinə polimerin molekul kütləsinin və temperaturun təsirinə baxılmışdır. Polivinilpirrolidonun iki müxtəlif fraksiyası ilə limon turşusunun natrium duzunun əmələ gətirdiyi

ikifazalı sistemlərin tədqiqi zamanı məlum olmuşdur ki, verilmiş temperaturda polimerin molekulyar kütləsinin artması ilə binodal əyrilərinin həm formaca dəyişməsi müşahidə edilir, həm də binodallar koordinat başlanğıcına doğru sürüşür. PVP-C₆H₅O₇Na₃-H₂O ikifazalı sistemində temperatur artdıqca fazalara ayrılma prosesi komponentlərin daha kiçik konsentrasiyasında baş verir.

İlk dəfə İsveç tədqiqatçısı Albertson [1] ikifazalı sistemləri tədqiq etmiş, onların tibbdə və biotexnologiyada tətbiq imkanlarını göstərmişdir. Məlum olmuşdur ki, zülallar, nuklein turşuları və s. kimi bioloji mənşəli maddələri, hüceyrə, virus və s. kimi bioloji hissəcikləri ikifazalı sistemlərdə həll etdikdə, həmin maddələrin sistemin eyni zamanda tarazlıqda olan fazaları arasında qeyri-bərabər paylanması baş verir ki, bu da həssas və dayanıqsız struktura malik olan bioloji maddələrin hissəciklərini onların nativ xüsusiyyətlərini saxlamaqla əldə etməyə imkan verir [2,3]. Belə ki, ikifazalı sulu sistemlərin hər iki fazasının əsasını su təşkil etdiyindən bu sistemlərdən bioloji hissəcikləri yumşaq ayırmaq məqsədlə istifadə etmək çox əlverişlidir.

İkifazalı sistemlərin, eyni zamanda mövcud olan və bir-birindən hidrofobluqlarına görə fərqlənən fazaları arasında bioloji maddələrin paylanmasının araşdırılması, çoxkomponentli, çoxfazalı sistem olan canlı orqanizmdə gedən bir sıra proseslərin o cümlədən maddələr mübadiləsi prosesinin bəzi məqamlarına aydınlıq gətirə bilər [2, 4].

Fazaəmələgətirən komponentlərin hər ikisi polimer olan ikifazalı sistemlər geniş miqyasda tədqiq olunmuş və müxtəlif tətbiq sahələrində geniş istifadə olunmuşdur. Komponentlərindən biri duz, digəri polimer olan polimer-duz-su ikifazalı sistemlər də böyük elmi maraq kəsb edir və bu cür sistemlər həm iqtisadi səmərəliliyinə görə, həm də bioloji sistemlərə daha yaxın olduğuna görə canlı orqanizmdə gedən proseslərin öyrənilməsi üçün daha məqsədəuyğundur. Ona görə də həm polimer-polimer-su, həm də polimer-duz-su ikifazalı sistemlərdə fazalara ayrılmanın mexanizminin molekulyar aspektlərinin araşdırılması öz elmi aktuallığını saxlayır [5,7].

Təqdim olunan işdə PVP-C₆H₅O₇Na₃-H₂O ikifazalı sisteminin fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq olunmuşdur. Polivinilpirrolidon (PVP) təbabətdə geniş istifadə olunan suda həll olan polimerdir. Molekulyar kütləsi 12000 olan PVP qan əvəzedicisi kimi istifadə olunmuşdur. PVP-nin 0,5 %-li sulu məhlulu antioksidant kimi istifadə olunur. Ona görə də polivinilpirrolidonun sulu məhlullarının, PVP-nin iştirakı ilə alınmış ikifazalı polimer-su sistemlərinin tədqiqi çox aktualdır. Bu məqsədlə limon turşusunun natrium duzu və polivonopirrolidonun molekul kütlələri 10000, 54000 olan fraksiyalarından istifadə edilmişdir. Bu sistemlərin hər birinin binodal əyriləri qurulmuş, binodalların birləşdirici xətlərinin meyl bucaqları təyin edilmiş, polimerin molekul kütləsinin dəyişməsi ilə binodallarda baş vermiş dəyişiklik izlənmişdir. Cədvəldə PVP-C₆H₅O₇Na₃-H₂O ikifazalı sisteminin eyni zamanda mövcud olan fazalarının polimer və duz tərkibi verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi PVP-nin molekulyar kütləsi artdıqca fazalara ayrılma komponentlərin konsentrasiyalarının daha kiçik qiymətlərində baş verir. Bu nəticəni onunla izah etmək olar ki, polimerin molekul kütləsi artdıqca makromolekulun ölçüsü böyüdüyündən onun hidrat təbəqəsindəki su molekullarının sayı artır və sistemdə sərbəst su molekullarının sayı azalır və bu zaman həllolma çətinləşir, əmələ gəlmiş iki müxtəlif strukturlu suyun bir-birində həllolması qeyri-mümkün olur və fazalara ayrılma komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında baş verir. Bu işə fazalara ayrılma prosesində suyun həlledici rola malik olması haqqındakı E.Ə. Məsimov və B.Y. Zaslavskinin verdikləri hipotezi bir daha təsdiq edir [6, 7]. Başqa sözlə, istər polimer-polimer-su, istərsə də polimer-duz-su sistemlərində faza əmələ gətirən komponentlər özlərinə məxsus iki müxtəlif su strukturları yaradır və həmin su strukturları komponentlərin böyük konsentrasiyalarında ayrı-ayrı fazalarda cəmlənərək ikifazalı sistem yaradırlar.

Cədvəldən görüldüyü kimi polimerin molekul kütləsi artdıqca birləşdirici xəttin bucaq əmsalının mütləq qiyməti böyüyür ki, bu da verilmiş nöqtəyə uyğun ikifazlı sistemin fazalarının həcmi nisbətinin, polimerin molekul kütləsi dəyişdikcə sabit qalmamasını və aşağı fazaya uyğun həcmi artmasını göstərir.

Cədvəl

***PVP-C₆H₅O₇Na₃-H₂O* sisteminin fazalarının tərkibi
(bütün konsentrasiyalar %-lə verilmişdir, 0,01% dəqiqliklə)**

| PVP-in molekul kütləsi | BX—in Bucaq əmsalı, <i>k</i> | İlkin sistem | | Yuxarı faza | | Aşağı faza | |
|------------------------|------------------------------|--------------|-------|-------------|-------|------------|------|
| | | PVP | Duz | PVP | Duz | PVP | Duz |
| 10000 | -0,887 | 18,01 | 11,50 | 23,41 | 8,10 | 30,81 | 1,49 |
| | | 20,32 | 10,01 | 16,61 | 12,50 | 29,51 | 1,58 |
| | | 20,15 | 8,01 | 13,90 | 13,92 | 27,41 | 1,62 |
| 54000 | -1,003 | 19,11 | 11,31 | 22,24 | 8,81 | 29,41 | 1,01 |
| | | 20,62 | 10,80 | 17,81 | 11,10 | 27,22 | 1,20 |
| | | 18,41 | 8,60 | 13,71 | 13,42 | 25,21 | 1,51 |

Suyun strukturuna təsir edən xarici təsirlərdən biri də temperaturdur. Temperaturin dəyişməsi ikifazlı sistemlərin təşkil olunduğu komponentlərdən hər birinin suya təsirində özünü daha çox büruzə verir. Polimer-polimer-su ikifazlı sistemlərdən fərqli olaraq *PVP-C₆H₅O₇Na₃-H₂O* ikifazlı sistemində temperatur artdıqca fazalara ayrılma prosesi komponentlərin daha kiçik konsentrasiyasında baş verir. Polimer-polimer-su və polimer-duz-su ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılmanın kritik nöqtələrinin fərqlənməsi, yəni polimer-polimer-su sisteminin YKFT-a, polimer-duz-su sisteminin isə AKFT-a malik olmaları, yəqin ki, girişdə deyildiyi kimi məhlulların həllolma istiliklərinin işarəsi ilə əlaqədardır.

Yuxarıda deyilənləri yekunlaşdırdıqda belə nəticəyə gəlmək olar ki, suya daxil edilən istənilən yüksəkmolekullu və ya kiçikmolekullu maddələr suyun mövcud strukturunu, bu struktura uyğun halını dəyişir və polimer-su sistemlərində fazalara ayrılma mexanizmi keyfiyyətcə izah olunur. Doğrudan da, ikifazlı sistemin müxtəlif komponentlərinin ətrafında bir-birində həll olmayan müxtəlif su strukturlarının yarandığını fərz etsək, iki müxtəlif strukturlu fazaların yarandığını görürük. Burada isə qeyd edək ki, SPİS-də fazalara ayrılma prosesinə təsir edən götürülmüş xarici amillər, bilavasitə, faza əmələ gətirən komponentlərə deyil, məhz sistemin çox hissəsini təşkil edən su mühitinə təsir edir. Onların prosesə bu və ya digər istiqamətdə etdiyi təsirləri izah edərkən, həmin amillərin suyun strukturuna təsirlə asanlıqla izah etmək olur [2, 5, 6].

Beləliklə, həm polimerin molekulyar kütləsinin, həm də temperaturun *PVP-C₆H₅O₇Na₃-H₂O* ikifazlı sisteminin hal diaqramına (binodalına) təsirini tədqiq etməklə göstərilmişdir ki, hər iki halda sistemin əsas hissəsini təşkil edən suyun strukturu bu və ya digər istiqamətdə dəyişilir və nəticədə fazalara ayrılma prosesində suyun əsas rola malik olması barədə verilmiş hipotez təsdiq olunur.

ƏDƏBİYYAT

1. Albertsson P.A. Partition of cell particles and macromolecules, 3rd Ed., Willey Press: New York, 1986, 396 p.
2. Masimov E., Bagirov T., Zaslavsky B. Separation ability of aqueous polymer two-phase systems // Journal of Qafqaz University, 2007, № 19, p.26-29.
3. Rogers R., Willauer H., Griffin S., Huddleston J. Partitioning of small molecules in aqueous biphasic systems. // J. Chromatogr. B, 1998, v.711, p.255-264.
4. Масимов Э.А., Алиева Н.И., Багиров Т.О. Влияние ионизирующей радиации на изменение относительной гидрофобности белков сыворотки крови // Журнал изв. вузов «Химия и химическая технология», 2006, том 49, вып. 9, с. 103-106.

5. Salabat A., Mohammad H., Azadeh R. [Amino acids partitioning in aqueous two-phase system of polypropylene glycol and magnesium sulfate](#). // J. of Chromatography B, 2007, v. 858, № 1-2, p. 234-238.
6. Zaslavsky B.Yu., Bagirov T.O., Borovskaya A.A., Gasanova G.Z., Gulayeva N.D., Levin V.Yu., Masimov E.A., Mahmudov A.U., Mestechkina N.M., Miheeva L.M., Osipov N.N. and Rogozhin S.V. Aqueous biphasic systems formed by nonionic polymers. I. Effects of inorganic salts on phase separation // J. Colloid and Polymer Science, 1986, v. 264, № 12, p. 1066-1071.
7. Zaslavsky B. Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications, Marcel Dekker, New York, 1994, 212 p.

BİR SIRA MAYELƏRİN STRUKTUR TEMPERATURU

E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev, L.P. Əliyev, N.H. Həsənov
p.g.bakhtiyar@gmail.com

İşdə struktur temperaturu parametrinin təyini ilə bağlı mövcud olan müxtəlif yanaşmalar qısa şərh olunmuş və bu yanaşmalara uyğun fiziki mənalara göstərilmiş, həmçinin struktur temperaturunun təyini ilə bağlı yeni yanaşma təklif olunmuşdur. Normal atmosfer təzyiqində və 283.15-333.15 K temperatur intervalında bir sıra mayələrin yeni mənada daxil edilmiş struktur temperaturunun qiymətləri hesablanmışdır.

Açar sözlər: mayələrin özlülüyü, struktur temperaturu

«Struktur temperaturu» termini elmə ilk dəfə 1934-cü ildə Bernal və Fauler tərəfindən müxtəlif maddələrin suyun strukturuna təsirini xarakterizə etmək üçün daxil edilmişdir. Bernal və Fauler [1] göstərirlər ki, məhlulda ionlar qonşu su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq suyun məxsusi quruluşunu dəyişirlər. Bunun nəticəsində verilmiş temperaturda məhlulun strukturu və özlülüyü suyun strukturundan və özlülüyündən fərqlənir. Onların fikrinə görə bu fərqi suyun temperaturunu artırıb və ya azaltmaqla da əldə etmək olar. Bernal və Faulerə görə müəyyən konsentrasiyalı məhlulun verilmiş temperaturda struktur temperaturu elə temperatura deyilir ki, bu temperaturda (struktur temperaturunda) suyun strukturu və özlülüyü verilmiş temperaturdakı məhlulun strukturu və özlülüyü ilə eyni olsun [1]. Buradan belə bir nəticə alınır ki, hər hansı c_1 konsentrasiyalı sulu məhlul üçün elə bir T_0 temperaturu var ki, həmin temperaturda suyun fiziki xassəsi, c_1 konsentrasiyalı sulu məhlulun T_1 temperaturundakı fiziki xassəsi ilə eyni olsun. Bu T_0 temperaturu, c_1 konsentrasiyalı sulu məhlulun T_1 temperaturuna uyğun struktur temperaturu adlanır.

Struktur temperaturu anlayışı 1980-ci ildə yenidən, tamamilə başqa tərzdə, Uberreyter tərəfindən işlədilmişdir [2-5]. O, göstərmişdir ki, mayələrin özlülüyünün (η) temperaturdan (T) asılılığını təsvir edən ifadələrdən biri də Vogel tərəfindən verilmiş

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

empirik düsturudur [6]. Burada η_0 , B və T_0 temperaturdan asılı olmayan sabitlərdir. Uberreyter (1) düsturuna daxil olan T_0 parametrini “struktur göstəricisi” və ya “struktur temperaturu” adlandırmışdır. Uberreyterə görə (1) ifadəsində molekulları arasında heç bir strukturlaşdırıcı qarşılıqlı təsir olmayan mayələr (“sərbəst mayələr”) üçün $T_0 = 0 K$, molekulları arasında müəyyən strukturlaşdırıcı qarşılıqlı təsir olan mayələr üçün isə $T_0 > 0 K$ olmalıdır [2-5]. (1) ifadəsindən görünür ki, mütləq temperatur struktur temperaturuna yaxınlaşdıqca ($T \rightarrow T_0$) dinamik özlülük sonsuzluğa yaxınlaşır ($\eta \rightarrow \infty$) və $T = T_0$ olduqda $\eta = \infty$ olur. Məlumdur ki,

bütün mayelər müəyyən donma temperaturuna (T_d) malikdir və donma temperaturuna yaxınlaşdıqca mayelərin özlülüyü də sonsuzluğa yaxınlaşır (söhbət mikro özlülükdən getmir). Tədqiqatlar [2-5, 7] göstərir ki, struktur temperaturu həmişə mayenin donma temperaturundan kiçik olur ($T_0 < T_d$). Bu baxımdan (1) düsturuna daxil olan T_0 parametrini müəyyən mənada fiktiv parametr hesab etmək olar.

Göründüyü kimi Ueberreyter mənasında struktur temperaturu, yəni (1) ifadəsinə daxil olan T_0 parametri temperaturdan asılı deyil. Məlumdur ki, mayelərin strukturu bir sıra xarici amillərdən, o cümlədən temperaturdan asılıdır. Qeyd edək ki, temperatur mayelərin strukturuna əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Buna görə də, bizim fikrimizcə strukturu müəyyən edən struktur temperaturu parametri də struktura təsir edən digər xarici faktorlarla yanaşı temperaturun da təsirini özündə əks etdirməlidir.

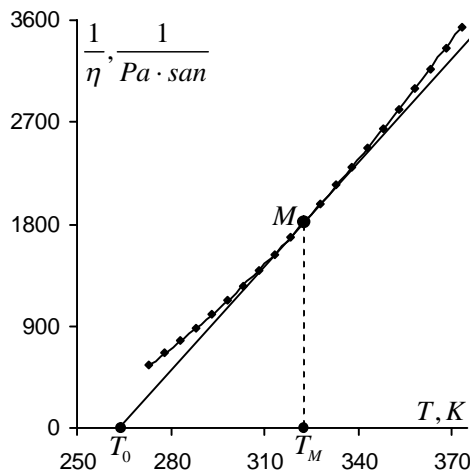
İşdə yeni mənada, yəni yeni fiziki mənaya malik struktur temperaturu təklif edilmişdir. İndi yeni mənada təklif olunan struktur temperaturunun təyini ilə tanış olaq. Model olaraq mayenin tam strukturlaşmış halını onun özlülüyünün sonsuzluğa bərabər olduğu halı qəbul edəcəyik. Yəni model olaraq qəbul edək ki, $T = T_0$ olduqda $\eta = \infty$ olur. Məlumdur ki, mayelərin ixtiyari götürülmüş temperaturuna onun yeganə halı uyğun gəlir və hər bir hal özünəməxsus müəyyən struktura malikdir. Bu baxımdan deyə bilərik ki, sistemin hər bir halını xarakterizə edən struktur temperaturu olmalıdır. Təklif etdiyimiz halda struktur temperaturu $1/\eta$ -nın T -dən asılılıq qrafikində hər bir nöqtəyə çəkilmiş toxunanı absis oxuna doğru uzatmaqla tapılır. Aydın ki, toxunanın uzantısının absis oxu ilə kəsişdiyi nöqtədə $\frac{1}{\eta} = 0$, yəni $\eta = \infty$ olur. Absis oxu üzərindəki bu nöqtəni T_0 -la işarə edəcəyik və struktur temperaturu adlandıracağıq. Bu cür təyin olunan struktur temperaturu digər xarici faktorlarla yanaşı həm də temperaturdan asılı olur.

Nümunə olaraq suyun özlülüyünün temperaturdan asılılığını [8] götürək. Şəkil 1-də su üçün $1/\eta$ -nın T -dən asılılıq qrafiki verilmişdir.

Bu asılılığın qrafikini kifayət qədər yaxşı təsvir edən tənliyi

$$\frac{1}{\eta} = f(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (2)$$

kimi seçə bilərik. Burada a_0 , a_1 , a_2 və a_3 temperaturdan asılı olmayan kəmiyyətlər olub, riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin edilir.



Şəkil 1. Su üçün $1/\eta$ -nın temperaturdan asılılığı.

$1/\eta$ -nın T -dən asılılıq qrafiki üzərində ixtiyari M nöqtəsi götürək və bu nöqtədən keçən toxunanın tənliyi

$$\frac{1}{\eta} = f(T_M) + f'(T_M)(T - T_M) \quad (3)$$

kimi olar. (2) ifadəsindən T -yə görə törəmə alsaq,

$$f'(T) = a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2 \quad (4)$$

alarıq. (2) və (4) ifadələrini $T = T_M$ nöqtəsi üçün yazaq.

$$f(T_M) = a_0 + a_1T_M + a_2T_M^2 + a_3T_M^3, \quad f'(T_M) = a_1 + 2a_2T_M + 3a_3T_M^2$$

Bu ifadələri (3)-də nəzərə alsaq,

$$\frac{1}{\eta} = a_0 + a_1T_M + a_2T_M^2 + a_3T_M^3 + (a_1 + 2a_2T_M + 3a_3T_M^2)(T - T_M) \quad (5)$$

alarıq. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, toxunanın uzantısı absis oxunu T_0 nöqtəsində kəsir.

Aydındır ki, bu nöqtədə $\frac{1}{\eta} = 0$, yəni $\eta = \infty$ olur. Bu nöqtəyə uyğun temperaturu T_0 -la işarə etsək, (5) ifadəsinə görə

$$a_0 + a_1T_M + a_2T_M^2 + a_3T_M^3 + (a_1 + 2a_2T_M + 3a_3T_M^2)(T_0 - T_M) = 0$$

olar. Buradan

$$T_0 = \frac{2a_3T_M^3 + a_2T_M^2 - a_0}{a_1 + 2a_2T_M + 3a_3T_M^2} \quad (6)$$

olduğunu alarıq. Burada T_0 kəmiyyəti T_M temperaturuna uyğun mayenin (məhlulun) *struktur temperaturu* adlanır. M nöqtəsini ixtiyari seçməklə (6) ifadəsinə əsasən müxtəlif temperatur-lara uyğun struktur temperaturunu hesablamaq olar. Onda (6) ifadəsinə analogi olaraq struktur temperaturunun (T_0) temperaturdan asılılığını

$$T_0 = \frac{2a_3T^3 + a_2T^2 - a_0}{a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2} \quad (8)$$

ifadəsi ilə təyin edə bilərik.

Bir sıra mayələrin normal atmosfer təzyiqində özlülüyünün temperaturdan asılılığından [8-13] (8) ifadəsinə əsasən həmin mayələrin (283.15-333.15 K) temperatur intervalında struktur temperaturları təyin edilmişdir. Bu mayələrin müxtəlif temperaturlarda struktur temperaturlarının qiymətləri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1

Bir sıra mayələrin normal atmosfer təzyiqində müxtəlif temperaturlarda struktur temperaturu (T_0, K)

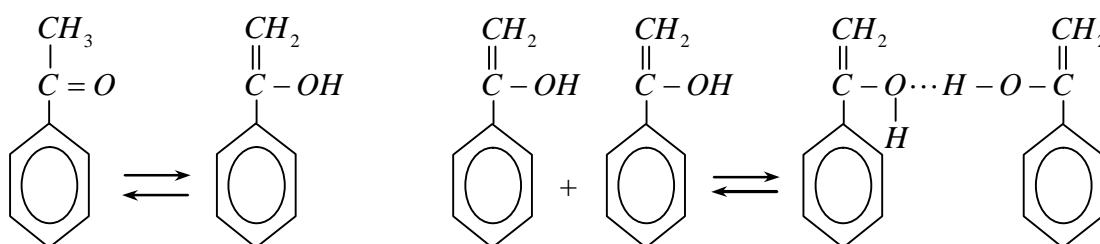
| Adı | T, K | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | 283,15 | 288,15 | 293,15 | 298,15 | 303,15 | 308,15 | 313,15 | 318,15 | 323,15 | 328,15 | 333,15 | |
| | T_0, K | | | | | | | | | | | |
| su | 248,5 | 250,4 | 252,3 | 254,2 | 256,1 | 257,9 | 259,7 | 261,5 | 263,3 | 265,0 | 266,7 | |
| metanol | 222,5 | 222,4 | 223,0 | 224,3 | 226,4 | 229,2 | 232,8 | 236,9 | 241,5 | 246,5 | 251,8 | |
| etanol | 235,2 | 238,6 | 242,0 | 245,5 | 249,0 | 252,5 | 256,1 | 259,7 | 263,3 | 266,8 | 270,4 | |
| 1-proponol | 245,7 | 249,5 | 253,2 | 256,9 | 260,6 | 264,3 | 267,9 | 271,5 | 275,1 | 278,6 | 282,2 | |
| 2-proponol | 252,2 | 256,6 | 260,8 | 264,8 | 268,8 | 272,6 | 276,4 | 280,1 | 283,8 | 287,4 | 291,0 | |
| 1-butanol | 246,2 | 251,0 | 255,5 | 259,7 | 263,8 | 267,7 | 271,5 | 275,2 | 278,8 | 282,4 | 285,9 | |
| 2-butanol | 257,8 | 260,5 | 263,7 | 267,1 | 270,6 | 274,4 | 278,1 | 282,0 | 285,8 | 289,7 | 293,5 | |
| etilenqlikol | 263,6 | 267,1 | 270,6 | 274,0 | 277,4 | 280,8 | 284,1 | 287,5 | 290,9 | 294,2 | 297,6 | |
| qliserin | 278,2 | 278,7 | 281,1 | 285,0 | 289,3 | 293,7 | 297,8 | 301,9 | 305,8 | 309,6 | 313,3 | |
| formiat turşusu | 239,3 | 242,4 | 245,3 | 247,9 | 250,4 | 252,7 | 254,9 | 256,9 | 258,7 | 260,4 | 261,9 | |
| asetat turşusu | 229,0 | 231,0 | 232,9 | 234,8 | 236,6 | 238,4 | 240,1 | 241,7 | 243,3 | 244,8 | 246,2 | |
| aseton | 177,3 | 184,9 | 190,6 | 194,6 | 197,3 | 198,6 | 198,5 | 196,9 | 193,7 | 188,2 | 180,0 | |
| asetofenon | 248,7 | 245,9 | 242,5 | 238,3 | 233,2 | 227,1 | 219,9 | 211,2 | 201,1 | 189,1 | 175,2 | |

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| formamid | 252,0 | 253,7 | 255,2 | 256,5 | 257,5 | 258,2 | 258,6 | 258,5 | 257,9 | 256,7 | 254,8 |
| anilin | 250,0 | 259,6 | 265,5 | 269,6 | 272,7 | 275,0 | 276,6 | 277,6 | 277,7 | 277,0 | 274,9 |
| benzol | 222,9 | 225,0 | 227,1 | 229,0 | 230,9 | 232,6 | 234,3 | 235,8 | 237,2 | 238,6 | 239,8 |
| toluol | 208,9 | 210,7 | 212,5 | 214,2 | 216,0 | 217,7 | 219,3 | 221,0 | 222,6 | 224,1 | 225,6 |
| o-kiselol | 218,4 | 220,3 | 222,1 | 223,9 | 225,7 | 227,4 | 229,1 | 230,7 | 232,3 | 233,8 | 235,3 |

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi struktur temperaturu verilmiş təzyiqlik və temperaturda müxtəlif mayelər üçün müxtəlif qiymətlərə malikdir. Cədvəl 1-ə əsasən bu mayelər 293.15 K temperaturda struktur temperaturunun qiymətinin azalması istiqamətində aşağıdakı ardıcılıqla düzülür:

$T_0(\text{qliserin}) > T_0(\text{etilenqlikol}) > T_0(\text{anilin}) > T_0(\text{2-butanol}) > T_0(\text{2-propanol}) > T_0(\text{1-butanol}) > T_0(\text{formamid}) > T_0(\text{1-propanol}) > T_0(\text{su}) > T_0(\text{formiat turşusu}) > T_0(\text{asetofenon}) > T_0(\text{etanol}) > T_0(\text{asetat turşusu}) > T_0(\text{benzol}) > T_0(\text{metanol}) > T_0(\text{o-kiselol}) > T_0(\text{toluol}) > T_0(\text{aseton})$

Göründüyü kimi, struktur temperaturunun qiyməti bəzi mayelər (qliserin, etilenqlikol, anilin və s.) üçün nisbətən böyük, bəzi mayelər (benzol, o-kiselol, toluol, aseton) üçün isə nisbətən kiçikdir. Sözsüz ki, bu mayelərin molekulyar quruluşu və molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Doğrudan da asetofenon molekulunda polyar karbonil ($C^{+\delta} = O^{-\delta}$) qrupu olduğu üçün o asanlıqla aşağıdakı sxemdə göstəriləni kimi, enol formaya keçir və molekullar arasında hidrogen rabitəsi yaranır:



Bu mülahizəni struktur temperaturlarının qiymətləri nisbətən böyük olan yuxarıda göstərilən maddələrin (qliserin, etilenqlikol, anilin və s.) hamısına şamil etmək olar. Qeyd edək ki, aseton, benzol, toluol və o-kiselolda funksional polyar qruplar olmadığı üçün onların molekulları arasında hidrogen rabitəsi yoxdur və bu maddələrin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər əsasən Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləridir. Buna görə də onların struktur temperaturlarının qiymətləri kiçikdir. Buradan belə nəticə çıxara bilərik ki, verilmiş təzyiqlik və temperaturda molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi istilik hərəkətinin enerjisindən daha çox böyük olduqca belə mayelər üçün struktur temperaturunun qiyməti də böyük olmalıdır və əksinə.

ƏDƏBİYYAT

1. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. Усп. физ. наук, 1934, т.14, с.586-644.
2. Ueberreiter K. Change of water structure by polyalcohols. Density and viscosity measurements. Water/Aliphatic alcohol solutions. Makromol. Chem., Rapid Commun. 1. Science. 1980, p.139-142.
3. Ueberreiter K. Change of water structure by polyalcohols. Density and viscosity measurements. Water/Polyalcohol solutions. Makromol. Chem., Rapid Commun. 1. Science. 1980, p.143-147.
4. Ueberreiter K. Change of water structure by solvents and polymers. Colloid & Polymer Science. 1982, v.260, №1, p.37-45.
5. Ueberreiter K., Ziegler D. Change of water structure by solvents and polymers. Colloid & Polymer Science. 1987, v.265, №10, p.908-910.
6. Vogel H. Das Temperaturab-hangigkeitgesetz der viskosital von Flussigkeiten // Z. Physic. 1921. Bd. 22. S. 648-651.

7. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G., Həsənov A.Ə. Su və sulu məhlulların özlü axınının aktivləşmə parametrləri. BDU, Preprint №42, Bakı, 2000. 35 səh.
8. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Ленинград 1983. с. 111-113.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. 200 с.
10. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник - Мн.: Современная школа, 2005. - 608 с.
11. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963. с.669-671.
12. David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2005, p.6.186-6.190.
13. Справочник химика. Т1. Л.: Химия, 1971. 1071 с.

ВЛИЯНИЕ КАРБАМИДА НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ПЭГ- C₆H₅O₇Na₃- H₂O

Т.О. Багиров, С.Я. Оджагвердиева, Х.Т. Гасанова, Е.А. Масимов,

Бакинский Государственный Университет, НИИ “Физических Проблем”

baghirov-t@mail.ru

Метод распределения в водных полимерных двухфазных системах широко используется в качестве препаративного метода фракционирования, выделения и очистки биополимеров и биологических частиц [1]. Он основан на неравномерном распределении биополимеров (белков, нуклеиновых кислот, гликопротеинов и т.п.) и клеточных частиц (клеток, вирусов, субклеточных органелл и др.) между сосуществующими фазами водной полимерной двухфазной системы, образуемой в водной смеси двух разных по структуре фазообразующих полимеров, при концентрациях этих полимеров, превышающих определенный критический уровень. Благодаря тому, что растворителем в обеих фазах является вода, условия распределения биологических материалов в таких двухфазных системах оказываются не только достаточно мягкими для того, чтобы не повредить лабильные биологические структуры, но и способны оказывать защитное действие на распределяемые объекты. Вместе с тем, в литературе имеются лишь единичные данные об использовании метода распределения для определения относительной гидрофобности белков при различных патологиях [2]. Относительная гидрофобность вещества является количественной характеристикой степени его сродства к водной среде, которая по определению отражает относительную интенсивность взаимодействий макромолекула-водная среда и, как известно из литературы [3], зависит от химического состава водной среды.

Как было показано в наших предыдущих исследованиях [4,5] в данном гомологическом ряду ДНФ-аминокислот с неразветвленной боковой алифатической цепью коэффициент распределения зависит от длины алифатической цепи молекулы согласно уравнению:

$$\ln K = C + E \cdot n \quad (1)$$

где K – коэффициент распределения данного члена гомологического ряда в данной двухфазной системе, n – число метиленовых групп в алифатической цепи молекулы распределяемого соединения, E и C – постоянные, характеризующие вклады полярных (ионная гидратация) и метиленовых (гидрофобная гидратация) групп в величину логарифма коэффициента распределения $\ln K$, соответственно. Анализ величин E и C показывает, что между ними существует взаимосвязь, описываемая соотношением:

$$C = n^* \cdot E \quad (2)$$

где n^* – коэффициент пропорциональности.

Уравнение (2) указывает, что соотношение C/E постоянно в данной водной двухфазной системе и не зависит от полимерного состава сосуществующих фаз, хотя, как известно, зависит от ионного состава системы.

Таким образом, параметр n^* ввели для характеристики разделительной способности систем и характеризует гипотетическое количество метиленовых групп в молекуле ДНФ-аминокислот, при котором вещество в фазах распределяется равномерно, т.е. n^* - это то количество CH_2 -групп, которое необходимо для выравнивания свойств двух фаз.

В предлагаемое работе определены значения параметров n^* для систем ПЭГ- $C_6H_5O_7Na_3-H_2O$ в отсутствие и в присутствии 1мол/л и 2мол/л карбамида. На рисунке представлены зависимости логарифма коэффициента распределения lnK , от число метиленовых групп в алифатической цепи молекулы распределяемого соединения для двухфазных систем ПЭГ- $C_6H_5O_7Na_3-H_2O$ в отсутствие и присутствии карбамида.

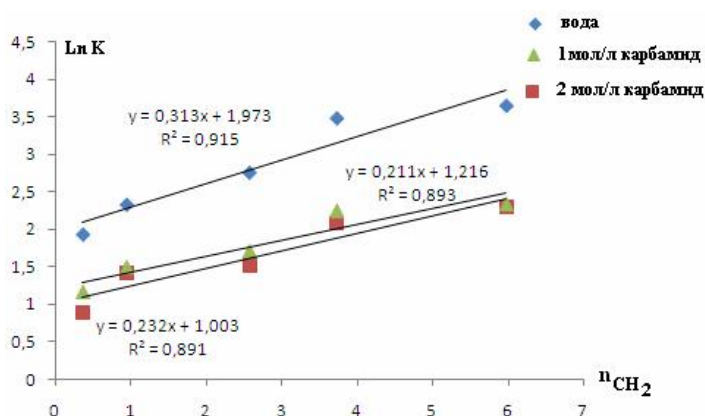


Рис. Зависимость логарифма коэффициента распределения lnK , от число метиленовых групп в алифатической цепи молекулы ДНФ-аминокислот для двухфазных систем ПЭГ- $C_6H_5O_7Na_3-H_2O$.

С использованием уравнение (1) и (2) были найдены значение n^* для исследованных систем:

1. ПЭГ- $C_6H_5O_7Na_3-H_2O$ $n^* = 6,30$
2. ПЭГ- $C_6H_5O_7Na_3-H_2O$ (1мол/л карбамид) $n^* = 5,76$
3. ПЭГ- $C_6H_5O_7Na_3-H_2O$ (2мол/л карбамид) $n^* = 4,32$

Как следует из полученных данных разделительная способность двухфазных систем в присутствии карбамида уменьшается. Этот факт объясняется тем, что в присутствии карбамида сосуществующих фаз системы мало отличаются по относительной гидрофобности. Об этом свидетельствует также смещения бинодалей системах относительно начала координат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альбертсон П.А. Разделение клеточных частиц и макромолекул/ М.: Мир, 1974, 384 с.
2. Заславский Б.Ю., Масимов Э.А., Михеева Л.М., Рогожин С.В., Хасаев Д.П. Способ оценки относительной гидрофобности водных растворов полимеров// ДАН СССР, 1981, т.261, с.669.
3. Масимов Э.А. Влияние биологических и синтетических полимеров медицинского назначения на состояние воды в биологически системах// Автореферат докт. дис., Москва, 1984.
4. Багиров Т.О., Абдурафиев Н.Г., Алиева Н.И. Разделительная способность водных двухфазных систем полимер-неорганический электролит// Тезисы докладов V Республиканской межвузовской научной конференции по физике, Баку, 1992, с. 110.
5. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Алиева Н.И. Влияние ионизирующей радиации на изменение относительной гидрофобности белков сыворотки крови, Журнал изв. вузов «Химия и химическая технология», 2006, том 49, вып. 9, стр. 103-106.

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

А.М. Магеррамов, Е.Г. Гаджиева, Т.С. Мехтиева, Н.С. İbrahimova

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана

Az 1143, Баку, ул. Б.Вагабзаде 9

arifm50@yandex.ru

Получены новые люминесцирующие композиции на основе полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) с разными содержаниями бинарных соединений на основе сульфида кадмия и сульфида цинка (CdS и ZnS) с примесями (Ag) [1, 2].

Композиции в виде пленок толщиной 100мкм были получены путем смешивании порошков полимера и сульфидов с последующим прессованием при температуре плавления полимерной матрицы. Молекулярная подвижность и выход свечения, спектральный состав люминесцирующих композиций изучены методом радиотермолюминесценции (РТЛ). Спектры РТЛ в видимой области были получены на термолюминографе ТЛГ-69М (на базе ФЭУ-51) при скорости нагрева $\sim 10^0$ /мин. Возбуждение осуществлялось при 77К от источника ^{60}Co при дозе $\sim 10^4$ Гр.

Проведено сравнение спектров РТЛ чистого полимера и композиций с различными содержаниями наполнителя.

Установлено, что РТЛ спектры композитов на основе ПЭ имеют четыре максимума при температурах 146-155К; 172-178К; 238-250К и 293-308К две из которых относятся к полимерной матрице (146-155 и 172-178К).

РТЛ спектры композитов на основе ПП имеют максимумы при температуре 160-170К; 242-250К; 301-305К, первый из которых относится к мелкомасштабной релаксации в полимерной матрице (160-170К), максимумы при более высоких температурах характеризуют молекулярную подвижность в области β -релаксации малых кинетических сегментов (по Боеру) и второй максимум β^1 -релаксации соответствующих к более крупным сегментам макромолекул полимера. Присутствие люминофора на основе двойных сульфидов с примесью атомов серебра приводит с одной стороны более четкому разделению β релаксации на β^1 и β^{11} и с другой стороны, сам наполнитель имеет собственную люминесценцию.

При изучении спектров РТЛ наблюдалось смещение температурного расположения максимумов в сторону высоких температур с увеличением содержания наполнителя. Амплитуда свечения имеет экстремальный характер и при 10%-ном содержании наполнителя в полимерной матрице приобретает максимальное значение.

Показано, что введение люминесцирующего наполнителя сильно влияет на молекулярную подвижность полимерной матрицы и в результате изменяется плотность энергетических уровней в межфазной границе полимер-люминесцентная частица, что в свою очередь влияет на люминесцирующие свойства композиций на их основе. Полиолефины, наполненные бинарными соединениями, позволяют более четко идентифицировать сложный характер молекулярной подвижности в этих системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М. Магеррамов, Электролюминесценция полимерных диэлектриков. Тезисы докладов на Всесоюз. Семинаре «Биотермо- хемолюминесценция», Суздаль, 1990, с.48.
2. М.К. Керимов, А.М. Магеррамов, А.М. Гасанов, С.А. Гусейнов, М.А. Нуриев Фото- и электролюминесцентные композиции на основе полимеров и сульфидов // IV Межд. Научно-техн. конф. «Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе», Баку, 2003, с.68-69.