

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

MÜXTƏLİF FRAKSİYALI POLİETİLENQLİKOLLARIN SULU MƏHLULLARINDA VƏ BİR SIRA SUSPENZİYALARDA QARŞILIQLI TƏSİR VƏ STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ

İxtisas: 2204.01 – Maye fizikası

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Hakim Fikrət oğlu Abbasov**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI


Bakı – 2022


Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Fizika Problemləri İnstitutunun «Bioloji Sistemlər Fizikası» şöbəsində və SOCAR-ın Neft-qaz elmi tədqiqatlayihə İnstitutunun «Analitik tədqiqatlar» laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.


Elmi məsləhətçi: fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,
professor **Eldar Əli oğlu Məsimov**

Rəsmi opponetlər: AMEA-nın müxbir üzvü,
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor **Səlimə İbrahim qızı Mehdiyeva**
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor **Əhməd Məhəmməd oğlu Hacıyev**
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor **Niftah Mehralı oğlu Qocayev**
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor **Müsavər Abdusalam oğlu Musayev**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən BED 2.19 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: AMEA-nın müxbir üzvü,
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Aydın Həsən oğlu Kazımcada

Dissertasiya şurasının elmi katibi: fizika elmləri doktoru, dosent

İzzət Məmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri: AMEA-nın müxbir üzvü,
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Oktay Kazım oğlu Qasımov



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Elektron cihazlarda, avtomobil mühərriklərində, yüksək güclü lazerlərdə, rentgen cihazlarında, kompüterlərdə sürətli və səmərəli soyutma cihazının iş keyfiyyətini təmin etmək və yararlılıq müddətini uzatmaq üçün əsas tələblərdən biridir. Hal-hazırda maye daxilində dispers paylanmış bərk nanohissəciklərin kolloid dispersiyası olan nanoflüidlər, soyutma üçün təklif olunan flüidlər arasında ən yüksək istilik keçiriciliyinə malik, ən effektiv soyutma sistemləri hesab olunur «Nanofluids»¹. Maksvelin mayeyə bərk metal hissəciklər daxil etməklə onun istilik keçiriciliyinin artırılması barədə nəzəri proqnozundan sonra, bu məqsədlə istifadə olunan millimetr və ya mikron ölçülü hissəciklərin sürətlə çökməsi səbəbindən uzun müddət bu cür sistemləri eksperimental olaraq əldə etmək müəssər olmamışdır. 1995-ci ildə ABŞ-dakı Argon Milli Laboratoriyasından bir qrup alim suspenziyada bərk nanohissəciklərin istifadəsini təklif etdilər və bu yolla yüksək istilik keçiriciliyə malik sabit nanoflüidləri əldə edə bildilər «*Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles*»².

İstilik mayedən hissəciklərə və əksinə hissəciklərin səthində yerləşən atomlar vasitəsilə həyata keçirilir və səthi atomların ümumi sayı baxılan maddənin hissəciklərinin ölçüsünün nanometr istiqamətində azalması ilə sürətlə artır, bu da nanoflüidın yüksək istilik keçiriciliyinin və dayanıqlığının əsas səbəblərindən biridir.

Süspenziyaların istilik keçiriciliyinin klassik modelləri, məsələn Maxwell, Hamilton-Crosser və s. nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinin eksperimental olaraq müşahidə olunan qiymətləri ilə müqayisədə aşağı proqnostik nəticələr verirlər.

Bu modellər temperaturun artması və nanohissəciklərin ölçüsünün azalması ilə nanoflüidın istilik keçiriciliyinin artmasını izah edə bilmirlər. Nanoflüidlərin istilik xassələrinin öyrənilməsində aşkar edilmiş

¹Das S.K. Nanofluids: Science and Technology / S.K. Das, S.U. Choi, Yu.W. et al. Wiley, Hoboken, NJ, – 2007, – 416p.

²Choi S.U.S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles // Developments Applications of Non-Newtonian Flows, D.A. Siginer and H.P. Wang, Eds., ASME, New York, NY, USA, 1995. FED-vol. 231/MD-vol. 66, pp. 99–105.

yeni kəşfləri izah etmək üçün yeni yanaşmalar, yeni konsepsiyalar və mexanizmlərin axtarışı tələb olunur.

Nanoflüidlərin yüksək istilik keçiriciliyini izah etmək üçün ədəbiyyatda bir neçə yeni konsepsiyalar təklif olunmuşdur: «nanohissəciklərin Broun hərəkəti və bununla bağlı mikrokonveksiya, nanohissəciklərin səthində fazalararası fəzada mayenin nizamlı nanotəbəqəsinin əmələ gəlməsi, nanohissəciklərin klasterləşməsi, nanohissəciklərin difuz deyil ballistik istilikkeçiriciliyi, fazalararası termik müqavimət və s.»³. Bu modellərdə proqnozlaşdırılan istilik keçiriciliyinin qiymətlərinin bir neçə ayrı-ayrı təcrübi nəticələrlə uzlaşmasına baxmayaraq, bir çox suallar hələ də mübahisəli və həll olunmamış qalır:

1) nanohissəciklərin Broun hərəkətinin nanoflüidlərin istilik keçiriciliyindəki rolu tam aydınlaşdırılmamışdır;

2) nanohissəciyin səthindəki fazalararası fəzada mayenin nizamlı «strukturlaşmış» nanotəbəqəsinin qalınlığı və istilik keçiriciliyi analitik olaraq təyin edilməmişdir;

3) nanoflüidlərin istilik keçiriciliyində nanohissəciklərin aqreqasiyasının rolu hələ də düzgün araşdırılmamışdır;

4) bərk mikrohissəcikli mikroflüidlərin yüksək istilik keçiriciliyinə hansı şəraitdə nail olmağın mümkün olduğunu tədqiq etmək lazımdır.

«Metal string komplekslərinin, əsasən, molekulyar naqillərin yarıdılması, nanoelektron qurğuların konstruksiyası üçün sintez edilməsinə»⁴ baxmayaraq, son zamanlar məlum olmuşdur ki, bu komplekslərin mikrohissəciklərini mayeyə daxil etdikdə, nanoflüidlərin istilik keçiriciliyi ilə müqayisə oluna bilən yüksək istilik keçiriciliyi əldə edilir. Buna görə də metal string komplekslərin mikrohissəcikləri daxil edilmiş süspenziyaların termofiziki xüsusiyyətlərini hərtərəfli öyrənmək lazımdır.

Dispers sistemin molekulyar dispersiya növünə aid edilən polietilenlikolların (PEQ) sulu məhlulları bir çox unikal xüsusiyyətlərinə görə təbabətdə, kimya, qida və kosmetika sənayesində stabilizator,

³ Koblinski P. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids) / P. Koblinski, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi et al. // Int. J. Heat and Mass Transfer, 2002, 45, p.855–863.

⁴ Shieh S.-J. Linear pentanuclear complexes containing a chain of metal atoms: [Co II5 (5-tpda)4 (NCS)2] und [Ni II5 (5-tpda)4Cl2] / S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36, p. 56–59.

emulqator, plastifikator, doldurucu, bağlayıcı inqrediyent, qoruyucu örtük, ərzaq əlavəsi, səthi aktiv maddə və s. kimi geniş istifadə olunur. Belə sistemlərdə molekullarası qarşılıqlı təsir müxtəlif eksperimental (İQ və NMR spektroqrafiyası, viskozimetrik və s.) və nəzəri (Molekulyar Dinamik Simulyasiya, Monte-Karlo metodu) üsullarla öyrənilmişdir. Bu tədqiqatlara baxmayaraq makromolekulların su mühitində «quruluşu», onların mütəhərrikliliyi, mühitdə mövcud olan ionların makromolekulların konformasiyasına təsiri, bu ionların hidratasiyası ilə bağlı bir çox suallar öz cavabını gözləyir.

İonların hidratasiya ədədlərinin təyini üçün bir çox metodlar (sıxlıq, özlülük, dielektrik nüfuzluğu, diffuziya, həllolma, keçiricilik – elektrolit məhlullarının müxtəlif termodinamik və spektroskopik xassələri metodları) mövcuddur ki, onların nəticələri çox vaxt bir-birilə uzlaşmır və buna görə də hidratasiya ədədlərinin təyini üçün yeni universal metodların axtarışı həmişə aktualdır.

İşdə nano-, mikrohissəcik – maye dispers sistemlərində qarşılıqlı təsir və struktur xüsusiyyətlərini tədqiq edərək yuxarıda qoyulan suallara cavab verilmişdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiya işinin tədqiqat obyektı dispers fazanın hissəciklərinin ölçüləri ilə fərqlənən dispers sistemlərin üç növüdür: bərk nanohissəciklərin mayədə dispers paylandığı kolloid dispersiyaları olan nanoflüid və ferroflüidlər; kobud dispersiyalar sayılan mikroflüidlər və kvars qumunun suspenziyası; və molekulyar dispersiyalara aid edilən müxtəlif fraksiyalı polietilenqlikolların duru sulu məhlulları. Tədqiqatın predmeti yeni yanaşma, model və metodlar yaratmaqla işdə öyrənilən dispers sistemlərin yüksək termofiziki və reoloji göstəricilərinin səbəbini aşkar etməkdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. *Tədqiqatın məqsədi* nanoflüid, ferroflüid, mikroflüid, kvars suspenziyası, polimerin duru sulu məhlulları kimi dispers sistemlərdə dispers fazanın hissəcikləri ilə dispersiv mühitin qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan struktur dəyişikliklərinin dispers sistemin termofiziki və reoloji xassələrində rolunu öyrənməkdir. Qoyulan məqsədə nail olmaq aşağıdakı *vəzifələrin* yerinə yetirilməsi ilə bağlıdır:

- nano- və mikroflüidlərin termofiziki xassələrinin tədqiqi və bu sistemlər üçün effektiv istilikkeçiriciliyin modelinin qurulması,

- nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyində nanohissəciklərin Broun hərəkətinin rolunun müəyyən edilməsi,
- nanohissəciyin səthində fazalararası oblastda strukturlaşmış maye təbəqəsinin qalınlığının təyini,
- nanohissəciklərin aqreqasiyasının nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyində rolunun təhlili,
- metal string komplekslərinin mikrohissəciklərinin daxil olduğu mikroflüidlərin termofiziki xassələrinin tədqiqi,
- ferroflüidlərin anizotrop istilikkeçiriciliyinin modelinin qurulması,
- kvars qumunun sulu suspenziyasının aqreqativ dayanıqlılığı şərtlərinin təhlili,
- müxtəlif fraksiyalı polietilenqlikolların duru sulu məhlullarının reoloji, refraktiv xassələrinin tədqiqi,
- polietilenqlikolların duru sulu məhlullarında makromolekul zəncirinin ölçülərinin, elastikliyinə makromolekullar, maye molekulları, məhlullara daxil edilmiş ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir nəzərə alınmaqla təyin edilməsi,
- elektrolitlərdə ionların hidratasiya ədədlərinin refraktometrik üsulla təyini.

Tədqiqat metodları. İşdə aşağıdakı tədqiqat metodlarından istifadə edilmişdir: qaynar naqıl metodu, axın potensialı metodu, kapilyar və rotasion viskozimetriya metodları, aşağı tezlikli dielektrik spektroskopiyaya metodu, refraktometrik metod, spektrofotometrik metod, işığın dinamik səpilməsi (DLS) metodu, skanedici elektron mikroskopiyaya (SEM) metodu, asma damcı metodu, Kolrauş metodu.

Müəfiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

- nanoflüidlərdə, nanohissəciyin radiusu nanotəbəqənin qalınlığından çox-çox böyük olduqda, nanohissəcik səthində fazalararası fəzada yerləşən strukturlu maye nanotəbəqəsinin qalınlığı Hama-ker sabiti, səthi gərilmə əmsalı, islatma bucağı və nanotəbəqə ilə nanohissəcik arasındakı məsafədən asılıdır və nanohissəciyin radiusundan asılı deyil.
- nanoflüidlərdə maye molekullarının istilik mübadilə tezliyi nanohissəciklərin özlərinin istilik mübadilə tezliyindən iki tərtib yuxarıdır, bunun nəticəsində nanohissəciklərin Broun hərəkətinin nanomayələrin istilik keçiriciliyinə verdiyi pay nəzərə alınmaya

- bilər və nanoflüiddə nanohissəcikləri hərəkətsiz hesab etmək olar,
- nanohissəciklərin aşağı konsentrasiyalarında nanoflüidin istilik keçiriciliyinin artımı nanohissəciklərin həcmi payı, istilik keçiricilik əmsalı ilə düz, nanohissəciklərin radiusu ilə tərs mütənəsbdir,
 - nanohissəciklərin birləşməsi nəticəsində yaranan və baza mayesində asılqan vəziyyətdə olan kiçik ölçülü klasterlər nanoflüidlərinin istilik keçiriciliyinə yüksək pay verir, bu klasterlərin ölçülərinin artması onların çökməsi səbəbindən nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinin azalmasına gətirib çıxarır,
 - nanohissəciklərin birincisi, mikro və millimetr ölçülü hissəciklərlə müqayisədə daha böyük xüsusi səthə malik olması, ikincisi, nizamlı quruluşuna görə nanohissəcik ətrafında yaranan strukturlu maye təbəqəsinin təmiz mayeyə nəzərən istiliyi daha yaxşı keçirməsi və üçüncüsü, mayedə asılqan vəziyyətdə olan nanohissəcik klasterinin nanoflüidin istilik keçiriciliyinə verdiyi payın nanohissəciyə nəzərən daha böyük olması səbəblərindən nanoflüid baza mayesinə nəzərən daha yüksək istilik keçiriciliyinə malikdir,
 - xarici maqnit sahəsinin təsiri altında ferroflüid daxilində maqnit nanohissəcikləri maqnit sahəsi boyunca yönəldirlər və istiliyin ötürülməsi üçün effektiv körpü təşkil edən zəncirvari klasterlər əmələ gətirirlər və zəncirə paralel istiqamətdə istilik keçiriciliyinin artmasına səbəb olurlar, zəncirə perpendikulyar istiqamətdə isə istilik keçiriciliyi maqnit sahəsindən asılı olmur,
 - maye daxilində dispers paylanmış metal-string komplekslərinin mikrohissəciklərindən təşkil olunmuş mikroflüidlər tiksotrop koloidal quruluşun, hidrogen rabitələrinin yaranması, mikrohissəciklərin monokristal quruluşu və kiçik sıxlığı səbəblərindən nanoflüidlərin istilik keçiriciliyi ilə müqayisə olunan yüksək istilik keçiriciliyinə malikdirlər,
 - kvars suspenziyasına az miqdarda trietanolamin və ortofosfat turşusu əsasında hazırlanmış reagent əlavə olunması müsbət yüklü ionların qum hissəciklərinin ikiqat elektrik təbəqəsində sıx əksion təbəqəsinə birləşməsi nəticəsində zeta potensialın azalmasına görə kvars qumunun aqreqasiyasına səbəb olur,
 - müxtəlif fraksiyalı polietilenqlikolların duru sulu məhlullarında

- molekulyar zəncirlər makromolekulyar yumaqlar formasını alırlar.
- polietilenqlikolların duru sulu məhlullarında makromolekulyar zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə polimerin həm molekulyar kütləsinin, həm də məhlullarda mövcud olan ionların konsentrasiyasının artması ilə artır, temperaturun artması ilə azalır.
 - makromolekulyar yumaqlar polietilenqlikolların duru sulu məhlullarında məhlullara 0.1 mol/l NaOH əlavə etdikdə teta məhlullardakı kimi pozulmamış konformasiyaya malik olurlar,
 - elektrolitlərdə ionların hidratasiya ədədlərini refraktometrik üsulla təyin etmək olar.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

- nanoflüidlərdə fazalararası oblastda nanohissəciyin səthində yaranan strukturlu maye nanotəbəqəsinin qalınlığını təyin etmək üçün düstur təklif olunmuşdur,
- sübut edilmişdir ki, nanohissəciklər arası istilik mübadiləsinin tezliyi maye molekulları arası istilik mübadiləsininkindən iki tərtib az olduğundan nanohissəciklərin broun hərəkətinin nanoflüidində istilikkeçiriciliyinə birbaşa verdiyi payı nəzərə almamaq olar,
- nanohissəciklərin aqreqasiyasını və nanohissəcik ətrafında strukturlaşmış maye nanotəbəqəsinin mövcudluğunu nəzərə almaqla nanoflüidlərin effektiv istilikkeçiriciliyinin eksperimental nəticələri düzgün proqnozlaşdıran yeni modeli qurulmuşdur,
- müəyyən olunmuşdur ki, nanohissəciklərin aşağı konsentrasiyalarında nanoflüidində istilik keçiriciliyinin artımı nanohissəciklərin həcmi payı, istilik keçiricilik əmsalı ilə düz, nanohissəciklərin radiusu ilə tərs mütənəsbdir,
- maqnit nanohissəciklərinin xarici maqnit sahəsinin təsiri ilə aqreqativ struktur əmələ gətirməsini nəzərə almaqla ferroflüidlər üçün yeni anizotropik istilikkeçiriciliyi modeli yaradılmışdır,
- ilk dəfə olaraq müəyyən edilmişdir ki, metal string komplekslərinin mikrohissəciklərinin dispers payalandığı mikroflüidlər nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyi ilə müqayisə olunan yüksək istilikkeçiriciliyə malikdirlər,
- göstərilmişdir ki, kvars suspenziyasının aqreqativ dayanıqlılığının trietanolamin və ortofosfat turşusu əsasında hazırlanmış reagentin

- təsir ilə pozulmasının səbəbi müsbət yüklənmiş ionların qum hissəcikləri ətrafındakı ikiqat elektrik təbəqəsində əks ionların sıx layına bitməsi nəticəsində zeta potensialın azalmasıdır,
- viskozimetrik, aşağı tezlikli dielektrik spektroskopiyaya və refraktometrik üsullarla müəyyən olunmuşdur ki, müxtəlif fraksiyalı polietilenqlikolların molekulyar zəncirləri onların kiçik konsentrasiyalarında suda makromolekulyar yumaqlar formasını alırlar,
 - müxtəlif fraksiyalı polietilenqlikolların duru sulu məhlullarında makromolekul zəncirinin konformasion ölçüləri, elastikliyi makromolekullar, maye molekulları, məhlullara daxil edilmiş ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir nəzərə alınmaqla təyin edilmişdir,
 - müəyyən edilmişdir ki, polietilenqlikolların duru sulu məhlullarında makromolekulyar zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə həm polimerin molekulyar kütləsinin, həm də məhlullarda mövcud olan ionların konsentrasiyasının artması ilə artır, lakin temperaturun artması ilə azalır,
 - müəyyən edilmişdir ki, makromolekulyar yumaqlar məhlulda polimerin konsentrasiyasının artması ilə öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olaraq bir-birinin daxilinə müdaxilə edirlər,
 - elektrolitlərdə ionların hidratasiya ədədlərinin təyini üçün yeni refraktometrik metod təklif olunmuşdur.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

- nanoflüidlərin və ferroflüidlərin yeni yaradılmış effektiv istilikkeçiricilik modelləri nano-, mikro- və ferroflüidlərin istilikkeçiriciliyinin eksperimental nəticələrinin izahı və proqnozlaşdırılması üçün istifadə oluna bilər,
- Cu, Al₂O₃ nanohissəciklərinin, həmçinin, Ni₃ və Ni₅ metal string komplekslərinin mikrohissəciklərinin suda, qliserində və onların qarışığında dispers paylanması yolu ilə hazırlanmış nano- və mikroflüidləri uyğun soyuducu sistemlərdə yüksək istilikkeçiricilikli soyuducu maye kimi istifadə etmək olar,
- kvars qumunun aqreqativ dayanıqlığının tədqiqatı üzrə nəticələrdən neft-qaz sənayesində flüidin filtrasiyası zamanı qumun aqreqasiyası üçün, qum əmələ gəlməsinə qarşı mübarizə məqsədilə istifadə etmək olar,
- makromolekulların ölçülərinin və onların mütəhərrikləyinin təd-

- çiqatı üzrə nəticələrdən müxtəlif fraksiyalı polietilenqlikolların tətbiqi zamanı tibbdə, farmakologiyada istifadə oluna bilər,
- ionların hidratasiya ədədlərinin təklif olunan yeni refraktometrik təyini metodundan müxtəlif ionların su mühiti ilə qarşılıqlı təsirinin tədqiqi üçün istifadə etmək olar.
 - dissertasiya işinin nano-, mikro- və ferroflüidlərin termofiziki xassələrinin ötrənilməsi üzrə nəticələri elektronikada – elektron komponentlərin sürətli soyudulması üçün, avtomobil sənayesində – effektiv mühərrik soyutma sistemləri yaratmaq üçün, enerji sektorunda – nüvə reaktorunda istilik enerjisinin sürətli və səmərəli ötürülməsini təmin etmək üçün, həmçinin, neftqazçıxarma sənayesində laya istilik təsirini layihələndirmək üçün tətbiq oluna bilər.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı beynəlxalq və respublika konfranslarında məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur:

- XV «Структура и динамика молекулярных систем» Ümumrusiya konfransı (Rusiya, Yalçık, 30.06-04.07.2008);
- II Respublika konfransı (Azərbaycan, Bakı, 28.11-29.11.2008);
- Kimyəvi Termodinamika üzrə XVII «RCCT-2009» Rusiya Beynəlxalq konfransı (Rusiya, Kazan, 29.06-03.07.2009);
- VI «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» Beynəlxalq Elmi konfransı, (Rusiya, Ivanovo 21.09-24.09.2010);
- IV Respublika konfransı, (Azərbaycan, Bakı, 24.12-25.12.2010);
- XI «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» Beynəlxalq konfransı (Rusiya, Ivanovo, 10.10-14.10.2011);
- IV Biofiziklər Qurultayı (Rusiya, Nijniy Novqorod, 20.08-26.08.2012);
- VII «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» Beynəlxalq Elmi konfransı, (Rusiya, Ivanovo, 25.09-28.09.2012);
- VI Respublika konfransı (Azərbaycan, Bakı, 14.12-15.12.2012);
- V «Физикохимия процессов переработки полимеров» Ümumrusiya Elmi konfransı (Beynəlxalq iştirak olmaqla) (Rusiya, Ivanovo, 16.09-19.09.2013);
- VI «Физикохимия процессов переработки полимеров» Ümum-

rusiya Elmi konfransı (Beynəlxalq iştirak olmaqla) (Rusiya, İvanovo, 03.10-07.10.2016);

–XIII «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» Beynəlxalq konfransı (Rusiya, Suzdal, 01.07-06.07.2018);

–Nanotexnologiyalar üzrə Birinci Ümumasiya konfransı «Nanotech Eurasia 2019» (Azərbaycan, Bakı, 03.10-04.10.2019).

Nəşrlər. Elmi tədqiqat işlərinin nəticələri 32 elmi işdə əks olunmuşdur: 18 elmi məqalə (onlardan 10-u impakt faktorlu beynəlxalq jurnallarda: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (IF 4.539) – 1, Journal of Dispersion Science and Technology (IF 2.017) – 3, Journal of Polymer Research (IF 2.426) – 1, Journal of Heat Transfer (IF 2.021) – 1, Russian Journal of Physical Chemistry A (IF 0.719) – 4), 13 beynəlxalq və respublika konfranslarının materialları və 1 Avrasiya patenti.

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu. Dissertasiya (320930 simvol) giriş (16280), beş fəsil (I fəsil – 95549, II fəsil – 53810, III fəsil – 91896, IV fəsil – 36807, V fəsil – 18400), nəticələr (8188) və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyaya 8 cədvəl, 30 şəkil və 52 qrafik daxildir. Dissertasiya işində 374 adda müxtəlif ədəbiyyatdan istifadə olunmuşdur.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı əsaslandırılır, işin məqsədi, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti izah olunur, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, əldə olunmuş nəticələrin aprobeiasyası haqqında məlumat verilir.

Birinci fəsildə (ədəbiyyat icmalı), əsasən, dispers sistemlərin fiziki xassələrinə, bu sistemlərdə qarşılıqlı təsir qüvvələrinə, dispers sistemlərin əldə edilməsi və dayanıqlığına həsr olunmuş elmi işlərin icmalı verilir. Dispers sistemlərin termofiziki, reoloji xüsusiyyətlərinin dispers fazanın hissəciklərinin növündən, konsentrasiyasından, formasından, həmçinin, dispers mühitin növündən və bu mühitin molekulları ilə dispers fazanın hissəciklərinin qarşılıqlı təsirindən asılı olduğu göstərilir. DLFO (Deryagin, Landau, Fervey və Overbax) nəzəriyyəsinə görə, dispers sistemlərdə strukturun əmələ gəlməsi, dispers sistemin

özünün dayanıqlılığı və fiziki xassələri hissəciklər arasındakı cazibə və itələmə qüvvələrinin balansından asılıdır, yəni iki hissəciyin qarşılıqlı təsirinə potensial enerjisi ilə müəyyən olunur⁵. Dispers sistemlərin stabilliyinə nail olunma şərtləri təhlil edilir. Bu fəsilə, həmçinin, bir çox hallarda fiziki xassələri Nyuton mayələrinin xassələrindən fərqlənən dispers sistemlərin reoloji xassələri barədə də ətraflı məlumat verilir.

Soyutma üçün təklif olunan flüidlər arasında ən yüksək istilik keçiriciliyinə malik, ən effektiv soyutma sistemləri olan nanoflüidlərin termofiziki xassələrinə, onların alınması və stabilləşdirilməsi üsullarına həsr olunmuş təcrübi və nəzəri elmi işlərin icmalı verilmişdir.

Nanoflüidlərin istilik keçiriciliyi mexanizminin mövcud modelləri və konsepsiyalarının tənqidi təhlili verilir. Bu fəsilə, həmçinin, polimer məhlullarının reologiyası, makromolekulların xarakterik parametrləri və ionların hidratasiyası haqqında da qısa məlumat verilir.

İkinci fəsilə işdə istifadə olunmuş maddələr, qurğular və tədqiqat metodları haqqında məlumat verilmişdir. İşdə öyrənilmiş bütün tədqiqat obyektləri dispers sistemlərdir:

- nano- və ferroflüidlər mayədə dispers paylanmış nanohissəciklərin suspenziyasıdır (kolloid dispersiyası) – dispers fazanın hissəciklərinin ölçüləri 1 – 500 nm tərtibindədir,
- mikroflüidlər və kvars qumunun suspenziyası dispersiyanın kobud növünə aiddir – dispers fazanın hissəciklərinin ölçüləri 500 nm-dən yuxarıdır,
- polietilenqlikolların duru sulu məhlulları molekulyar dispersiyalardır – dispers faza dispers mühitdə molekulyar səviyyədə paylanır – makromolekulların ölçüləri nanometr tərtibindədir.

Nano-, mikroflüidlərin, PEQ-in sulu məhlullarının nümunələrinin hazırlanması üsulları göstərilmişdir.

Üçüncü fəsilə nano- və mikrohissəcikli suspenziyaların - nano-, ferro- və mikroflüidlərin, həmçinin, kvars qumunun suspenziyasının termofiziki xassələrində hissəciklərarası və fazalararası qarşılıqlı təsirin rolunu öyrənməklə əldə olunan nəticələr müzakirə olunur. Nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinin bir çox modellərinin verilməsinə

⁵Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В.Дерягин – М: Наука, -1986, 206с.

baxmayaraq, təcrübə və nəzəri proqnozlar arasında bir çox uyğunsuzluqlar mövcuddur. Buna görə, nanoflüidlərin istilik keçiriciliyi mexanizmini izah etmək üçün, həm nanohissəciklərin aqreqasiyasını, həm də nanohissəcik ətrafında strukturlu maye nanotəbəqəsinin olmasını nəzərə alan yeni model təklif etmişik [3]. Biz, həmçinin, maye nanotəbəqəsi ilə nanohissəcik arasındakı Van der Waals qarşılıqlı təsir enerjisini hesablayaraq nanotəbəqənin qalınlığını təyin etmişik və nanohissəciklərin Broun hərəkətinin nanoflüidlərin istilik keçiriciliyindəki rolunu müəyyən etmişik.

Nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyində Broun hərəkətinin rolu Nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyində nanohissəciklərin Broun hərəkətinin rolunu aydınlaşdırmaq üçün bu mühitdə nanohissəciyə temperatur qradienti ilə bağlı qüvvə, daxili sürtünmə qüvvəsi və ağırlıq qüvvəsinin təsir göstərdiyi nanohissəcik üçün hərəkət tənliyini həll edərək, nanohissəciklərin orta sürətini təyin etmişik [3]. Temperatur qradienti ilə bağlı qüvvəni tapmaq üçün biz nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyini ölçmək üçün adətən «qaynar» naqıl metodundan (hot-wire method) istifadə olunduğunu nəzərə almışıq.

Müəyyən yaxınlaşmalar daxilində hərəkət tənliyini həll edərək nanoflüid daxilində nanohissəciyin hərəkət sürəti üçün aşağıdakı düstur almışıq:

$$v_x = \frac{nk_Bqr_n}{6\pi\eta k} \left(1 - e^{-\frac{6\pi\eta r_n t}{M}}\right). \quad (1)$$

burada, n – maye molekullarının birinci yaxınlaşmada sabit hesab olunan konsentrasiyası, k_B – Bolsman sabiti, M və r_n – nanohissəciyin uyğun olaraq kütlə və radiusu, v_x – nanohissəciyin sürətinin x oxuna proyeksiyası, η – mayenin dinamik özlülüyü, t – zaman, q – naqılın vahid uzunluğunun payına düşən istilik seli, k bircins mayenin istilikkeçiricilik əmsalıdır.

(1) ifadəsində parametrlərin qəbul edilə bilən qiymətlərini yerinə yazaraq otaq temperaturunda suda Cu nanohissəcikləri təmsalında «Cu-su» nanoflüidində nanohissəciklərin orta sürətini qiymətləndirmişik. Müəyyən etmişik ki, o, maksimal qiymətinə $\tau = 1/b = M/6\pi\eta r_n \approx 6,25 nc$ müddətindən sonra çatır və sonra dəyişmir: $v_{xmax} = nk_Bqr_n/6\pi\eta k \approx 1.63 m/s$.

Qeyd edək ki, nanohissəciklərin Broun hərəkətinin orta sürəti

onların temperatur qradienti ilə bağlı orta sürətindən kiçikdir. Maye molekullarının orta hərəkət sürətlərini təxmini olaraq belə qiymətləndirmək olar: $v_f = \sqrt{3RT/M_w}$, burada R – universal qaz sabiti, T temperatur, M_w suyun molyar kütləsidir. Otaq temperaturu üçün alarıq: $v_f \approx 645\text{m/s}$, yəni $v_x \ll v_f$. Beləliklə, biz görürük ki, nanohissəciklərin Broun hərəkətinin orta sürəti maye molekullarının sürətindən çox-çox kiçikdir ($v_n \leq v_{x\text{max}} \ll v_f$).

Nanohissəciyin sərbəst yola (λ) sərf etdiyi vaxtın (τ_n) maye molekulunun sərf etdiyi vaxta (τ_f) nisbəti üçün təxmini olaraq alarıq: $\tau_n/\tau_f = (\lambda/v_n):(\lambda/v_f) = v_f/v_n \approx 400$, yəni, maye molekullarının istilik mübadilə tezliyi kəmiyyətcə nanohissəciklərin istilik mübadilə tezliyindən iki tərtib yüksəkdir. Onda, nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyində nanohissəciklərin Broun hərəkətinin payını nəzərə almamaq olar və nanomayedə nanohissəcikləri maye molekulları ilə müqayisədə tərpənməz hesab etmək olar.

Nanoflüidlərdə nanohissəcik ətrafında strukturlaşmış maye təbəqəsinin qalınlığının təyini. Bir çox işlərdə suspenziyaların reoloji, termofiziki xassələri və onların stabilliyi dispers fazanın hissəcikləri ətrafında strukturlu maye nanotəbəqəsinin mövcudluğu ilə izah olunur.

Bu nanotəbəqənin qalınlığını təyin etmək üçün biz nanohissəciklə onun səthindəki maye nanotəbəqəsi arasındakı Van der Vaals qarşılıqlı təsir enerjisini hesablamışıq [3].

İki A və B fərdi molekulları arasındakı Van der Vaals qarşılıqlı təsir enerjisi məlum düsturla müəyyən edilir:

$$w = -C_{AB}/d^6, \quad (2)$$

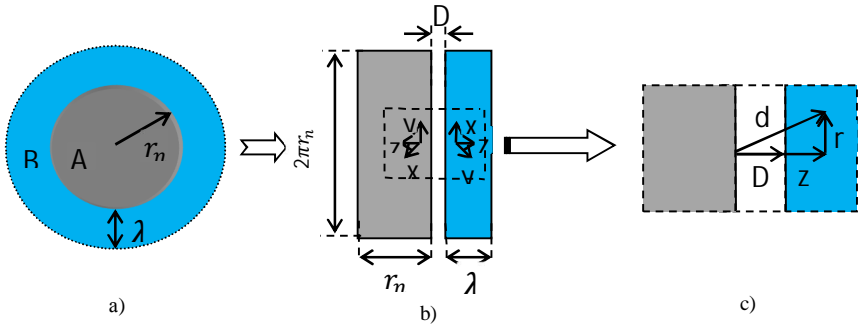
burada, C_{AB} hər üç payı – Keezom, Debay və London qarşılıqlı təsirlərini nəzərə alan A və B tipli molekullar arasındakı məxsusi qarşılıqlı təsir sabitidir, d – molekullar arasındakı məsafədir.

A və B tipli molekullardan təşkil olunmuş iki makroskopik cisim arasındakı Van der Vaals cazibə enerjisini tapmaq üçün biri A-da digəri B-də olmaqla bütün molekul cütlərinin qarşılıqlı təsir enerjilərini toplamaq lazımdır. Bu məqsədlə aşağıdakı altı ölçülü inteqralı hesablamaq lazımdır:

$$W_{AB} = - \int \int \frac{C_{AB}n_A dV_A n_B dV_B}{((x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + (z_A - z_B)^2)^{3/2}}, \quad (3)$$

burada n_A və n_B – A və B mühitlərinin vahid həcmnin payına düşən molekullarının sayı şəklində ifadə olunmuş sıxlığıdır, ndV_A və ndV_B – elementar həcmdəki molekulların sayıdır.

r_n radiuslu bərk hissəciklə (A) λ qalınlıqlı maye nanotəbəqəsi (B) arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini hesablamaq üçün biz real vəziyyəti şəkil 1b) və 1c)-də göstəriləndiyi kimi bir-birindən D məsafəsində yerləşən iki müstəvisəthli mühitlə əvəz etməyi təklif edirik. Bu tip hesablamalarda D məsafəsinin qiymətini bir çox bərk cisimlər və mayelər üçün qəbul edildiyi kimi $D \cong 0.165 \text{ nm}$ götürmək olar [28].



Şəkil 1. a) Bərk hissəciklə maye nanotəbəqə arasında Van der Vaals qarşılıqlı təsiri, b) bir-birindən D qədər aralı bərk hissəciyin molekulu ilə maye nanotəbəqə arasındakı qarşılıqlı təsir, c) (b)-də qırıq xətlərlə əhatə olunmuş sahənin böyüdülmüş halı.

Biz (3) inteqralını iki etapda hesablamışıq. Əvvəlcə bir A molekulu ilə qalınlığı λ olan B mühiti arasındakı qarşılıqlı təsiri hesablamışıq, sonra isə bu enerjini A mühitindəki bütün molekullar üzrə inteqrallamışıq.

Biz fərz edirik ki, bərk hissəciklə onun ətrafındakı maye arasındakı qarşılıqlı təsir λ məsafəsini əhatə edir. Birinci addım üçölçülü inteqralın B həcmində hesablanmasından ibarətdir və bunu silindrik koordinat sistemində aparmaq daha asandır (şəkil 1c).

$r_n \gg \lambda \gg D$ şərti daxilində inteqrallama bərk hissəciklə maye nanotəbəqəsi arasındakı vahid səthin payına düşən Van der Vaals enerjisi üçün aşağıdakı ifadəyə gətirir:

$$W_{AB} = -\frac{A_{AB}}{12\pi} \left(\frac{1}{D^2} + \frac{1}{(r_n + \lambda)^2} - \frac{1}{r_n^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (4)$$

Bu enerjini A və B mühitlərinin adgeziya işinə bərabərləşdirərək alırıq:

$$\sigma(1 + \cos\theta) = \frac{A_{AB}}{12\pi} \left(\frac{1}{D^2} + \frac{1}{(r_n + \lambda)^2} - \frac{1}{r_n^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (5)$$

Bu tənliyin təqribi həllini aşağıdakı kimi ifadə edə bilərik:

$$\lambda = \left(\frac{1}{D^2} - \frac{1}{r_n^2} - \frac{12\pi\sigma(1 + \cos\theta)}{A_{AB}} \right)^{-1/2}. \quad (6)$$

(6) tənliyində $r_n \gg \lambda$ şərti daxilində $1/D^2$ həddi ilə müqayisədə $1/r_n^2$ həddini nəzərə almamaq olar, bu isə nanotəbəqənin qalınlığının nanohissəciyin radiusundan asılı olmamasına gətirib çıxarır:

$$\lambda \approx D \left(1 - \frac{12\pi D^2 \sigma(1 + \cos\theta)}{A_{AB}} \right)^{-1/2}. \quad (7)$$

Bunu belə izah etmək olar ki, iki mühit arasında qarşılıqlı təsir mühitlərin səthinin ən yaxınlığında baş verdiyindən nanohissəciyin radiusu nanotəbəqənin qalınlığından çox-çox böyük olduqda hissəciyin daxilində səthdən λ -ya nəzərən çox aralı olan hissələrin qarşılıqlı təsire verdiyi payı nəzərə almamaq olar.

(7) düsturundan görüldüyü kimi nanoflüidlərdə bərk hissəcik ətrafındakı nanotəbəqənin qalınlığı baxılan bərk və maye mühitlərinin $D, \sigma, \theta, A_{AB}$ parametrləri ilə müəyyən olunan qarşılıqlı təsir ilə təyin edilir və $r_n \gg \lambda$ halında bərk hissəciyin radiusundan asılı deyil. İslatma güclü olduqca nanotəbəqənin qalınlığı da zəif islatma halına nəzərən böyük olur.

(7) tənliyindən, həmçinin, görüldüyü kimi nanoflüidlərdə dispers fazanın (bərk) və dispers mühitin (maye) parametrlərinin qiymətləri aşağıdakı şərti ödəməlidir: $12\pi D^2(1 + \sigma \cos\theta)/A_{AB} < 1$. (7) tənliyinin əsas üstünlüyü ondadır ki, bu düstur mikroskopik parametrlə (λ) iki mühitin qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən Hamaker sabiti (A_{AB}), səthi gərilmə əmsalı (σ) və islatma bucağı (θ) kimi asan ölçülə bilən makroparametrlər arasında əlaqəni müəyyən edir.

Nanohissəciklərin aqreqasiyasının nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinə təsiri. Nanohissəciklərin aqreqasiyasının nanoflüidlərin istilik keçiriciliyindəki rolunu müəyyən etmək üçün, biz nanohissəciklərin, nanohissəciklərin birləşməsi nəticəsində əmələ gələn klasterlərin və baza mayesinin molekullarının nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinə verdiyi payı nəzərə alan model qurmuşuq [12]. Bu modelə görə, istilik xətti istilik mənbəyinin – platin telin səthindən bu səthə birbaşa söykənən

baza mayesinin molekulları, nanohissəciklər və klasterlər vasitəsilə ötürülür.

Furye qanununa əsasən, nanoflüiddən vahid zamanda keçən istilik miqdarına (Q) payı nanohissəciklər (n), nanohissəciklərin aqreqasiyası nəticəsində əmələ gələn klasterlər (cl) və flüidin özünün molekulları verir (f):

$$\begin{aligned} Q &= -(k_n A_n + k_n A_{cl} + k_f A_f) \frac{\partial T}{\partial r} = \\ &= -k_f A_f \left(1 + \frac{k_n (A_n + A_{cl})}{k_f A_f} \right) \frac{\partial T}{\partial r'} \end{aligned} \quad (8)$$

burada, k_n və k_f – uyğun olaraq, nanohissəciklərin və baza mayesinin istilik keçiricilik əmsalları, A_n , A_{cl} и A_f – telin silindrik səthinə söykənən nanohissəciklərin, klasterlərin və baza mayesinin molekullarının en kəsiklərinin sahələridir.

Nanohissəciklərin həcmi payının φ tərifindən istifadə edərək, aqreqasiya əmsalını $c = n_{cl}/n_n$ ilə işarə edərək və telin silindrik səthinə söykənən müvafiq hissəciklərin en kəsiklərinin sahələrinin nisbətinin bu hissəciklərin vahid həcmdəki səth sahələrinin nisbətində mütənasib olduğunu nəzərə alaraq nanoflüidin istilik keçiriciliyinin artımı üçün $(k_{ef} - k_f)/k_f$ aşağıdakı düsturu alırıq:

$$\frac{k_{ef} - k_f}{k_f} = \frac{k_n}{k_f} \frac{\varphi r_f \left(1 + c \left(\frac{r_{cl}}{r_n} \right)^2 \right)}{(1 - \varphi) r_n \left(1 + c \left(\frac{r_{cl}}{r_n} \right)^3 \right)}. \quad (9)$$

burada, n_n , n_{cl} – vahid həcmdəki nanohissəciklərin, klasterlərin sayı və r_n , r_{cl} və r_f – müvafiq olaraq nanohissəciklərin, klasterlərin və maye molekullarının radiusudur.

Beləliklə, nanohissəciklərin aşağı konsentrasiyalarında ($\varphi \ll 1$) nanoflüidin istilik keçirmə əmsalının artımı nanohissəciklərin həcmi payı, istilik keçiriciliyi ilə düz və radiusu ilə tərs mütənasibdir.

Yüksək aqreqasiya halında $c \geq 1$ və $r_{cl}/r_n \gg 1$ (9) düsturu aşağıdakı formada düşür:

$$k_{ef} = k_f \left(1 + \frac{k_n}{k_f} \frac{\varphi r_f}{(1 - \varphi) r_{cl}} \right). \quad (10)$$

Tam aqreqasiya halında da $(n_n \rightarrow 0)$ $c = n_{cl}(t)/n_n(t) \rightarrow \infty$,

həmin (10) düsturu alınır.

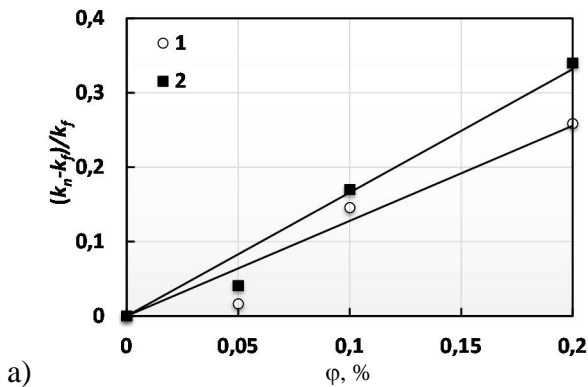
Nanohissəciklərin aqreqasiyası baş vermədikdə (9) düsturu «Kumar və d. (2004)»⁶ aldıqları şəkildə düşür:

$$k_{ef} = k_f \left(1 + \frac{k_n}{k_f} \frac{\varphi r_f}{(1 - \varphi) r_n} \right). \quad (11)$$

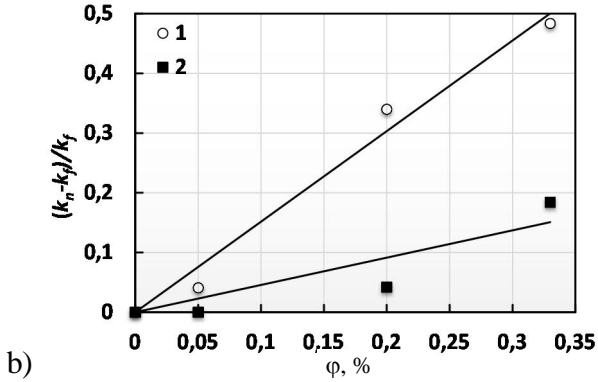
«Cu + qliserol» (1 əyrisi) və «Cu + su» (2 əyrisi) sistemləri üçün istilik keçiriciliyinin artımının Cu-un həcmi konsentrasiyasından asılılığı Qrafik 1a-da göstərilmişdir. Göründüyü kimi mis nanohissəciklərinin konsentrasiyası 0.2% olduqda, «Cu + qliserin» sistemində istilik keçiriciliyinin artımı təqribən 25%, «Cu + su» sistemi üçün isə 35% olur. Qrafik 1b-də nanohissəciklərin aqreqasiyasının «Cu + su» sisteminin istilik keçiriciliyinə təsiri əks olunmuşdur.

Göründüyü kimi nanohissəciklərin müəyyən ölçülərindən başlayaraq nanohissəciklərin koaqulyasiyası və aqreqasiyası nanofluidin istilik keçiriciliyinin əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına səbəb olur.

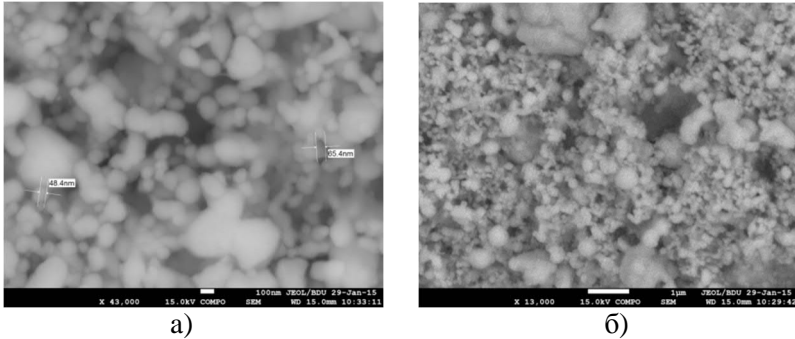
Məsələn, mis nanohissəciklərinin konsentrasiyası 0.33% olduqda, bir gün ərzində bu sistem üçün istilik keçiriciliyinin artımı 48%-dən 18%-ə düşür. «Cu (0.1%)+qliserin» sistemindəki mis nanohissəciklərin mikrofotoları suspenziyanın hazırlanmasından bir həftə sonra skanedic elektron mikroskopunda çəkilmiş və şəkil 2-də göstərilmişdir. Bu mikrofotolarda mis nanohissəciklərinin qeyri-bircins aqreqasiyaya uğradığını görmək mümkündür.



⁶Kumar D. H. Model for heat conduction in nanofluids / D.H. Kumar, H.E. Patel, V.R.R. Kumar et al. // Phys. Rev. Lett., 2004, 93, №14, p.144301.



Qrafik 1. (a) «Cu + gliserol» (1, $R^2=0.981$) və «Cu + su» (2, $R^2=0.951$) sistemlərinin istilik keçiriciliyinin artımının Cu nanohissəciklərinin həcmi konsentrasiyasından asılılığı; (b) aqreqasiyanın istilik keçiriciliyinə təsiri 1 – yeni hazırlanmış dispers sistem, 2 – hazırlandıqdan bir gün sonra (nanohissəciklərin müəyyən hissəsinin aqreqasiya nəticəsində çökməsindən sonra).



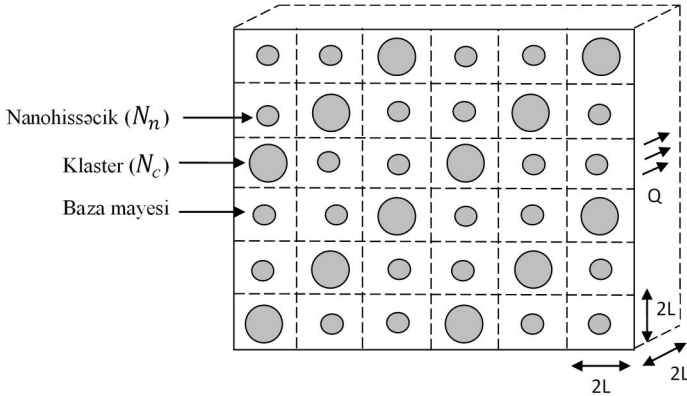
Şəkil 2. Mis nanohissəciklərinin (0.1%) qliserində SEM mikrofotoları: böyütmə a) $\times 43000$, b) $\times 13000$.

Nanohissəcik ətrafında mayenin nanotəbəqəsinin mövcudluğunu və nanohissəciklərin aqreqasiyasını nəzərə alan nanoflüidlərin effektiv istilik keçiriciliyi modeli. Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq nanohissəciklərin tərpənməz hesab edilə biləcəyi hal üçün nanoflüidlərin effektiv istilik keçiriciliyini təyin etmişik [3]. Nanoflüidi şəkil 3-də göstəriləndiyi kimi maye daxilində paylanan nanohissəciklər və nanohissəciklərin aqreqasiyası nəticəsində əmələ gələn klasterlərin periodik strukturu şəklində təsvir etmək olar. Mayeyə batırılmış N_n nanohissəcikdən və N_c klasterdən ibarət kəsilməz mühitin – massivin

termik müqavimətini paralel birləşmiş elementlərin müqaviməti kimi hesabmaq olar (şəkil 4):

$$\frac{1}{R} = \frac{N_n}{R_1} + \frac{N_c}{R_2}, \quad (12)$$

burada, R_1 və R_2 – uyğun olaraq nanohissəcikli və klasterli kubların termiki müqavimətləridir.

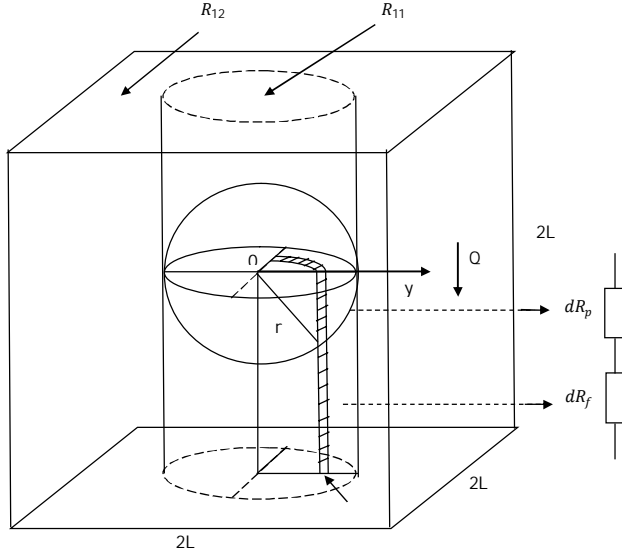


Şəkil 3. Nanohissəciklərdən, klasterlərdən və baza mayesindən ibarət nanoflüidün sxematik təsviri

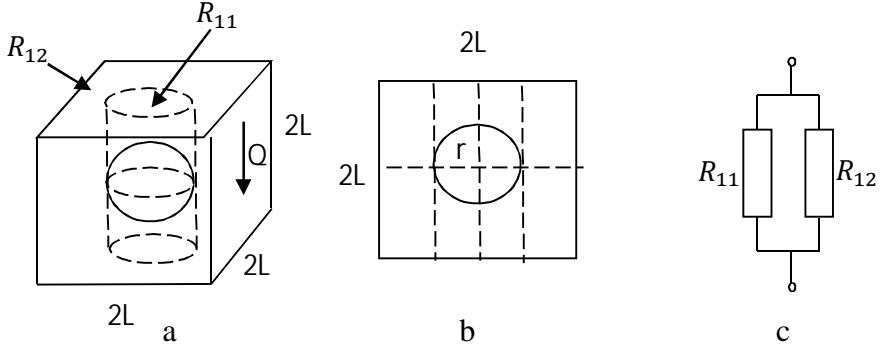
Şəkil 4-də göstərilən kubun istilik müqaviməti elementar yuvacığın adiabatik müstəvilərlə fraqmentlərə bölünməsi yoluyla təyin edilə bilər (şəkil 5). Bu halda kubun istilik müqavimətini paralel birləşmiş daxilində hissəcik olan sütunun müqaviməti R_{11} və kubun qalan hissəsinin müqavimətinə R_{12} əsasən tapa bilərik:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{11}} + \frac{1}{R_{12}}. \quad (13)$$

Şəkil 4-də göstəriləndiyi kimi, tili $2L$ olan kubun içərisindəki sütunun dördüdə biri qalınlığı dy olan sonsuz sayıda təbəqə dəsti şəklində təqdim edilə bilər. Sonsuz nazik dy qalınlıqlı təbəqənin istilik müqaviməti bir-birilə ardıcıl birləşmiş iki hissənin müqavimətlərinin cəminə bərabərdir: hissəcik təbəqəsinə aid istilik müqaviməti dR_p və baza mayesinin təbəqəsinə aid istilik müqaviməti dR_f və bu təbəqələr paralel olduğundan sütunun istilik müqavimətinin tərs qiyməti aşağıdakı kimi təyin edilə bilər:



Şəkil 4. Sonsuz kiçik dy qalınlıqlı təbəqələrdən ibarət kub.



Şəkil 5. a) elementar yuvacıq, b) yuvacığın adiabatik müstəvilərlə fraqmentlərə bölünməsi, c) yuvacığın hissələrinin termik müqavimətlərinin birləşmə sxemi

$$\frac{1}{R_{11}} = 4 \int_0^r \frac{1}{2dR_p + 2dR_f} =$$

$$= 4 \int_0^r \frac{1}{\frac{2(L - \sqrt{r^2 - y^2})}{k_f \frac{\pi}{2} y dy} + \frac{2\sqrt{r^2 - y^2}}{k_n \frac{\pi}{2} y dy}} = \int_0^r \frac{\pi k_f y dy}{L - \beta \sqrt{r^2 - y^2}} \quad (14)$$

burada, $\beta = 1 - k_f/k_n$ və r hissəciyin radiusudur.

Aqrəqasiya əmsalını $\alpha = N_c/(N_n + N_c)$, $1 - \alpha = N_n/(N_n + N_c)$,

$r_c = nr_n$ və $h = [6/\pi(1 - \alpha + \alpha n^3)]^{1/3}$ ilə işarə edərək, nanohissəciklərin aqreqasiyasını nəzərə alaraq nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyinin artımı üçün aşağıdakı düsturu alırıq:

$$\frac{k_{ef}}{k_f} = \frac{(1 - \alpha)}{2} \left\{ \left[2 - \frac{\pi}{2} h^2 \varphi^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{\pi}{\beta} \left[\frac{1}{\beta} \ln \left(1 - \beta h \varphi^{\frac{1}{3}} \right) + h \varphi^{\frac{1}{3}} \right] \right\} + \frac{\alpha}{2} \left\{ \left[2 - \frac{\pi}{2} n^2 h^2 \varphi^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{\pi}{\beta} \left[\frac{1}{\beta} \ln \left(1 - \beta n h \varphi^{\frac{1}{3}} \right) + n h \varphi^{\frac{1}{3}} \right] \right\}. \quad (15)$$

Nanohissəciklər aqreqasiyaya uğramadığı halda $\alpha = 0$ və $h = (6/\pi)^{1/3}$ (15) tənliyi aşağıdakı şəkildə düşür:

$$\frac{k_{ef}}{k_f} = \frac{1}{2} \left\{ \left[2 - \left(\frac{9\pi}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \varphi^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{\pi}{\beta} \left[\frac{1}{\beta} \ln \left(1 - \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \beta \varphi^{\frac{1}{3}} \right) + \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \varphi^{\frac{1}{3}} \right] \right\}. \quad (16)$$

Nanohissəcik ətrafında strukturlu maye nanotəbəqəsinin olması nanohissəciklərin həcmi konsentrasiyasının $(1 + \delta)^3$ dəfə artmasına səbəb olur:

$$\varphi_{ef} = n_n \frac{4}{3} \pi (r_n + \lambda)^3 = n_n \frac{4}{3} \pi r_n^3 (1 + \delta)^3 = (1 + \delta)^3 \varphi \quad (17)$$

Aqreqasiyaya məruz qalmayan nanohissəciklər üçün Yu və Choi, effektiv mühit nəzəriyyəsi ilə istifadə edərək, maye və nanohissəciklər arasındakı fazalararası qarşılıqlı təsiri nəzərə alaraq «nanohissəciklərin effektiv istilik keçiricilik əmsalı»⁷ üçün aşağıdakı düsturu almışlar:

$$k_{ne} = \frac{[2(1 - \gamma) + (1 + \delta)^3(1 + 2\gamma)]\gamma}{(\gamma - 1) + (1 + \delta)^3(1 + 2\gamma)} k_n, \quad (18)$$

burada, $\gamma = k_{layer}/k_f$ – nanotəbəqənin istilik keçiricilik əmsalının mayenin istilik keçiricilik əmsalına nisbətidir.

(17) və (18) düsturlarında k_n -ni k_{ne} və φ -ni φ_{ef} -lə əvəz edərək, mayenin fazalararası nanotəbəqəsinin nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinə təsirini təhlil edə bilərik. Beləliklə, nanohissəciklərin aqreqasiyası və nanohissəcik ətrafında strukturlu nanotəbəqənin mövcudluğu nəzərə alınmaqla nanoflüidin istilik keçiriciliyinin artımı aşağıdakı kimi təyin olunur:

⁷Yu W., Choi S.U.S. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model // J. Nanopar Res., 2003, № 5, p.167–171

$$\frac{k_{ef}}{k_f} = \frac{(1-\alpha)}{2} \left\{ \left[2 - \frac{\pi}{2} h^2 \varphi_{ef}^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{\pi}{\beta'} \left[\frac{1}{\beta'} \ln \left(1 - \beta' h \varphi_{ef}^{\frac{1}{3}} \right) + h \varphi_{ef}^{\frac{1}{3}} \right] \right\} + \frac{\alpha}{2} \left\{ \left[2 - \frac{\pi}{2} n^2 h^2 \varphi_{ef}^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{\pi}{\beta'} \left[\frac{1}{\beta'} \ln \left(1 - \beta' n h \varphi_{ef}^{\frac{1}{3}} \right) + n h \varphi_{ef}^{\frac{1}{3}} \right] \right\}. \quad (19)$$

Nanohissəciklərin aqreqasiyası baş vermədiyi və yalnız nanohissəcik ətrafında strukturlu maye nanotəbəqəsi olduğu halda, (19) düsturu aşağıdakı şəkildə düşür:

$$\frac{k_{ef}}{k_f} = \frac{1}{2} \left\{ \left[2 - \left(\frac{9\pi}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \varphi_{ef}^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{\pi}{\beta'} \left[\frac{1}{\beta'} \ln \left(1 - \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \beta' \varphi_{ef}^{\frac{1}{3}} \right) + \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \varphi_{ef}^{\frac{1}{3}} \right] \right\}, \quad (20)$$

burada $\beta' = 1 - k_f/k_{ne}$.

Qrafik 2-də (A) «CuO+Su»^{8,9} [12], b) «Al₂O₃+Su»^{9,10}, (c) «CuO+Etilenqlikol»⁹ və d) «Al₂O₃+Etilenqlikol»⁹ nanoflüidlərinin istilikkeçiriciliyinin artımının eksperimental qiymətlərinin təklif etdiyimiz modelin proqnostik nəticələri ilə müqayisəsi göstərilmişdir. Nanohissəciklərin aqreqasiyasının və nanohissəcik ətrafında strukturlu maye nanotəbəqəsinin mövcudluğunun nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinə təsiri 1 əyriyə ilə (formula (16)), 2 (15), 3 (20) və 4 (19) təsvir olunmuşdur. Hər bir nanoflüid üçün nanotəbəqənin qalınlığı (7) düsturu ilə müəyyən edilmişdir: $A_{CuO} = 28.4 \cdot 10^{-20} J$, $A_{Al_2O_3} = 15 \cdot 10^{-20} J$, $A_{Su} = 3.8 \cdot 10^{-20} J$, $A_{EG} = 5.7 \cdot 10^{-20} J$, $\sigma_{Su} = 72 mN/m$, $\sigma_{EG} = 48 mN/m$ və $t = 25^\circ C$ temperaturda $D = 0.165 nm$ götürərək Bertoldun kompozisiya qaydasından istifadə etmişik: $A_{AB} \approx \sqrt{A_A A_B}$. Qrafiqlər Mathcad 15-də parametrlərin aşağıdakı qiymətlərində qurulmuşdur: nanohissəcik radiusu $r_n = 10 nm$, nanotəbəqənin qalınlığı (7) düsturu əsasında hesablanmışdır: $\lambda \approx 1 \div 1.3 nm$, nanotəbəqənin istilik keçiriciliyi $k_{layer} = 2k_f$ ($\gamma = 2$), aqreqasiya əmsalı $\alpha = 0.1$,

⁸Das S.K. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids / S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen et al. // J. Heat Transfer, 2003, 125, p.567–574.

⁹Lee S. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, / Lee S., Choi S.U.S., Li S. et al. // J. Heat Transfer, 1999, 121, p.280–289.

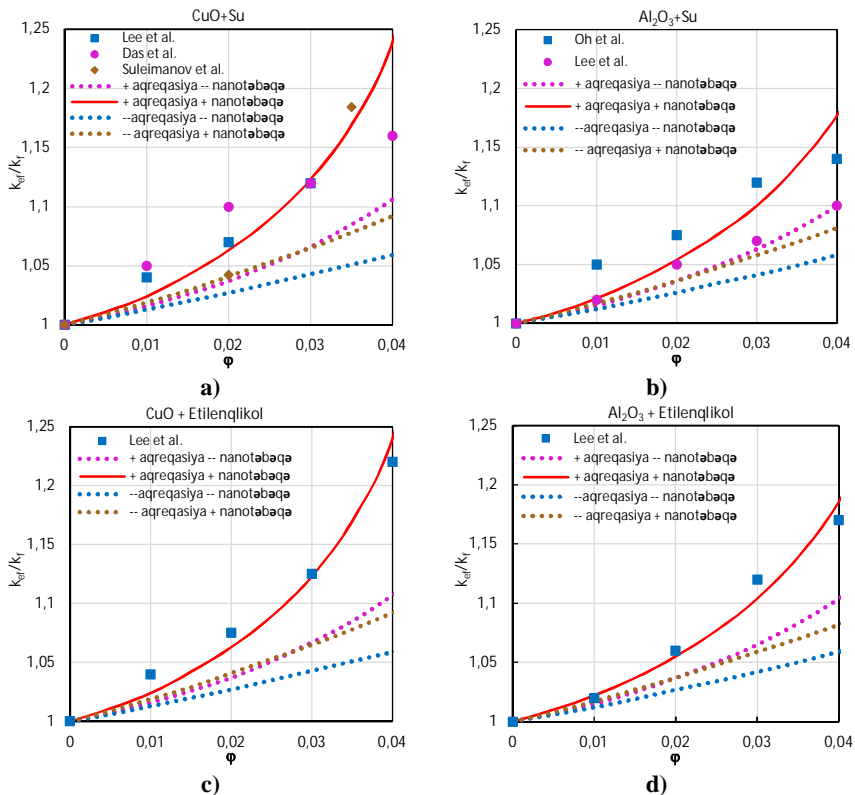
¹⁰Oh D. Thermal Conductivity Measurement and Sedimentation Detection of Aluminum Oxide Nanofluids by Using the 3x Method. / D. Oh, A. Jain, J. K. Eaton et al. // Int. J. Heat Fluid Flow, 2008, 29, p.1456–1461.

nanohissəciklərin birləşməsi ilə əmələ gələn klasterin radiusu $r_c = 3r_n$, istifadə olunan maddələrin istilik keçiricilik əmsalları: su $k_f = 0.6Vt/(m \cdot K)$, etilenqlikol $k_f = 0.254Vt/(m \cdot K)$, mis oksid (CuO) $k_n = 400Vt/(m \cdot K)$, alüminium oksid (Al₂O₃) $k_n = 30Vt/(m \cdot K)$.

Qrafik 2 (a)-(d) dən göründüyü kimi nanohissəcik ətrafında nanotəbəqə olmadıqda və nanohissəciklərin aqreqasiyası baş vermədikdə, model təcrübi nəticələrlə müqayisədə aşağı qiymətlər verir (1 əyriləri). Yalnız aqreqasiya və ya yalnız nanohissəcik ətrafında maye nanotəbəqəsinin mövcudluğunu nəzərə aldıqda nəzəri qiymətləndirmə eksperimental nəticələrə yaxınlaşır, lakin istilik keçiriciliyi nisbəti k_{ef}/k_f təcrübi nəticələrdən hələ də kiçik alınır (müvafiq olaraq 2 və 3 əyrilər).

Yalnız nanohissəciklərin aqreqasiyası və nanohissəcik ətrafında maye nanotəbəqəsinin mövcudluğunu nəzərə aldıqda, eksperimental nəticələrlə yaxşı uzlaşma əldə olunur (4 əyriləri). Bunu, bir tərəfdən, nanohissəcik ətrafında yaranan quruluşlu maye nanotəbəqəsinin nizamlı olmasına görə baza mayesinə nəzərən istiliyi daha yaxşı keçirməsi və bunun nanonoflüidın istilikkeçiriciliyinə verdiyi payın yüksək olması ilə izah etmək olar. Digər tərəfdən isə yuxarıda qeyd edildiyi kimi klasterlərin nanoflüidın istilik keçiriciliyinə verdiyi payın nanohissəciyə nəzərən daha yüksəkdir.

Aşağıdakı qanunauyğunluqlar müşahidə olunur: nanohissəciklərin kiçik konsentrasiyalarında ($\varphi < 0.03$) aqreqasiya və nanotəbəqənin mövcudluğunun nəzərə alınması nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinə eyni dərəcədə təsir göstərir, lakin $\varphi = 0.03$ konsentrasiyasından başlayaraq baza mayesində nanohissəciklərin həcmi konsentrasiyasının artması ilə aqreqasiyanın payı (2 əyriləri) nanotəbəqənin payını üstələyir (3 əyriləri). Bu, suspenziyada nanohissəciklərin konsentrasiyasının artması ilə onların aqreqasiya ehtimalının artmasına görə baş verir. Təklif olunan modelin mənfi cəhətləri aşağıdakılardır: böyük ölçülü klasterlərin çökməsi nəzərə alınmır ki, bu da nanohissəciklərin yüksək konsentrasiyalarında istilik keçiriciliyinin anomal artmasına səbəb olur. Qəbul olunur ki, klasterlərin ölçüləri monodispersdir və onların istilik keçiricilik əmsalı nanohissəciklərlə eynidir. Lakin bu çatışmazlıqların nanohissəciklərin aşağı konsentrasiyalarında istilik keçiriciliyinə təsiri cüzdür.



Qrafik 2. Bizim modelin nəticələri ilə eksperimental nəticələrin müqayisəsi (a) CuO + Su, (b) Al₂O₃ + Su, (c) CuO + Etilenqlikol və (d) Al₂O₃+ Etilenqlikol ($r_n = 10nm$, $\lambda = 1nm$, $k_{layer} = 2k_f$ ($\gamma = 2$), $\alpha = 0.1$, $r_c = 3r_n$).

Maqnit nanohissəcikli nanoflüidlərin anizotrop istilik keçiriciliyinin modelləşdirilməsi. Ferroflüidlərin anizotrop istilik keçiriciliyinin əsas səbəbi kimi maqnit nanohissəciklərinin zəncir qruplarının əmələ gəlməsi göstərilən işlərin çoxluğuna baxmayaraq, bu mexanizm hələ də nəzəri olaraq sübut edilməmişdir. Maqnit sahəsinin ferroflüidlərin istilik keçiriciliyinə təsirini izah etmək üçün biz xarici maqnit sahəsinin təsiri altında maqnit nanohissəciklərinin aqreqasiyanı nəzərə alaraq nəzəri hesablamalar aparmışıq və aldığımız nəticələri mövcud eksperimental nəticələrlə müqayisə etmişik [1].

Əvvəlcə ferroflüidlərin istilik keçiriciliyini xarici maqnit sahəsi olmadıqda, sferik nanohissəciklərin maye daxilində aqreqasiyaya uğra-

madığını və bərabər paylandığını fərz edərək, onların tərpənməz olduğu statik hal üçün müəyyən etmişik. Bunun üçün nanoflüidlərin effektiv istilik keçiriciliyi modelinin qurulması zamanı istifadə etdiyimiz üsuldən istifadə etmişik [3] və ferroflüidlərin istilik keçiriciliyi üçün aşağıdakı düsturu almışıq:

nanohissəciklər aqreqasiya olunmadığı halda

$$k_{na} = -\frac{\pi k_f}{2\beta^2} \ln \left(1 - 2\beta^3 \sqrt{\frac{3\varphi}{4\pi}} \right) - \frac{k_f}{\beta} \sqrt{\frac{3\pi^2\varphi}{4}} + \left[1 - \sqrt[3]{\frac{9\pi\varphi^2}{16}} \right] k_f, \quad (21)$$

nanohissəciklər aqreqasiya olduğu halda

$$k_a = -\frac{2k_f}{\beta^2} (\ln(1 - \beta) + \beta), \quad (22)$$

burada, $\beta = 1 - k_f/k_p$, φ – nanohissəciklərin həcmi konsentrasiyası, k_p və k_f – uyğun olaraq, hissəciyin və baza mayesinin istilikkeçiricilik əmsallarıdır.

Eksperimental olaraq müəyyən edildiyi kimi maqnit sahəsinin təsiri altında nanohissəciklərin bir hissəsi maqnit sahəsi boyunca zəncir şəkilli klasterlər əmələ gətirir və bu proses maqnit sahəsinin artması ilə daha da güclənir. Baxdığımız halda, ferroflüidin ümumi həcmi iki hissənin cəmi şəklində göstərmişik: aqreqasiya olunmuş maqnit nanohissəcikli həcm (zəncirşəkilli klasterlər) V_a və aqreqasiyaya uğramamış, bircins paylanmış nanohissəcikli həcm V_{na} .

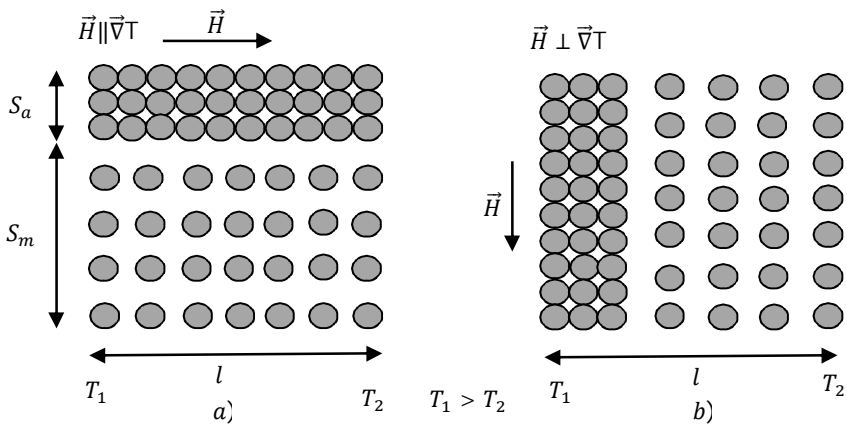
Ferroflüidlərin istilik keçiriciliyi maqnit sahəsi temperatur qradientinə (k_{\parallel}) paralel olduqda aşağıdakı kimi ifadə edilə bilər (bu halda ferroflüidin istilik keçiriciliyi paralel birləşmiş iki elementin keçiriciliyi kimi göstərilə bilər (şəkil 6a)):

$$k_{\parallel} = k_a \varphi_a + (1 - \varphi_a) k_{na}. \quad (23)$$

Maqnit sahəsi temperatur qradientinə perpendikulyar olduqda, ferroflüidlərin istilik keçiriciliyi (k_{\perp}) şəkil 6b-də göstəriləndiyi kimi ardıcıl birləşmiş elementlərininki kimi təyin oluna bilər:

$$k_{\perp} = \left(\frac{\varphi_a}{k_a} + \frac{1 - \varphi_a}{k_{na}} \right)^{-1}. \quad (24)$$

burada,



Şəkil 6. Zəncir şəkilli klasterlərdən və bircins paylanmış, aqreqasiyaya uğramamış nanohissəciklərdən ibarət ferroflüidün en kəsiyinin sxemi: a) maqnit sahəsi temperatur qradientinə paraleldir; b) maqnit sahəsi temperatur qradientinə perpendikulyardır.

$$\varphi_a = \frac{V_a}{V_a + V_{na}} = \frac{1}{1 + \frac{\pi}{6} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \frac{1}{\varphi}}$$

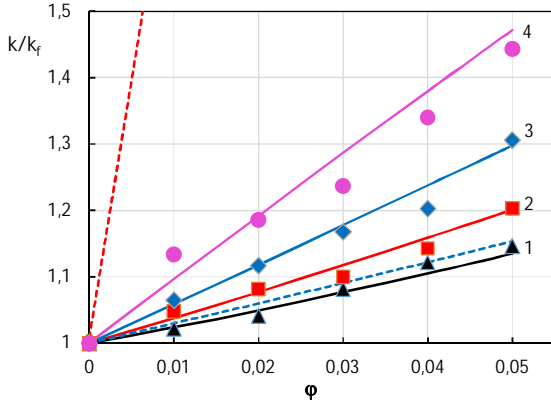
Qrafik 3 və Qrafik 4-də təklif olunan modelin proqnozları (istilik keçiriciliyi artımının (23) və (24) düsturları ilə təyin olunan qiymətləri), müvafiq olaraq «Fe–Su»¹¹ və «Fe₃O₄–Kerosin»¹² ferroflüidlərinin istilik keçiriciliyi artımının eksperimental nəticələri ilə müqayisə edilir.

Maqnit sahəsi olmadıqda, ferroflüidlərin (üçbucaq) istilik keçiriciliyi qeyri-maqnit, bərk nanohissəcikli nanoflüidlərindən fərqlənir. Ferroflüidlərin istilik keçiriciliyini artımının qiyməti, maqnit sahəsi temperatur qradientinə perpendikulyar olduğu halda da eyni olur (1 əyrisi).

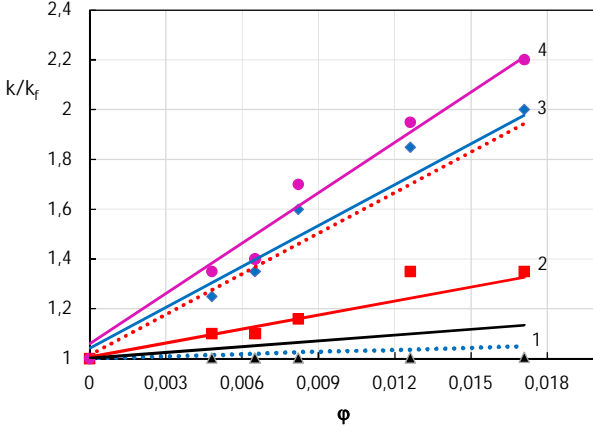
Maqnit sahəsi temperatur qradientinə paralel olduğu halda (2, 3, 4 əyrləri), ferroflüidlərin istilik keçiriciliyinin artımı perpendikulyar hala nisbətən daha yüksəkdir (1 əyrisi) və maqnit sahəsinin artması ilə istilik keçiriciliyinin artımı da artır.

¹¹Li Q., Xuan Y., Wang J. Experimental Investigations on Transport Properties of Magnetic Fluids // Exp. Therm. Fluid Sci., 2005, 30, p.109–116.

¹²Philip J., Shima P. D., Raj B. Enhancement of Thermal Conductivity in Magnetite Based Nanofluid Due to Chainlike Structures // Appl. Phys. Lett. 2007, 91, p.2003108.



Qrafik 3. Təklif olunan modelin proqnozlarının «Fe-Su» ferroflüidinin istilik 1.0 keçiriciliyi artımının eksperimental nəticələri ilə müqayisəsi. Bütöv əyri 1 ($\alpha = 0.400$) maqnit sahəsinin temperatur qradientinə perpendikulyar olduğu hala aiddir və 2 ($\alpha = 0.167$), 3 (0.267), 4 (0.400) bütöv əyriləri maqnit sahəsinin temperatur qradientinə paralel olduğu hala aiddir. ($H = 0G$ üçbucaq), ($100G$ kvadrat), ($160G$ romb), ($240G$ dairə) simvolları maqnit sahəsinin intensivliyinin müxtəlif qiymətlərinə uyğundur. Hashin və Ştrixman yuxarı sərhəddi qırmızı rəngli, alt sərhəddi isə göy rəngli qırıq xətlərlə göstərilir.



Qrafik 4. Təklif olunan modelin proqnozlarının «Fe₃O₄-Kerosin» ferroflüidinin istilik keçiriciliyi artımının eksperimental nəticələri ilə müqayisəsi. Bütöv əyri 1 ($\alpha = 0.80$) maqnit sahəsinin temperatur qradientinə perpendikulyar olduğu hala aiddir və 2 ($\alpha = 0.62$), 3 (0.85), 4 (0.88) bütöv əyriləri maqnit sahəsinin temperatur qradientinə paralel olduğu hala aiddir. ($H = 0G$ üçbucaq), ($125G$ kvadrat), ($200G$ romb), ($300G$ dairə) simvolları maqnit sahəsinin intensivliyinin müxtəlif qiymətlərinə uyğundur. Hashin və Ştrixman yuxarı sərhəddi qırmızı rəngli, alt sərhəddi isə göy rəngli qırıq xətlərlə göstərilir.

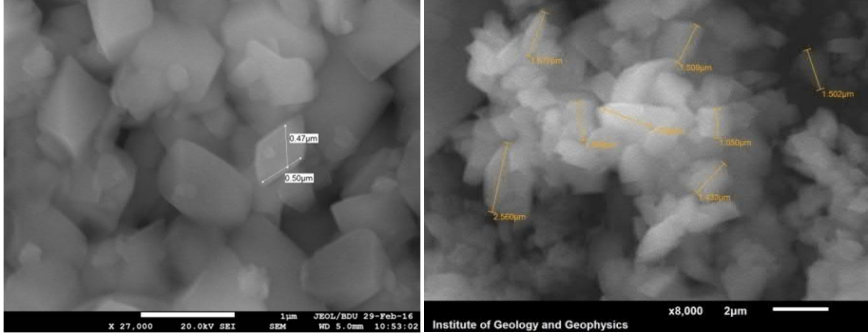
Bu nəticələr göstərir ki, maqnit sahəsinin intensivliyinin artması ilə, daha çox nanohissəciklər aqreqasiya olunaraq zəncirvari struktur əmələ gətirir ki, bunların da ferroflüidlərin istilik keçiriciliyinə verdiyi pay aqreqasiya olunmamış nanohissəciklərininkindən yüksəkdir.

Ferromaqnit nanohissəciklərin yüksək maqnit qavrayıcılığına malik olması səbəbindən nisbətən zəif maqnit sahəsi (~ 600 G) ferroflüidlərdə güclü maqnitləşmə (doyma maqnitləşməsinin 90%-inə bərabər) yaradır. Göründüyü kimi, Lanjevan parametri maqnit nanohissəciklərinin maqnit sahəsi boyunca zəncirvari quruluş əmələ gəyirməsinə cavabdehdir və buna görə də aqreqasiya dərəcəsi də Langevin parametrinə, yəni maqnit sahəsinin intensivliyinə mütənasib olmalıdır $\alpha \sim L \sim H$. Qrafik 3 və Qrafik 4-dən göründüyü kimi təklif olunan model, eksperimental nəticələrlə yaxşı uzlaşır.

Xarici maqnit sahəsində, maqnit dipol qarşılıqlı təsirinin enerjisi dipolun istilik enerjisi ilə müqayisədə ($L > 1$) kifayət qədər böyük olduqda, nanohissəciklərin maqnit momentləri maqnit sahəsi istiqamətində düzülməyə başlayır və həmin istiqamətdə uzunluğu maqnit sahəsinin intensivliyi artdıqca böyüyən zəncirlər əmələ gətirirlər. Bu zəncirlər zəncirin istiqaməti boyunca istiliyi ötürmək üçün səmərəli körpüçüklər təşkil edir. Modelimizə görə, ferroflüidin ümumi həcmi iki hissədən ibarətdir: aqreqasiya olunmuş maqnit nanohissəciklərinə (zəncirvari klasterlərdən) ibarət həcm və aqreqasiya olunmamış dispers paylanmış nanohissəciklərdən ibarət həcm. Xarici maqnit sahəsinin artması ilə aqreqasiya dərəcəsi – aqreqasiya olunmuş nanohissəciklərdən ibarət həcmə artır. Beləliklə, zəncirvari klasterlərin ferrofluidin istilik keçiriciliyinə verdiyi pay maqnit sahəsinin intensivliyindən və bu zəncirlərin temperatur qradiyentinə nisbətən istiqamətdən asılıdır; zəncirin istiqaməti temperatur qradiyentinə paralel olduqda ferroflüidin istilik keçiriciliyində daha yüksək artım müşahidə olunur, zəncirin istiqaməti temperatur qradiyentinə perpendikulyar olduqda isə demək olar ki, istilik keçiriciliyində heç bir dəyişiklik müşahidə olunmur.

[Ni₅(μ₅-pppmda)₄Cl₂ və [Ni₃(μ₃-ppza)₄Cl₂] metal string komplekslərinin hissəcikləri olan nano- və mikroflüidlərin termofiziki xassələri. Tərkibində pentanikel (Ni₅) və trinickel (Ni₃) metal string komplekslərinin monokristallik mikrohissəcikləri olan mikromayelərin

və polikristallik Cu, Al və Ni nanohissəcikləri olan nanomayelərin sabitliyini və termofiziki xüsusiyyətlərini ətraflı araşdırmışığı [2, 5, 8]. Ni5 və Ni3 mikromayelərinin SEM mikrofotolarından görünür ki, hazırlandıqdan 6 saat sonra da bu dispersiyalar stabildirlər (şəkil 7).

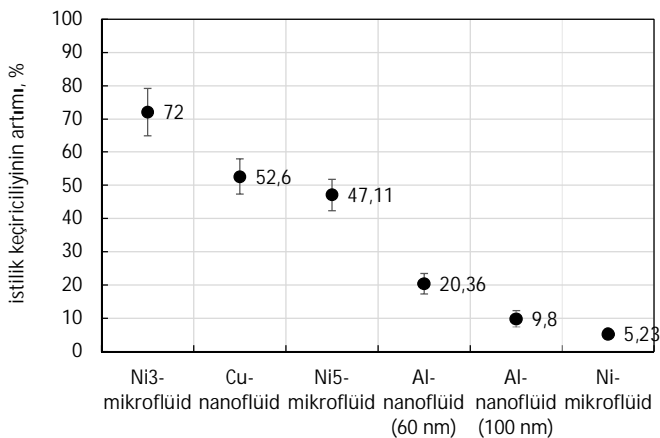


Şəkil 7. a) Monokristallik $[Ni_5(\mu_5\text{-pppmda})_4Cl_2]$ (1%) və b) $[Ni_3(\mu_3\text{-ppza})_4Cl_2]$ (1%) metal string komplekslərinin mikrohissəciklərinin (hazırlandıqdan 6 saat sonrakı) (30% gliserin + 70% su) baza mayesində SEM görüntüləri.

Fikrimizcə, baza mayesində Ni3 və Ni5 metal string komplekslərinin (MSK) mikrohissəciklərinin yüksək stabilliyinin üç səbəbi var: a) MSK hissəciklərinin üzvi fraqmentləri ilə su molekulları arasında hidrogen rabitələri yaranır; b) bu komplekslərin mikrohissəciklərinin sıxlıqlarının Ni3 ($\rho_m = 1.644 \text{ q/sm}^3$), və Ni5 ($\rho_m = 1.668 \text{ q/sm}^3$) baza mayesinin sıxlığına ($\rho_{bf} = 1,07 \text{ q/sm}^3$) nəzərən yuxarı olmasına baxmayaraq, Cu nanohissəciklərinin sıxlığından ($\rho_{Cu} = 5 \text{ q/sm}^3$) xeyli aşağıdır, 3) SEM mikrofotolarından (şəkil 7) ölçüləri üzüm şərtləri ilə müəyyən olunan klasterlərin əmələ gəlməsi aydın görünür.

Tədqiq etdiyimiz dispersiyalarda hissəciklər arası məsafənin müşahidə olunan qiymətlərində (0,2-0,5 mkm) (atomların ölçüləri ilə müqayisədə böyük məsafələrdə), kolloid hissəciklərinin yüksək nizamlılıq dərəcəsi olan tiksotrop kolloid strukturlu stabil assosiasiyaları əmələ gəlir (şəkil 7).

Nanoflüidlərin istilik keçiriciliyinin artımı 5% həcmi konsentrasiyaya qədər öyrənilmişdir, çünki nanohissəciklərin konsentrasiyasının sonrakı artımı qeyri-sabitliyə və çöküntülərə səbəb olur. Alınan nəticələr qrafik 5-də göstərilmişdir. Müqayisədən görünür ki, ən yaxşı nəticə monokristallik $[Ni_5(\mu_5\text{-pppmda})_4Cl_2]$ (1%) və $[Ni_3(\mu_3\text{-ppza})_4Cl_2]$ (1%)



Qrafik 5. Hissəciklərin həcmi konsentrasiyası 5% olan halda müxtəlif nano- və mikroflüidlərin istilik keçiriciliyinin artımı.

metal string komplekslərinin mikrohissəciklərinin və mis nanohissəciklərinin istifadəsi zamanı alınır: «Ni₃-su-qliserin» sistemi üçün istilik keçiriciliyinin artımı baza mayesi ilə müqayisədə təxminən 72%, «Cu-su-qliserin» sistemi üçün 53%, «Ni₅-su-qliserin» sistemi üçün isə 47% təşkil edir. Polikristallik alüminium və nikel nanohissəciklərinin istifadəsi zamanı, «Al-su-qliserin» və «Ni-su-qliserin» sistemlərinin istilik keçiriciliyinin artımı nisbətən aşağıdır: 50-70 nm ölçülü Al nanohissəciklər üçün təxminən 20% və 90-110 nm ölçülü Al nanohissəciklər üçün təxminən 10% və yalnız polikristal Ni mikrohissəcikləri üçün təxminən 5%-dir. Müqayisə yolu ilə Ni₃ və Ni₅ metal string komplekslərinin mikrohissəciklərinin monokristallik quruluşunun mikroflüidlərin istilikkeçiriciliyindəki rolunu aydınlaşdırmaq üçün eyni ölçülü polikristallik Ni mikrohissəciklərindən istifadə edilmişdir.

Ni₃ və Ni₅ metal-string kompleksinin mikrohissəciklərindən istifadə edərkən istilik keçiriciliyində yüksək artımın əldə edilməsi, fikrimizcə, birincisi, bu hissəciklərin baza mayesində yüksək stabilliyi ilə bağlıdır ki, bu da metal-string kompleksinin hissəciklərinin üzvi fragmentləri ilə su molekulları arasında hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi nəticəsində əldə edilir. İkinci səbəb metal simli komplekslərin hissəciklərinin monokristallığıdır. Adi metalların və onların oksidlərinin mikrohissəcikləri ilə maye molekulları arasında belə rabitələrin

olmaması onların mayədə tez çökməsinə gətirib çıxarır, bunun sayəsində mayeyə metal (və ya onların oksidlərinin) mikrohissəciklərini əlavə edildikdə istilik keçiriciliyinin artması müşahidə edilmir.

Polikristallarda monokristallik hissələrin çoxsaylı sərhədləri tipli səpici mərkəzlərin sayının artması ilə bu sərhədlərdə keçiricilik elektronlarının səpilməsi nəticəsində qalıq termomüqavimətə verilən pay artır və bu da monokristallik halla müqayisədə polikristallik metallarda istilikkeçiriciliyinin azalmasına gətirib çıxarır. Polikristallik Ni mikrohissəciklərinin istifadəsi zamanı istilik keçiriciliyinin artımı yalnız 5,23% təşkil edir və hissəciklərin sürətli çökməsi səbəbindən sistem qeyri-sabitdir (qrafik 5). SEM mikrofotolardan (şəkil 7) görüldüyü kimi, $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2]$ и $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-pppmda})_4\text{Cl}_2]$ MSK hissəcikləri monokristallikdirlər: hissəciklər düzgün həndəsi formaya malikdirlər, MSK hissəciklərinin monokristal təbiətinə görə onlarda qalıcı termiki müqavimət çox kiçik olması bu tip mikroflüidlərin yüksək istilikkeçiriciliyinə səbəb olur.

Nanoflüidlərin praktiki tətbiqi həmişə onların axını ilə əlaqəli olduğundan, biz Cu nanoflüidinin və Ni3 və Ni5 mikrofluidlərinin reoloji xassələrini də tədqiq etmişik. Nəticələr baza mayesində metal string kompleksinin mikrohissəciklərinin yüksək dayanıqlığına dair kolloid strukturunun əmələ gəlməsi haqqındakı fərziyyələrimizi təsdiqləyir. Baza mayesi nyuton mayesidir, lakin nanohissəciklərin əlavə edilməsi onun reoloji təbiətini psevdoplastikə doğru dəyişir. Tədqiq olunan nanomayelərin reologiyası Ostvald-De Veylin qüvvət üstü qanunu ilə yaxşı təsvir edilir.

Baza mayesi ilə müqayisədə nano mayenin özlülüyünün artmasının mexanizmi mürəkkəbdir. Bəzi tədqiqatçılar hesab edirlər ki, reoloji modellərdə nano-, mikrohissəciklərin mayədəki suspenziyaları kimi dispers sistemlər ikifazlı sistemlər kimi qəbul edilməlidir ki, burada «sərbəst» dispersiv mühit (dispersiv mühitin hissəciklərin aqreqatlarının içərisinə daxil olmayan və nanohissəciklərə birləşməyən hissəsi) əslində onların özlülüyünü müəyyən edir. Mayeyə bərk hissəciklərin əlavə edilməsi aşağıdakı amillərə görə onların özlülüyünü artırır: hissəciklər sabit sürətlə bərk cisim kimi hərəkət edir və mayenin sürət profilini pozur. Hissəciklər arasındakı maye hissəsində sürət qradienti təmiz maye ilə müqayisədə daha yüksək olur. Mayenin hissəciklər arasındakı yüksək mexaniki gərginliyi eyni ümumi sürət qradienti

üçün daha yüksək gərginliyə səbəb olur və bu, daha yüksək özlülük kimi özünü göstərir. Həm də bərk hissəciklər vasitəsilə əlavə şaquli impuls ötürülməsi baş verir və molekulyar impuls köçürməsinə bənzəyir, bu da süspanziyanın özlülüyünü artırır.

Bəzi müəlliflər iddia edirlər ki, nanohissəciklərin mayeyə əlavə edilməsi mayenin «strukturlaşmasına» gətirib çıxarır, yəni mayədə nanohissəciklərin olması nanohissəciklər vasitəsilə maye molekulları arasında qarşılıqlı təsirin orta radiusunu artırır. Nanoflüidlər baza mayesindən daha nizamlı olur və hissəciklərin konsentrasiyası artdıqca daşıyıcı mayenin nizamlanma dərəcəsi artır. Nanohissəcik yaxınlığında maye molekullarının qısa mənzilli düzülüşünün xarakterik xətti miqyası baza mayesi ilə müqayisədə təxminən iki dəfə böyük olur. Flüidin düzülüş dərəcəsinin artması onun effektiv özlülüyünün artmasına səbəb olur. Aşağı deformasiya sürətlərində nanohissəciklər irəliləmə hərəkətini yerinə yetirməklə yanaşı, həm də fırlanmağa macal tapırlar, bu da nanoflüidin özlülüyünə əhəmiyyətli pay verir.

Apardığımız tədqiqatlar göstərdi ki, nanoflüidlərin özlülüyü hissəciklərin ölçüsünün artması ilə azalır. Bu onunla izah olunur ki, nanohissəciklərin ölçülərinin azalması ilə onların xüsusi səthi hissəciklərin radiusuna tərs mütənəsb olaraq böyüyür və xüsusi səthin artması ilə mayenin hərəkətinə qarşı nanohissəciklərin daxili sürtünməsi artır. Aqreqatların əmələ gəlməsi halında özlülüyün təbiəti tiksotrop kolloid quruluşla müəyyən edilir. Belə sistemlərdə sürüşmə deformasiyasının sürətinin artması kolloid quruluşu dağıdır, nəticədə özlülük azalır.

Nano- və mikroflüidlərin səthi gərilməsinin tədqiqi göstərdi ki, bütün hallarda nanoflüidlərin səthi gərilmə əmsalı baza mayesi ilə müqayisədə azalır. Bu, Ni5 mikrofluidinin tədqiqində daha aydın görünür. 5% mis nanohissəciklərin əlavə edilməsi mayenin səthi gərilməsini 15,6% azaldır, eyni miqdarda Ni5 mikrohissəciklərinin eyni mayeyə əlavə edilməsi isə 37,5% azalma ilə nəticələnir. Səthi gərilmə əmsalının azalması onu göstərir ki, Ni3 və Ni5 metal-string komplekslərinin mikrohissəcikləri mayenin bütün həcmi və səthi boyu daha yaxşı paylanmışdır, buna görə nano və mikrohissəcikli dispersiyanın islanması baza mayesinin islanması ilə müqayisədə daha azdır və bu süspanziyanın axınına hidrodinamik müqavimət daha az olacaq.

Kvars qumu süspanziyasının aqreqativ dayanıqlılığı. Biz zeta potensialın qumlu mühitin psevdoyaynana prosesinə təsirini və onun

kimyəvi tənzimlənməsinin mümkünlüyünü ətraflı tədqiq etmişik [6, 9]. Araşdırmalarımızda zeta potensialını təyin etmək üçün axın potensialı metodundan və Helmholtz-Smoluxovski tənliyindən istifadə etmişik. Emal olunmamış və kimyəvi cəhətdən emal olunmuş kvars qumunun orta təzyiqi 0,01 MPa olan su ilə psevdoqaynaması prosesi tədqiq edilmişdir.

Qum təzahürü müəyyən kritik təzyiq düşküsündən başladığına görə mayenin filtrasiyası qum təzahürü prosesinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Aydınır ki, mayenin özlülüyünü azaltmaq və ya məsaməli mühitin ötürmə qabiliyyətini artırmaq qum təzahürü ehtimalını əhəmiyyətli dərəcədə azaldır.

Məsaməli mühitin işlənməsindən əvvəl və sonra mayenin filtrasiya əmsalları Darsi qanunu əsasında müəyyən edilmişdir.

İstifadə olunan kimyəvi reagentin əsas komponenti aminlərin və fosfor efirlərinin reaksiyasının məhsulu olan trietanolammonium fosfatdır. Kvars qumunu emal etmək üçün 30 qr quma 0.25-4.0 ml aqreqasiyaedici qarışıq və 20 ml elektrolit (kalium xloridin 2%-li sulu məhlulu) əlavə edilmiş və sonra bütün kütlə qarışdırılmışdır.

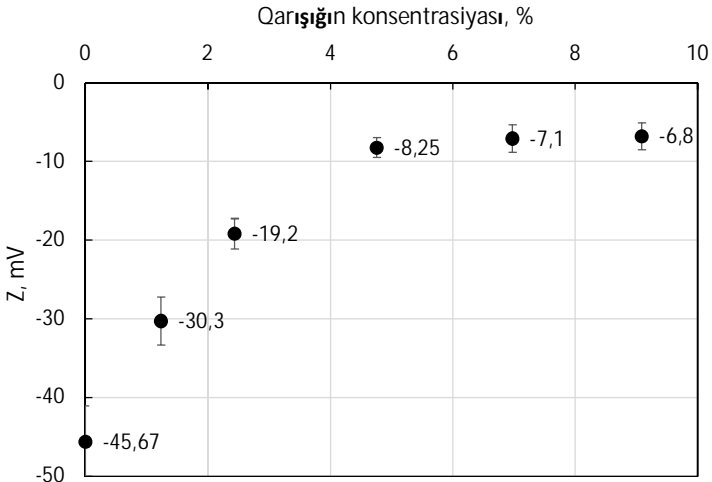
Silisiyum oksid kristallarının SiO_2 səthi qismən hidratlaşır. İonlaşma qabiliyyətinə malik H_2SiO_3 əmələ gəlir: $\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$. SiO_2 ilə «qohum» olan HSiO_3^- ionları SiO_2 -nin səthində adsorbsiya olunaraq onun mənfi yüklənməsinə səbəb olur (potensialtəyinedici ionlar), H^+ ionları isə (əks ionlar) məhlula keçirlər.

Qumu təklif olunan aqreqasiyaedici sistemlə emal etdikdə, əmələ gələn trietanolammonium fosfat maddəsi müsbət yüklənərək əks ionların sıx təbəqəsinə birləşir, bu isə qum hissəciyinin ətrafındakı ikiqat elektrik təbəqəsinin diffuz hissəsinin qalınlığının, və deməli zeta potensialının azalmasına səbəb olur (qrafik 6).

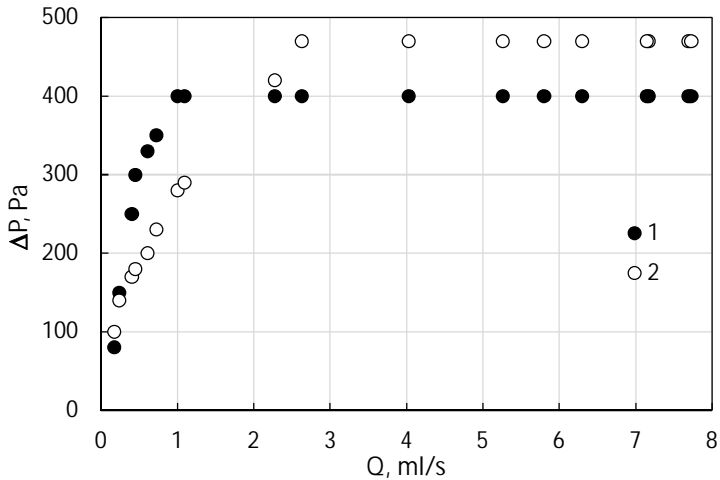
Qrafik 7-də psevdoqaynamanın əsas xarakteristikası (ΔP - Q) verilmişdir (ΔP – təzyiq düşküsü, Q – həcmi sürət).

Qrafik 7-dən görüldüyü kimi, emal olunmuş qum üçün psevdoqaynamanın başlama sürəti emal olunmamış qum ilə müqayisədə 2.632 dəfə yüksəkdir və emal olunmuş qum üçün filtrasiya halından psevdoqaynama halına keçid daha hamardır (emal olunmuş qum üçün filtrasiya oblastında əyrinin meyli emal olunmamış qum ilə müqayisədə 2.815 dəfə azdır): psevdoqaynama emal olunmuş qum halında maye-

nin daha yüksək sürətində başlayır.



Qrafik 6. Qumun zeta potensialının aqreqasiyaedici qarışıqının konsentrasiyasından asılılığı.



Qrafik 7. Emal olunmamış (1) və emal olunmuş (2) qumların psevdoqaynama ayrılırları.

Bu, qumun monodispersliyinin emal nəticəsində pozulduğunu və reagentin təsiri ilə qum dənəciklərinin aqreqasiyası nəticəsində qumun polidispersləşdiyini göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, reagentlə emal

olunma hissəciklərin aparılma sürətinin artmasına səbəb olur.

Qrafikdən həmçinin görünür ki, psevdoqaynama başlayana qədər eyni təzyiq düşgüsündə emal olunmuş qum üçün filtrasiya olunmuş mayenin həcmi emal olunmamış qum ilə müqayisədə daha yüksəkdir (filtrasiya oblastından psevdoqaynama oblastına keçid nöqtəsində 2.632 dəfə). Bu, qumun emalının onun psevdoqaynamaya qarşı müqavimətinin artmasına səbəb olduğunu göstərir: maye emal olunmuş qumdan yüksək sürətlərdə də süzülür və qum hərəkətsiz qalır.

Dördüncü fəsilə müxtəlif fraksiyalı polietilenqlikollarının duru sulu məhlullarında qarşılıqlı təsir və struktur xüsusiyyətləri üzrə tədqiqatların nəticələri təqdim olunmuşdur.

Polietilenqlikol-su sistemində makromolekulların həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsiri. Polietilenqlikolların sulu məhlulunda makromolekulların konformasiyası və ölçülərini təklif etdiyimiz yeni refraktometrik metodla tədqiq etmişik [14, 15, 17, 19, 23-26, 29]. Optik tezliklərdə dipol və ionlar işıq dalğasının elektrik sahəsinin istiqamətini izləyə bilmədiyindən, mühitin polyarizasiyasına əsas payı bu sahənin təsiri altında rəqs edən elektronlar verir və bu halda bircins mühit üçün Lorents-Lorens qanunu ödənilir. Polimerlərin duru sulu məhlulları üçün, mühitin polyarizasiyasına bütün komponentlərin verdiyi payları nəzərə almaqla bu qanun müəyyən çevirmələrdən sonra aşağıdakı şəkildə düşür:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2} + \frac{c}{3} \left(\frac{M_w}{M_p} - \frac{\rho N_A}{M_p} \alpha_w \right) k, \quad (25)$$

burada n və n_w – müvafiq olaraq məhlulun və suyun sındırma əmsalları, M_w , M_p – uyğun olaraq suyun və polimerin molyar kütlələridir, ρ – məhlulun sıxlığı, N_A – Avogadro ədədi, k – bir makromolekula birləşmiş su molekullarının sayını təyin edən qarşılıqlı təsir parametri (hidratasiya ədədi), α_w – polimer makromolekullarına birləşmiş sərbəst su molekullarının polyarlaşma əmsalıdır. $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) - c$ koordinatlarında $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ nisbətinin polimerin məhluldakı konsentrasiyasından asılılıq qrafikini quraraq və bu qrafikin meyli bucağına görə k parametrini təyin edərək (25) düsturu əsasında polimer makromolekullarının su molekulları ilə qarşılıqlı təsirin təbiətini təhlil edə bilərik. Həmçinin,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2} + \frac{c \rho N_A}{3M_p} \alpha_p, \quad (26)$$

Lorents-Lorens qanunundan istifadə edərək, müxtəlif molekulyar kütləli polietilenqlikolun duru sulu məhlulunda hidratlaşmamış makromolekulun konformasiyası saxlanmaqla polyarlaşma əmsalını təyin edərək və bu parametri təxminən makromolekulun həcminə bərabər

götürərək $\alpha_p \approx V_{macro} = 4\pi \left(\sqrt{\langle R_i^2 \rangle} \right)^3 / 3$ makromolekulun ətalət radiusunu

$\sqrt{\langle R_i^2 \rangle} = \sqrt[3]{3\alpha_p / (4\pi)}$, eləcə də makromolekulyar zəncirin ucları

arasındakı orta kvadratik məsafəsini hesablamışıq: $R_{or.kv.} = \sqrt{\langle R^2 \rangle} =$

$\sqrt{6\langle R_i^2 \rangle}$. Hesablamalar göstərir ki, tədqiq olunan bütün polietilenqlikollar üçün makromolekulyar zəncirin ucları arasındakı məsafə məhlulda

polimerin konsentrasiyasının artması ilə azalır (yəni, makromolekulyar «yumaqlar» kiçilir) və müəyyən konsentrasiyadan başlayaraq

dəyişmir. Bu nəticəni «yumaqlar» arasında güclü qarşılıqlı təsirin olması və bunun nəticəsində onların bir-birlərinə nüfuz etməsi ilə izah

etmək olar. Makromolekulların ölçüsünün sabitləşməsinin başlanğıc konsentrasiyası polimerin molekulyar kütləsinin artması ilə aşağı

konsentrasiyalara doğru sürüşür. Bunun səbəbi, eyni konsentrasiyada uzun zəncirli makromolekulların qısa zəncirli makromolekullara

nisbətən daha böyük həcm tutmasıdır və buna görə də uzun zəncirli makromolekulların qarşılıqlı təsiri polietilenqlikolun molekulyar kütləsinin artması ilə daha kiçik konsentrasiyadan başlayır. Makromolekulların ölçülərinin sabilləşmə konsentrasiyasına aid bir sıra parametrlər cədvəl 1-də verilmişdir.

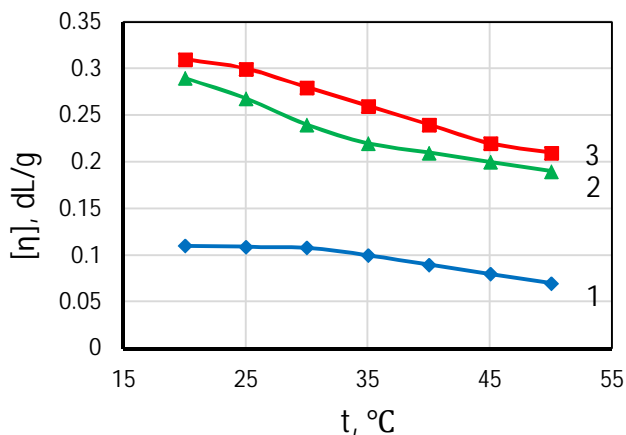
Cədvəl 1. Makromolekulların ölçülərinin sabilləşmə konsentrasiyasına aid parametrlər.

M	600	1000	1500	3000	6000	20000
n	13.63636364	22.72727273	34.09091	68.18182	136.3636364	454.5455
L, m	0.000000006	0.00000001	1.5E-08	3E-08	0.00000006	2E-07
C_{cr}, %	2	1	0.8	0.7	0.5	0.2
a, m³	2.17E-28	3.32E-28	5.5E-28	1.1E-27	2.5E-27	1E-26
R_{II}, m	3.8103E-10	4.38992E-10	5.19E-10	6.54E-10	8.59868E-10	1.36E-09
R_{cp.kb}, m	9.33329E-10	1.07531E-09	1.27E-09	1.6E-09	2.10624E-09	3.34E-09
b, m	1.45184E-10	1.15628E-10	1.08E-10	8.56E-11	7.39373E-11	5.58E-11
N	41.32695543	86.48387294	139.0318	350.5	811.4981775	3581.567
b/d	0.665980242	0.530405937	0.494904	0.392624	0.339162016	0.256154

Natrium hidroksidin polietilenqlikol makromolekullarının su molekulları ilə qarşılıqlı təsirində rolu. Müxtəlif molekulyar kütləli (1000, 3000 və 6000, 8000 və 3000) polietilenqlikolların duru sulu məhlullarının reoloji xüsusiyyətlərinin 293-313°K temperatur intervalında öyrənilməsinə əsaslanaraq, biz bu məhlullara natrium hidrok-sid (0.1 mol/L) daxil edildikdə makromolekulların sulu mühitlə qarşı-lıqlı təsirinin təbiətini öyrənməyə çalışmışıq [4, 7]. Gətirilmiş özlülük-lərin (η_{sp}) konsentrasiya asılılıqları qurulmuş və qrafiklərdən Flori- Haggins tənliyindən istifadə edərək tədqiq olunan məhlullar üçün xarakterik özlülüklər ($[\eta]$) və Huggins sabitləri (K_h) təyin edilmişdir. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ üçün makromolekulyar zəncirin ucları ara-sındakı orta kvadratik məsafə Flory-Huggins düsturu ilə təqribi olaraq qiymətləndirilmişdir. Mark-Kun-Hauving tənliyinin ($[\eta] = KM^\alpha$) parametrləri $lg[\eta] - lgM$ asılılığının qrafikindən tapılmışdır. Özlü axının aktivasiya enerjiləri Arrenius tənliyindən istifadə etməklə hesablanmışdır: $\eta = \eta_0 \exp(\Delta E/RT)$, burada R universal qaz sabiti, T – temperaturdur.

Qrafik 8-dən görüldüyü kimi, xarakteristik özlülük PEQ-in mole-kulyar kütləsinin artması ilə artır və temperaturun artması ilə azalır. Məlumdur ki. xarakteristik özlülük, təcrid olunmuş makromolekulla-rın məhlulda davranışını müəyyən edir və onların məhlulda fırlanma və irəliləmə hərəkətləri zamanı həlledici daxilində sürtünmə səbəbin-dən yaranan enerji itkisini xarakterizə edir. Makromolekulyar yumaq-ların ölçüləri PEQ-in molekulyar kütləsinin artması ilə böyüyür, bu da xarakteristik özlülüüyün artmasına gətirib çıxarır. Makromolekulyar zəncirin seqmentləri və su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin zəifləməsi səbəbindən temperaturun artması ilə yumaqların axını asanlaşır. Qrafikdən görüldüyü kimi PEQ-in sulu məhluluna natrium hidrok-sid (0.1 mol/l) əlavə etdikdə, xarakteristik özlülük artır, bunu Na + ionlarının molekulyar zəncirlərə birləşməsi nəticəsində onların seq-mentlərinin bir-birindən itələnməsi hesabına makromolekulyar yu-maqların ölçülərinin artması ilə izah etmək olar.

«Su+PEQ20000» sistemi üçün Huggins sabiti otaq temperaturunda təxminən 0.25-0.26 aralığındadır, bu, PEQ20000-in otaq temperatu-runda suda yaxşı həll olduğunu göstərir, ancaq temperaturun artması ilə 35 °C-dən başlayaraq Huggins sabiti 0.5-dən böyük olur, bu isə həll

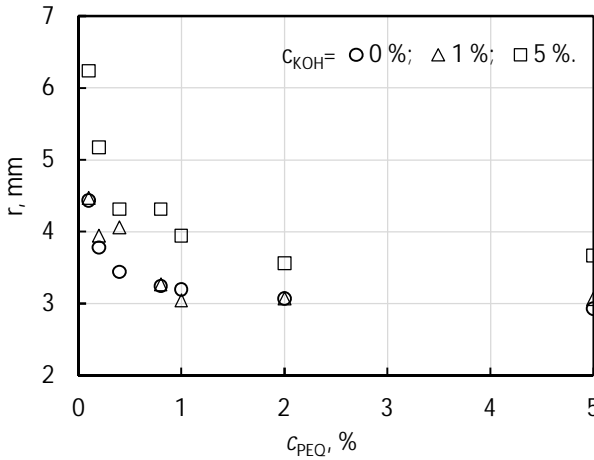


Qrafik 8. (1) «(0.1mol/l NaOH+H₂O) + PEQ 3000», (2) «H₂O + PEQ 20000» и (3) «(0.1mol/l NaOH+H₂O) + PEQ 20000» sistemlərinin xarakteristik özlülüyünün temperatur asılılığı.

olmanın pisləşdiyinin göstəricisidir. PEQ-in sulu məhluluna NaOH əlavə edilməsi, Huggins sabitinin qiymətinin artmasına, yəni bütün temperaturlarda, o cümlədən otaq temperaturunda da PEQ-in həllolmasının pisləşməsinə səbəb olur. Yəqin ki, bunun səbəbi sərbəst su molekullarının konsentrasiyaya mütənasib şəkildə Na^+ və OH^- ionlarının hidratlaşmasına cəlb olunması səbəbindən məhlulda saylarının azalmasıdır. Mark-Kun-Hauwinq tənliyinin parametrlərinə görə müəyyən olunmuşdur ki, PEQ-in sulu məhluluna NaOH-ın əlavə edilməsi makromolekulyar yumaqların seqmentləri ilə su molekulları arasında neytral qarşılıqlı təsirə səbəb olur, beləliklə NaOH-un iştirakı ilə makromolekulyar yumaqlar, teta məhlullarda olduğu kimi, neytral vəziyyətdə olurlar. PEQ-in sulu məhlullarında NaOH-ın olması, özlü axınının aktivləşmə enerjisinin artmasına gətirib çıxarır ki, bu da natrium hidroksid əlavə edildikdə makromolekulyar yumaqların ölçülərinin artması ilə əlaqədar olaraq onların hərəkətinin çətinləşməsi səbəbindən baş verir.

Kalium hidroksidinin polietilenqlikolların sulu məhlullarında makromolekulyar yumaqların formalaşmasına təsiri. Polietilenqlikol 20000-in sulu məhlullarında kalium hidroksidinin makromolekulyar yumaqların ölçüsünə təsirini refraktometrik metoddla tədqiq

etmişik və Lorents-Lorens tənliyindən istifadə edərək makromolekul-
ların konformasion polyarlaşma əmsalını, orta kvadratik ölçülərini
təyin etmişik [10, 11].



Qrafik 9. Makromolekulyar zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin polietilenqlikol 20000-in sulu məhluluna kalium hidroksid daxil edildikdə polimerin konsentrasiyasından asılılıq qrafikləri: $C_{KOH} = 0\%$ (○), 1% (□), 5% (△).

Polietilenqlikolların bütün məhlulları üçün, makromolekulyar zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə məhlulda polimerin konsentrasiyasının artması ilə azalır (yəni, makromolekulyar «yumaqlar» kiçilir) və müəyyən bir konsentrasiyadan başlayaraq stabilləşir (qrafik 9). Bu nəticə «yumaqlar» arasında güclü qarşılıqlı təsirin olması hesabına onların bir-birinə müdaxilə etməsi ilə izah edilə bilər. Polietilenqlikolun sulu məhlulunda KOH-ın olması makromolekulyar yumaqların ölçüsünün artmasına səbəb olur. Kalium hidroksid konsentrasiyasının artması ilə makromolekulların ölçüsünün stabilləşməsinin başlanğıc konsentrasiyası daha yüksək konsentrasiyalara doğru sürüşür. Bunu hidratlaşmış kalium ionlarının makromolekula birləşməsi ilə izah etmək olar, bu səbəbdən makromolekulların bəndləri bir-birini itələyir və makromolekulyar yumaqların bir-birinə müdaxiləsi çətinləşir. Bundan əlavə, hidratlaşmış kalium ionları və hidroksid ionları yumaqların içinə girərək makromolekulların yaxınlaşmasına və yığılmasına mane olur. Polimer məhlulunda KOH konsentrasiyasının artması

ilə bu qarşılıqlı təsir güclənir.

Polietilenqlikolların duru sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətləri. 0,1 mol/l NaOH-ın sulu məhlullarında PEQ 3000 və PEQ 20000-in 1-5%-li məhlulları hazırlanmış və onların dinamik özlülüyü və elektrik keçiriciliyi 293 ÷ 353K temperatur aralığında ölçülmüşdür [27-28, 30-32].

Dielektrik nüfuzluluğu xüsusi yığılmış qurğuda körpü üsulu ilə ölçülmüşdür. Yuvacıq sınaq məhlulu ilə doldurulmuş qızıl örtüklü elektrodları olan kondansatordan ibarətdir. Qurğu nümunənin elektrik tutumunu və keçiriciliyini elektrik sahəsinin 20÷200000 Hz tezliklərində ölçməyə imkan verir.

Müxtəlif molekulyar kütləli polietilenqlikolların sulu məhlullarının relaksasiya müddətlərinin konsentrasiya və temperatur asılılıqları öyrənilmişdir.

Hər bir məhlul üçün Koul-Koul diaqramları (keçiriciliyin xəyali hissəsinin onun real hissəsindən asılılığının qrafikləri) qurulmuş, diaqramlardan məhlullarda mövcud olan strukturların relaksasiya müddəti tapılmışdır. Relaksasiya müddətlərinə görə Debay düsturundan istifadə edərək relaksatorların – su-polimer komplekslərinin ölçüləri (~10 nm) hesablanmışdır. Qeyd edək ki, nəzərdən keçirilən tezliklərdə müşahidə olunan dispersiya, fikrimizcə, α -dispersiyadır və elektrik sahəsinin təsiri altında su-polimer kompleksinin ikiqat elektrik qatında yüklərin hərəkəti ilə bağlıdır. Bu dispersiyanı müşahidə etmək üçün tədqiq olunan məhlullara xüsusi olaraq az miqdarda NaOH (0,1 mol/L) daxil edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, hər iki PEG fraksiyaları (3000 və 20000) üçün məhlulda mövcud olan strukturların relaksasiya müddətləri məhlulda PEG konsentrasiyasının artması ilə artır, lakin temperaturun artması ilə azalır. Məhlullarda mövcud olan relaksatorların relaksasiya müddəti də polietilenqlikolu molekulyar kütləsinin artması ilə artır.

Bu nəticələr moleküstü quruluşların, yəni polietilenqlikolların nəzərdən keçirilən duru sulu məhlullarında mövcud olan hidratlanmış makromolekulyar yumaqların α polarizasiyası ilə izah edilə bilər. Məhlulda polimer konsentrasiyasının artması ilə makromolekulyar yumaqlar bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmağa və bir-birinə nüfuz etməyə başlayır. Nəticədə su-polimer kompleksləri – iki, üç və s. bir-birinə nüfuz edən makromolekulyar yumaqlar əmələ gəlir. Bu, həmçinin refrak-

tometrik nəticələrlə də təsdiqlənir ((25) və (26) düsturları). Debye düsturu ilə qiymətləndirilən relaksatorların ölçüləri (~10 nm) iki, üç və s.dəfə refraktometrik üsulla müəyyən edilən makromolekulyar yumaqların ölçülərindən böyük alınır. Məhluldakı polimerin molekulyar kütləsinin artması ilə daha çox su molekulu makromolekullarla hidrogen rabitələri ilə bağlanır, hidratlaşmış makromolekulyar yumaqların ölçülərini artırır. Temperatur artdıqca bu hidrogen rabitələri dağılır, bu da relaksatorların ölçülərinin azalmasına səbəb olur.

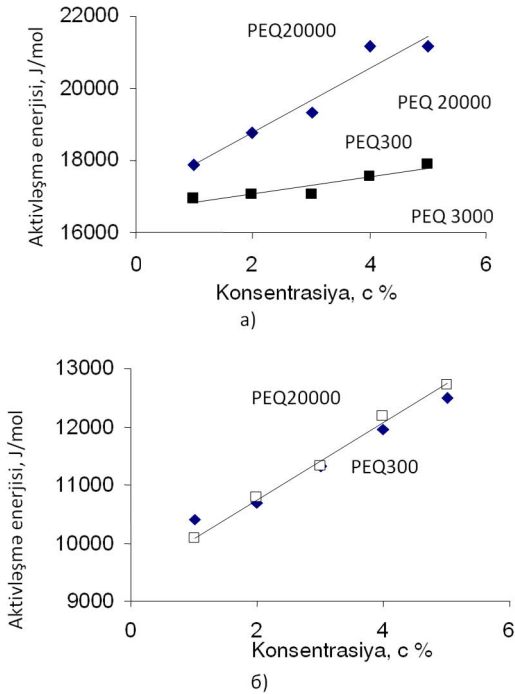
Aşağı tezlikli dielektrik spektroskopiyaya üsulu ilə alınan nəticələr reoloji üsulla da təsdiqlənir.

Hazırlanmış PEQ məhlullarının özlülüyünün və elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılıq qrafikləri qurulmuş və qrafiklərdən özlü axınının $\Delta G(\eta)$ və elektrik keçiriciliyinin $\Delta G(\sigma)$ Gibbs aktivləşmə enerjiləri təyin edilmişdir (qrafik 10).

Qrafikdən görüldüyü kimi, PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə hər iki Gibbs enerjisi (neytral molekulların $\Delta G(\eta)$ və yüklü hissəciklərin hərəkətinin $\Delta G(\eta)$ aktivləşmə enerjisi) artır. PEQ-in molekulyar kütləsinin artması Gibbs özlü axınının aktivləşmə enerjisinin artmasına səbəb olur (qrafik 10a), digər tərəfdən yüklənmiş hissəciklərin hərəkətinin aktivləşmə enerjisi PEQ-in molekulyar kütləsindən asılı deyildir və PEG 3000 və PEG 20000 üçün eynidir (Qrafik 10b). Bu nəticələr aşağıdakı kimi izah edilə bilər. PEQ makromolekulları suda hidratlaşır: sərbəst su molekulları PEQ makromolekulyar zəncirindəki oksigen ionları ilə hidrogen rabitələri yaradırlar.

Hidrogen rabitəsi yaradan su molekullarının sayı həm polimerin konsentrasiyası, həm də molekulyar kütləsi artdıqca artır. Məhlulların elektrik keçiriciliyinə cavabdeh olan məhluldakı hidratlaşmış Na^+ və OH^- ionları hidrogen rabitələri vasitəsilə öz hidrat təbəqələri ilə makromolekulyar zəncirlərə birləşirlər. Yuxarıda göstərilənlərlə əlaqədar olaraq, həm neytral komponentlərin (su molekulları və makromolekullar) və həm də yüklü ionların hərəkəti məhlulda PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə çətinləşir.

Yüklü hissəciklərin hərəkətinin aktivləşmə enerjisinin PEQ-in molekulyar kütləsindən asılı olmaması göstərir ki, hidratlaşmış Na^+ və OH^- ionları makromolekulyar zəncirin uclarındakı oksigen ionları ilə hidrogen rabitələri yaradır, onların sayı isə polimerin molekulyar kütləsindən asılı olmayıb, yalnız onların konsentrasiyasından asılıdır.



Qrafik 10. PEQ-in duru sulu məhlullarında özlü axının (a) və elektrik keçiriciliyinin Gibbs aktivasiya enerjilərinin polimerin konsentrasiyasından asılılıq qrafikləri

Bəşinci fəsil elektrolitlərin duru sulu məhlullarında ionların hidratasiya ədədlərinin refraktometrik təyininin nəticələrinə həsr olunub.

Elektrolitlərin duru sulu məhlullarında ionların hidratasiya ədədlərinin refraktometrik təyini. Suda həll olunan elektrolit su molekulları ilə güclü qarşılıqlı təsir nəticəsində ionlara dissosiasiya edir. İonların elektrik sahəsinin təsiri altında su molekulları yenidən istiqamətlənir və ionların ətrafında quruluşu həcmi sudakından fərqli hidrat təbəqələr yaradır. İonların hidratasiyası elektrolit məhlullarının təbiətinə, xüsusilə nəqli xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, duru məhlullarda bəzi ionlar suyun strukturunu gücləndirir («struktur yaradır»), digərləri isə azaldır («strukturu dağıdır»). Bioloji proseslərdə həm suyun ion quruluşunun təsiri, həm də birbaşa hidratasiyanın təsiri mühüm rol oynayır. Beləliklə, həm elektrolitin sulu məhlullarında ionların hidratasiyası, həm də ionlar

olmadıqda temperatur və təzyiğin təsirləri hesabına suyun iki hallı modeli zülalların denaturasiyasını gözəl izah edir. Digər tərəfdən, natrium və kalium ionlarının hüceyrələrin membran kanallarından keçməsi bu ionların hidratasiya və dehidratasiyasının asanlılığı ilə əlaqələndirilir. Elektrolitlər həmçinin kolloid süspenziyalarını sabitləşdirilməsi üçün onların zeta potensialını artırmaq məqsədilə də istifadə olunur. Bu halda dispers faza su olduqda ionların hidratasiyası belə süspenziyaların zeta potensialına güclü təsir göstərir.

Hidrat təbəqələrindəki su molekullarının sayı – hidratasiya ədədləri, hidratasiya radiusları və onların yaşama müddəti elektrolit məhlullarının müxtəlif xassələrinə əsaslanan müxtəlif üsullarla müəyyən edilə bilər: spektroskopiya (NMR, görünən, ultrabənövşəyi, infraqırmızı – Raman və s.), difraksiya (rentgen, neytron, elektron), rentgen şüalarının udulması, nəqli (köçürmə sayı, ion keçiriciliyi, mütəhərliklik, özlülük, diffuziya və s.), termodinamika (entalpiya və entropiya, aktivlik, sıxlıq, sıxılma, həllolma, buxar təzyiqi, qaynama və ərimə nöqtələri və s.), kompüter simulyasiyası (molekulyar dinamika və Monte Karlo) və digər üsullar (izotopların seyrəldilməsi, dielektrik nüfuzluluğu, sındırma əmsalı və s.). Müəyyən bir ionun müxtəlif üsullarla tapılan hidratasiya ədədlərinin qiymətləri ümumiyyətlə çox fərqlidir və nadir hallarda bir-biri ilə uyğun gəlir. Bir çox hallarda, uyğunsuzluqlar nəticələrin düzgün interpretasiya olunmamamsından və ya nəticələri elektrolitin tərkib ionlarına görə ayırmaqda çətinliklərdən yaranır. Buna görə də, ionların sulu mühitlə qarşılıqlı təsirini, onların suyun strukturuna və deməli, bioloji proseslərə təsirini öyrənmək baxımından ionların hidratasiya ədədlərini təyin etmək üçün yeni yanaşmaların axtarışı aktual olaraq qalır. Bu və ya digər ionların suda həll olunan polimerlərin, xüsusən də polietilenqlikolların sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətlərinə təsiri məhlula daxil edilmiş ionun hidratasiyasından çox asılıdır.

Məhlulların refraksiyası məhlulun quruluşu və bu həlledicidə maddənin həllolması barədə məlumat verir. İşdə bəzi elektrolitlərin duru sulu məhlullarında ionların hidratasiya ədədləri refraktometrik üsulla müəyyən edilmişdir [13, 16, 18, 20-22].

Optik tezliklərdə, dipol və ionların işıq dalğasının elektrik sahəsinin istiqamətinin dəyişmələrini izləyə bilmədiyindən mühitin polyarizasi-

yasına əsas payı elektronlar verir və bu halda elektrolitlərin (K_iA_j) sulu məhluluna Lorents-Lorens tənliyi tətbiq etmək olar:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_{H_2O}\alpha_{H_2O}}{3} + \frac{N_{K^{+j}}\alpha_{K^{+j}}^*}{3} + \frac{N_{A^{-i}}\alpha_{A^{-i}}^*}{3} + \frac{N_{K_iA_j}\alpha_{K_iA_j}}{3}, \quad (27)$$

burada, n – baxılan məhlulun sındırma əmsalı, α_{H_2O} , $\alpha_{K^{+j}}^*$, $\alpha_{A^{-i}}^*$, $\alpha_{K_iA_j}$ müvafiq olaraq su molekullarının, $+j$ valentli K^{+j} kationlarının, $-i$ valentli A^{-i} anionlarının və neytral K_iA_j ($K_iA_j \rightarrow iK^{+j} + jA^{-i}$) molekullarının polyarlaşma əmsalları, $N_{H_2O}, N_{K^{+j}}, N_{A^{-i}}, N_{K_iA_j}$ uyğun olaraq məhlulun vahid həcmindəki sərbəst su molekullarının, K^{+j} kationlarının, A^{-i} anionlarının və K_iA_j neytral molekullarının sayıdır. (27) tənliyinin sağ tərəfindəki hədlər, müvafiq olaraq, məhlulun ümumi polyarizasiyasına hidratlaşmaya cəlb olunmamış sərbəst su molekullarının, K^{+j} , A^{-i} ionlarının və dissosiasiya olunmamış K_iA_j molekullarının verdiyi payları əks etdirir. Hidratlaşmış ionun polyarizasiya əmsalının onun radiusunun kubuna mütənasib götürülə biləcəyini və hidratlaşmış ionun həcmının hidratlaşmamış ionun həcmi ilə hidratasiya təbəqəsinin həcmindən cəmi kimi təqdim oluna biləcəyini nəzərə alaraq Lorents-Lorens tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

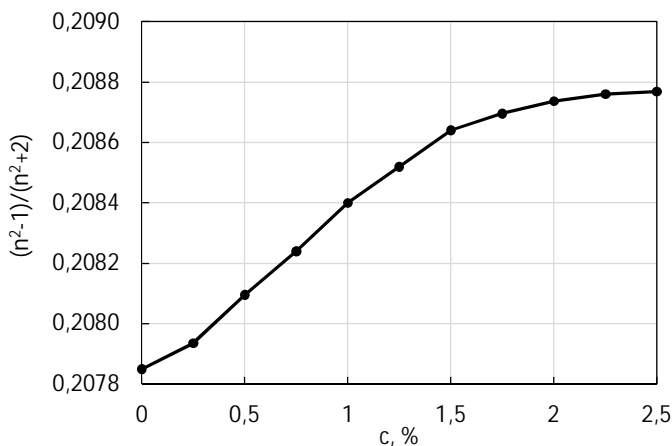
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} + \frac{c\rho N_0\alpha_{H_2O}}{3M_{K_iA_j}} \left[i \left(\frac{r_{K^{+j}}}{r_{H_2O}} \right)^3 + j \left(\frac{r_{A^{-i}}}{r_{H_2O}} \right)^3 + h_{K^{+j}} + h_{A^{-i}} \right] \quad (28)$$

burada, ρ – məhlulun sıxlığı, N_0 – Avogadro ədədi, $M_{K_iA_j}$ – K_iA_j -nin molyar kütləsi, r_{ion} və r_{H_2O} – verilmiş tipli hidratlaşmış ionun (K^{+j} kationunun və ya A^{-i} anionunun) və su molekullarının radiusu, h_{ion} – ionun (K^{+j} kationunun və ya A^{-i} anionunun) hidratasiya ədədidir.

(28) tənliyindən istifadə edərək $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ nisbətinin elektrolitin konsentrasiyasından c asılılıq qrafikinin bucaq əmsalının tangensinə görə K^{+j} kationu ilə A^{-i} anionunun hidratasiya ədədlərinin cəmini K_iA_j elektrolitin müxtəlif konsentrasiyalarında təyin etmək olar:

$$h_{K^{+j}} + h_{A^{-i}} = \frac{3M_{K_iA_j}tg\varphi}{\rho N_0\alpha_{H_2O}} - i \left(\frac{r_{K^{+j}}}{r_{H_2O}} \right)^3 - j \left(\frac{r_{A^{-i}}}{r_{H_2O}} \right)^3. \quad (29)$$

Biz bu modeli maqnezium sulfatın $MgSO_4$ (qrafik 11) və kalium duzlarının KOH, KCl, KI, KIO_3 (qrafik 12) duru sulu məhlullarında ionların hidratasiya ədədlərini təyin etmək üçün istifadə etmişik.



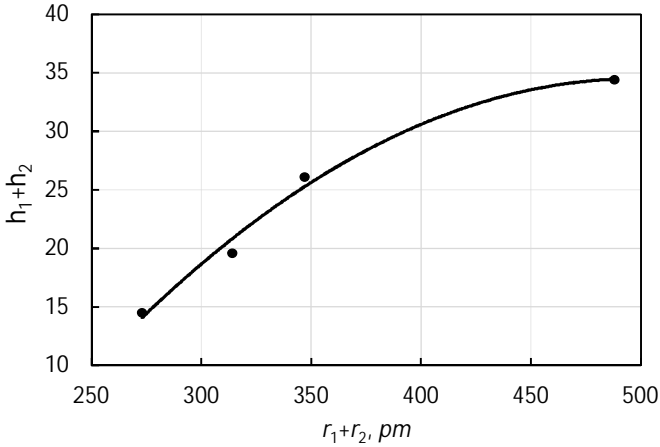
Qrafik 11. Maqnezium sulfatın sulu məhlulu üçün $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ nisbətinin konsentrasiya asılılığı

(29) düsturuna daxil olan parametrlərin ədəbiyyatdan götürülmüş qiymətlərini nəzərə alaraq, Qrafik 11-də göstərilən qrafikin bucaq əmsalına görə Mg^{2+} və SO_4^{2-} ionlarının hidratasiya ədədlərinin cəmi maqnezium sulfatın sulu məhlulunda aşağıdakı konsentrasiyalar üçün müəyyən edilmişdir: $c < 1.5\%$, $tg\varphi = 0.0559$ konsentrasiyaları üçün $h_{Mg^{2+}} + h_{SO_4^{2-}} \approx 21.71$ və $1.5\% < c < 2\%$, $tg\varphi = 0.0224$ konsentrasiyaları üçün $h_{Mg^{2+}} + h_{SO_4^{2-}} \approx 7.46$. $c < 1.5\%$, $tg\varphi = 0.0559$ konsentrasiyaları üçün Mg^{2+} və SO_4^{2-} ionlarının hidratasiya ədədlərinin cəminin ədəbiyyatdan götürülmüş qiymətləri ilə aldığımız nəticələrin müqayisəsi qənaətbəxş uyğunluq göstərir: $h_{Mg^{2+}} + h_{SO_4^{2-}} = 16 + 6 = 22$.

Qrafik 12-də kalium ionunun və OH^- , Cl^- , I^- и IO_3^- anionlarının hidratasiya ədədlərinin cəminin kalium ionunun radiusu ilə müvafiq anionların radiusunun cəmindən asılılıq qrafiki göstərilmişdir.

Göründüyü kimi, anionların radiuslarının artması ilə hidratasiya ədədlərinin cəmi artır. Kalium ionlarının hidratasiya ədədini bütün hallarda eyni götürsək, hidratasiya ədədlərinin cəminin artmasını anionların radiuslarının artması ilə səthlərinin sahələrinin böyüməsilə izah etmək olar. Bütün anionların yüklərinin eyni olmasına baxmayaraq, baxılan halda əsas rolu sterik faktor oynayır: anionun radiusunun artması ilə onun səthində su molekullarının yerləşdirilməsi üçün yeni mövqelər yaranır və anionların hidratasiya ədədləri aşağıdakı ardı-

cılıqla artır: OH^- , Cl^- , Γ^- и IO_3^- . Bizim nəticələrlə ədəbiyyatdan götürülmüş nəticələr arasında qənaətbəxş korrelyasiya müşahidə olunur.



Qrafik 12. Kalium ionunun və OH^- , Cl^- , Γ^- и IO_3^- anionlarının hidratasiya ədədlərinin cəminin kalium ionunun radiusu ilə müvafiq anionların radiusunun cəmindən asılılığı.

NƏTİCƏLƏR

1. Nanoflüidlərdə bərk nanohissəciklə onun ətrafındakı strukturlu nanotəbəqə arasındakı Van der Vaals cazibə qarşılıqlı təsir enerjisini hesablamaqla strukturlu nanotəbəqənin qalınlığı təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, nanohissəciyin radiusu nanotəbəqənin qalınlığından çox-çox böyük olduqda nanotəbəqənin qalınlığı bərk hissəciyin radiusundan asılı deyil və əsasən, maye ilə bərk hissəcik arasındakı Hamaker sabiti, səthi gərilmə və islatma bucağından asılı olan spesifik qarşılıqlı təsirlə müəyyən olunur. Müəyyən olunmuşdur ki, islatma güclü olduqca nanotəbəqənin qalınlığı da böyük olur. Nanohissəciklərin nanoflüidlərdə Broun hərəkətinin orta sürəti qiymətləndirilmişdir. İsbat edilmişdir ki, maye molekulları arasındakı istilik mübadiləsi tezliyi kəmiyyətə nanohissəciklər arası istilik mübadiləsi tezliyindən iki tərtib yüksəkdir və buna görə də nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyində nanohissəciklərin Broun hərəkətinin payını nəzərə almamaq olar.

2. Nanohissəciklərin aqreqasiyasını və nanohissəciklərin ətrafında

strukturlu nanotəbəqənin mövcudluğunu nəzərə almaqla nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyi üçün yeni model verilmişdir. İrəli sürülən modelin proqnozları «CuO+Su», «Al₂O₃+Su», «CuO+Etilen qlikol» və «Al₂O₃+Etilen qlikol» nanoflüidlərinin istilikkeçiriciliyinin artımının eksperimental nəticələri ilə yaxşı uzlaşır. Müəyyən olunmuşdur ki, kiçik konsentrasiyalarda nanohissəciklərin aqreqasiyası və nanotəbəqənin mövcud olması nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyinə demək olar ki, eyni payı verir, lakin baza mayesində nanohissəciklərin həcmi payı artdıqca $\varphi=0.03$ konsentrasiyasından başlayaraq aqreqasiyanın istilikkeçiriciliyinə verdiyi pay nanotəbəqənin payına nisbətən çox olur.

3. Eksperimental tədqiqatlar, həmçinin, nanohissəciklərin aqreqasiyasını nəzərə alan riyazi model əsasında müəyyən olunmuşdur ki, nanoflüidin istilikkeçirmə əmsalının artımı nanohissəciklərin kiçik konsentrasiyalarında onların həcmi payı, istilikkeçirmə əmsalı ilə düz, radiusu ilə tərs mütənasibdir.

4. Xarici maqnit sahəsinin təsiri altında maqnit nanohissəciklərin aqreqasiya strukturu əsasında ferroflüidlərin istilikkeçiriciliyinin yeni modeli verilmişdir. Xarici maqnit sahəsinin təsiri altında bu sahənin nanohissəciyin maqnit dipolu ilə qarşılıqlı təsirinin enerjisi istilik enerjisindən böyük olduqda maqnit dipolları maqnit sahəsi istiqamətində uzunluqları maqnit sahəsinin intensivliyinin artması ilə böyüyən zəncirlər əmələ gətirərək düzülməyə başlayırlar. Bu zəncirlər istiliyin daşınması üçün effektiv körpüçüklər əmələ gətirirlər. Təklif olunan modelə görə ferroflüidin ümumi həcmi iki hissədən ibarətdir: aqreqasiya olunmuş maqnit nanohissəciklərdən (zəncirvari klasterlər) ibarət həcm və aqreqasiya olunmamış, bircins dispersləşmiş nanohissəciklərdən ibarət həcm. Maqnit nanohissəciklərin aqreqasiya dərəcəsi xarici maqnit sahəsinin intensivliyi ilə düz mütənasib şəkildə artır. Nanohissəciklərin zəncirvari klasterlərinin ferroflüidlərin istilikkeçiriciliyinə verdiyi pay həm maqnit sahəsinin intensivliyindən, həm də maqnit sahəsinin temperatur qradientinə nəzərən istiqamətindən asılıdır: maqnit sahəsinin istiqaməti temperatur qradientinə paralel olduqda istilikkeçiriciliyin yüksək artımı müşahidə olunur, maqnit sahəsinin istiqaməti temperatur qradientinə perpendikulyar olduqda isə maqnit sahəsi ferroflüidlərin istilikkeçiriciliyinə təsir etmir.

5. İlk dəfə olaraq müəyyən olunmuşdur ki, tərkibinə mayədə dispers paylanmış metal string komplekslərinin mikrohissəcikləri daxil olan mikroflüidlər nanomayelərin istilikkeçiriciliyi ilə müqayisə olunan yüksək istilikkeçiriciliyinə malikdirlər. Eksperimental olaraq müəyyən olunmuşdur ki, hissəciklərin 5%-li həcmi konsentrasiyasında istilikkeçiriciliyinin artımı baza mayesinə nəzərən «Ni3-su-qliserin» sistemi üçün 72%-ə yaxın, «Cu-su-qliserin» sistemi üçün 53% və «Ni5-su-qliserin» sistemi üçün 47% təşkil edir.

6. Göstərilmişdir ki, metal string komplekslərinin hissəcikləri su molekulları ilə hidrogen rabitələri yaratdıqlarına, aşağı sıxlığa malik olduqlarına və kolloid strukturunun yaranmasına görə Ni3 və Ni5 mikroflüidləri digər tədqiq olunmuş nanoflüidlərə nisbətən daha yüksək stabilliyə malikdirlər. Ni3 və Ni5 mikroflüidləri kolloid strukturunun mövcudluğuna görə tiksotrop reologiyaya malikdirlər. Mikroflüidlərin istilikkeçiriciliyinin yüksək artımı həm də istifadə olunan metal string komplekslərinin mikrohissəciklərinin monokristallığı ilə də bağlıdır. Polikristallik metalda səpici mərkəzlərin, başqa sözlə monokristallik vahidlər arası sərhədlərin artması qalq termiki müqavimətin ümumi termik müqavimətə verdiyi payı artırır. Keçiricilik elektronlarının bu sərhədlərdə səpilməsi polikristallik metalın istilikkeçiriciliyini monokristallik metala nəzərən azaldır. Nanoflüidlərin istilikkeçiriciliyi üçün təklif olunan model Ni3 və Ni5 metal string komplekslərinin mikrohissəciklərini nanohissəciklərlə əvəz etməklə daha yüksək istilikkeçiriciliyinin artımını (10 dəfəyə yaxın) əldə etməyin mümkünlüyünü proqnozlaşdırır.

7. Göstərilmişdir ki, kvars suspenziyasının aqreqativ dayanıqlığının trietanolamin və ortofosfat turşusu əsasında hazırlanmış reagentdən istifadə etdikdə kimyəvi təsir yolu ilə pozulmasının səbəbi müsbət yüklənmiş trietanolammonium fosfatın qum hissəcikləri ətrafındakı ikiqat elektrik təbəqəsində əks ionların sıx layına bitməsi nəticəsində zeta potensialın azalmasıdır. Aşkar edilmişdir ki, kvars suspenziyasının kimyəvi emalı həm psevdoqaynamanın başlanğıc sürətinin və həm də mayenin filtrasiya əmsalının ciddi artımına səbəb olur. Riçardson-Zaki tənliyində kvars hissəciklərinin aqreqasiyasını nəzərə alan düzəliş təklif edilmişdir. Emal olunmuş qumun filtrasiya xarakteristikalarının izahı üçün aqreqasiyanın mühitin məsaməliliyinə təsirini

nəzərə alan model verilmişdir.

8. Lorents-Lorens tənliyini tətbiq edərək müxtəlif molekulyar kütləli polietilenqlikolların (600, 1000, 1500, 3000, 6000, 20000) sulu məhlulları üçün makromolekulların bir sıra xarakteristikaları: makromolekulyar zəncirin ucları arasında orta kvadratik məsafə, Kun seqmentinin uzunluğu və seqmentlərin sayı təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, makromolekulyar zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə zəncirin kontur uzunluğundan təxminən iki tərtib kiçikdir, yəni makromolekulyar zəncir yumaq şəklindədir. Müəyyən olunmuşdur ki, polietilenqlikolların sulu məhlullarında kalium hidrok-sidin iştirakı makromolekulyar yumaqların bükülməsini çətinləşdirir. Makromolekulların ölçülərinin başlanğıc stabilləşmə konsentrasiyası məhlulda kalium hidrok-sidin konsentrasiyası artdıqca polimerin daha böyük konsentrasiyasına doğru sürüşür.

9. Müxtəlif fraksiyalı polietilenqlikolların (1000, 3000, 6000, 8000 və 20000) duru sulu məhlullarında 293-313°K temperatur intervalında viskozimetrik metodla xarakteristik özlülük, Haggins sabitləri, Mark-Kun-Hauvinq tənliyinin parametrləri, makromolekulyar zəncirin ucları arasında orta kvadratik məsafə, kəsişmə konsentrasiyası və özlü axının aktivasiya enerjisi temperaturdan və polimerin molekulyar kütləsindən asılı olaraq təyin edilmişdir. Mark-Kun-Hauvinq tənliyindəki qüvvət üstünün qiymətlərinə görə aşkar edilmişdir ki, PEQ-in makromolekulyar zənciri suda makromolekulyar yumaq şəklini alır. Müəyyən olunmuşdur ki, bütün tədqiq olunan məhlullar üçün makromolekulyar yumaqların ölçüləri PEQ-in molekulyar kütləsinin artması ilə artır və temperaturun artması ilə azalır.

10. Aşkar edilmişdir ki, polietilenqlikolların duru sulu məhlullarına 0.1 mol/l natrium hidrok-sid əlavə etdikdə Na^+ ionları molekulyar zəncirdəki oksigen atomları ilə rabitə yaradırlar, nəticədə zəncirin seqmentləri bir-birindən itələnərək yumaqların böyüməsinə səbəb olurlar. Müəyyən edilmişdir ki, 0.1 mol/l natrium hidrok-sidin daxil edilməsi, molekulyar zəncirin seqmentləri və su molekulları arasında neytral qarşılıqlı təsirə gətirib çıxarır, yəni PEQ-in duru sulu məhlullarında makromolekulyar yumaqlar teta həlledicilərdəki kimi pozulma-

mış konformasiyanı alırlar. NaOH-ın PEQ-in sulu məhlullarında iştirakı, həmçinin, makromolekulyar yumaqların ölçülərinin böyüməsi nəticəsində məhlullarda hərəkətinin çətinləşməsi səbəbindən özlü axının aktivasiya enerjisinin artmasına gətirir. Polimerin vahid həcmninə payına düşən makromolekulla həlledici molekulu arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini qiymətləndirmək üçün yeni yanaşma təklif edilmişdir.

11. Müəyyən edilmişdir ki, makromolekulyar yumaqlar məhlulda polimerin konsentrasiyasının artması ilə öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olaraq bir-birinin daxilinə müdaxilə edirlər. Polimerin molekulyar kütləsinin artması ilə məhlulda daha çox su molekulları hidrogen rabitələri ilə makromolekullara bağlandığından hidratlaşmış makromolekulyar yumaqların ölçüləri artır. Temperaturun artması ilə bu hidrogen rabitələri dağılırlar və bu da makromolekulyar yumaqların ölçülərinin azalmasına gətirib çıxarır. Göstərilmişdir ki, elektrik sahəsinin kiçik tezliklərində polietilenqlikolların sulu məhlullarında müşahidə edilən dispersiya – α -dispersiyadır və su-polimer kompleksinin ikiqat elektrik təbəqəsində yüklərin elektrik sahəsinin təsiri ilə yerdəyişməsi ilə bağlıdır. Müəyyən edilmişdir ki, PEQ-in duru sulu məhlulları üçün məhlullarda mövcud olan strukturların relaksasiya müddətləri polimerin həm konsentrasiyasının, həm də molekulyar kütləsinin artması ilə artır, lakin temperaturun artması ilə azalır.

12. Lorents-Lorens tənliyindən istifadə etməklə elektrolitlərdə ionların hidratasiya ədədlərinin yeni refraktometrik təyini üsulu təklif edilmişdir. Magnezium sulfatın $MgSO_4$, həmçinin, KOH, KCl, KI, KIO_3 kalium duzlarının duru sulu məhlullarında ionların hidratasiya ədədlərinin təklif olunan üsulla təyin olunmuş qiymətləri ədəbiyyatdan götürülmüş, başqa üsullarla təyin edilmiş nəticələrlə yaxşı uzlaşır.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı elmi işlərdə əks olunmuşdur:

- 1.** Abbasov, H.F. Modeling of anisotropic thermal conductivity of ferrofluids // Journal of Dispersion Science and Technology, – 2020, 41 (7), – p.1030-1036.

<https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1614040>

2. Suleimanov, B.A., Ismayilov, R.H., Abbasov, H.F. Thermal conductivity of nano- and microfluids with $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-pppmda})_4\text{Cl}_2]$ metal string complex particles // First Eurasian Conference on Nanotechnology «Nanotech Eurasia – 2019», Baku, Khazar University, Azerbaijan, – 3 – 4 October, – 2019, – p.44.
3. Abbasov, H.F. Determination of nanolayer thickness and effective thermal conductivity of nanofluids // Journal of Dispersion Science and Technology, – 2019, 40 (4), – p. 594-603.
<http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2018.1475241>
4. Abbasov, H.F., Masimov, E.A. Interaction of polyethylene glycol macromolecules with water molecules in the presence of sodium hydroxide // XIII International Scientific Conference «Problems of solvation and complexation in solutions», Suzdal, Russia, – 1 – 6 July, 2018, – pp.228-229.
5. Suleimanov, B.A. Thermal-conductivity enhancement of microfluids with $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2$ metal string complex particles / B.A. Suleimanov, H.F. Abbasov, F.F. Valiyev [et al.] // J. Heat Transfer, – 2018, 141 (1), – p. 012404-1-012404-5,
<http://dx.doi.org/10.1115/1.4041554> .
6. Исмаилов, Ф.С., Сулейманов, Б.А., Исмаилов, Р.Г., Матиев, К.И., Аббасов, Х.Ф., Ибаев, З.Д. Химический состав для агрегации песка в нефтяных скважинах // Евразийский патент No 025958, 2017.
7. Abbasov, H.F. Effect of sodium hydroxide on the interactions of polyethylene glycol macromolecules with water molecules // Journal of Polymer Research, – 2017, 24 (8), – p.115-1-115-5.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10965-017-1275-7>
8. Suleimanov, B.A. Thermophysical properties of nano- and microfluids with $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-pppmda})_4\text{Cl}_2]$ metal string complex particles / B.A. Suleimanov, H.F. Abbasov, R.H. Ismayilov [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering

Aspects, – 2017, 513 (5), – p. 41-50.

<http://dx.doi.org/1016/j.colsurfa.2016.11.026>

9. Suleimanov, B.A., Abbasov, H.F. Chemical control of quartz suspensions aggregative stability // Journal of Dispersion Science and Technology, – 2017, 38 (8), – p.1103-1109.

<http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2016.1224189>

10. Аббасов, Х.Ф., Масимов, Э.А. О влиянии гидроксида калия на формирование макромолекулярных клубков в водных растворах полиэтиленгликоля 20000 // VI Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», – Иваново, Россия: – 03 – 07 Октября, – 2016, – с.36.

11. Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. Влияние гидроксида калия на формирование макромолекулярных клубков в водных растворах полиэтиленгликоля 20000 // J. of Qafqaz University, – 2016, 4 (1), – p.44-48.

12. Suleimanov, B.A., Abbasov, H.F. Effect of Copper Nanoparticle Aggregation on the Thermal Conductivity of Nanofluids // ISSN 0036-0244, Russian Journal of Physical Chemistry A, – 2016, 90 (2), – pp. 420-428.

<http://dx.doi.org/10.1134/S0036024416020308>

13. Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. О рефрактометрическом определении чисел гидратации ионов в разбавленных водных растворах электролитов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – 2015, № 3, – с.181-185.

14. Abbasov, H.F. Conformational Characteristics of Polyethylene Glycol Macromolecules in Aqueous Solutions According to Refractometry Data // ISSN 0036-0244, Russian Journal of Physical Chemistry A, – 2014, 88 (6), – p. 942-945.

<http://dx.doi.org/10.1134/S0036024414060028>

15. Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. О конформации макромолекул в водных растворах полиэтиленгликолей // V Всероссийская

научная конференция (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров», – Иваново, Россия: – 16 – 19 Сентября, – 2013, – с.29.

- 16.** Masimov, E.A., Abbasov, H.F. Hydration Numbers of Ions in Aqueous Solutions of KOH, KCl, KI, and KIO₃ According to Refractometric Data // ISSN 0036-0244, Russian Journal of Physical Chemistry A, – 2013, 87 (8), – pp. 1430-1432.

<http://dx.doi.org/10.1134/S0036024413080153>

- 17.** Məsimov, E.Ə., Abbasov, H.F., İbrahimov, N.Ə., Sultanova, X.B. Polietilenqlikolun sulu məhlullarında makromolekulların xarakterik parametrlərinin refraktometrik təyini // «Fizikanın müasir problemləri» VI Respublika konfransı, – Bakı, BDU-nun Fizika İnstitutu: – 14 – 15 dekabr, – 2012, – s. 188-192.

- 18.** Masimov, E.A., Abbasov, H.F. Refractometry Determination of the Hydration Number of Ions in Diluted Aqueous Solutions of Magnesium Sulfate // ISSN 0036-0244, Russian Journal of Physical Chemistry A, – 2012, 86 (3), – pp. 399-401.

<http://dx.doi.org/10.1134/S003602441203020X>

- 19.** Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. Рефрактометрическое определение характеристических параметров макромолекул в водных растворах полиэтиленгликоля // IV Съезд Биофизиков, – Нижний Новгород, Россия: – 20 – 26 Августа, – 2012, – с. 153.

- 20.** Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. Рефрактометрическое определение числа гидратации ионов в водных растворах некоторых солей калия // VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», – Иваново, Россия: – 25 – 28 Сентября, – 2012, – с.72-73.

- 21.** Məsimov, E.Ə., Abbasov, H.F. Aqar gəlinin kalium hidrosidin duru sulu məhlulunda ionların hidratlaşmasına təsiri /Azerbaijan Journal of Physics, «Fizika», – 2011, Vol. XVII, № 2, Series: Az. – p. 26-29.

22. Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. О Рефрактометрическом определении числа гидратации ионов в разбавленных водных растворах сульфата магния // XI Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», – Иваново, Россия: – 10 – 14 Октября, – 2011, – с. 118.
23. Abbasov, H.F. On interaction of macromolecules with the molecules of solvent in the system polyethylene glycol-water // Azerbaijan Journal of Physics, «Fizika», –2010. Vol. XVI, №3-4, Series: En, – p. 92-93
24. Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. О конформационной поляризуемости макромолекул в разбавленных водных растворах полиэтиленгликолей // VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», – Иваново, Россия: – 21 – 24 Сентября, –2010, – с.253.
25. Məsimov, E.Ə., Abbasov, H.F., İbrahimov, N.Ə. Polietilenqlikol makromolekullarının konformasiya polyarizasiyasının bəzi aspektləri // – Bakı: J of Qafqaz University, 2010. 1 (29), – p.27-29.
26. Məsimov, E.Ə., Abbasov, H.F., Hübətov, Ş.Ə. Aqar gelinin spektral xassələrinə polietilenqlikolun və kalium hidroksidin təsiri // «Fizikanın müasir problemləri» IV Respublika konfransı, – Bakı, BDU-nun Fizika Problemləri İnstitutu: – 24 – 25 dekabr, – s. 109-111.
27. Masimov, E.A., Abbasov, H.F. About structural changes in diluted aqueous solutions of polyethyleneglycols // XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia, – Kazan, Russia: – 29 June – 3 July, – 2009, – p. 187.
28. Məsimov, E.Ə., Abbasov, H.F., Nəsnənov, H.Ş. Polietilenqlikolun duru sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətləri // –Bakı: J. of Qafqaz University, – 2008. 21, – p.73-76.
29. Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. Некоторые Рефракционные свойства разбавленных водных растворов полиэтиленгликолей // II Республиканская конференция, – Баку, БГУ: – 28 – 29 ноября, – 2008, – с. 113.

- 30.** Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. Структурные изменения разбавленных водных растворов полиэтиленгликоля // XV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», – Яльчик: – 30 июня – 4 июля, – 2008, – с.3.
- 31.** Məsimov, E.Ə., Abbasov H.F. Polietilenqlikolun sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətlərinin alçaqtezlikli dielektometriya üsulu ilə tədqiqi // – Bakı: AMEA-nın «Xəbərlər» jurnalı, – 2008. №3, – s.79-92.
- 32.** Məsimov, E.Ə., Abbasov, H.F. Sulu məhlulların struktur xüsusiyyətlərinin alçaqtezlikli dielektrik spektroskopiya metodu ilə öyrənilməsi // – Bakı: Bakı Universitetinin xəbərləri, Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2007, №2, – s.109-127.

Dissertasiyanın müdafiəsi **23 dekabr 2022-ci il** tarixində saat **15⁰⁰-da** Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən BED 2.19 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1148, Bakı şəh., Z.Xəlilov küç.23, Bakı Dövlət Universiteti, əsas bina

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi Kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Bakı Dövlət Universitetinin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat **22 noyabr 2022-ci il** tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: **18.11.2022**
Kağızın formatı: **60×90 1/16**
Həcm: **80 185 işarə**
Tiraj: **30 nüsxə**