

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI**

**MIRZO ULUG‘BEK NOMIDAGI
O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**FIZIKA FAKULTETI
YARIM O‘TKAZGICHLAR VA POLIMERLAR FIZIKASI
KAFEDRASI**

ARSLONOVA SHIRIN BAXTIYOR QIZI

**“POLIELEKTROLITLARNING SIRT TARNGILIGINI
OQUVCHANLIGIGA TA‘SIRI”**

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

Ta‘lim yo‘nalishi: 5440100 - Fizika

Ilmiy rahbar:

f.-m. f.d. Xolmo‘minov A.A.

Toshkent - 2014

Mundarija

KIRISH	3
1-bob. POLIELEKTROLITLARNING SIRT TARANGLIGI VA REOLOGIK XOSSALARI HAQIDA ADABIYOTLAR TAHLILI	5
1.1. Polielektrolitlar va ularning fizik xossalari	5
1.2. Polielektrolitlarda sirt taranglik xossasini namoyon bo'lishi	10
1.3. Polielektrolitlarning reologik xossalari hamda ularning sirt tarangligiga bog'liqligini o'rganish omillari	13
2-bob. TADQIQOT OB'YEKTLARI VA USULLARI	20
2.1. Tadqiqot ob'yektlari tavsiflari	20
2.2. Gidrodinamik tavsiflarni tadqiq qilshning viskozimetriya usuli	22
2.3. Sirt tarangligini aniqlashning Rebinder usulini qo'llanilishi	25
2.4. Reometriya usulini polielektrolitlarga qo'llanilishi	27
3-bob. TADQIQOT NATIJALARI VA MUHOKAMASI	29
3.1. Polielektrolitlarning molekulyar massaviy tavsiflari	29
3.2. Polielektrolitlarning sirt tarangligini konsentratsiyaga bog'liqligi	32
3.3. Polielektrolitlar sirt tarangligini oquvchanlikka ta'siri	34
XULOSALAR	39
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	40

KIRISH

Mavzuning dolzarbligi. Biopolimerlarni katta miqdorlarda tabiiy sharoitda sintez bo'lishi va noyob xossalarni o'zida mujassamlashtirganligi, ularni amaliy qo'llanishini dolzarb vazifalardan etib belgilaydi. Tabiiy polimerlar asosan suvli eritmalar orqali qo'llaniladi va buning uchun ko'p hollarda ularning eruvchan hosilalari yoki modifikatsiyalaridan foydalaniladi. Bunday polimerlar sirasiga Na-karboksimetilsellyuloza (Na-KMS) va pektin (PK) kabi katta miqdorlarda ishlab chiqariladigan polisaxaridlar kiradi. Ushbu polisaxaridlar eritmalarda polielektrolit xossalarni namoyon qilishi sirt faollik xususiyatlarini vujudga keltiradi. Bu xususiyat eritmalar oqimida yaqqol kuzatiladi. Shu bois ushbu polisaxaridlarning molekulyar tavsiflarini inobatga olgan holda turli konsentratsiyali eritmalarini sirt tarangligini oquvchanligiga ta'sirini tadqiq qilish dolzarb hisoblanadi. Bunday tadqiqotlarni bajarish uchun maxsus yig'ilgan usullardan foydalanish muhim bo'lib, mazkur bitiruv malakaviy ishida ushbu vazifalarni yechish maqsadida, ya'ni sirt tarangligini oquvchalikka ta'sirini o'rganish uchun effektiv qovushoqlikni aniqlashning Kuvshinskiy viskozimetri va sirt taranglik koeffitsientini aniqlashning Rebinder usullaridan kompleks tarzda foydalanildi.

Ishning maqsadi. Tabiiy polisaxaridlar Na-KMS va pektin asosidagi polielektrolitlarning molekulyar tavsiflarini aniqlash hamda ularni inobatga olgan holda sirt tarangligini oquvchanligiga ta'sirini tadqiq qilishdan iboratdir.

Ishning vazifalari:

- polielektrolitlarning molekulyar massaviy tavsiflari;
- polielektrolitlarning sirt tarangligini konsentratsiyaga bog'liqligi;
- polielektrolitlar sirt tarangligini oquvchanlikka ta'siri.

Tadqiqot natijalari polisaxaridlarni eritmalar orqali qo'llanishida ularni polielektrolit xossalarni inobatga olgan holda sirt tarangligini oquvchanligi bilan o'zaro bog'liqliklarini o'rganishda muhim ilmiy va amaliy ahamiyat kasb etadi. Shuningdek, maxsus yig'ilgan Kuvshinskiy viskozimetri va Rebinder sirt

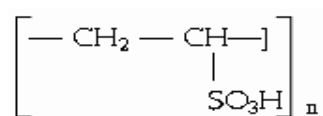
taranglik koeffitsientini aniqlash usullarini kompleks qo'llanilishi ham polimerlar fizikasida muhim tadqiqot uslublaridan biri sifatida keng qo'llanilishi shubhasizdir.

1-bob. POLIELEKTROLITLARNING SIRT TARANGLIGI VA REOLOGIK XOSSALARI HAQIDA ADABIYOTLAR TAHLILI

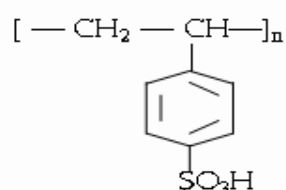
1.1. Polielektrolitlar va ularning fizik xossalari

Elementar zvenolarida elektrolitik dissotsiatsiya namoyon qiladigan funksional (ionogen) guruhlari bo'lgan polimerlarga polielektrolit (polielektrolit makromolekula) deb aytiladi. Ionogen guruhlarning tabiatiga bog'liq holda polielektrolitlar kuchli va kuchsiz polikislota va poliasos toifalarga bo'linadi. Kuchli polikislotalar guruhiga misol sifatida quyidagi birikmalarni kelishtirish mumkin:

Polivinilsulfon kislota

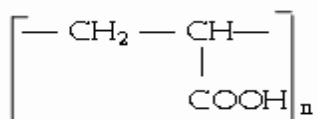


Polistirolsulfon kislota

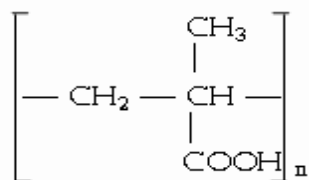


Kuchsiz polikislotalar guruhi:

poliakril kislota

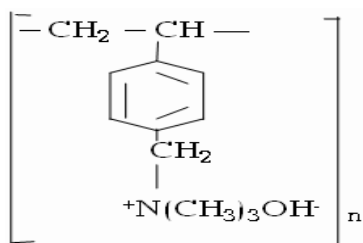


polimetakril kislota

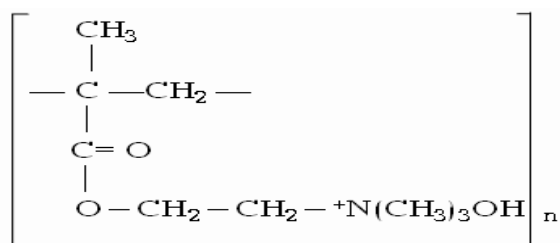


Shuningdek kuchli poliasoslarga quyidagi, ya'ni

Polivinil n-tolil-
metilammoniy

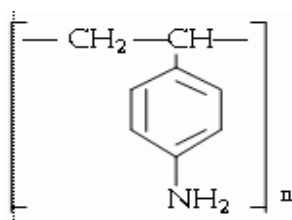


politrimetilammoniy
etilmetakrilat

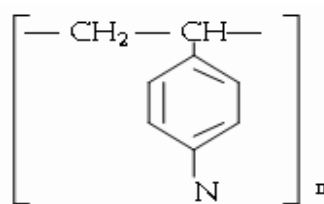


Kuchsiz poliasoslarga esa ushbu moddalar misol bo`ladi:

Poli-n-aminostirol

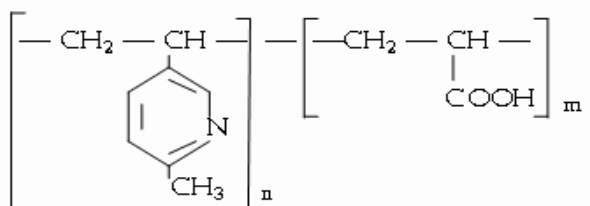


Poli-4-vinilpiridin



Polikislota va poliasoslar tuzlari, odatda, kuchli polielektrolitlar hisoblanadi. Polielektrolitlar zanjirlarida ham polikislota ham poliasos guruhlar bo`lsa, ular amfoter yoki poliamfolit makromolekulalar deyiladi.

Misol sifatida 2-metil-5-vinil-piridin va akril kislota sopolimerini keltirish mumkin:



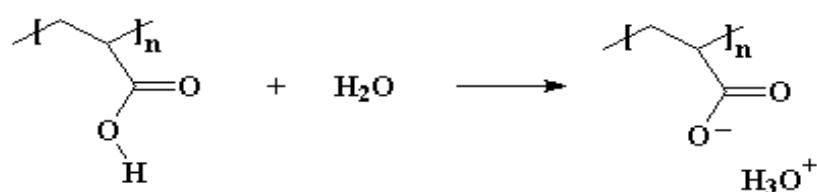
Polielektrolitlarga biologik muhim yuqori molekulyar birikmalar, jumladan, oqsillar, nuklein kislotalar kiradi. Polielektrolitlar, o`ziga xos ravishda ionogen polimerlar va past molekulyar elektrolitlarning xususiyatlarini mujassam etadi. Polielektrolit eritmalar, boshqa polimer eritmalar kabi anomal yuqori qovushoqlikga ega bo`ladi. Shuningdek, oddiy elektrolitlar kabi samarali ravishda elektr tokini o`tkazadi. [1-7]

Eng e'tiborli tomoni shuki, polielektrolitlarning eritmalaridagi gidrodinamik, optik va elektrkimyoviy xossalari noelektrolit polimerlar va past molekulyar elektrolitlarning eritmalaridagi xossalari bilan ajralib turadi. Polielektrolitlarning barcha o`ziga xos xossalari, ularning makromolekularidagi lokal zaryadlarni kompensatsiyalanmagan holida namoyon bo`ladi. Bu xossalari asosan zaryadlangan polion guruhlarni

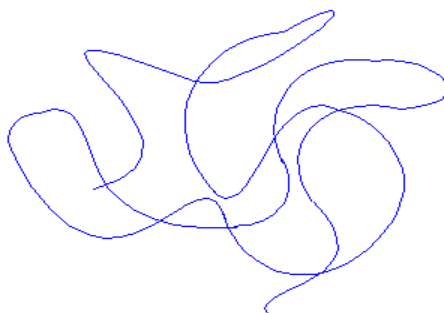
o`zaro va ularni o`rab turgan past molekulyar qarama-qarshi zaryadli ionlar bilan ta'sirlashishi bilan aniqlanadi.

Polielektrolitlar suvli eritmalarida elektrolitik dissotsiatsiya hodisasini namoyon qiladi. Bu hodisa molekulyar zanjir tarkibiga kiruvchi funksional guruhlar hisobiga amalga oshadi. Shuning uchun ham polielektrolitlarning suvli eritmalarini o`rganish katta qiziqish uyg`otadi. [8-10]

Misol sifatida poliakril kislotasini ko`raylik. Bu moddani suvga tushiradigan bo`lsak, vodorod atomlari o`zlarining kislotaviy guruhlaridan ajralib chiqib, suv molekulalariga birikib oladi. Shu tariqa  $H_3O^+$  ionlari hosil bo`ladi.

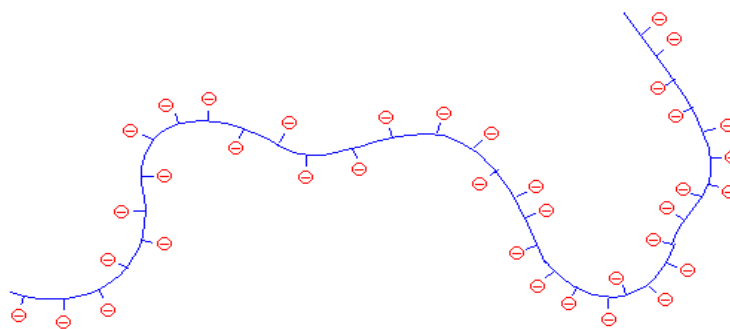


O`z navbatida, polimerda unga birikkan manfiy zaryadlangan ko`plab zaryadlar qolib ketadi. Bu manfiy zaryadlar bir birini itara boshlaydi. Bu esa makromolekulani notabiiy harakatlar qilishini ko`rsatadi. Eritmadagi odatiy zaryadlanmagan makromolekulalar chigal bo`lib (1.1.1-rasm), uni ko`pchilik olimlar tasodifiy o`ramlar (*случайные клубки*) deb atashadi.



1.1.1-rasm. Eritmadagi odatiy zaryadlanmagan makromolekulalar holati.

Ammo makromolekula manfiy (biri birini itaradigan) zaryadlar bilan qoplanadigan bo`lsa, polimer o`ramga aylanib ololmaydi. Shuning uchun molekula quyidagicha uzunlikka tog`rilanib oladi:



1.1.2-rasm. Manfiy zaryadlar bilan qoplangan makromolekula.

Bu hodisa eritmani (biz bu yerda eritmadagi polielektrolitlar haqida gap yuritmoqdamiz) nisbatan qovushoqroq qilib qo'yadi. Buni quyidagicha tushuntirishimiz mumkin, makromolekula tekislanib qoladigan bo'lsa, u ko'proq joy egallay boshlaydi va shuning hisobiga o'zining atrofidagi eritma molekulalari harakatini effektivroq ravishda tormozlay boshlaydi. Shuning uchun eritma quyuklashib, siropga o'xshash ko'rinishga kelib qoladi. [11,12]

Bizda bu hodisani oldini oluvchi usul mavjuddir. Ya'ni, agar polielektrolitning suvdagi eritmasini oladigan bo'lsak va unga ko'p miqdorda tuz qo'shadigan bo'lsak, qiziqarli hodisa ro'y berishini ko'rishimiz mumkin. NaCl - Na^+ va Cl^- ionlariga ajraladi. Manfiy zaryadlangan elektrolit (misol uchun poliakril kislota) holida natriyning musbat zaryadlangan ionlari manfiy zaryadlar orasiga joylashib olishi mumkin va shu tariqa ular o'zaro kompensatsiyalanib qoladi. Ushbu holat yuz bersa, makromolekula yana o'z holiga qaytib o'ralib qoladi.

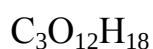


1.1.3-rasm. Polielektrolitning suvdagi eritmasiga tuz qo'shilganidagi holati.

Bunday polielektrolitlar guruhiga tabiiy polisaxaridlar hosilalari misol bo'ladi, jumladan bular sarasiga turli o'simlik xomashyolaridan ajratib olinuvchi Pektin

(PK) hamda sellyulozaning suvda eruvchan hosilasi bo‘lmish natriy karboksimetilsellyulozani (Na-KMS) ni kiritish o‘rinlidir. Ushbu polisaxaridlar hosilalarini eritmada polielektrolitik xossalarni namoyon qilishi, ularni amaliyotda biologik faol tizimlar sifatida qo‘llanishi uchun katta imkoniyatlar ochib beradi.[14]

Pektin. Grekcha “Pektos” so‘zidan olingan bo‘lib “muzlagan” degan ma‘noni anglatadi. Pektin polisaxaridlar guruhiga kiruvchi modda bo‘lib, asosan mevalarda ko‘p uchraydi. Uning empirik formulasi quyidagicha ko‘rinishga ega:



Pektin oqish-kulrang rangda, kukunsimon holatda bo‘lib, kristallanish darajasi ($C_{kr} \approx 40\%$) va eterifikatsiyalanish darajasining ($a_{er} \approx 50\%$) ma‘lum kritik qiymati bilan harakterlanadi[15]. Pektin o‘simlik moddalarining asosiy elementlaridan biri hisoblanadi. U o‘simliklarda suvsizlikka chidamlilikni oshirib beradi. Pektinning asosiy va muhim xususiyatlaridan biri uning qand va kislota ishtirokida quyushqoq modda ya‘ni gel hosil qilishidir. Hosil bo‘lgan gelning 0,2-1,5% ini pektin tashkil etadi. Pektinning bu xususiyatidan qandolat sanoatida juda keng foydalaniladi. Masalan jele, marmelad, mevali karamel nachinkalarini tayyorlashda quyushtiruvchi(gel hosil qiluvchi) modda sifatida foydalaniladi[16]. Pektin moddalari inson organizmi uchun juda foydali bo‘lib, ular ichak faoliyatini boshqarishda ishtirok etadi. Medisina va farmosevtikada esa inson organizmi uchun fiziologik aktiv modda sifatida qo‘llaniladi. Misol uchun Pektin ichakka tushgan zaxarli moddalarni (masalan, simob) organizmdan olib chiqib ketish xususiyatiga ega. Agar u issiq suvda eritilsa, gel holatida soviydi. Shuning uchun bakteriologik laboratoriyalarda mikroorganizmlarni o‘stirish uchun qattiq oziqli muhit sifatida qo‘llaniladi [17-19]. Pektinning suvda eruvchanlik xususiyatining yana bir ijobiy tomoni uning ustida bir qator reologik, gidrodinamik tadqiqotlar olib borilishining qulayligidir.

Natriy karboksimetilsellyuloza, sellyuloza bilan glikol kislotalarning oddiy efiri bo‘lib amalda ishqoriy sellyulozaga monoxlor sirka kislota ta’sir ettirish bilan olinadi. Kimyoviy formulasi:



Bu efir tarkibida karboksil gruppalar bo‘lganligi uchun karboksimetilsellyuloza kation almashtirish xususiyatiga ega bo‘lgan polielektrolit qatoriga kiradi. Odatda KMS ning natriyli tuzi sintez qilinadi. U oq yoki sarg‘ish rangli qattiq moddadir. KMS toza sellyulozaga nisbatan gigroskopik bo‘lib, oddiy sharoitda 12 % gacha suv shimadi. Karboksimetilsellyulozaning barcha xossalari uning efirlanish darajasiga bog‘liq [20-23]. Masalan, efirlanish darajasi 50 va undan ortiq bo‘lgan KMS ishqorlarning suyultirilgan eritmasida eriydi. Karboksimetilsellyuloza suvda eriydigan polisaxarid bo‘lib, uning eritmasi molekulyar zanjirlardagi ionogen guruhlar hisobiga polielektrolit xossasiga egadir. KMS ning suvdagi suyultirilgan ($C < 0,5 \%$) eritmalariga 2 % NaCl tuzini qo‘shilishi polimerlar statistikasi qonuniyatlaridan kelib chiqqan holda gidrodinamik tadqiqotlar o‘tkazishga imkon beradi. Reologik tadqiqotlar o‘tkazishda eritmalarda tuz ionlarining mavjud bo‘lishi esa alohida o‘ziga xos xususiyatlarni namoyon bo‘lishiga olib keladi. Bunday tadqiqotlarni qiyosiy taqqoslash prinsiplariga binoan olib borish tizimlarning strukturaviy shakllanish asoslari yuzasidan ma’lum bir fikrlarni yuritishga va xulosalar chiqarishga imkon beradi[23-25].

1.2. Polielektrolitlarda sirt taranglik xossasini namoyon bo‘lishi

Polielektrolitning sirt qatlami uning har qanday qatlamidan farq qiladi, chunki sirtga normal bo‘lib suyuqlikning ichiga yo‘nalgan molekulyar bosim kuchi ta’sir qiladi. Bu molekulyar bosim natijasida polielektrolitning erkin hajmi minimal sirtga ega bo‘lishga harakat qiladi, berilgan hajmda esa – shar shaklini egallashga harakat qiladi. Molekulyar bosim ta’sirida berilgan polielektrolitning hajmi siqilgan holatda, sirt qatlami esa tarang tortilgan holatda bo‘ladi. Bu hodisa polielektrolitlarda sirt

taranglik xossasining namoyon bo'lishi hisoblanadi. Polielektrolit sirt qatlamining pardasi qisqarish xususiyatiga ega bo'lib, uni tarang tortib va muvozanat holatida ushlab turish uchun unga kuch ta'sir qilishi kerak:

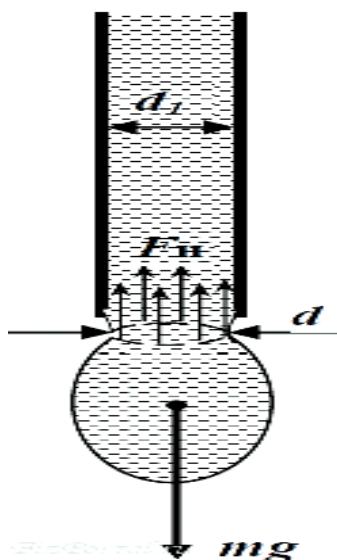
$$F = \alpha l \quad (1.2.1)$$

bu yerda l -qatlam pardasi chegarasining uzunligi, α -proporsionallik koeffitsienti bo'lib, shu ikki bir-biriga tegib turgan muhitning tabiatiga bog'liq. Ammo shu qatlamdan bittasi o'zgarmas muhit havo bo'lsa, u holda α -faqat polielektrolitning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Proporsionallik koeffitsienti α -(havoga nisbatan o'lchanayotgan) berilgan *polielektrolit suyuqligining sirt taranglik koeffitsienti* deb yuritiladi[26-27].

Sirt taranglik koeffitsientini aniqlashning bir necha usullari mavjud bo'lib, ular:

1. *Sirt taranglik koeffitsientini tomchini sanash usulida aniqlash.*(1.2.1-rasm)

Bu usulda sirt taranglik koeffitsientini o'lchash naychadan uzilib tushayotgan tomchi og'irligi bilan sirt taranglik kuchi orasidagi bog'lanishga asoslangan.

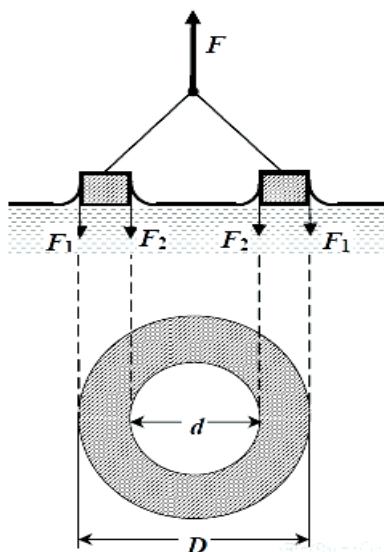


1.2.1-rasm. α ni tomchini sanash usulida aniqlash.

$$\alpha = mg/(\pi d) \quad (1.2.2)$$

2. *Sirt taranglik koeffitsientini xalqani uzilish metodi bilan aniqlash*(1.2.1-rasm.). Bu usulda sirt taranglik koeffitsienti xalqani suyuqlikdan uzulish paytidagi

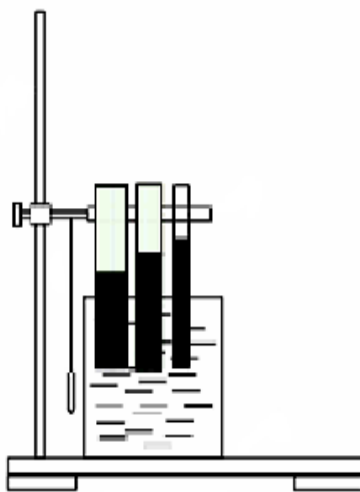
Joli tarozisi usuli bilan aniqlaniladigan F kuch va xalqaning oʻrtacha radiusi $\bar{R}$ ning oʻzaro munosabatidan foydalaniladi.



1.2.2-rasm. α ni xalqa uzulishi usulida aniqlash.

$$\alpha = (F - mg)/(\pi(D + d)) \quad (1.2.3)$$

3. *Sirt taranglik koeffitsientini kapillar naylar yordamida aniqlash*(1.2.3-rasm). Bu usul kapillar radiusi r , suyuqlik zichligi (ρ) va suyuqlikning koʻtarilish balandligining bogʻliqligi asosida sirt taranglik koeffitsienti (α) ni aniqlashga imkon beradi.

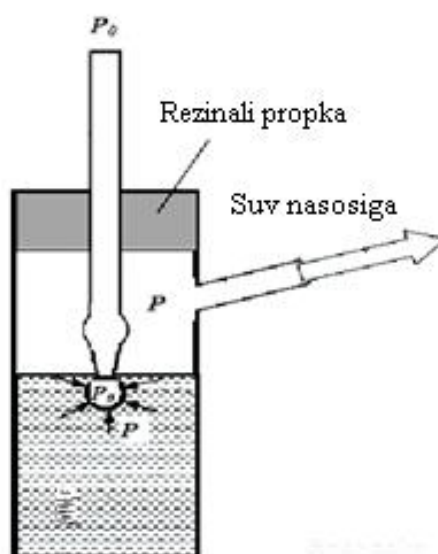


1.2.3-rasm. α ni kappilar naylar usulida aniqlash.

$$\alpha = \frac{r_1 r_2 \rho g}{2(r_2 - r_1)} (h_1 - h_2) = \frac{r_1 r_3 \rho g}{2(r_3 - r_1)} (h_1 - h_3) = \frac{\rho g r_2 r_3}{2(r_3 - r_2)} (h_2 - h_3) \quad (1.2.4)$$

4. Sirt taranglik koeffitsientini Rebinder metodi bilan aniqlash(1.2.4-rasm).

Bu usulda tekshirilayotgan polielektrolitda havo pufakchasini uzilish usuli qoʻllaniladi. Bu metodning qurilmasi rus akademigi P.A.Rebinder tomonidan ishlab chiqilgan boʻlib, biz polielektrolitning sirt tarangligini aniqlashda aynan shu metoddan foydalanamiz[28-30].



1.2.4-rasm. α ni aniqlashning Rebinder usuli.

$$\sigma \approx 0,25d\Delta P' \quad (1.2.5)$$

1.3. Polielektrolitlarning reologik xossalari hamda ularning sirt tarangligiga bogʻliqligini oʻrganish omillari

Reologiya turli jismlar deformatsiyasi va oqishi haqidagi fandır. “Reologiya” soʻzi yunoncha “ρεω” soʻzidan olinib “oqaman” maʼnosini anglatadi. Moddalarni reologik xossalari asosida ham sinflarga boʻlish mumkin. Shunga koʻra, barcha haqiqiy jismlar *suyuqsimon* (yaʼni oqishi uchun berilishi kerak boʻlgan kuchlanishning chegara qiymati nolga teng) va *qattiqsimon* (yaʼni oqish uchun

berilishi kerak bo'lgan kuchlanishning qiymati noldan katta) moddalarga bo'linadi. Suyuqsimon moddalar *nyutoncha suyuqlik* va *nonyutoncha suyuqliklar* deb ikki turkumga bo'linadi.

Nyutoncha suyuqliklar Nyuton qonuniga bo'ysunadi; ularning qovushoqligi siljituvchi kuchlanishga bog'liq emas va o'zgarmasdir. Nonyutoncha suyuqliklar Nyuton qonuniga bo'ysunmaydi; ularning qovushoqligi siljituvchi kuchlanish o'zgarishi bilan o'zgaradi, bular ham o'z navbatida *stasionar* va *nostasionar* suyuqliklarga bo'linadi; stasionar suyuqlikning reologik xossalari vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi; nostasionar suyuqliklarning reologik xossalari vaqt o'tishi bilan o'zgarib ketadi[31].

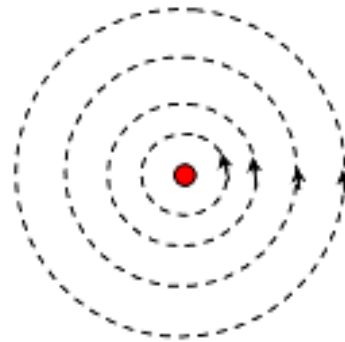
Polimer suyultmasidan va eritmalaridan turli mahsulotlar, jumladan, tolalar va plenklar olishda, ularga ma'lum shakllar berish uchun oqish, ya'ni reologik jarayonlar amalga oshiriladi. Buning uchun polimer suyuqliklarining reologik jarayonlari va ularni tashkil qilish tamoyillarini aniqlash o'ta muhim hisoblanadi.

Polimer suyuqliklar reologiyasi, ya'ni oqish jarayonlari molekulyar zanjirlarning o'zaro tartiblanishi va ta'sirlanishi asosida amalga oshadi. Suyultma va eritmalarini oqishi zanjirlarning ham ayrim qismlarini (fragmental), ham to'liq (hajmiy) o'zini siljishiga bog'liq. Bu jarayon alohida molekulyar segmentlarning o'zaro aktlarini amalga oshishi bilan boradi va tizimni qovushoqligini namoyon qiladi.

Reologik tadqiqotlar asosan ikki xil maydonda, ya'ni siljish va bo'ylama maydonlarda (oqimlarda) olib boriladi.

Siljish maydoni parallel sirtlar, silindr-silindr, yassi sirt - konus tizimlar yordamida hosil qilinadi. Odatda bu sirtlar biri ikkinchisiga nisbatan siljiydi va ular orasidagi eritma harakatlanishi natijada siljish maydoni yuzaga keladi. Harakatlanayotgan sirt tomonidan siljish deformatsiyasi namoyon bo'ladi.

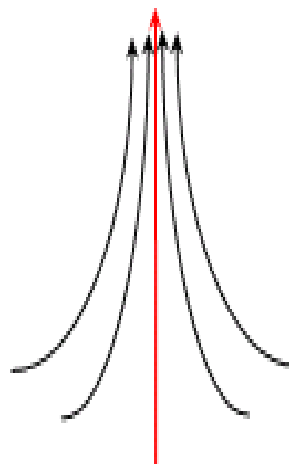
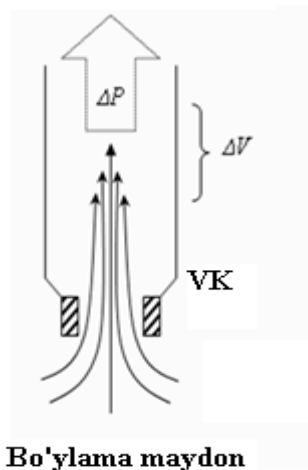
Reotest-2



1.3.1-rasm. a) Reotest qurilmasi; b) siljish maydonidagi kuch chiziqlari

Bo'ylama maydon hosil qilish uchun odatda oqimda asimmetrik (kirishuvchan) kuch chiziqlari hosil qilinadi. Buning uchun kalta kapillyarli viskozimetrlar kirish sohasida vakuum ostida kirishuvchan oqimni vujudga keltirish mumkin. Masalan, ushbu prinsipga asoslangan Kuvshinskiy kalta kapillyarli viskozimetri asosida bo'ylama maydon hosil qiladigan Frank-Kellerning "Reodinamooptimetr" qurilmasi(1.3.2 a-rasm) ishlab chiqilgan.

Reodinamooptimetr



1.3.2-rasm. a) "Reodinamooptimetr" qurilmasi; b) bo'ylama maydondagi kuch chiziqlari

Bo'ylama maydonda makromolekulyar zanjirlar yoyilib, rostlanib, orientatsion tartiblanadi va cho'ziladi. Buning natijasida zanjirlar yuqori darajada anizotropik holatga o'tadi va makromolekulalararo bog'lar hosil bo'lishi va orientirlangan tarzda kristallanishi uchun katta imkoniyat yartiladi[32-35].

Bo'ylama maydonda egiluvchan zanjirlarning uchlari orasidagi masofa (h), uning kontur uzunligini (L) uchdan bir qismidan oshsa, ya'ni $3h > L$ ga erishsa, makromolekula nobarqaror bo'lib, *keskin* tarzda yoyilgan va orientatsiyalangan holatga o'tadi. Bu jarayon "*g'ujanak - yoyilgan zanjir*" konformatsion o'zgarishnig *I* tur dinamik fazaviy o'tishi deb e'tirof etiladi. Bunday keskin konformatsion o'zgarish siljish maydonida makromolekulalarni siqilgan tarzda deformatsion tartiblanishida kuzatilmaydi va ularni nobarqarorlashmasdan anizotrop holatga o'tishi *II* tur dinamik fazaviy o'tishlar mexanizmi bo'yicha amalga oshadi

Odatda suyuqliklarning reologik xossalari ularning siljishdagi qovushoqligi bilan xarakterlanadi:

$$\eta(\sigma, \tau, T) = \sigma / \dot{\gamma} \quad (1.3.1)$$

bu yerda η - suyuqlikning qovushoqlik koeffitsienti bo'lib, u suyuqlikga ta'sir etayotgan siljish kuchlanishi (σ), vaqti (τ) va haroratiga (T) bog'liqdir; $\dot{\gamma} = \partial W / \partial r$ - tezlik gradienti (siljish deformatsiyasi tezligi); W -nuqtadagi oqim tezligi; r - tezlik vektoriga tik chiziqli o'lcham.

Suyuqlik kapillar yoki tirqish shakllaridagi feleralardan oqayotgan bo'lsa siljish kuchlanishi va tezlik gradienti quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\sigma = \Delta P R / 2l \quad (1.3.2)$$

$$\dot{\gamma} = 4V / \pi R^2 \quad (1.3.3)$$

bu yerda R - kapillar radiusi yoki tirqish o'lchami; ΔP - bosimlar farqi.

Polimer suyuqliklar (eritma va suyultmalar), odatda, nonyuton suyuqliklariga xos oqimni namoyon qiladi. Bunday hol past molekulyar birikmalarda deyarli kuzatilmaydi. Nonyuton oqimda polimer suyuqliklar samarali

qovushoqlik parametri bilan tavsiflanadi va polimer suyuqlik qovushoq-qayishoqlik xossasiga ega bo‘ladi[38].

Polimer suyuqliklarning oqishi, ularning strukturasini parchalanishi va qayta hosil qilishi hamda qovushoqligini o‘zgarishini dinamik muvozanatlashishi bilan amalga oshadi va quyidagicha asoslanadi:

- molekulyar agregatlar oqim yo‘nalishi bo‘yicha taqsimlanishga intiladi;
- molekulalararo bog‘larning uzilishi tufayli makromolekulalar assotsiatsiya darajasi pasayadi;
- siljish tezligi oshganda desolvatatsion samaralar kuzatilishi mumkin, o‘z navbatida zarrachalarning samarali o‘lchamlari kichrayadi.

Ushbu tizimlarni tavsiflash uchun ko‘p hollarda darajali tenglamalar qo‘llaniladi:

$$\gamma = A\sigma^n \quad (1.3.4)$$

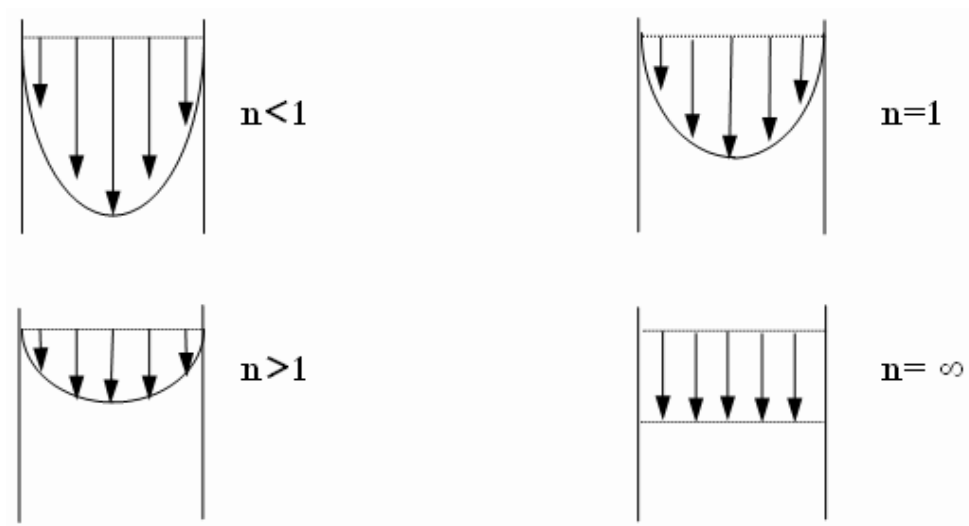
yoki

$$\sigma = K\gamma^{1/n} \quad (1.3.5)$$

bu yerda ko‘rsatkich n - oqimda tizimning struktura hosil qilish darajasi o‘zgarishini tavsiflaydi.

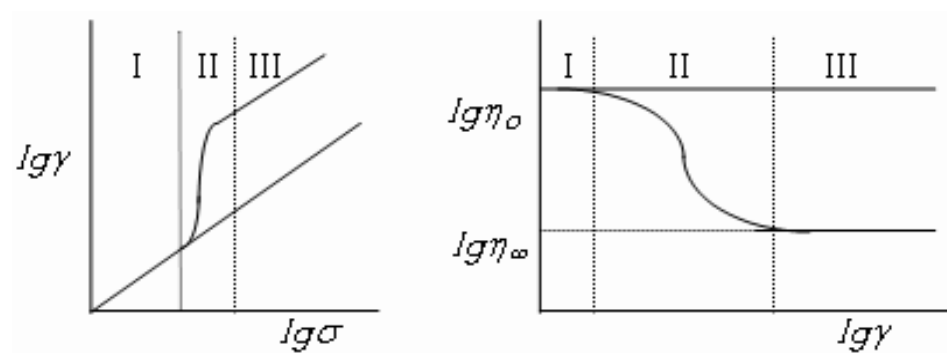
Agar $n > 1$ bo‘lsa, struktura hosil qilish susayadi va bu barcha polimer tizimlarga tegishlidir. Agar $n < 1$ bo‘lsa struktura hosil bo‘lishi ortadi, hamda $n \approx 1$ bo‘lsa tizim nyuton suyuqligi xoslarini namoyon qiladi. Polimer suyuqliklarning oqishida, $n \rightarrow 1$ ga yaqinroq bo‘lishi, ustmolekulyar tuzilishlar hosil qilishini osonlashtiradi.

1.3.3-rasmda γ va n parametrlar miqdorlarining kapillarda suyuqlikning tezlik profili taqsimlanishiga qanday ta’sir etishi tasvirlangan. Siljish kuchlanishi va tezlik gradientlarini keng diapazonlari polimer suyulyutmalar va eritmalar oqishining egri chiziqli grafigi S-qiyofadagi shaklga ega bo‘ladi.



1.3.3-rasm. Suyuqliklarning kapillarda oqishi tezliklarining taqsimlanish profiliga n ko'rsatkichning ta'siri.

Tezlik profillarini o'zgarishi 1.3.4-rasmda keltirilgan va uchta tavsifli sohalarni vujudga keltiradi.



1.3.4-rasm. Polimer suyuqlikning reogrammalari:

I va III - Nyuton oqimlar; II - nonyuton oqimlar.

Birinchi soha (I) - juda kichik kuchlanishli siljishda (yoki tezlik gradientlarida) polimerlarning suyultma va eritmaları Nyuton qonuniga taxminan bo'ysunadi. Bu sohada molekulyar tizimning o'zgarishi amaliy jihatdan ro'y bermaydi va qovushoqlik doimiy qoladi. Qovushoqlik maksimal nyuton qovushoqligi deyiladi va η_0 bilan belgilanadi.

Ikkinchi soha (II) - siljish kuchlanishining (yoki tezlik gradientining) o'rtacha qiymatlarida polimer suyultma va eritmalarining strukturasi to'liqligicha parchalanadi va qayta tiklanadi. Bunda strukturaviy elementlar oqim yo'nalishi bo'ylab orientatsiyalanadi va siljish kuchlanishi oshishi bilan samarali qovushoqlik kamaya boradi.

Uchinchi soha (III) - suyuqlik katta kuchlanish (yoki tezlik gradientlari) ta'sirida oqqanda dastlabki tuzilishi to'liqligicha parchalanadi, makromolekulalar oqim yo'nalishi bo'ylab orientirlanadi va oqim to'g'ri chiziqli bog'lanish qonuniga bo'ysunadi. Qovushoqlik yana kuchlanish yoki gradientga bog'liq bo'lmay qoladi. Bunda minimal η_0 va maksimal η_∞ nyuton qovushoqliklari vujudga keladi. Odatda polimerlar uchun birinchi sohada maksimal nyuton qovushoqligi siljish kuchlanishining 10^2 - 10^3 Pa qiymatlarida va minimal nyuton qovushoqlik sohasi esa 10^5 - 10^6 Pa siljish kuchlanishlarida erishiladi[41-46].

Polimer suyultma va eritmalaridan ustmolekulyar struktura hosil qilishi murakkab reologik jarayon bo'lib, uni shartli ravishda ikkiga bo'lish mumkin:

- *birinchi jarayon* - mexanik (dinamik) jarayon bo'lib, unda tashqi kuchlar ta'sirida polimer suyultma va eritmalarining maxsus shakldagi oqimi tashkil qiladi;
- *ikkinchi jarayon* - fizik-kimyoviy jarayon bo'lib, u hosil bo'lgan oqimda ustmolekulyar shakllanishni fazaviy o'tishlarini amalga oshirishni o'z ichiga oladi.

Ustmolekulyar struktura hosil qiluvchi suyuq fazali polimer oqimni hosil qilishning bir necha usullari mavjuddir:

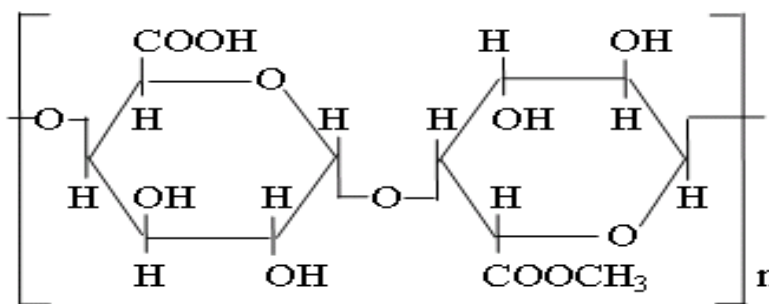
- polimer suyuqlikni fileralar orqali siqib chiqarish usuli bo'lib, u ma'lum bosim ostida amalga oshadi;
- polimer suyuqlik sirtidan ozod oqimni to'g'ridan to'g'ri tortish usuli. Tabiatda bu hol tabiiy ipak tolasini olishda kuzatiladi, shuningdek, bir qator sintetik polimer tizimlar uchun ham bu qo'llab ko'rilgan;
- polimer suyuqlikdan tomchi va oqimni cho'zish usuli. Bu usulda oqim ozod bo'lmasdan, tashqi kuchlar ta'siri ostida bo'ladi[48].

2-bob. TADQIQOT OB'YEKTLARI VA USULLARI

2.1. Tadqiqot ob'yektlari tavsiflari

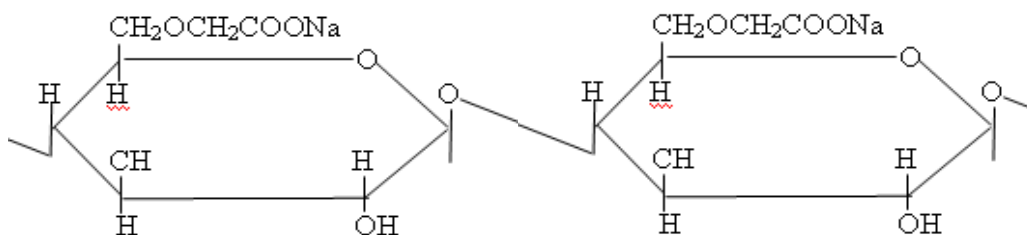
Asosiy tadqiqot ob'yektlarilari sifatida ishqoriy polielektrolitik xossa namoyon qiladigan Na-karboksimetilsellyuloza va pektin tanlandi. Ushbu ob'yektlarni tanlanishiga asosiy sabab ularning eritmalarda o'zaro elektrostatik ta'sirlashishlarini namoyon qilishi va buning natijasida tarkibida turli makromolekulalar o'zaro birikkan polimer materiallar olish imkoniyatlarini mavjudligidir.

a) Pektin. Pektinning elementar zvenosi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:



Pektin elementar zvenosining molekulyar massasi va o'rtacha $M_o \approx 252$ va $\lambda \approx 0,55$ nm ga mos keladi, hamda Kun segmenti uzunligi $A \approx 30$ nm ga teng. Pektin molekulalarining molekular massasi 10000 dan 100000 gacha bo'lgan oraliqda bo'lishi mumkin. Segmentlar soni N esa 10 gacha bo'lib, bu esa pektin molekulasining yuqori qattiq zanjirli ekanligidan dalolat beradi. Molekular massaning miqdori pektinning olinish usuli hamda homashyosiga bog'liq bo'ladi. Bu ishda "Yalang'och" navli limonning po'stloq qismidan ajratib olingan pektin moddasi bilan ish olib borildi. Bunda pektinni suvda turli konsentratsiyali eritmaları tayyorlandi. Ularni gidrodinamik usullarda molekulyar tavsiflarni aniqlashda kuzatilgan konsentratsion anomaliyasi, ya'ni polielektrolitik effekti 2 % NaCl tuzini qo'shish orqali bartaraf etildi.

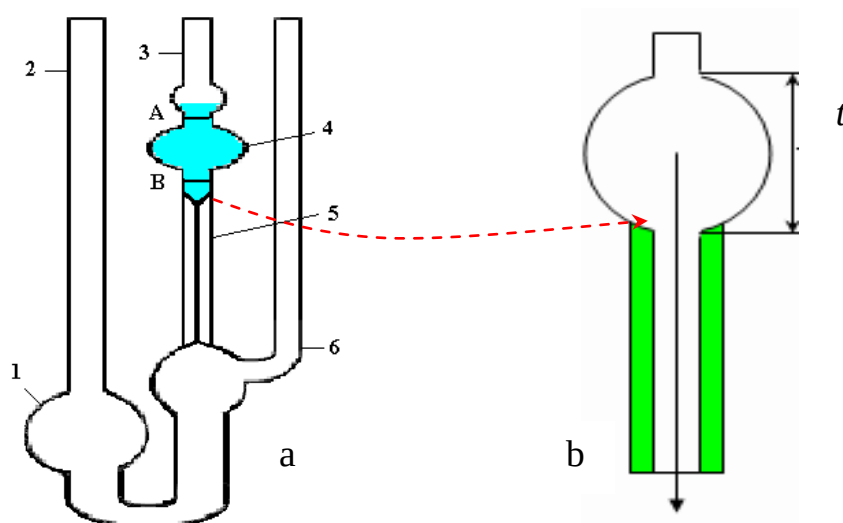
b) Na-karboksimetilsellyuloza. Tadqiqotlar o'tkazish uchun paxta sellyulozasidan karboksimetillash reaksiyasi orqali olingan natriy karboksimetilsellyuloza tanlab olindi.



Uning almashish darajasi 80 ga teng bo'lib, elementar zvenosining molekulyar massasi $M_0 = 231$ ga teng. Uning suvdagi eritmasi elementar zvenolardagi Na^+ hisobiga ionogen tabiatini, yani makroion xususiyatini namoyon qiladi. Natijada eritma polielektrolit xossaga ega bo'ladi. Bu xossa yorqin tarzda eritmani konsentratsiyasi o'zgartirilganda, ya'ni makromolekulalararo masofanlarni va elektrostatik ta'sirlashishlarni o'zgarishi hisobiga konformatsion o'zgarishlarni yaqqol namoyon bo'lishi bilan kuzatiladi. Bunday o'zgarishlar gidrodinamik tadqiqotlar asosida molekulyar parametrlarni aniqlashda jiddiy xatoliklarga olib keladi. Shuning uchun polielektrolitik xossa ya'ni effektini bartaraf etish o'ta muhim hisoblanadi. Odatda bunga erituvchi tarkibiga tuz ionlari qo'shish, ya'ni ionogen guruhlarni blokirovka (ionogen ta'sirlashishlarini yo'qotish) qilish hisobiga amalga oshiriladi. Buning uchun ko'p hollarda NaCl tuzi ishlatiladi, ya'ni ushbu tuz 2 % gacha erituvchi tarkibiga qo'shiladi. Bunday yondashish gidrodinamik tadqiqotlar o'tkazishida qo'llanildi. Aksincha reologik tadqiqotlar o'tkazishda polielektrolitik xossani bartaraf etilmaydi, chunki, bunday xossani mavjud bo'lishi qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan polimerlar bilan aralashmalar tayyorlashda va ularning o'zaro elektrostatik ta'sirlashishi hisobiga turli polimerlar birikishiga asoslangan materiallar olish imkoniyati vujudga keltiradi.

2.2. Hidrodinamik tavsiflarni tadqiq qilshning viskozimetriya usuli

Polimerlarning molekulyar xossalarini aniqlash odatda gidrodinamik usullar yordamida amalga oshiriladi. Tatqiqotlarni olib borish uchun eng oddiy va qulay gidrodinamik usullardan biri bo'lgan Ubellode viskozimetriya usulini tanlab olindi. Ushbu vizkozimetrning umumiy ko'rinishi va ishchi organining chizmalari 2.2.1-rasmda ifodalangan.



2.2.1-rasm. Ubbelode viskozimetri (a) va uning ishchi organi (b) chizmalari

An'anaviy tarzda keng qo'llanadigan ushbu viskozimetriya usuli yordamida polimer eritmasining nisbiy qovushoqligi (η_{nis}) bir nechta konsentratsiyada aniqlanadi, yani

$$\eta_{nis} = \tau_i / \tau_o \quad (2.2.1)$$

bu yerda τ_i - ma'lum bir konsentratsiyali (C_i) eritmaning va τ_o - erituvchining viskozimetr kapillyari orqali oqib o'tish vaqti. Natijaga erishish uchun avval erituvchini oqib tushish vaqti (τ_o) aniqlanadi.

Buning uchun $V_o = 10 \text{ ml}$ erituvchi viskozimetрни (1) rezervuariga (2) nayi orqali solinadi va $10 - 15 \text{ min}$ termostatda belgilangan (25°C) haroratda tutib turiladi. So'ngra (6) nay yuqoridan yopiladi va (3) nayga grusha (yoki suv-oqimli

nasos) ulanadi hamda vakuum ostida erituvchi kapillyar (5) orqali A belgidan yuqoridagi sharcha to'lguncha ko'tariladi. Keyin (3) naydan grusha (yoki suv-oqimli nasos) uziladi, so'ng (6) nay ochiladi. Bunda (6) nayga qisman ko'tarilgan erituvchi darhol pastga oqib rezervuarga (1) tushadi va (5) kapillyar osti erituvchidan xolis bo'lib qoladi. Ammo (5) kapillyardan A belgi ustidagi shargacha bo'lgan masofada erituvchi bo'lib, u sekin oqib tusha boshlaydi, chunki kapillyar diametri (0,3 mm) naycha diametridan deryali 30 marta kichikroq bo'ladi va unda ichki ishqalanish (qovushoqlik) yorqin namoyon bo'lishi kuzatiladi. O'lchashlar A belgidan B belgigacha erituvchi oqib tushish vaqtini qayd etish orqali amalga oshiriladi. Bunda erituvchining oqib tushish vaqti $t_o = 50 - 150$ s diapazonida bo'lishi maqsadga muvofiqdir. O'lchashlar $3 \div 5$ marta amalga oshiriladi τ_o ning o'rtacha arifmetik qiymati aniqlanadi.

Keyingi bosqichda viskozimetr erituvchidan yuvib, quritib tozalangach qayta termostatga o'rnatiladi. Tadqiqotlar o'tkazish uchun namunaning eritmasi tayyorlanadi va viskozimetrga $V_1 = 10$ ml polimer eritma solinadi. Yuqorida erituvchi uchun bajarilganidek eritma ham termostatda ushlab turiladi va oqib tushish vaqti (τ_i) o'lchanadi. Bunda eritmaning oqib tushish vaqti erituvchinikidan $\tau_i / \tau_o = 2 \div 3$ katta bo'lishi maqsadga muvofiqdir. Viskozimetrik o'lchashlarda eritmani oqish vaqti (τ_i) erituvchi oqib tushish vaqti (τ_o) ga nisbati eritma qovushoqligi (η_i) ni erituvchi qovushoqligi (η_o) ga nisbatiga proporsionallik prinsipi mavjud bo'lib, unga muvofiq nisbiy qovushoqlik (η_{nis}) quyidagicha topiladi

$$\eta_{nis} = \tau_i / \tau_o \approx \eta_i / \eta_o \quad (2.2.2)$$

keyin esa solishtirma qovushoqlik (η_{sol}) ni

$$\eta_{sol} = \eta_{nis} - 1 \quad (2.2.3)$$

kabi aniqlab, uni konsentratsiya (C) ga nisbatini hisoblasak, keltirilgan qovushoqlikni topamiz.

$$\eta_{kel} = \eta_{sol}/C \quad (2.2.4)$$

Suyultirilgan eritmalar sohasida keltirilgan qovushoqlikni konsentratsiyaga bog'liqligi Xaggins formulasi orqali ifodalanadi, ya'ni

$$\eta_{sol}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C \quad (2.2.5)$$

bu yerda k – Xaggins koeffisienti; $[\eta]$ – tavsifli (xarakteristik) qovushoqlik bo'lib, uni polimer eritmasini konsentratsiyasini suyultirib borish asnosida qovushoqligini o'lchash orqali η_{sol}/C ni C ga bog'liqlik grafigini tuzish hamda $C \rightarrow 0$ ga intiltirilgan holda, yani gipotetik $C = 0$ da $(\eta_{sol}/C) = [\eta]$ deb olish oraqali aniqlanadi. Bunda η_{sol}/C ni C ga bog'liqlik grafigi tog'ri chiziqli bo'lishi talab etiladi.

Odatda polielektrolitlarda konsentratsiyani pasaytirib borish polimer molekulalari orasida elektrostatik ta'sirlashsishlarni o'zgarishiga sabab bo'ladi, natijada konformatsion o'zgarishlariga olib keladi va η_{sol}/C ni C ga bog'liqlik grafigini egri chiziqli bo'ladi. Buni bartaraf etish uchun erituvchi tarkibiga ma'lum miqdorda tuz ionlarini qo'shiladi. Masalan, 2 % *NaCl* qo'shilishi Na-KMS eritmasida polielektrolitik xossasini bartaraf etish uchun yetarli bo'ladi.

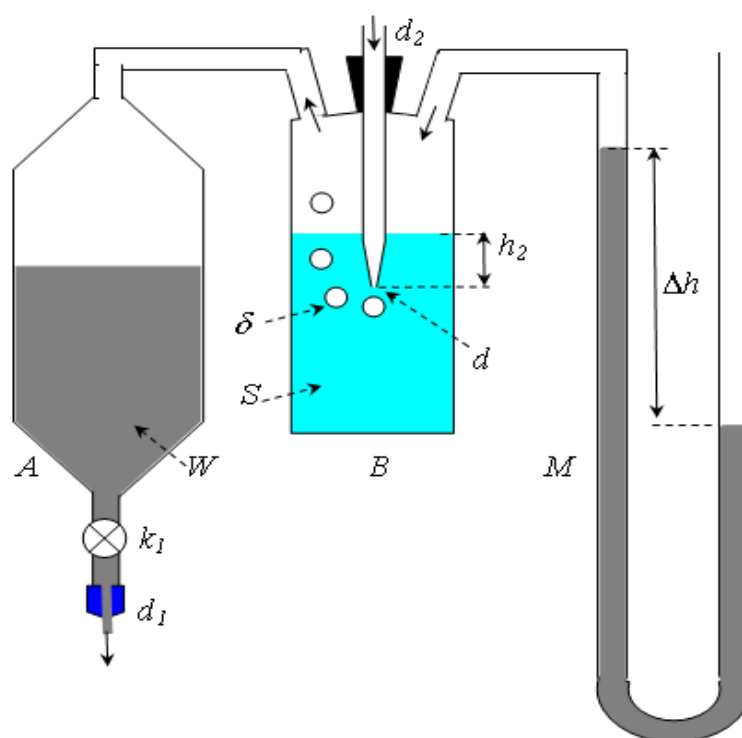
Asosiy parametr $[\eta]$ ning polimer molekulyar massasiga (M_η) bog'liqligi Mark-Kunn-Xauvink tenglamasi orqali ifodalanadi

$$M_\eta = ([\eta]/K)^{1/a} \quad (2.2.6)$$

Bu yerda K va a koeffisientlar bo'lib, *Pektin* uchun $K = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ dl/l}$, $a = 1,22$ hamda *Na-KMS* uchun $K = 2,33 \cdot 10^{-4} \text{ dl/l}$, $a = 0,78$ ga teng.

2.3. Sirt tarangligini aniqlashning Rebinder usulini qo'llanilishi

Polimerlarning eritmalarida strukturaviy shakllanishi va fazaviy o'zgarishlari ko'p jihatdan fazalararo chegaraviy ta'sirlashishni fizik mohiyatini tavsiflovchi sirt tarangligiga bog'liq bo'ladi. Bu hol sirt tarangligi koeffisienti (α) ni tashqi dinamik bosim (ΔP) ga bog'liqligini o'rganishni taqozo etadi va bunday tadqiqot natijalari polimerlarni eritmalar orqali qo'llashda va qayta ishlashda, ayniqsa, tola va plenka shakllantirishda muhim ahamiyat kasb etadi. Bu borada eritmalar sirt tarangligi aniqlashning Rebinder usulidan foydalanish samarali hisoblanadi. Tadqiqotlarni polimer eritmasining turli konsentratsiyalarida o'tkazish, polimerlar sirt tarangligi namoyon qilishi xususiyatlarini o'rganishda o'ta muhimdir.



2.3.1-rasm. Rebinder qurilmasi chizmasi

Sirt taranglik koeffitsientini aniqlashning Rebinder usulini qo'llash qurilmasi pipetka (konusli, uchining diametri $d = 0,1 \text{ sm}$), aspirator (A), termostatli rezervuar (V) va monometr (M) larni 2.3.1-rasmdagi kabi ulash orqali yig'iladi. Rezervuar

(V) ga polimer eritma (S) solinadi va unga pipetka h_2 chuqurlikkacha botirib qo'yiladi. Aspirator (A) ning krani (k_1) ochilishi bilan undagi suv (W) naycha (d_1) orqali oqib chiqadi va tizimda vakuum hosil bo'ladi hamda bosimlar farqi (Δh) suvli monometr orqali qayd etiladi.

Bunda nay (d_2) orqali polimer eritma hajmiga havo suriladi va pufakchalar (δ) hosil bo'ladi hamda ular eritma (S) sirtiga dinamik tarzda kutarilishi orqali vujudga keladigan sirt taranglik koeffitsientini (α) quyidagicha hisoblanadi

$$\alpha \approx 0,25d\Delta P' \quad (2.3.1)$$

bu erda $\Delta P' = g(\rho_0\Delta h - \rho_2h_2)$ bo'lib, unda g – erkin tushish tezlanishi, ρ_0 – erituvchi zichligi, ρ_2 - polimer eritmasi zichligi, h_2 – pipetka uchi va eritma sirti orasidagi masofa, Δh – monomerdagi bosim farqi.

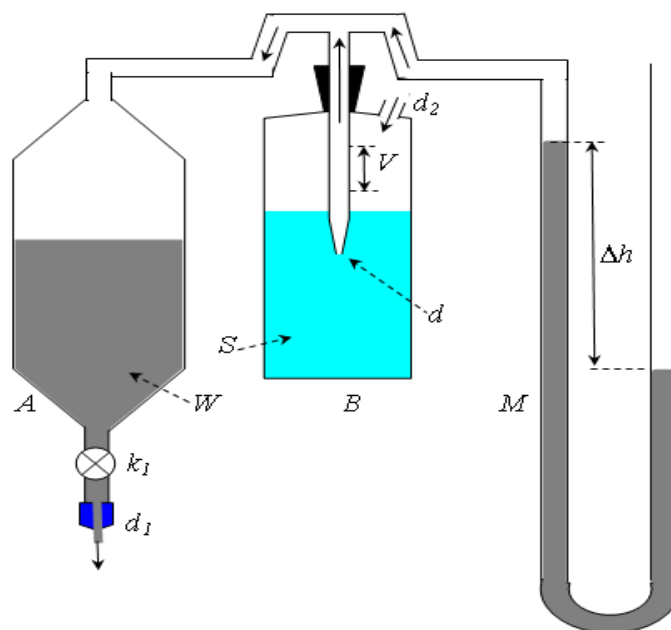
Tadqiqotlar 25°C da o'tkaziladi. Dastlab polielektrolit eritmasi rezervuar (V) ga solinadi va aspirator (A) ni ishga tushirish orqali muntazam shakllangan pufaklarni eritma sirtiga harakatlanib sizib chiqishiga erishiladi hamda monometr (M) dan Δh ning tegishli miqdori aniqlanadi. So'ngra rezervuardagi eritmaga $V_i = 2\text{ sm}^3$ suv qo'shib suyultiriladi va pipetkani uchi belgilangan balandlikka o'rnatiladi. Shuningdek belgilangan haroratda tizim barqarorlashguncha $10-15\text{ min}$ kutiladi. Suyultirilgan eritmaning sirt taranglik koeffitsienti dastlabki holdagi singari o'lchanadi. Eritmani shu tartibda suyultirib borib tadqiqotlar o'tkazish 6-8 marta takrorlanadi. Bunda konsentratsiyani o'zgarishi quyidagicha hisoblanadi

$$C_i = V_1C_1/(V_1 + V_i) \quad (2.3.2)$$

Tadqiqot natijalari asosida eritmani sirt taranglik koeffitsienti (α) ni konsentratsiya (C) ga bog'liqlik grafigi tuziladi hamda polimer eritmaning konsentratsiyasini o'zgarishi sirt tarangligiga bog'liqligi ko'riladi.

2.4. Reometriya usulini polielektrolitlarga qo'llanilishi

Polimerlarni eritmalarda strukturaviy shakllanishi va fazaviy o'zgarishlari ko'p jihatdan reologik jarayonlarga, ya'ni molekulyar zanjirlarni deformatsion va orientatsion tartiblantiruvchi mexanik oqim kuchlanishini (σ) tezlik gradienti (γ) ga nisbatan o'zgarishini ifodalovchi effektiv (samarali) qovushoqligi ($\eta_{eff.}$) ga bog'liq bo'ladi. Bunda effektiv qovushoqlik ($\eta_{eff.}$) ichki ishqalanish ifodalovchi dinamik koeffitsient sifatida tashqi bosim (ΔP) va harorat (t) ga bog'liq bo'lib, bu bog'liqlikni uzviy ravishda o'rganish taqozo etiladi. Buning uchun effektiv qovushoqlikni bo'ylama maydonda o'lchashning Kuvshinskiy viskozometri (VK) usulidan foydalaniladi.



2.4.1-rasm. Kuvshinskiy vizkozimeri

VK usulida tadqiqot o'tkazishda, ΔP ta'sirida rezervuargay nay (d_2) orqali havo kiradi va undagi eritma pipetkaga ko'tariladi va belgilangan hajm (V)ni eritma bilan to'ldirish vaqti (t) o'lchanadi. Bu usulda samarali qovushoqlik quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\eta_{\phi\phi.} \approx K \Delta P t \quad (2.4.1)$$

bu yerda K – doimiy bo'lib, mazkur yig'ilgan VK uchun 10,02 ga teng;

$\Delta P \approx g\rho_0\Delta h$ – vakuum bosimi bo'lib, unda g – erkin tushish tezlanishi, ρ_0 – monomerdagi suyuqlik (suv) zichligi va Δh – ustunlar orasidagi farq.

3-bob. TADQIQOT NATIJALARI VA MUHOKAMASI

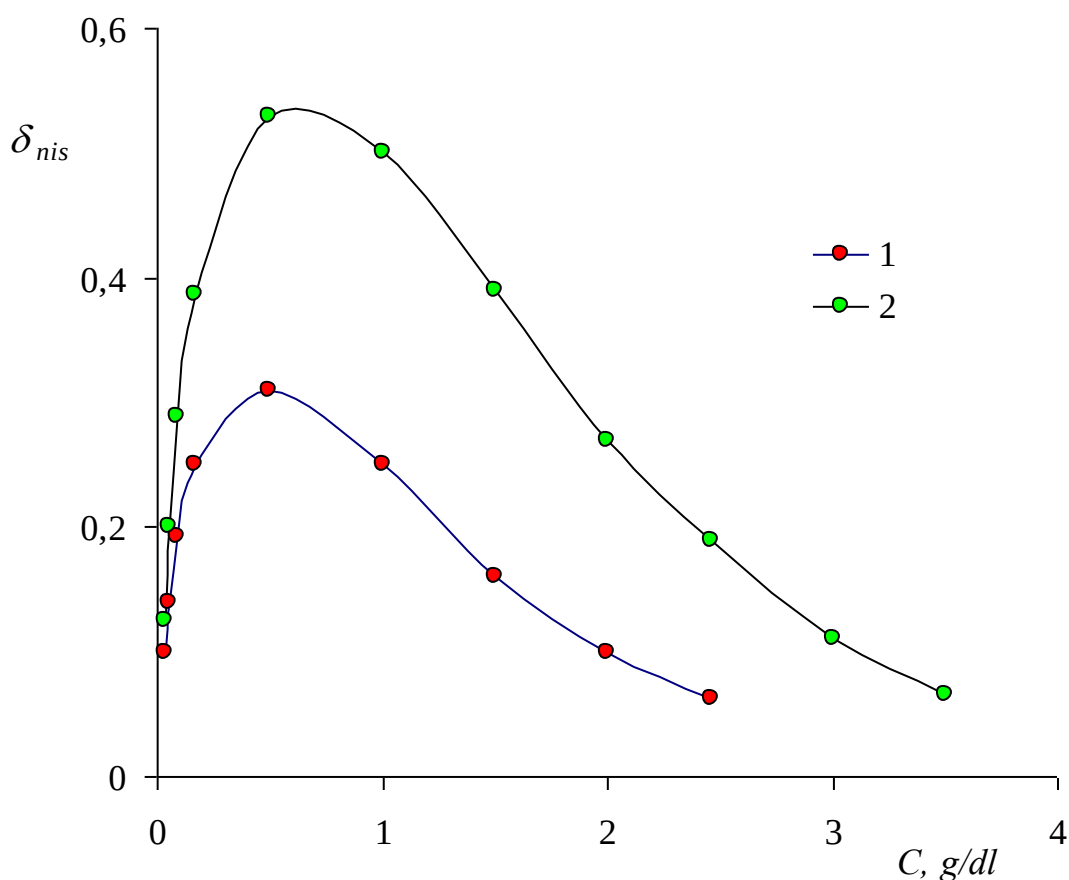
Polielektrolitlar, ya'ni Na-KMS va pektin eritmalarining molekulyar massaviy tavsiflarini aniqlashning gidrodinamik viskozimetriya usulida tadqiqot natijalari, oquvchanliklarini konsentratsiyaning keng diapazonida tadqiqot natijalari, shuningdek, namunalar eritmalarini sirt tarangliklari va ularning konsentratsiyaga bog'liqliklari hamda oquvchanlikka ta'sirini tadqiqot natijalari ushbu bobda muhokama qilingan.

3.1. Polielektrolitlarning molekulyar massaviy tavsiflari

Tabiiy polimerlarning molekulyar tuzilishlariga xos noyob xususiyatlari, jumladan, funksional ionogen guruhlariga bog'liq polielektrolit xossalari, ularni eritmalar orqali qo'llanishida namoyon bo'ladi. Aksariyat suvda eruvchan biopolimerlar uchun bunday xossalar tavsifli bo'lib, ular konsentratsiyani o'zgarishida anomal effekt sifatida kuzatiladi. Konsentratsiyani oshib borishi eritmani gel holatiga o'tishiga olib keladi. Bunday gel "tugunlari" fizik bog'lanish tabiatiga ega bo'lib, ular tashqi ta'sirlar ostida, jumladan, bo'ylama maydonda parchalanishi va elastik-oquvchan holatiga o'tishi mumkin. Polielektrolitlarning bu kabi tavsiflarini konsentratsiyaga bog'liq tarzda polimerlar gidrodinamikasining Xaggs qonuniga muvofiq vizkozimetriya usulida, shuningdek, reologiyasining gelni elastik oquvchan holatga o'tishi kuzatiladigan bo'ylama maydonida tahlil qilish muhim ahamiyat kasb etadi. Mazkur ishda bunday gidrodinamik va reologik xossalar suvda eriydigan Na-karboksimetilsellyuloza (Na-KMS) va pektin (PK) kabi polisaxarid polielektrolitlar misolida tadqiq qilindi.

Polielektrolitlar konsentratsiyasini (C) keng diapazonida, ya'ni suyultirilgan eritmadan to gel shakllanishigacha bo'lgan sohada nisbiy qovushoqlikni (η_{nis}) o'zgarishi o'lchandi va uning asosida tuzilgan nisbiy oquvchanlikni ($\delta_{nis} = 1/\eta_{nis}$) konsentratsiyaga bog'lanish grafigi 3.1.1-rasmda keltirilgan. Bog'lanish grafiqlari egri chiziqli bo'lib, unda dastlab konsentratsiyani oshishi nisbiy oquvchanlikni

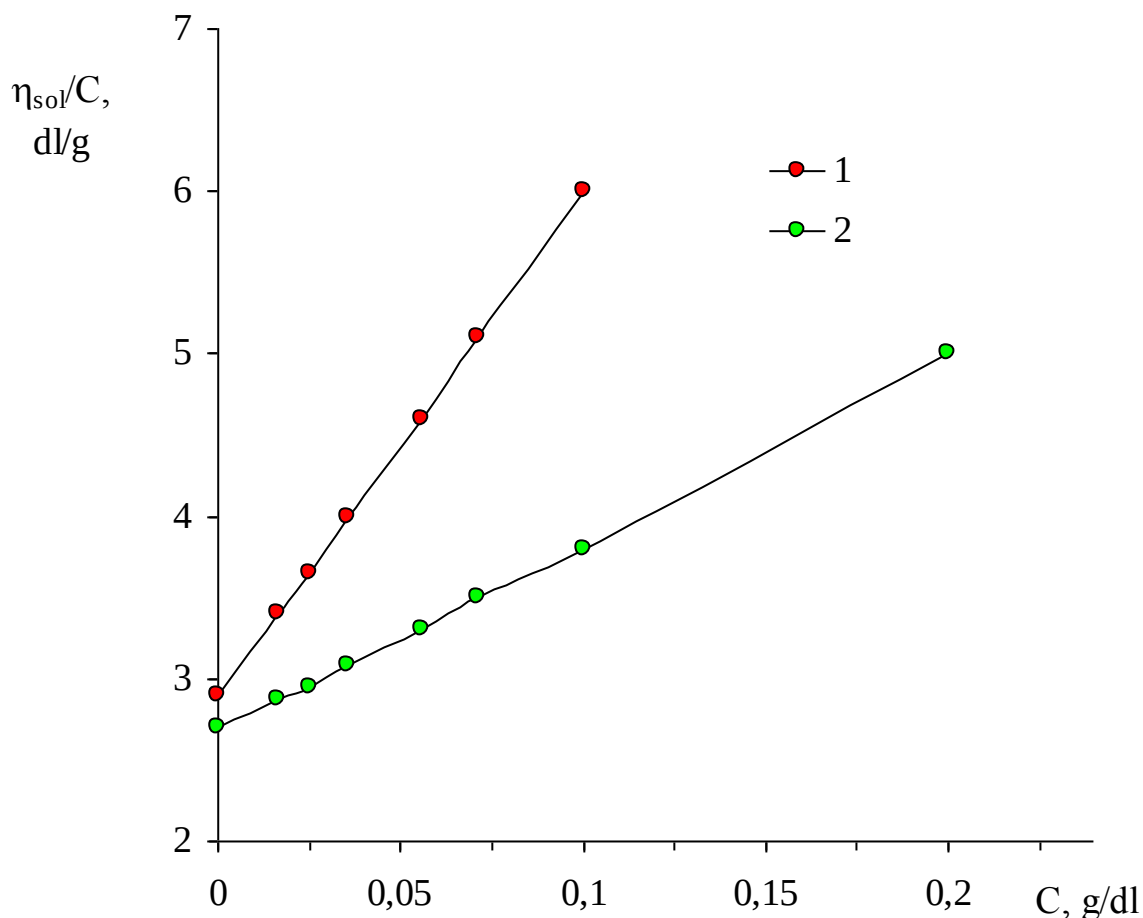
keskin ortishiga olib kelishi ko'rsatilgan. Bunga sabab eritmada polimer miqdori oshishi bilan elektrostatik ta'sirlashishlar samaradorligini pasayishidir. Keyingi bosqichlarda δ_{nis} miqdorini pasayib borishi makromolekulalararo o'zaro ta'sirlashishlar namoyon bo'layotgani va $\delta_{nis} < 0,05$ sohada oquvchanlik to'xtab, gel shakllanganligidan dalolat beradi. Bunda pektin uchun gel holatiga o'tish Na-KMS ga nisbatan konsentratsiyaning kattaroq sohasida amalga oshishi aniqlangan.



3.1.1-rasm. Polielektrolitlar nisbiy oquvchanligini (δ) konsentratsiyaga (C) bog'liqligi: 1 - Na-KMS; 2 -Pektin

Grafiklar o'xshash bo'lsada, ular o'rtasidagi kuzatilgan farqlar namunalarning molekulyar tuzilishi va molekulyar massalari o'rtasidagi farqlarga ham bog'liqdir. Buni, ya'ni, molekulyar massalar (M_η) o'rtasidagi farqni aniqlash uchun polielektrolit effekt 2 % $NaCl$ qo'shish orqali bartaraf etilgan eritmalarni viskozimetrik usulda topilgan keltirilgan qovushoqligini (η_{sol}/C) konsentratsiyaga

bog'liklik grafigi tuzildi (3.1.2-rasm). Xaggins qonuniga $\eta_{sol}/C = [\eta] + k[\eta]^2C$ binoan tavsifli qovushoqlik miqdori $[\eta]$ topilgan (bunda k – konstanta): Na-KMS uchun $[\eta] = 2,9 \text{ dl/g}$ va pektin uchun $[\eta] = 2,7 \text{ dl/g}$.



3.1.2-rasm. Keltirilgan qovushoqlikni (η_{sol}/C) konsentratsiyaga (C) bog'lanish grafigi: 1 - Na-KMS; 2 - Pektin

Buning asosida Mark-Kunn-Xauvink tenglamasi $[\eta] = KM^a$ bo'yicha:

$$\text{Na-KMS uchun} \quad M_{\eta} \approx ([\eta]/2,33 \cdot 10^{-5})^{1/1,28} = 56700$$

$$\text{Pektin uchun} \quad M_{\eta} \approx ([\eta]/1,10 \cdot 10^{-5})^{1/1,22} = 26300,$$

ya'ni pektinning molekulyar massasi Na-KMS nikiga nisbatan deyarli 2 barabar kichik ekanligi aniqlandi

3.2. Polielektrolitlarning sirt tarangligini konsentratsiyaga bog'liqligi

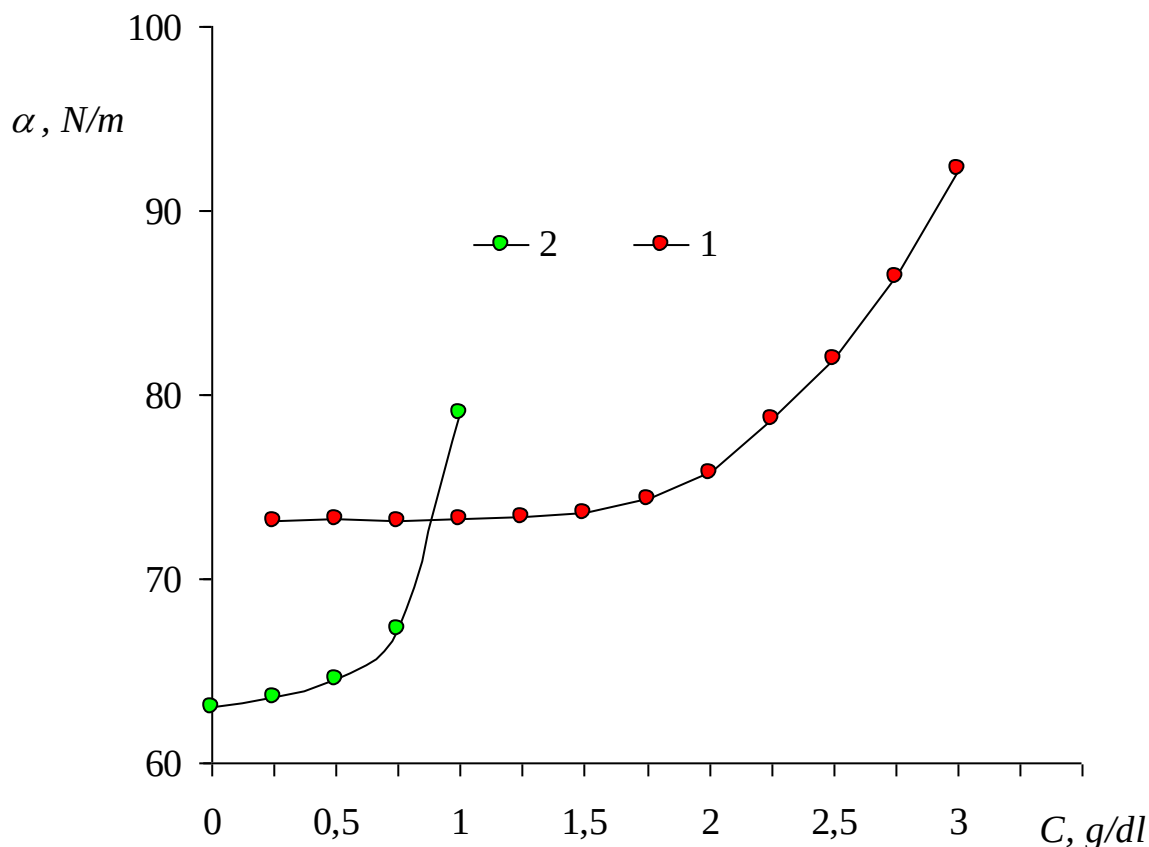
Polimer eritmalar sirt tarangligi quyi molekulyar suyuqliklar, ya'ni ko'pchilik erituvchilarnikidan farqli konsentratsiyaga bog'liq bo'ladi. Polielektrolit polimer eritmalarda konsentratsion anomaliyani namoyon bo'lishi ularning fizik tabiatini o'zgartiradi. Buning natijasida oquvchanlik va sirt taranglik kabi polielektrolitlarni o'ta muhim parametrlari murakkab tarzda namoyon bo'ladi. Bu holat avvalombor polielektrolitlarning sirt tarangligini konsentratsiyaga bog'liqligini tadqiq qilishni taqozo etadi. Bunday tadqiqotlar tanlangan polisaxarid namunalarni polielektrolit eritmaları uchun maxsus yig'ilgan Rebinder (RU) qurilmasida olib borildi.

RU usuli bo'yicha tadqiqotlar o'tkazishda qurilmaning aspiratori yordamida rezurvuarda hosil qilingan vakuum tufayli maxsus pipetka orqali havoni so'rib, eritmada barqaror pufakchalar (δ) hosil qilindi. Pufakchalar ko'tarilishi orqali vujudga keladigan sirt tarangligini tavsiflovchi koeffitsient (α) quyidagi formula bo'yicha hisoblandi

$$\alpha \approx 0,25d\Delta P' \quad (3.2.1)$$

bu yerda $\Delta P' \approx g(\rho_0\Delta h - \rho_2h_2)$ bo'lib, unda ρ_2 - polimer eritmasi zichligi, h_2 – pipetka uchi va eritma sirti orasidagi masofa; d – pipetka diametri.

Tadqiqotlar Na-KMS ($M_\eta \approx 56700$) ning o'rtacha konsentratsiyali ($C \approx 3 \cdot 10^{-2}$ g/sm), ya'ni makromolekulalar o'zaro faol kontaktda bo'lgan eritmasidan, to suyultirilgan ($C \approx 0,25 \cdot 10^{-2}$ g/sm), makromolekulalar bir-biridan izolyasiyalangan eritmalar sohalarda ham olib borildi. Dastlabki eritmada sirt tarangligini aniqlash uchun talab etiladigan muntazam pufakchalarni hosil bo'lishi $d_1 = 0,5$ sm va $\Delta h - h_2 \approx 40$ cm bo'lgan sohada kuzatildi hamda $\alpha \approx 92,3$ N/m ekanligi aniqlandi. Shuningdek, bunday tadqiqotlar pektin ($M_\eta \approx 26300$) eritmaning turli konsentratsiyalari uchun olib borildi. Tadqiqot natijalari qiyosiy taqqoslangan tarzda sirt taranglik koeffitsientini (α) konsentratsiyaga (C) bog'likligi grafiklari ko'rinishida 3.2.1-rasmda keltirilgan. Grafiklar bog'lanish chiziqlari ikkita tavsifli sohalarga ega ekanligi ko'rinib turibdi. Bunday tavsiflar quyidagicha izohlanadi:

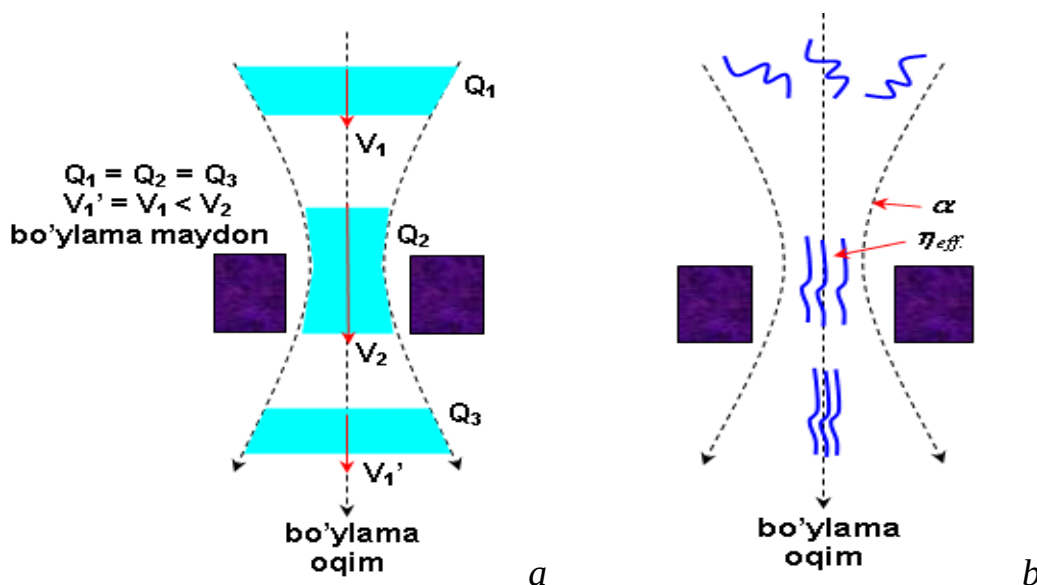


3.2.1-rasm. Polielektrolitlar sirt taranglik koeffitsientini (α) konsentratsiyaga (C) bog'likligi: 1 – Na-KMS; 2 – pektin.

Na-KMS uchun $C < 1,5 \text{ g/dl}$ va pektin uchun $C < 0,5 \text{ g/dl}$ gacha bo'lgan sohalarda α ning jiddiy o'zgarishi ro'y bermasligi kuzatilgan. Ammo, Na-KMS uchun $C > 2 \text{ g/dl}$ va pektin uchun $C > 0,75 \text{ g/dl}$ boshlab α ning miqdorlari keskin oshgan. Bunday o'zgarishlarni vujudga kelishiga sabab, birinchidan, polisaxaridlarning molekulyar tuzilishlari o'rtasidagi farqlar bo'lsa, ikkinchidan esa, eritmalarida konsentratsiyani oshib borishi bilan makromolekulalararo kooperativ, ya'ni birdaniga barchasini o'zaro ta'sirlashishi yaqqol namoyon bo'lishi bilan bog'liqdir. Demak, konsentratsiyani oshishi polieliktrolit xossalarni namoyon qiladigan polisaxaridlarning suvli eritmalarining sirt tarangligini ikki xil tabiatini vujudga keltirishi mumkin ekan. Bunday xususiyat shubhasiz eritmalarining oquvchanligiga ta'sir etishi mumkin va bu alohida qiyosiy tarzda tadqiq qilindi.

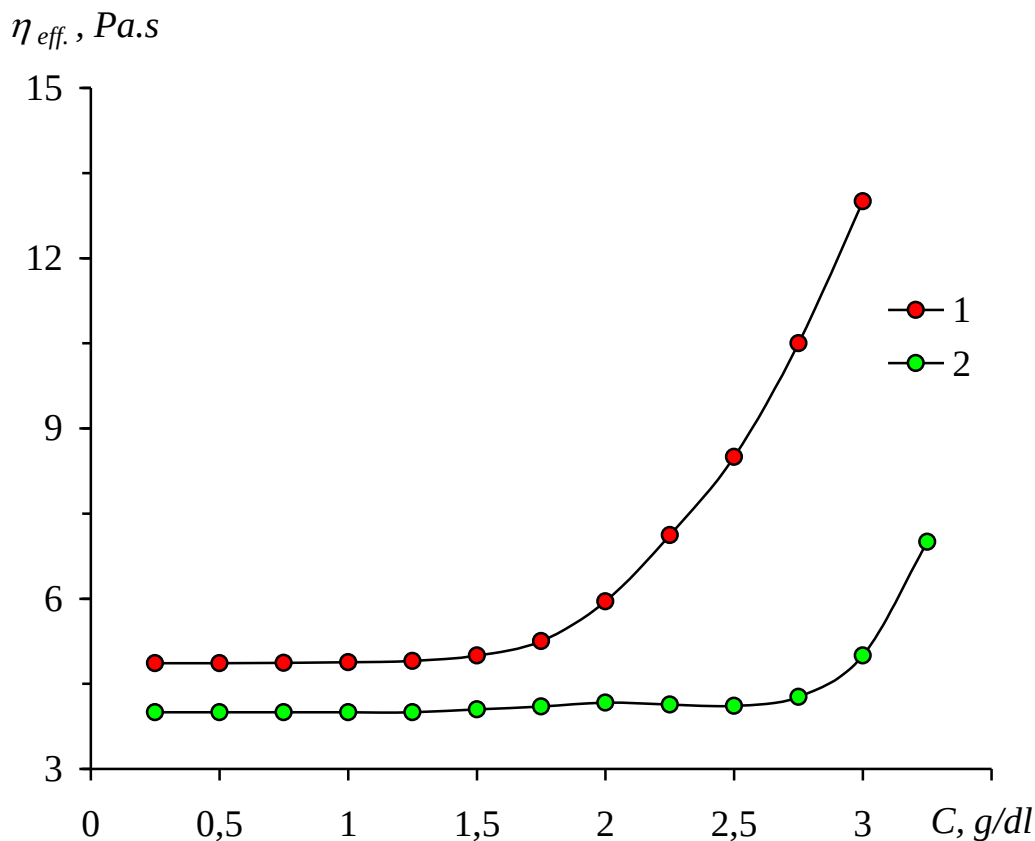
3.3. Polielektrolitlar sirt tarangligini oquvchanlikka ta'siri

Polimerlarning eritmalarda strukturaviy shakllanishi va fazaviy o'zgarishlari ko'p jihatdan reologik jarayonlarga, ya'ni molekulyar zanjirlarni deformatsion va orientatsion tartiblantiruvchi mexanik oqim kuchlanishini (τ) tezlik gradienti (γ) ga nisbatan o'zgarishini ifodalovchi samarali qovushoqligi ($\eta_{eff.}$) ga va fazalararo chegaraviy ta'sirlashishni fizik mohiyatini tavsiflovchi sirt tarangligi (α) ga bog'liq bo'ladi. Bu jarayonlarni kompleks tarzda namoyon bolishi quyidagicha ifodalanishi mumkin (3.3.1-rasm). Bunda effektiv qovushoqlik ($\eta_{eff.}$) bo'ylama maydonda shakllangan ingichka kirishuvchan oqimda makromolekulalarining konformatsion holatini o'zgarishi tufayli namoyon bo'ladigan eritmaning ichki ishqalanishini ifodalovchi koeffitsientdir. Shakllangan ingichka oqim sirt taranglik koeffitsienti α orqali ifodalangan. Bu ikki parametрни bir paytning o'zida o'lchash uchun Kuvshinskiy viskozimetri va Rebinder usullari prinsiplari asosida yig'ilgan maxsus qurilmadan foydalanildi.



3.3.1-rasm. Bo'ylama maydonning hosil bo'lishi a) unda makromolekulalarni orientatsion tartiblanish jarayoni; b) effektiv qovushoqlik ($\eta_{eff.}$) va sirt tarangligini (α) namoyon bo'lish sohalarini ifodalanishi

Dastlab Kuvshinskiy viskozimetrida namunalarning turli konsentratsiyali eritmalarini bo'ylama maydondagi oquvchanligi effektiv qovushoqlikni o'lchash orqali tadqiq qilindi. Natijalar 3.3.2-rasmda qiyosiy taqqoslangan holda keltirilgan.



3.3.2-rasm. Polielektrolitlarning bo'ylama oqimda effektiv qovushoqligini (η_{eff}) konsentratsiyasiga (C) bog'liqlik grafiglari: 1 – Na-KMS; 2 – pektin.

Na-KMS namunasi (1-grafik) uchun effektiv qovushoqlikni pektin namunasiga (2-grafik) nisbatan yuqori miqdorlarga ega bo'lishi, avvalombor, ularning molekulyar tuzilishi (konfiguratsion) va oqim deformatsion ta'sirida konformatsiyasini o'zgartirib oreintatsion holatga o'tish qobiliyatlari bilan bog'liqdir. Konsentratsiyani kichik $C < 1,5 \text{ g/dl}$ sohalarida η_{eff} deyarli o'zgarmay qolishi oqimda makromolekulalarning oreintatsion holatga o'tishi ular o'rtasida ta'sirlashishlar tufayli strukturalar shakllanmaganligidan dalolat beradi. Ammo, konsentratsiyani $C > 1,5 \text{ g/dl}$ sohasida effektiv qovushoqlikni oshishi kuzatilgan.

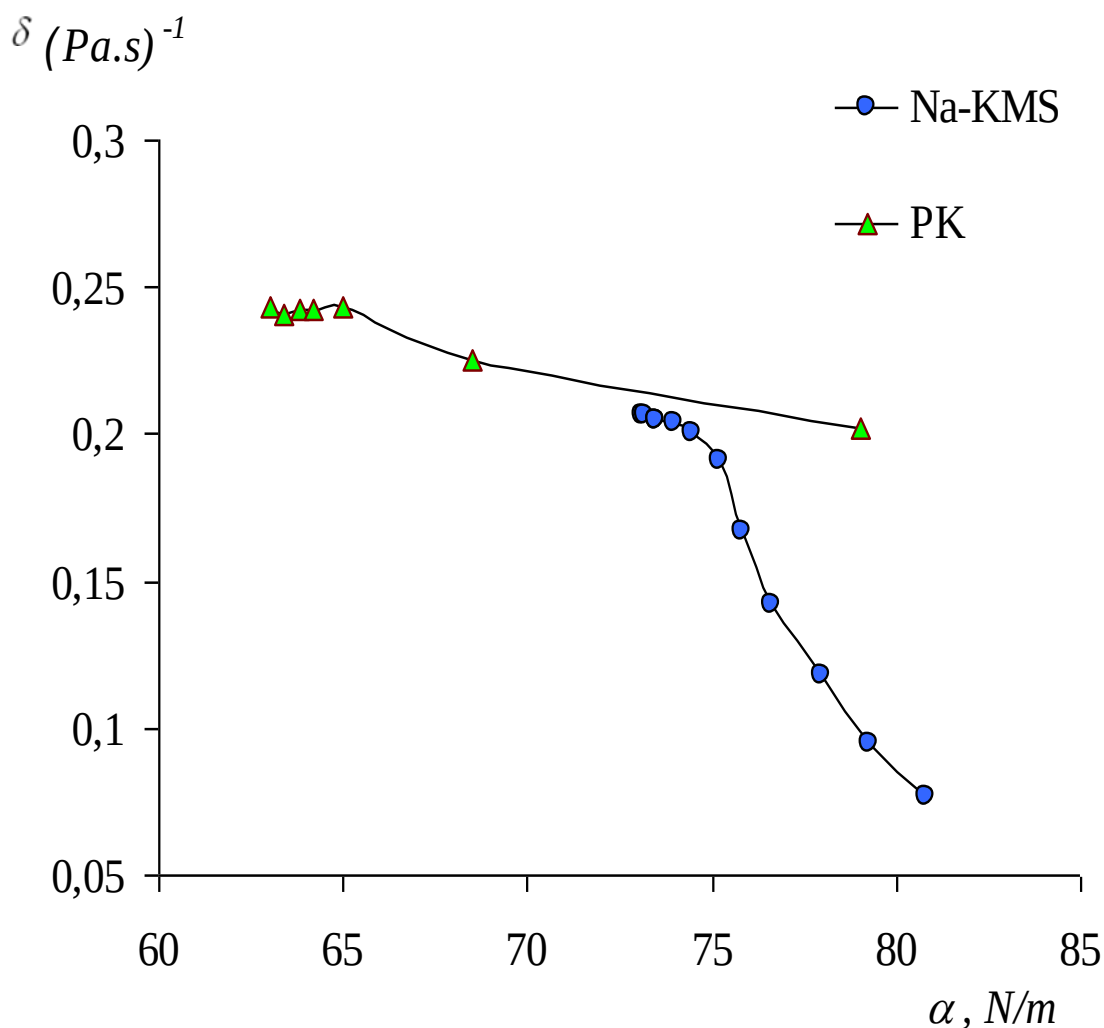
Bunga sabab, oreintatsion tartiblangan makromolekulalararo ta'sirlashishlarni otrishi tufayli strukturaviy shakllanish natijasida reologik antitiksotropik effektini kuzatilishidir.

Demak, olib borilgan tadqiqotlar natijalari asosida bo'ylama maydonda polielektrolitlarni konsentratsiyasiga bog'liq tarzda turlicha oquvchanlik namoyon qilishi aniqlangan. Shuningdek, eritmalar sirt tarangligi ham konsentratsiyaga bog'liq o'zgaradi. Turli konsentratsiyalarda effektiv qovushoqlik va sirt tarangligini o'zgarishi, oquvchanlik miqdorlari ham 3.3.1-jadvalda keltirilgan.

3.3.1-jadval. Polielektrolitlarning turli konsentratsiyali (C) eritmalarini effektiv qovushoqlik (η_{eff}), sirt taranglik koeffitseinti (α) va oquvshanlik (δ) miqdorlari

$C, g/dl$	η_{Na-KMS}	α_{Na-KMS}	η_{pektin}	α_{Pektin}	δ_{Na-KMS}	δ_{Pektin}
0,25	4,86	73,1			0,206	
0,5	4,86	73,2			0,206	
0,75	4,87	73,5			0,205	
1	4,88	7,5			0,205	
1,25	4,9	73,95			0,204	
1,5	5	74,5	4,05	63	0,2	0,2469
1,75	5,25	75,2	4,15	63,4	0,191	0,241
2	6	75,8	4,18	63,8	0,167	0,2392
2,25	7,12	76,6	4,12	64,2	0,14	0,2427
2,5	8,5	78	4,11	65	0,118	0,2433
2,75	10,5	79,3	4,55	68,5	0,095	0,2198
3	13	80,8	5,05	79	0,077	0,1980

Ushbu natijalar asosida polielektrolitlarning sirt tarangligini, ularning oquvchanligiga ta'sirini baholash mumkin. Buning uchun nisbiy oquvchanlikni (δ_{nis}) sirt taranglik koeffitsientiga bog'lanish grafiklari tuzildi (3.3.4-rasm).



3.3.4-rasm. Polielektrolitlar nisbiy oquvchanligini (δ_{nis}) sirt taranglik ko'effitsientiga (α) bog'liqlik grafiklari: 1 – Na-KMS; 2 – pektin.

Grafiklar sirt tarangligini oshishi bilan oquvchanlikni susayishidan dalolat berdi. Ayniqsa, Na-KMS polielektrolitining sirt tarangligini oshishi uning oquvchanligini keskin pasayishiga olib kelishi aniqlandi. Grafiklardagi farqlar polielektrolitlarning molekulyar tuzilishi va konsentratsiyaga bog'liq tarzda oquvchanligi va sirt tarangligini o'zgarishi bilan uzviy bog'liqdir.

Shunday qilib tadqiqot natijalari asosida Na-KMS va pektinlarni suvli eritmalarini polielektrolit xossalari, molekulyar tavsiflari hamda konsentratsiyasiga bog'liq tarzda oquvchanligi va sirt tarangligini o'zgarishi hamda sirt taranglikni oquvchanlik ta'siri aniqlandi.

XULOSALAR

1. Tabiiy polisaxaridlar Na-KMS va pektinning konsentratsion anomaliya namoyon qiladigan polielektrolit eritmalari tarkibi aniqlandi. Viskozimetriya usulida Xaggins qonuni va Mark-Kun-Xauvink tenglamasi bo'yicha Na-KMS molekulyar massasi $M = 56700$ va pektinniki $M = 26300$ ekanligi aniqlandi.
2. Polielektrolitlarning sirt tarangligini konsentratsiyaga bog'liqligi tadqiq qilindi hamda Na-KMS uchun $C < 1,5 \text{ g/dl}$ va pektin uchun $C < 0,5 \text{ g/dl}$ gacha bo'lgan sohalarda α ning jiddiy o'zgarishi ro'y bermasligi kuzatildi. Ammo, Na-KMS uchun $C > 2 \text{ g/dl}$ va pektin uchun $C > 0,75 \text{ g/dl}$ boshlab α ning miqdorlari keskin oshishi aniqlandi.
3. Polielektrolitlar sirt tarangligini oquvchanlikka ta'siri tadqiq qilindi va buning asosida sirt tarangligini oshishi bilan oquvchanlikni susayishi kuzatildi va buni Na-KMS polielektroliti uchun keskin namoyon bo'lishi aniqlandi. Polielektrolitlar molekulyar tuzilishi va konsentratsiyaga bog'liq oquvchanligi va sirt tarangligini o'zgarishi uzviy bog'liqligi ko'rsatib berildi.
4. Sirt tarangligi va oquvchanlikni kompleks tadqiq qilish uchun Kuvshinskiy viskozimetri va Rebinder sirt taranglikni aniqlash usullariga asoslangan maxsus qurilmasi yig'ildi va tadqiqotlar olib borish uchun qo'llanildi.

1. Бартенев Г.М. , Френкель С.Я. Физика полимеров.Л.:Химия. 1990. 432 с.
2. Элиас Г.Г. Мегамолекулы /Пер. с англ. под ред. С.Я.Френкеля. - Л. : Химия. 1990. - 272 с.
3. De Gennes P.G. Introduction to polymer dynamics. – Cambridge Univ. Press., 1990. - P. 63.
4. Vaselevskaya V.V. , Khokhlov A.R., Swelling and Collapse of Swiss-Cheese Polyelectrolyte Gels in Salt Solutions // Macromol. Theory Simul, 2002. - № 6 (11). - P. 623-629.
5. Мамадалимов А.Т., Рашидова С.Ш., Холмуминов А.А. Полимер толалар физикаси. – Тошкент. :Университет. – 2009. - 124 с.
6. Рашидова С.Ш. Наноматериалы: синтез, структура, свойства // Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров: Тез. докл. Респ. конф. - Ташкент, 2009. - С. 3-5.
7. Тагер А.А. Физико - химии полимеров. - М.:Химия. 1978. -544 с.
8. Научно-популярный журнал «Химия и жизнь», 2003, № 5, «Полиэлектролиты на службе мира и на тропе войны», <http://hij.ru>
9. www.ioffe.ru/journals/jtff/1999/01/p_104-108.pdt
10. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб. :Химия. 1992. – 350 с.
11. www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3602.html
12. Keller A., Odell I.A. The extensibility of macromolecules in solution: a new focus for macromolecular science // Colloid Polym. Sci. - 1985. - № 3 (263). - P. 181-201.
13. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. - М.:Высш. шк.1974.- 504с.
14. Холмуминова А.А. , Эшбековой С.О. , Малкина А.Я. Гелеобразование растворов фибриллярных белков при течении в продольном гидродинамическом поле // Высокомолек. соед. , 2009. № 8(51А). С. 1-4.

15. Компанцев В.А., Самокаш И.И., Казаков А.Л., Гокжаева Л.П. Разработка лечебных и профилактических препаратов на основе пектина и хитина // Научные труды ВНИИИ фармации, 1990.-т.28. - С.18-23.
16. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение. - М.:Акад. техн. наук РФ. 1995. – 387 с.
17. Цепяева О.В. , Соснина Н.А. , Миронов В.Ф. Структурно - химические исследования пектиновых веществ растения *Amaranthus Cruentus* и их производных // II Всероссийская конф. «Химия и технология растительных веществ». - Казань, 2002. – с.107-110.
18. www.pslc.ws/russian/electro.htm
19. Fishmon M.L. Pepper, «Pektinlarning kimyosi va vazifasi» Vashington, 1986 y. 22-37 bet
20. Сулейменов И.Э. , Будтова Т.В. , Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. – Алматы.: Гылым, 2007. - 236 с.
21. Тиррел Д., Капелло Дж., Арри Д. Новые биополимеры // В мире науки. 1992. - № 6.- С.92 - 94.
22. Brestkin Yu.V., Saddikov I.S., Baranov V.G., Frenkel S. The convergent flow of polymeric liquids. - Polym. Bull. 1986. № 2 (15). P.153-158.
23. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы.-Л.:Наука.1986. - 380 с.
24. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. –Л.:Наука, 1988. – 298 с.
25. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. -М.: Химия, 1978. – 320 с.
26. Погребняк В.Г., Иванюта Ю.В., Френкель С.Я. Структура гидродинамического поля и деформационное поведение гибких макромолекул при сходящемся течении // Высокомолек. соедин., 1992. - №3 (34.А). - С. 133-138.
27. Горбачук В.В. и др. Практическое руководство к лабораторным работам

по коллоидной химии. -Казань.: КазГУ, 2001, - 83 с.

28. Мачинин Ю.А., Мачихин С.А. Инженерная реология пищевых материалов. - М.: Легкая и пищевая пром-сть. 1981. -216 с.

29. Кувшинский Е.В. Изучение истечения растворов высокомолекулярных полимеров // Дисс..докт.физ.-мат.наук. -Л.:ФТИ АН СССР. 1950. - 600 с.

30. Peterlin A. The transient of the intrinsic birefringence and light scattering of suspension of rigid spheroids in the linear jet flow // I. Phys. Chem. 1980. №12 (84). p.1650-1657.

31. Евстратова К.И. Практикум по физической и коллоидной химии. -М.: Высш. шк. 1990. – 225 с.

32. Холмуминов А.А., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Баранов В.Г., Френкель С.Я. , Резлер Р.Я. Установка для изучения динамики макромолекул в продольном гидродинамическом поле // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 2. С.176-179.

33. Есаулков Т.В. , Куртасов М.Е., Боровская Л.В. Определение поверхностного натяжения по Ребиндору в растворах ПАВ- Высокомолек. соед. , 2009, том 71, №1, с. 5–22

34. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. - М. : Химия. 1985. – 402 с.

35. Frank F.C., Keller A., Mackley M.R. Polymer chain extension produced by impinging jets and its effect on polyethylene solution // Polymer. 1971. №.6 (12). p. 467-473.

36. Марихин В.А. , Мясникова Л.П. , Успенский М.Д. Особенности ориентационной вытяжки гель-закристаллизованного полимера // Высокомолек. соед. – 1993. - №6 (35А). - С.686-693.

37. Френкель С.Я. , Цыгольный И.М. Молекулярная кибернетика. - Львов.:Свит,1990. – 167 с.

38. Кабанов В.А., Зезин А.Б, Касанкин В.А., Ярославов А.А. 2 Успехи химии – 1991. – Т. 60. – С. 595

39. Холмуминов А.А. Ориентационно-деформационное поведение

- макромолекул различной жесткости при продольном течении растворов: Дисс. канд. физ.-мат.наук. - Л.:ИВС АН СССР. 1988. – 150 с.
40. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. - М.:Высш. шк. 1989. – 238 с.
41. Бресткин Ю.В., Стрелина И.А., Зоолшоев З.Ф., Нудьга Л.А. Двойное лучепреломление растворов хитозана в продольном и сдвиговом потоках // Высокомолек. соед. 1997. № 2 (39А). с.295-300.
42. Жханд Ф.У, Жханг У.Ф Шен З.Чем Ж. Чин Унив -1994 –В. 15 № 7 Р 2081
43. А. Р. Хохлов, Восприимчивые гели, Соросовский образовательный журнал, 1998, № 11, с. 138—142
44. A. V. Kabanov, T. Okano, Challenges in polymer therapeutics // in: H. Maeda, A. V. Kabanov, K. Takaoka, and T. Okano (eds.) , Polymer drugs in the clinical stage, Advances in experimental medicine and biology , v. 519, Springer, 2003,p. 4
45. Малкин А. Я. Реология: концепции, методы, приложения //авториз. пер. с англ. Малкин А. Я., Исаев А. И.. - СПб.: Профессия. - 2007. – 210 с.
46. Малкина А.Я. и Папкина С.П. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. -М.:Химия, 1980. - 9-90 с.
47. Холмуминов А.А., Максудова Ш.Д., Авазова О.Б., Милушева Р.Ю., Ашуров Н.Р. , Рашидова С.Ш. . Совместимость хитозана *Bombux mori* с пектином и Na-карбоксиметилцеллюлозой в растворах // Журнал прикладной химии. 2011. – Т.84, Вып.2. – С.311-314.
48. Вшивков С.А. , Русинова Е.В., Лемш О.С. Новый вид кривых фазового равновесия для систем кристаллизующийся полимер-растворитель // Высокомолек. соед. , 1993. - №3 (35Б). - С. 159-160.
49. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб. : Химия. 1992. – 350 с.
50. Аввакумова Н.И. , Бударина Л.А. , Дивгун С.М. и др. Практикум по химии и физике полимеров. Учеб. Изд. – М. : Химия. -1990.- 304 с.
51. Нестеров А.Е. , Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. - Киев. : Наукова думка, 1984. – 300 с.