

FƏZA SƏCİYYƏLİ KİMYƏVİ TERMİNLƏR VƏ ONLARIN İZAHİ**20. MEXANOKİMYƏVİ SİNTEZ****M.S.SALAHOV¹, A.M.MƏHƏRRƏMOV²,
M.İ.BAĞMANOVA¹, B.T.BAĞMANOV¹**¹*Azərbaycan MEA Polimer Materialları İnstitutu*²*Bakı Dövlət Universiteti**salahov_mustafa@mail.ru*

Məqalədə bərk fazada mexaniki aktivləşmə və mexanokimyəvi reaksiya terminlərinin şərhli və izahı verilir.

Adətən XX əsr atom, kosmos, hesablama texnikası, informasiya bolluğu və c. əsri adlandırılır [1]. Bərk cisimlərin quruluşu və xassələrinin öyrənilməsi sahəsində aparılan geniş tədqiqatlar bu əsri həm də bərk cisimlər əsri adlandırmağa imkan verir [2]. Elmin bu istiqamətdə inkişafı bərk fazada baş verən kimyəvi proseslərin daha dərin araşdırılmasına xidmət edərək, yeni elm sahəsi- «bərk cisimlər kimyası» (rusca «химия твёрдого тела», ingiliscə «solid state chemistry») yaranmasına səbəb oldu.

Bərk maddənin fiziki-kimyəvi xassələrinə təzyiq və digər mexaniki aktivləşdiricilərin təsirinin öyrənilməsi, sənaye və texnikada həyata keçirilən bir çox proseslər üçün xammal və materialların bərk fazada hazırlanması və emalı zamanı mexaniki aktivləşmə üsulundan istifadə edilməsinə geniş meydan açdı [3]. Bununla yanaşı bərk fazada maddələrə mexaniki təsirin tədqiqi və mexanokimyəvi sintezlərin aparılması enerji və xammaldan səmərəli istifadə baxımından əhəmiyyətli olmaqla, bərk cisimlər kimyasında yeni təsəvvürlərin inkişafında, inşaat, metallurgiya və digər sənaye sahələrində tətbiqi məsələlərinin həll edilməsində vacib rol oynadı [4].

Bərk fazada mexanokimyəvi reaksiyaların gedişi kifayət qədər səciyyəvi xarakter daşıyır [5]. Bu sistemlərdə müxtəlif sahələr fərqli aktivliklərə malik olduğundan qaz və mayelərdəkinə nisbətən belə sistemlərdə fiziki-kimyəvi tarazlıq (rusca «физико-химическое равновесие», ingiliscə «physicochemical equilibrium») halı çətin alınır [6]. Buna görə də bərk fazalı reaksiyaların gedişi qanunauyğunluqları özünəməxsus olub, bu proseslərin kinetik təhlili həm zamana, həm də fəza koordinatlarına görə hesablanır [6,1]. Qeyd olunmalıdır ki, maddələrin reaksiyaya girmə qabiliyyəti (rusca «реакционная способность», ingiliscə «reactivity») kimyəvi tərkibi və real quruluşu ilə yanaşı başlıca olaraq onların mexaniki emalından da asılıdır [4].

Son onilliklərdə ardıcıl aparılan tədqiqatlar sayəsində bərk maddələrə mexaniki emalın təsiri müfəssəl olaraq araşdırılmış və bu proseslərdə baş verən dəyişikliklərin maddələrdəki quruluş çevrilmələri hesabına meydana gəldiyi təsdiqlənmişdir [7].

Mexaniki təsir vasitəsilə maddənin kristal qəfəsində defektlər (rusca «дефекты», ingiliscə «defects») yaranması hesabına ionlar və elektronların həcm üzrə yerdəyişmə və diffuziyası artır ki, bunun nəticəsində bərk fazalı reaksiyanın sürəti (rusca «скорость реакции», ingiliscə «reaction rate») kəskin şəkildə yüksəlir [1,3,4]. Bərk maddə kristallarında bir sıra xassələr də quruluşda müxtəlif tip defektlərin yaranması hesabına dəyişir, başqa sözlə, sistemdə dövriliyin (rusca «периодичность», ingiliscə «periodicity») və tarazlığın pozulması xassələrə ciddi təsir edir [8,9].

Məlumdur ki, kristal quruluşun sabitliyi potensial enerjinin (rusca «потенциальная энергия», ingiliscə «potential energy») minimumluq şərti ilə təmin olunur [8]. Potensial enerjini azaldan əsas faktorlardan biri isə quruluşu formalaşdıran hissəciklərin maksimal yaxınlaşması, yəni onların sıx yerləşməsidir. Əslində sıx yerləşmə (rusca «плотная упаковка», ingiliscə «close packing») yaratmaq xassəsi bütün kristal quruluşlarına aiddir [6,8]. Mexaniki emal [5] kristallarda sıx yerləşmənin pozulması ilə müşayiət olunaraq atomlar səviyyəsində aşağıdakı tip defektlər yaranmasına səbəb olur: nöqtəvi (rusca «точечный», ingiliscə «point»), xətti (rusca «линейный», ingiliscə «linear»), səthi (rusca «поверхностный», ingiliscə «surface»), həcmi (rusca «объемный», ingiliscə «volumetric») və eləcə də dislokasiyalar (rusca «дислокация», ingiliscə «dislocation»). Bu defektlərin sıxlığı, təbiəti və yayılma sürəti mexaniki emalın növündən asılıdır [7].

Bərk fazalı reaksiyalarda temperatura nisbətən təzyiğin təsiri (rusca «влияние давления», ingiliscə «pressure effect») az öyrənilmişdir. Bunun başlıca səbəbi təcrübə texnikasının mürəkkəbliyi və bu mənada prosesin gedişinə nəzarətin çətinliyi ilə əlaqədardır [7,9]. Bir çox tədqiqatlarda maddələr üzərində təzyiq və sürtünməni təmin edən Bridgman zindanlarına bənzər qurğularda polimorf (rusca «полиморфный», ingiliscə «polymorph») keçidlərindən başlamış parçalanma (rusca «разложение», ingiliscə «decomposition») reaksiyalarına qədər müxtəlif bərk fazalı proseslər öyrənilmişdir [10].

Maddələrin mexaniki aktivləşməsi dedikdə, bərk maddələrin mexaniki emal prosesində zərbə, zərbə-sürtünmə və yaxud sürtünmə şəraitində narin xırdalanmaqla (rusca «тонкоизмельченно», ingiliscə «finely dispersed»), kristallarda quruluş defektlərinin çoxalması və bunların kimyəvi fəallıqlara təsiri nəzərdə tutulur [11]. Mexaniki emal edilmiş bərk maddələrin elektron paramaqnit rezonansı (rusca «электронный парамагнитный резонанс», ingiliscə «electron spin resonance») üsulu ilə tədqiqi onların kristal qəfəsində (rusca «кристаллическая решетка», ingiliscə «crystalline lattice») baş verən dağılma prosesinin bir sıra incəliklərini öyrənməyə imkan verir [12]. Aydın olur ki, mexaniki aktivləşmə kristal quruluşun morfolojiyasında dəyişikliklərə səbəb olan elementar fiziki-kimyəvi mikro- və makrodəyişikliklər yaradır [6]. Eyni zamanda, bərk

maddə quruluşunda defektlər yaranması enerji artımına səbəb olur ki, bu da aktivləşmə enerjisini aşağı salaraq reaksiya baş verməsi üçün fəzavi şərait təmin edir.

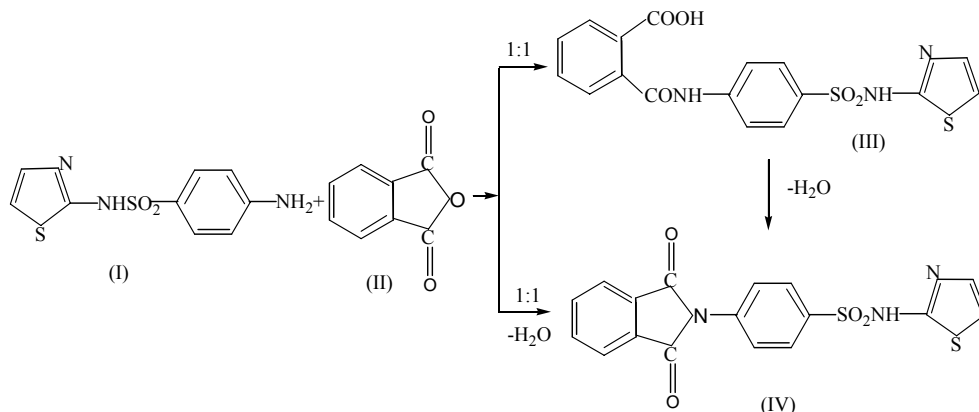
Butyaqının tədqiqatlarında [13] xarici mexaniki təsirdən bərk maddələrdə baş verən ilkin dəyişikliyin deformasiya (rusca «деформация», ingiliscə «deformation») olduğu göstərilmişdir. Bu zaman ən vacib göstərici kimi deformasiya sürəti qəbul edilir [7,13]. Digər tədqiqatlarda göstərilir ki, yük götürüldükdən sonra deformasiyanın sürəti nə qədər çox olarsa, deməli, bərk maddə kristallarının quruluşunda nizamsızlıq (rusca «беспорядок», ingiliscə «disorder») daha çox olur [7,9].

Bərk maddələrin mexaniki emalı zamanı baş verən relaksasiya (rusca «релаксация», ingiliscə «relaxation») hadisələrinə də böyük əhəmiyyət verilir. Zərbə və sürtünmə zamanı üzvi maddənin istilik keçiriciliyinin zəif olması səbəbindən nəinki lokal (rusca «локальный», ingiliscə «local») qızma və ya maddənin sublimasiyası baş verir, həmçinin, müəyyən məhdud sahədə ion və elektronlar plazma halına (rusca «плазменные состояния», ingiliscə «plasma states») keçir [14]. Mexaniki emal zamanı bərk maddələrin hissəciklərinin toxunma təmasında (rusca «контакт», ingiliscə «contact») lokal qızma sahələrinin olması təcrübi olaraq Bou-den və əməkdaşları tərəfindən təsdiqlənmişdir [15]. Bu işlərdə göstərilir ki, qızma mərkəzlərinin sahəsi orta qiymətlə 10^{-2} sm², onların mövcudluq müddəti 10^{-5} – 10^{-3} saniyə, qızma nöqtələrində temperatur sıçrayışı 800-1000K, bəzən isə daha çox olur.

Bərk maddələrin xırdalanması nəticəsində daha kiçik hissəciklərin alınması, nisbətən az enerji sərfi ilə quruluşda pozulmalara və müxtəlif defektlərin sıxlığının artmasına gətirib çıxarır [6,7,9]. Kristal maddələrin mərkəzdəngaçma planetar dəyirmanlarda [5] xırdalanması zamanı xüsusi səth qısa müddət ərzində əhəmiyyətli dərəcədə artdığından kristal quruluş amorflaşmaya qədər pozulur və nəticə etibarlı ilə fiziki-kimyəvi xassələrdə dərin dəyişikliklər baş verərək, maddələrdə reaksiya qabiliyyəti yüksəlir [14]. Bərk cismin forma və ölçüsünün dəyişməsi nəticə etibarlı ilə maddənin quruluşunda atomların nizamlılığının pozulması (rusca «беспорядочно», ingiliscə «randomly») kimi özünü göstərir. Daxili dəyişmə özünü atomlar arasındakı məsafənin artması və ya azalması nəticəsində yeni defektlərin (nöqtəvi, xətti, səthi) yaranmasında göstərir. Bu zaman kristallıq qəfəs tipi dəyişərək amorf kütləyə keçir və ya əksinə, amorf maddə deformasiya təsirindən kristallaşır [13]. Müəlliflər hətta öz işlərində amorf (rusca «аморфный», ingiliscə «amorphous») fazanın nanokristallıq quruluşa [16] çevrilməsini müşahidə etmiş və nanokristallıq çevrilmənin aktivləşmə enerjisini təyin etmişlər [15].

Bərk üzvi birləşmələrin mexanokimyəvi reaksiyaları son dövrlərdə geniş araşdırılan sahələrdən biridir. Bu istiqamətin inkişafının aktuallığı nəinki molekulyar kristalların ənənəvi tətbiq sahələri həm də bu kristalların molekulyar elektronika, molekulyar maqnetika, üzvi yarımkeçiricilər və digər funksional materiallar kimi tətbiq edilmə imkanlarının açılması ilə əlaqədardır. Göstərilən sahələrdə mexanokimyəvi üsullarla üzvi sintez reaksiyaları 1950-ci ildən başlayaraq araşdırılmağa başlanmış və bu işlərin sayı durmadan artmaqdadır [14,15].

Üzvi maddələrin bərk fazada mexanokimyəvi sintezi tərkibi, fəza quruluşlu və xassələri əvvəlcədən məlum birləşmələrin alınmasına geniş perspektivlər açır. Çuyev və başqaları mexanokimyəvi üsulla həlledicisiz mühitdə, əlavə məhsullar ayrılmadan və sintezin aparılma müddətinin azalmasına nail olmaqla, orqanizm tərəfindən asan mənimsənilə bilən təmiz ftalazol alınması mümkünlüyünü göstərmişdir [17].



Həmçinin xitin və xitozinin karboksimetil efirlərinin bərk fazada mexanokimyəvi üsulla alınmasında reaksiyanın gedişini bir neçə saatdan bir neçə dəqiqəyədək azaltmaq, həlledicinin iştirakı olmadan prosesin ekoloji göstəricilərini yaxşılaşdırmaq mümkünlüyü təcrübədə təsdiq edilmişdir. Reaksiya «Berstoff» firmasının eksdruderlərində aparılaraq 3-5 dəqiqə müddətində başa çatır [14,18].

Kompüter modelləşməsi (rusca «компьютерное моделирование», ingiliscə «computer simulation») və birbaşa təcrübələrlə aparılan araşdırmalarda mexaniki aktivləşmə ilə mexanokimyəvi sintez müqayisə edilərkən məlum olur ki, fiziki mahiyyətə onlarda bir-birinə əks proseslər getməsinə baxmayaraq, mexaniki aktivləşmə bərk fazada mexanokimyəvi reaksiyaların sürətini əhəmiyyətli dərəcədə yüksəldir, başqa sözlə, mexaniki aktivləşmə maddələrin kristal quruluşunun dağılmasına xidmət edirsə, mexanokimyəvi sintezdə mürəkkəb quruluş çevrilmələri ilkin maddə quruluşunun alınan maddə quruluşuna yenidən qurulması (rusca «перестройка структуры», ingiliscə «structural rearrangement») ilə müşayiət olunur. Mexanokimyəvi üsul, polimerlərin sintezi və modifikasiyalaşmasının mövcud üsullarına nəzərən səmərəliliyi, ekoloji təmizliyi və son məhsulun keyfiyyət göstəricisinin yüksək olması ilə fərqlənir [11, 18, 19].

ƏDƏBİYYAT

1. Болдырев В.В. // Изв. АН СО СССР, Сер. Хим. наук. 1982, №4, В2, с.108.
2. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971, 234с.
3. Болдырева В.В., Ивашевская С.Н. и др.// Докл. АН СССР, 2004, с.396.
4. Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000, 69, с.476.
5. Salahov M.S., Əfəndiyev A.A., Məhərrəmov A.M., Ваğманова М.İ.// Вақт Университетинин xəbərləri. 2006, №2, s.5-8.
6. Физика и химия твердого состояния органических соединений Пер. с англ. Под ред. Пентина. М.: Мир, 1967, 740с.

7. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986, 305с.
8. Çıraçov M.İ., Babanlı M.B. Kristallokimya. Bakı: BDU nəşriyyatı. 1997, 460 s.
9. Русанов А.И. // Журнал общей химии. 2002, 72, с.353.
10. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006, 75,3, с.203-216.
11. Жаров А.А. // Успехи химии . 1984, 53, с. 236.
12. Глинская Л.И. // Изв. СО АН СССР, Сер. Хим.наук. 1985, 133, №8, с.53.
13. Бутягин П.Ю. В кн. Механохимический синтез в неорганической химии. Под ред. Е.Г.Аввакумова, Новосибирск: Наука, 1991, с.32-40.
14. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. // Успехи химии. 2001, 70, №1, с.52-71.
15. Кульберг Л.М., Мустафин Л.С. // Укр.хим.ж. 1952, 18, с.547.
16. Salahov M.S., Əfəndiyev A.A, Məhərrəmov A.M., Salahova R.S. İzahlı fəzavi kimya terminləri. I kitab. Bakı, Elm, 2006, 164 s.
17. Чуев В.П., Лягина Л.А и др. // Докл. АН СССР. 1989, т 307, №6, с.1429.
18. Аكوпова Т.А., Роговина С.З. и др. // Высокомолекул.соединения. 1995, 37Б, с.797
19. Каргин В.А., Платэ Н.А., Ван Цуе-Чжу. // ДАН СССР. 1962, 142, с.1312.

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ
ТЕРМИНЫ И ИХ ТОЛКОВАНИЕ
20. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

М.С.САЛАХОВ, А.М.МАГЕРРАМОВ, М.И.БАГМАНОВА, Б.Т.БАГМАНОВ

РЕЗЮМЕ

В статье приводится толкование терминов по механоактивации и механохимическому синтезу твердых тел.

**THE STEREOSPECIFIC CHEMICAL TERMS
AND THEIR INTERPRETATION
20. MECHANICAL-CHEMICAL SYNTHESIS**

**M.S.SALAKHOV, A.M.MAGERRAMOV,
M.I.BAQMANOVA, B.T.BAQMANOV**

SUMMARY

In the paper interpretation of terms on mechanical activation and mechanical-chemical synthesis of solid states are presented.