

А. Я. ПАЗ, Л. Я. УЙБО, И. А. ХИНТ

О НЕКОТОРЫХ ЭФФЕКТАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕЗИНТЕГРАТОРНОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ КВАРЦА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 XII 1970)

На кафедре экспериментальной физики Тартуского университета недавно были начаты работы по выяснению возможности использования различных методов исследования твердого тела для определения механической активности (м. а.) твердых тел при их диспергировании различными методами. Термином м. а. обозначают активацию различных физико-химических процессов при механической обработке. С позиции строения твердого вещества процесс активации сводится к нарушениям идеального строения твердого тела, созданию различных типов дефектов кристаллической решетки и изменению энергетического состояния в кристаллической решетке твердого тела. Поэтому предполагается, что при изучении м. а. можно использовать экспериментальные методы изучения явлений в твердом теле.



Рис. 1. Спектры э.п.р. при различной скорости работы дезинтегратора: 1 — максимальная (скорость соударяющих с я частиц песка достигала 270 м/сек); 2 — 0,8 от максимальной; 3 — 0,6 от максимальной

Для исследования эффекта м.а. больших энергий (т. е. при больших скоростях частиц и большой частоте их соударений) Х. Тоомелем был сконструирован специальный лабораторный дезинтегратор. В дезинтеграторе использованы два быстроходных электрошпинделя 36 000 об/мин. Относительная скорость вращения достигала 72 000 об/мин. На оси шпинделей надеты два рабочих органа (корзины) с 3 рядами зубцов на каждом. Частицы при диспергировании в дезинтеграторе приобретают скорость порядка 270 м/сек, а частота последующих соударений частиц больше 10^4 гц, что создает весьма благоприятные условия для активации диспергируемого (обрабатываемого) твердого тела.

Как было показано в (1), методом э.п.р. при измельчении кристаллического кварца в вибромельнице образуются свободные радикалы. Нами также методом э.п.р. исследовано образование свободных радикалов при различных режимах диспергирования в дезинтеграторе и шаровой мельнице. В дезинтеграторе образование радикалов происходит эффективно (рис. 1), особенно при больших скоростях. После измельчения в шаровой мельнице парамагнитного поглощения в кварцевом песке не наблюдалось.

Как известно (2-3), измельчение кварца приводит к разрушению его кристаллической структуры (аморфизация). При измельчении в вибромельнице свободные радикалы возникают лишь после длительного помола, когда значительная часть перешла уже в аморфную фазу (4, 5).

В дезинтеграторе при используемых режимах помола наблюдается эффективное образование свободных радикалов и весьма малое образование аморфной фазы кремнезема (методами рентгеноструктурного анализа не удается обнаружить образования заметного количества аморфной фазы

кварца). При диспергировании в вибромельнице достаточное для регистрации количество свободных радикалов возникает лишь при значительной степени аморфизации кварца, что подтверждается и рентгенографически. Из полученных данных можно сделать следующие выводы.

При равной степени нарушения кристаллической решетки число образующихся при диспергировании в дезинтеграторе свободных радикалов кварца велико по сравнению с другими методами диспергирования. Радикалы, образующиеся в результате разрыва силоксановой связи в кварце, очевидно, являются причиной (или по крайней мере одной из причин) м.а. кварца в процессе диспергирования (¹⁰, ¹¹). На это указывается также в ряде работ, в которых исследуются полимеры, привитые к поверхности наполнителя, в частности кварца (¹¹, ¹⁶). Количество свободных радикалов, определяемое методом э.п.р. в продуктах помола, можно считать мерой эффективности м.а.

Весьма интересным методом исследования поверхностных микродефектов является метод электронномикроскопического декорирования (⁷⁻²⁰).

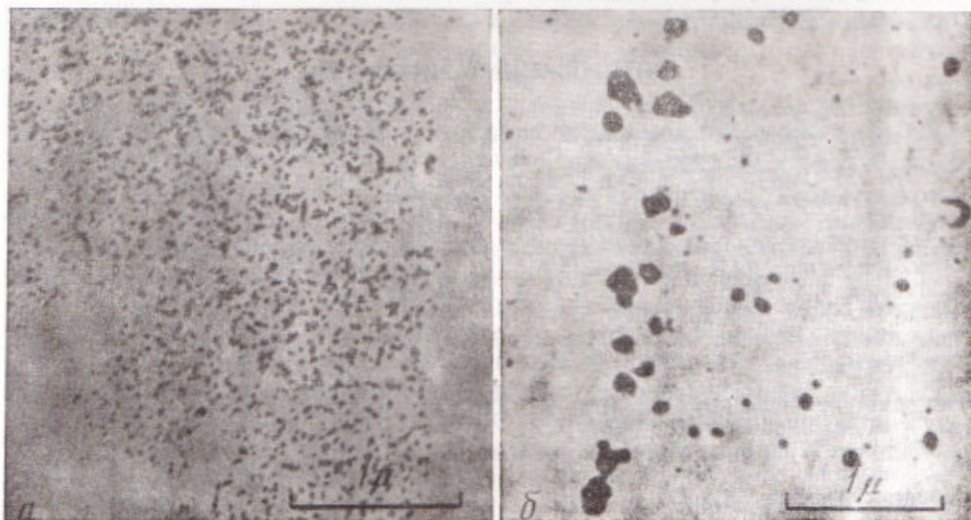


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности природного кварца, необработанной (а) и обработанной струей кварцевого песка (б)

Мы сделали попытку использовать этот метод для изучения поверхностных микродефектов кварца, возникающих при его механической обработке в дезинтеграторе.

Так как приготовление препаратов для электронномикроскопических наблюдений из измельченного песка связано с рядом трудностей, мы использовали следующую методику. Непосредственно вблизи корзины дезинтегратора помещалась пластинка кварца, которая как бы обстреливалась вылетающими из корзины дезинтегратора быстрыми частицами кварцевого песка. В дальнейшем изучалась поверхность обработанной таким образом кварцевой пластинки.

Было использовано химическое декорирование поверхностных дефектов (⁹) сульфидом свинца. На рис. 2а видно большое количество различных мелких дефектов, обладающих сравнительно малой активностью. После обработки декорированной поверхности кварца струей кварцевого песка (рис. 2б) наблюдается весьма характерное уменьшение числа поверхностных дефектов, причем сохранившиеся дефекты имеют сравнительно боль-

шую химическую активность. Пока мы еще не можем с полной уверенностью доказать, являются ли именно эти дефекты причиной активации вещества. Однако уже сейчас можно считать очевидным, что использование данной методики дает весьма интересную информацию о состоянии поверхности и наличии на ней дефектов, возникающих в результате механохимической активации.

Добавочно была рассмотрена поверхность кварцевого кристалла, подвергнутого отжигу при 820° в атмосфере водорода. В этом случае можно отметить полное отсутствие на поверхности декорирующих частиц — отсутствие активных поверхностных центров. На основе имеющихся данных еще нельзя дать точные характеристики этих центров. В дальнейшем при их изучении мы предполагаем использовать комплексный подход, применяя разнообразные методики для получения широкой информации о причинах механохимической активации.

Авторы считают приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру за постоянный интерес к работе и обсуждения.

Тартуский государственный
университет

Поступило
27 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Ю. Бутягин, А. Э. Калмансон и др., *Высокомолек. соед.*, **1**, 865 (1959).
² Г. С. Ходаков, *Усп. хим.*, **32**, 860 (1963). ³ Л. И. Эдельман, Г. С. Ходаков, *Колл. журн.*, **29**, 430 (1967). ⁴ Г. С. Ходаков, Л. И. Эдельман, *Колл. журн.*, **29**, 594, 728 (1967). ⁵ Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, *ДАН*, **131**, 1316 (1960).
⁶ P. D. Dempster, P. D. Ritchie, *J. Appl. Chem.*, **3**, 182 (1953). ⁷ J. G. Gibb, P. D. Ritchie, J. W. Sharpe, *J. Appl. Chem.*, **3**, 213 (1953). ⁸ D. W. Clelland, W. M. Cumming, P. D. Ritchie, *J. Appl. Chem.*, **2**, 31 (1952). ⁹ Г. С. Ходаков, Э. Р. Плунис, *ДАН*, **123**, 725 (1958). ¹⁰ R. Schrader, W. Dusdorf, *Kristall u. Technik*, **1**, 1 (1966). ¹¹ V. Volland, R. Schrader, H. Schneider, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **368**, 317 (1969). ¹² В. А. Каргин, Н. А. Платз, *Высокомолек. соед.*, **1**, 114 (1959). ¹³ Н. А. Платз, В. А. Каргин, В. В. Прокопенко, *Высокомолек. соед.*, **1**, 713 (1959). ¹⁴ В. А. Каргин и др., *Высокомолек. соед.*, **3**, 1091 (1961). ¹⁵ В. А. Каргин, Н. А. Платз, В кн. *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, **2**, Изд. АН СССР, 1960, стр. 460. ¹⁶ H. Deuel, R. Gentill, *Helv. chim. acta*, **39**, 1586 (1956). ¹⁷ W. L. Medlin, *J. Chem. Phys.*, **38**, 5 (1963). ¹⁸ Г. И. Дистлер, С. А. Кобзарева, *ФТТ*, **7**, в. 8 (1965). ¹⁹ С. А. Кобзарева, Диссертация, М., 1966. ²⁰ Г. И. Дистлер, С. А. Даргошина, *Кристаллография*, **7** (1962).