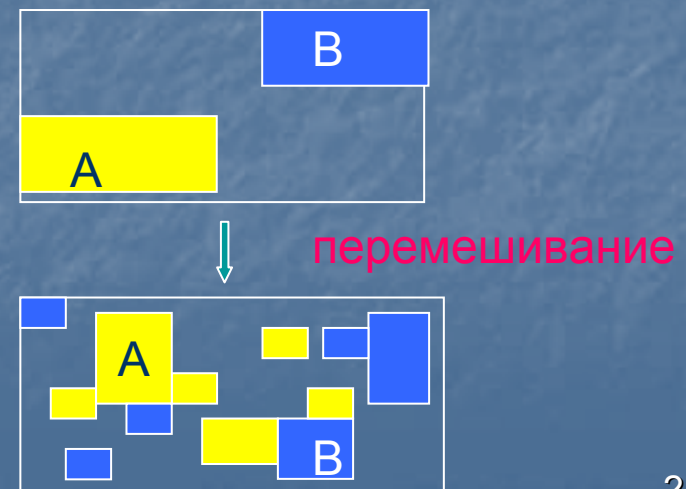
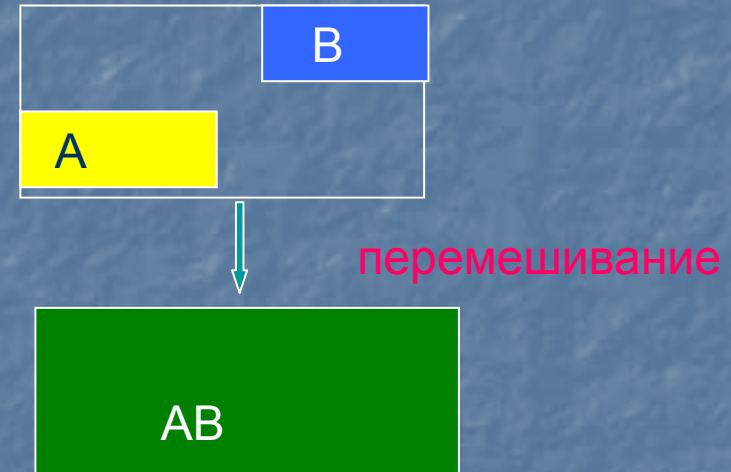


Механохимические
превращения
и
механизмы
механохимических реакции

Химические реакции

- В газовой фазе
- В жидкой фазе
- В твердой фазе



Механохимия

Механохимия - раздел физической химии, изучающий химические превращения и физико-химические изменения веществ и материалов, которые происходят в результате механической нагрузки, приложенной к веществам или материалам.

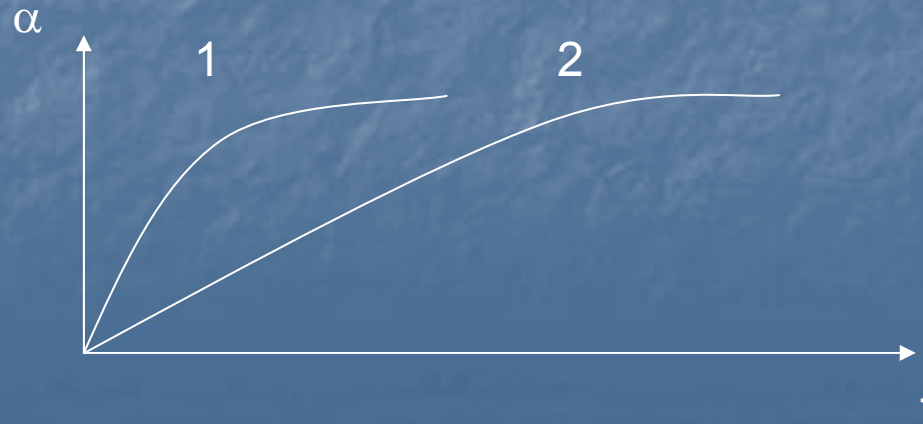
Механохимическая реакция, механическая активация, механохимическая модификация

- Механохимическая реакция – изменение состава в процессе обработки (в аппарате, активаторе, мельнице и пр.)
- Механическая активация – увеличение реакционной способности (изменение физико-химических свойств) обрабатываемых веществ в последующих процессах и реакциях
- Механическая (механохимическая) модификация веществ и материалов - получение механической обработкой веществ и материалов с наперед заданными свойствами.

Особенности механохимических превращений

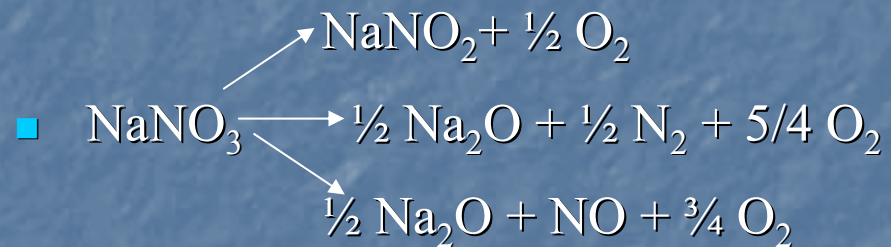
- 1. При механохимических превращениях может быть $\Delta G_{\text{реак.}} > 0$
- 2. После механической активации может увеличиваться не только скорость растворения, но и растворимость
- 3. Скорость механохимической реакции увеличивается при понижении температуры
- 4. При увеличении интенсивности механического воздействия скорость реакций может не увеличиваться, а уменьшаться.

■ 5

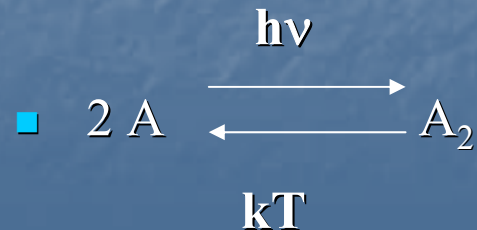


Особенности механохимических превращений

- 6. Продукты механолиза нитратов по высокотемпературному механизму



- 7. Темновая димеризация антрацена



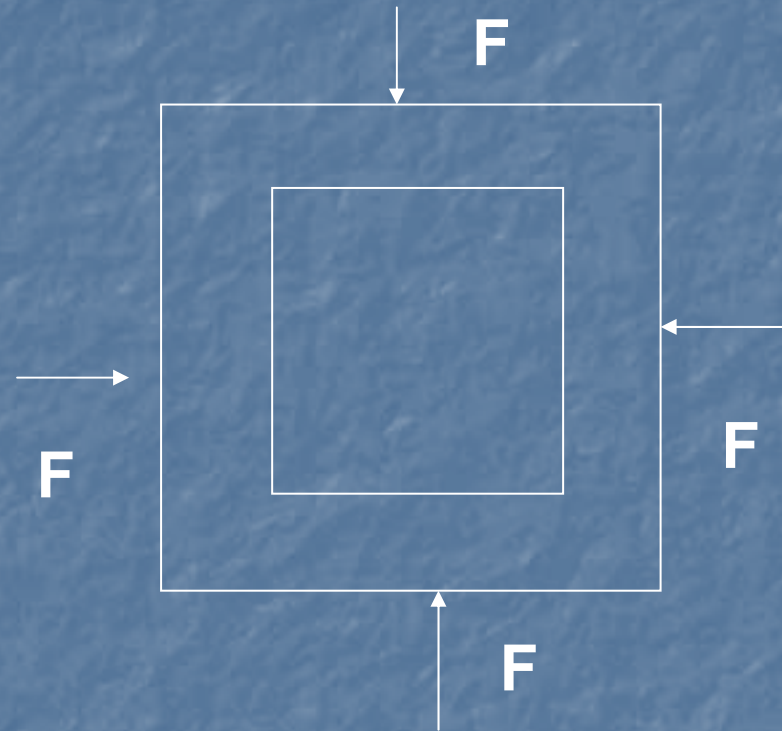
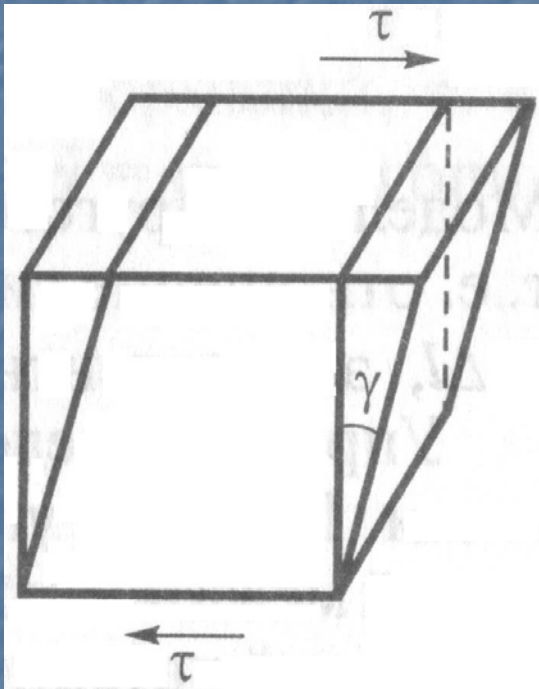
Изменения в конденсированном веществе при механической нагрузке

- Механические
- Физические
- Химические

Механические изменения

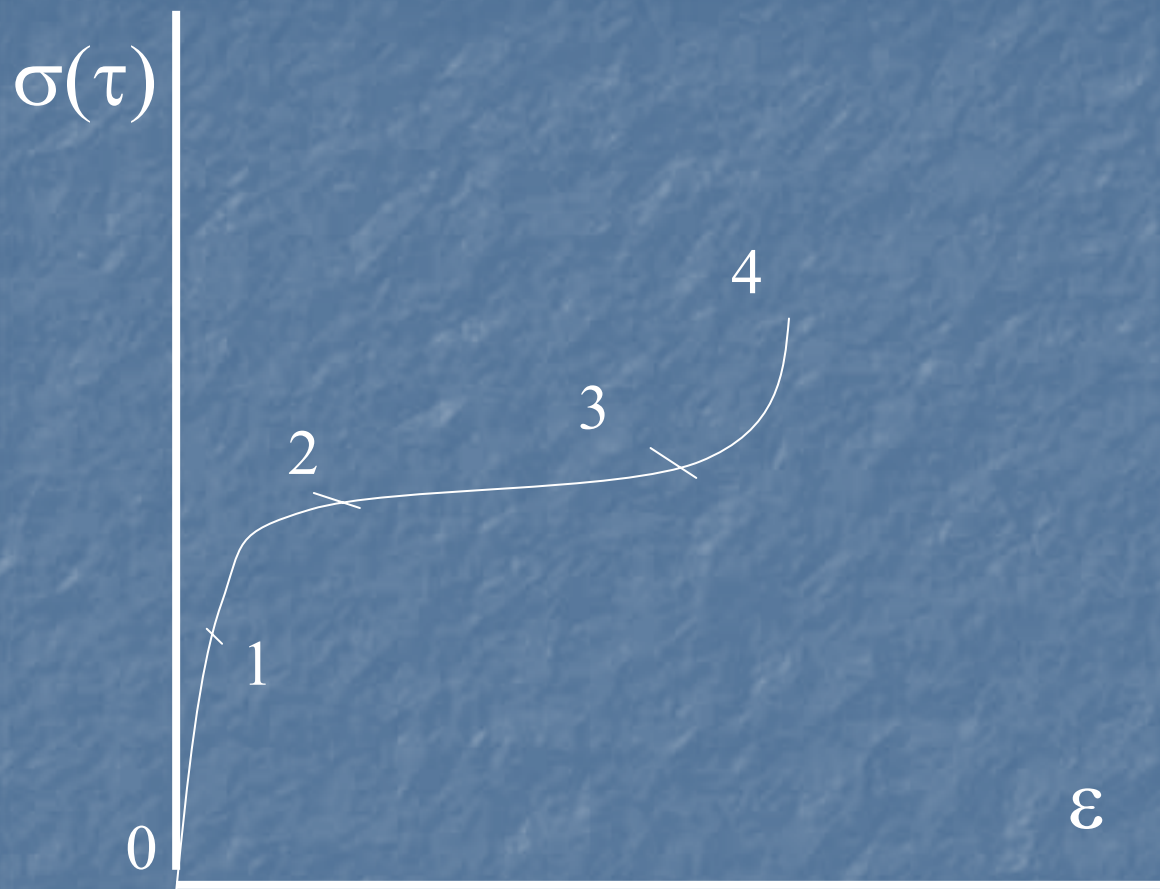
- Упругая деформация
- Пластическая деформация
 - Разрыв

Упругая деформация: сдвига и всестороннего сжатия



При малых деформациях $\text{tg}\gamma \cong \gamma$
 $\tau = G \gamma$ $[\tau] = \text{н/м}^2$

Диаграмма напряжение - деформация



0-1 – упругая область

1 – предел упругости

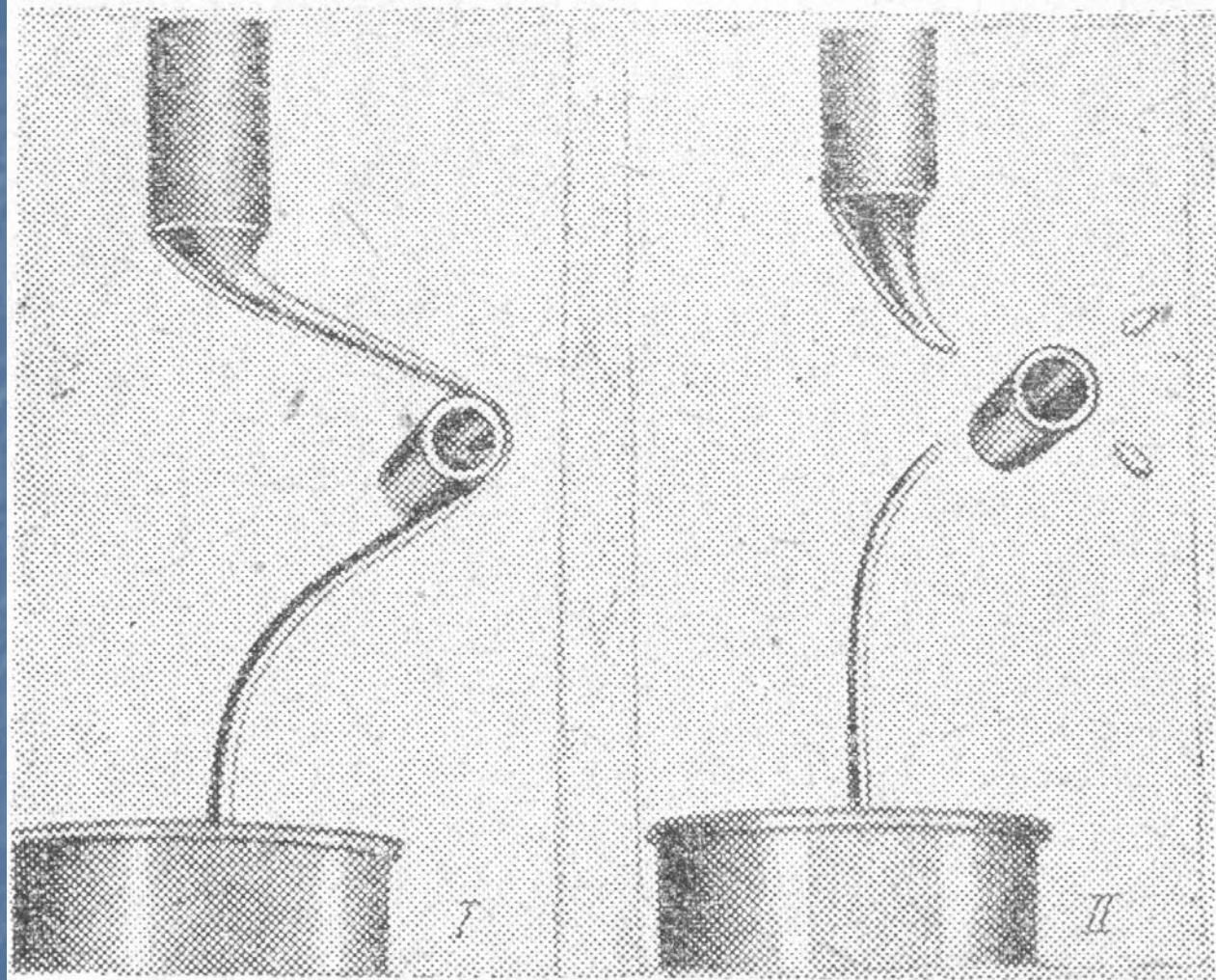
1- 2 – вязкоупругая область (упругое последствие)

2 – предел текучести

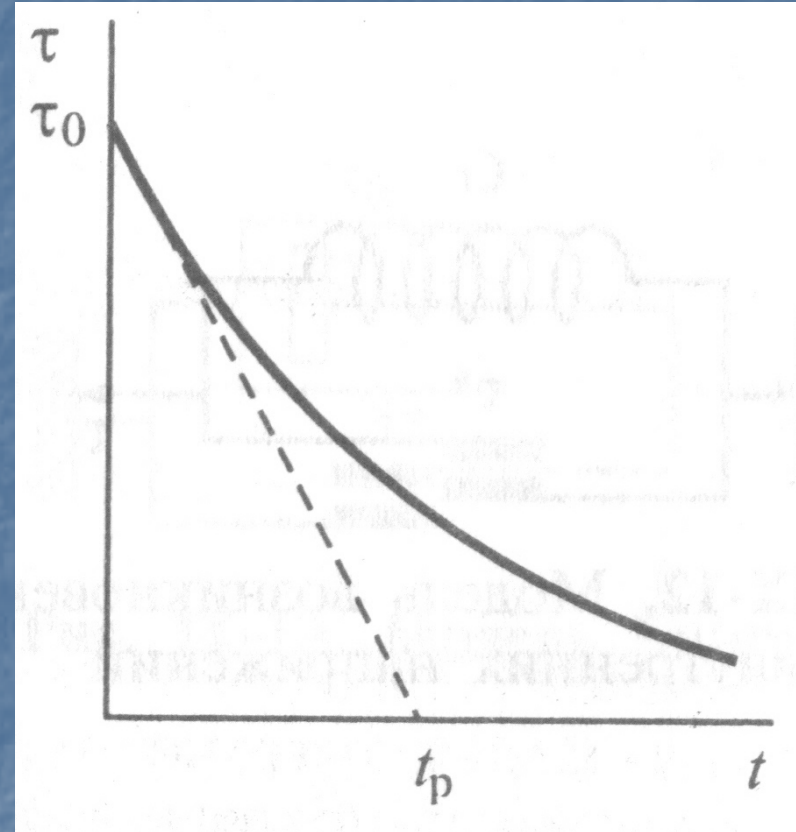
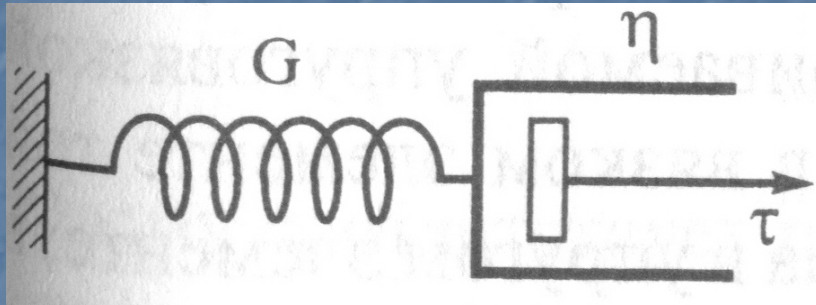
2 - 3 – область пластического течения

3 – 4 – область пластического упрочнения

4 - предел прочности, разрыв



Модель Максвелла



$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_p}}$$

$$t_p = \frac{\eta}{G} \quad \text{- время релаксации}$$

Релаксация напряжения

Твердоподобные и жидкоподобные тела

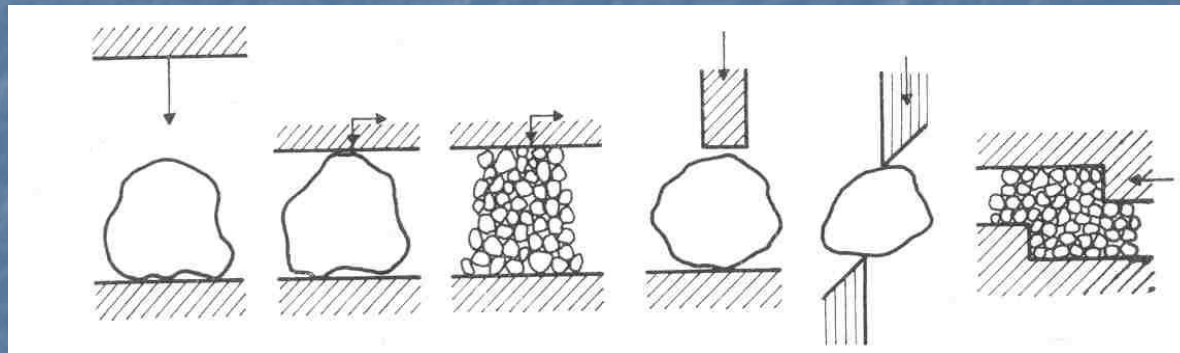
$t_{\text{воздействия}} > t_{\text{релаксации}}$ – ЖИДКОСТЬ

$t_{\text{воздействия}} < t_{\text{релаксации}}$ – ТВЕРДОЕ

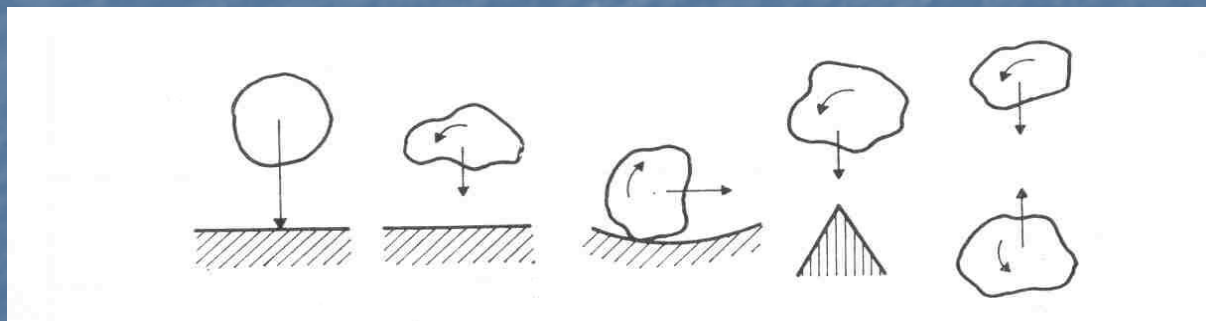
Стесненный и свободный удар

(Rumpf H.Chem. Ing. Techn., 1959. Vol. 31. S. 333)

стесненный удар, сдвиг
(активация)



свободный удар
(измельчение)



Непрерывные смесители

25 - 5000 cu ft в час

Гидросмеси, цементные растворы,
пасты, сухие материалы



Rotary Continuous Mixer 16X4



High Intensity Continuous Blender

Тонкое и ультратонкое измельчение

Centrifugal Impact Mills



CIM 24 SS (Pin Mill)

Молотковая мельница



- Для измельчения материала большого исходного размера (75 мм)
- Продукт – порошок одинакового заданного размера
- 20 – 50 – 200 меш
- (833 мкм – 250 мкм – 58 мкм)
- (300 mesh size = 1 inch/300 = 2.54 x 10000 micron/300 = 84.67 micron – 53 (bar width) = 58 мк)

Hammer Mill

The Frain Group (USA)

Валковые мельницы

Buhler-Maig Mill Roller (Mill) SDW800
Manufacturer: Buhler-Maig
Model: SDW800



Buhler-Maig Mill Roller (Mill)
REFINER

Manufacturer: Buhler-Maig
Model: REFINER



The Frain Group (USA)

Смесители паст

5D7419 - Werner & Pfleiderer
Werner & Pfleiderer Mixer Paste
Double Arm
Manufacturer: Werner & Pfleiderer
Model



5E0515 - Oakes 14MC10
Oakes Mixer Paste Horizontal 14MC10
Manufacturer: Oakes
Model: 14MC10



The Frain Group (USA)

Смесители порошков

Patterson Kelley Mixer Powder
Twin Shell 30 CU FT
Manufacturer: Patterson Kelley
Model: 30 CU FT



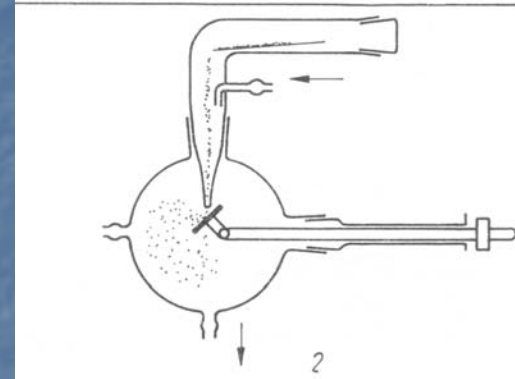
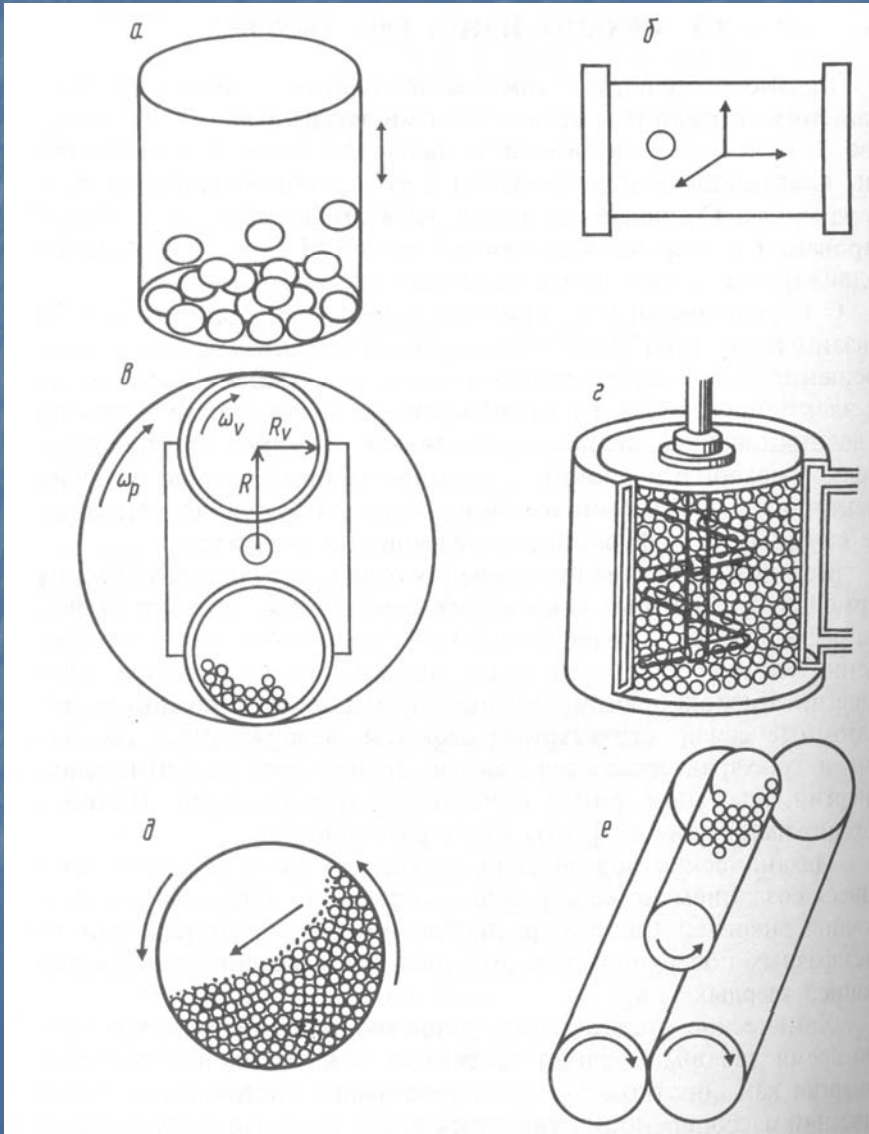
Patterson Kelley Mixer Powder Double
Cone 3 CU FT
Manufacturer: Patterson Kelley
Model: 3 CU FT



Applications

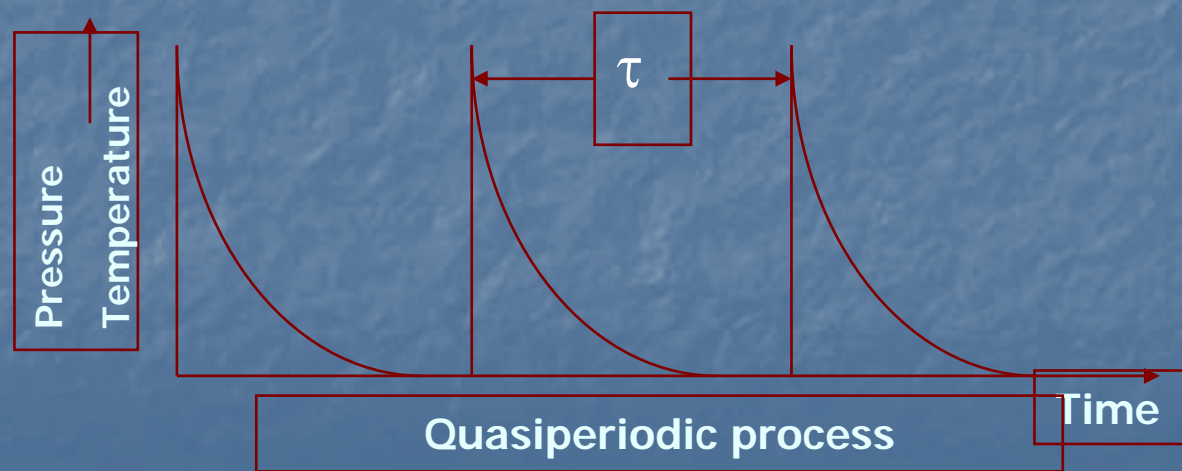
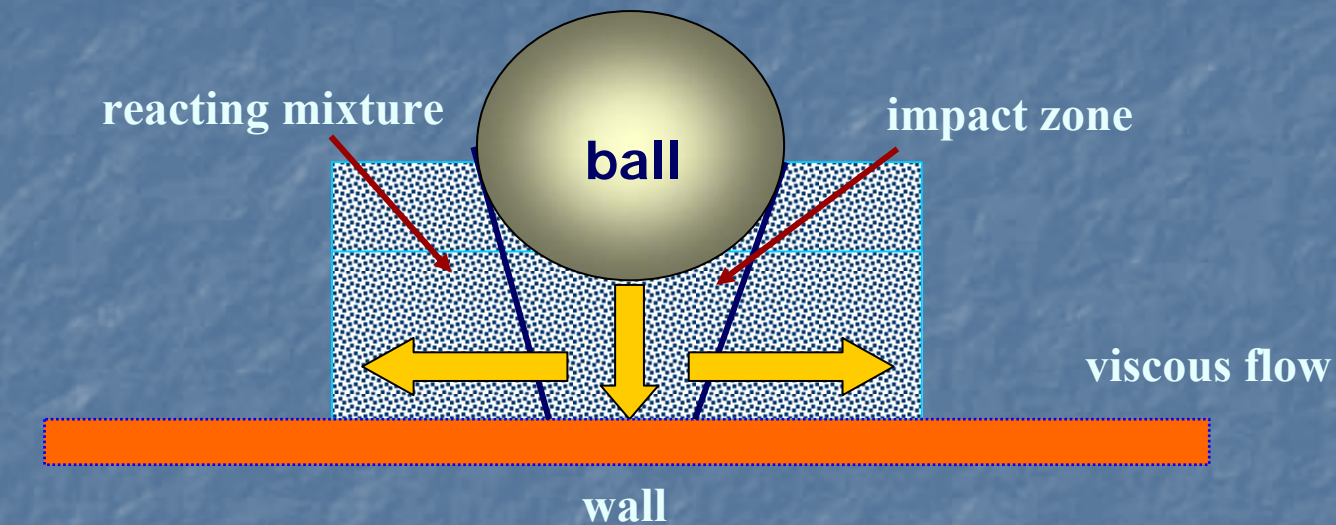
- Chemicals.
- Pharmaceuticals.
- Cosmetics.
- Foodstuffs.
- Animal feed.
- Chipboard.
- Minerals
- Spices, foodstuffs and confectionery containing fat or oil.
- Pigments.
- Pesticides.
- Stearates, nitrates and metal oxides.
- Ultrafine grinding of soft pure minerals.

Мельницы и активаторы



П.Ю. Бутягин
«Химическая физика
твёрдого тела» . М., МГУ.
2006

WHAT IS MECHANOCHEMISTRY?





Физические процессы при механической нагрузке

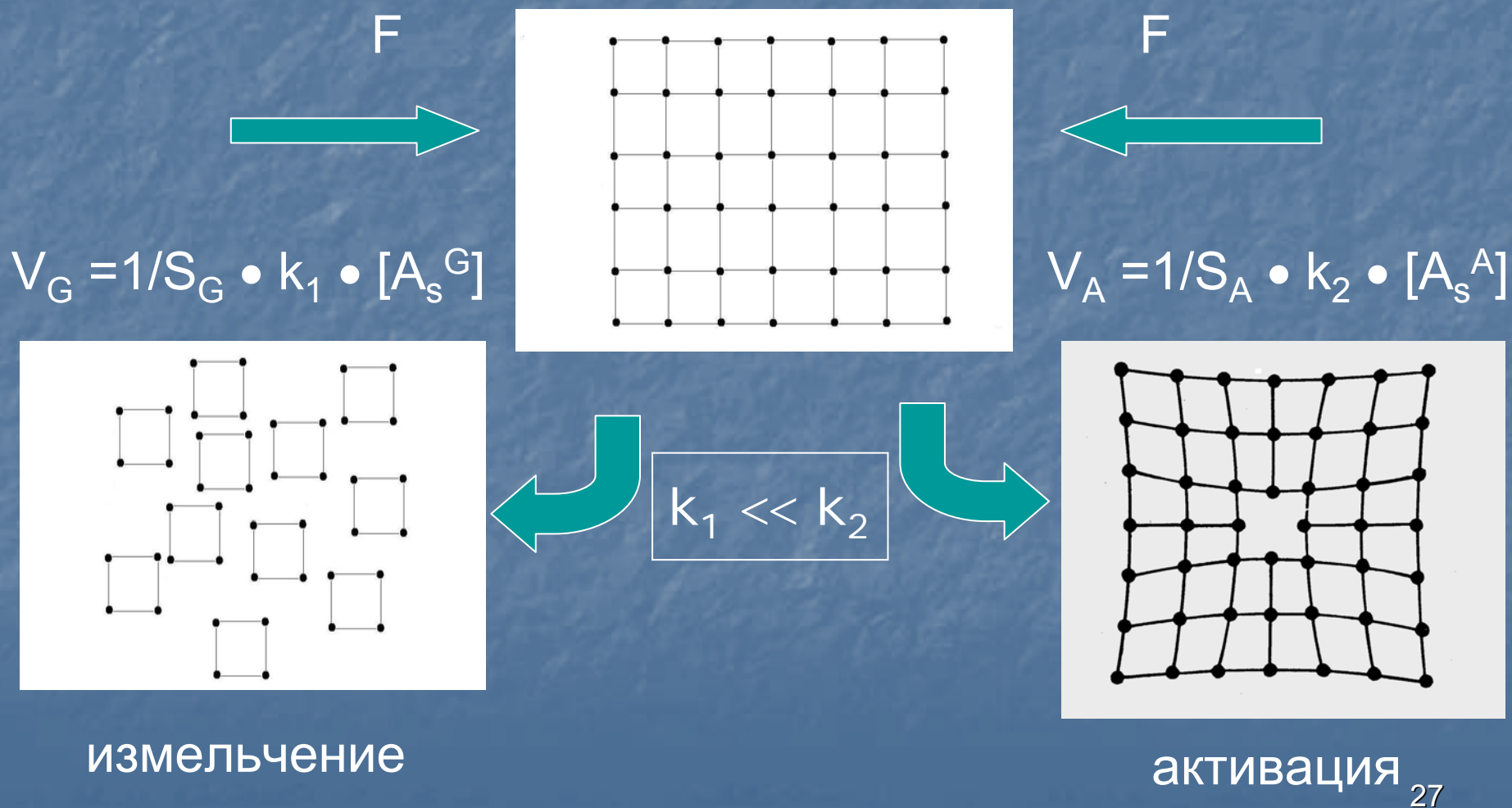
Механизмы инициирования
механохимических реакций

Физические процессы и явления

- Упругая и пластическая деформация. (Изменение длин и углов связи, образование и аннигиляция дефектов)
- Разрушение (образование поверхности, оборванные связи)
- Локальное повышение температуры и давления . Разогревание твердых тел.
- Массоперенос между твердыми телами, внедрение примесей, аморфизация.
- Статическая электризация, электростатические разряды.
- Эмиссия электронов, фотонов, компонентов решетки

**Быстрое и медленное механическое
воздействие**

Разрушение и механическая активация

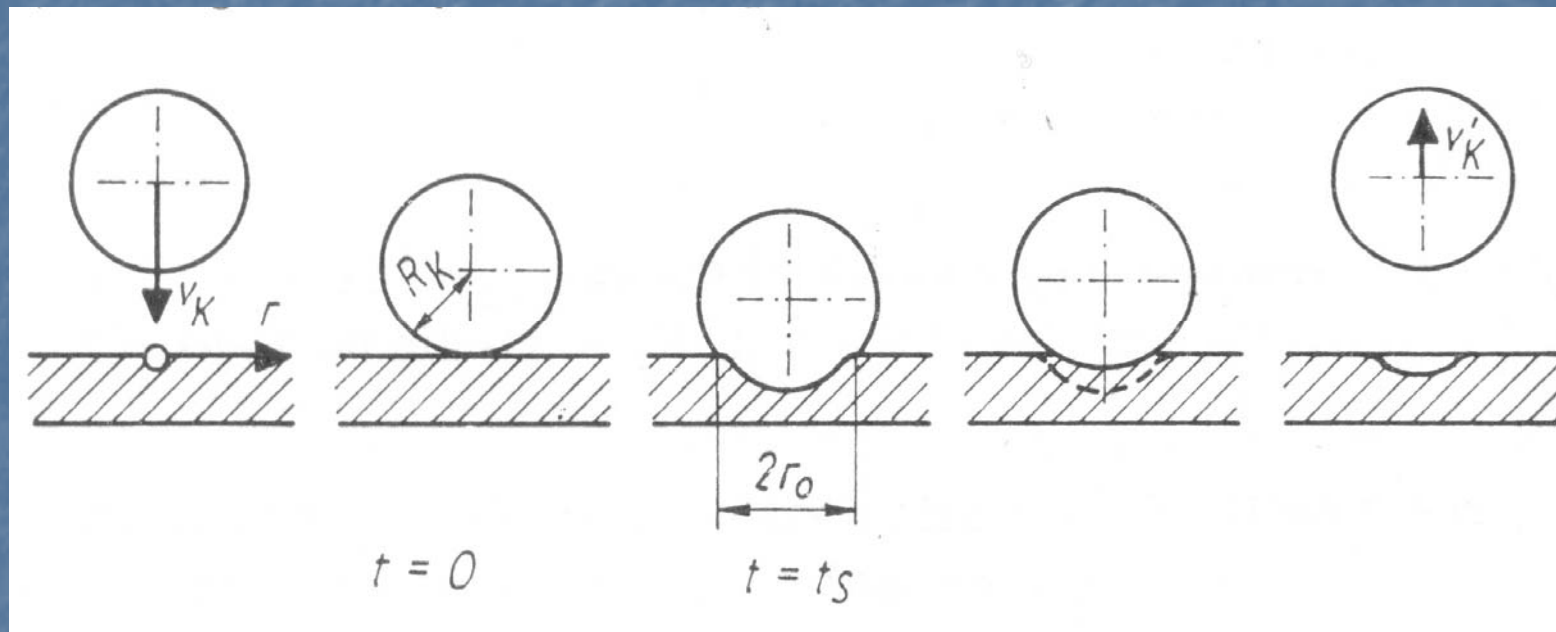


Быстрое механическое воздействие

Время нагрузки меньше чем время максвелловской
релаксации (напряжение, давление)

Адиабатическое нагружение (температура)

Локальное повышение температуры



Модель 'hot spot' Бовдена – Тэйбора (F. Bowden-D. Tabor 1954)

Локальное повышение температуры

$$Q = E_m = \frac{m \cdot (v_{\downarrow}^2 - v_{\uparrow}^2)}{2}$$

$$\Delta V = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3$$

$$Q_V = \frac{E_m}{\Delta V \cdot t_s} = \frac{3 \cdot m \cdot (v_{\downarrow}^2 - v_{\uparrow}^2)}{4 \cdot \pi \cdot r_0^3 \cdot t_s}$$

Объем зоны удара

Энергия, выделенная
в зоне удара за время
соударения

При 40 м/с $\Delta T \sim 720$ К для NaCl и 475 К для Ni

Локальное повышение температуры в приближении модели соударения Герца (1861)

Значения радиуса наибольшего вдавливания и времени удара при ударе стальным шариком 1 мм с различной скоростью (Spangenberg H. J. 1971)

материал	V , м/с	r_0 , см	t_s , сек
NaCl	2	$4,031 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
NaCl	40	$1,336 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Ni	40	$1,068 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$

Локальное повышение давления

Вещество	PbO	MnF ₂	PbO ₂	Sb ₂ O ₃	SiO ₂	BeF ₂	B ₂ O ₃	BaSO ₄
P, 10 ⁻⁸ Па	5,5	9,5	10,0	10,0	13,5	15, 5	18,5	30,0

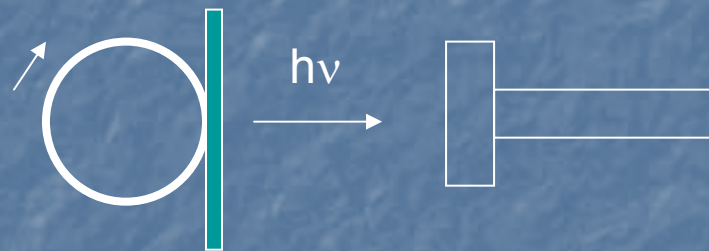
Оценка максимального давления $P \sim 15 \cdot 10^8$ Па (15 кбар)

$P = P_0(1 - x^2/r_0^2)$ – распределение давления по зоне удара r_0 .

Dachil F., Roy R. // Nature. 1960. - V. 186. – № 34. - P. 71.

Повышение температуры при трении

- При трении кварцевой пластины об абразив $\sim 1000\text{K}$



Точильный
круг

Кв.
пластина

Пирометр

Дислокационные механизмы повышения температуры

$$\Delta T \approx \frac{b \cdot \sigma \cdot v}{2 \cdot \pi \cdot K} \cdot n \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot \Lambda}{\lambda} \right)^{1/2}$$

$$\Lambda = \frac{2 \cdot \chi}{v}$$

b – вектор Бюргерса

χ – коэффициент температуропроводности

λ – среднее расстояние между дислокациями

v – скорость движения дислокаций

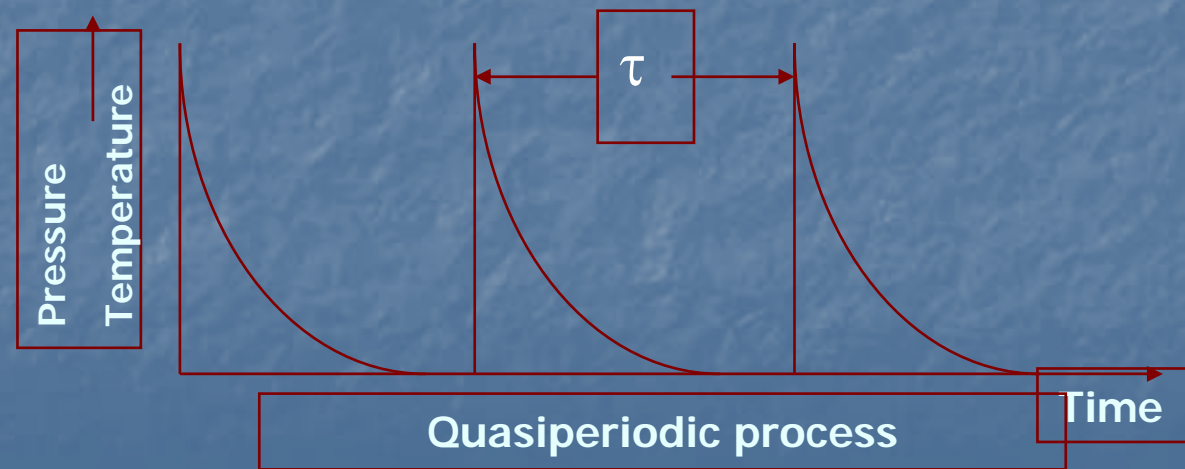
n – число дислокаций

K – коэффициент теплопроводности

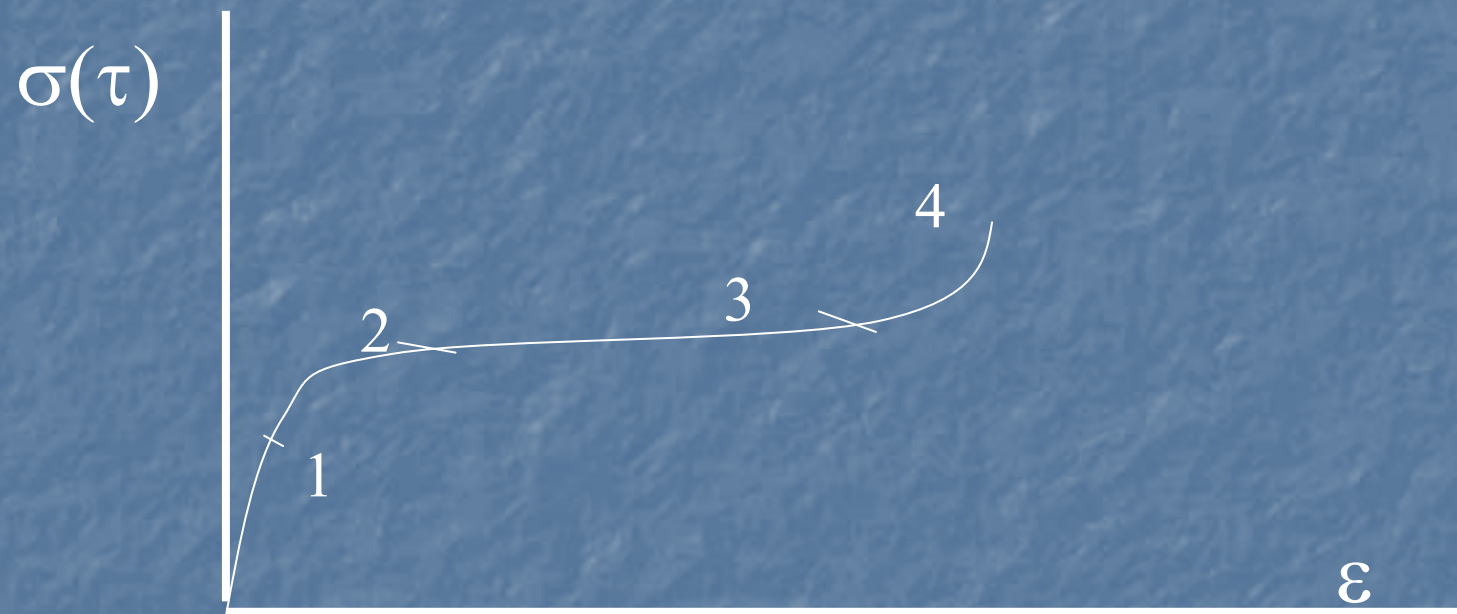
Eshelby J.D., Pratt P.T.//Acta Metallurg. 1965. - V. 4. - P. 560.

Кинетический контроль механохимических реакций (Болдырев В.В.)

При механической обработке реализуются быстропротекающие реакции. Для медленных реакций происходит закалка промежуточных продуктов



Медленное нагружение



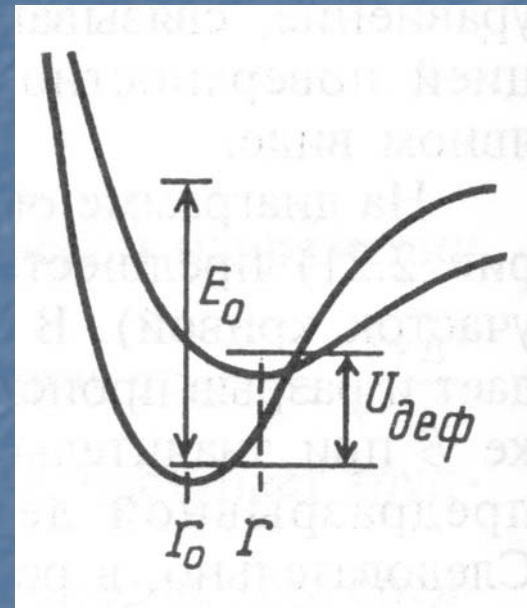
Кривая напряжение -деформация

Упругая деформация и кинетическая теория прочности Журкова

$$U_{def.} = \int_{r_0}^r f(r) dr$$

$$E = E_0 - U_{def.}$$

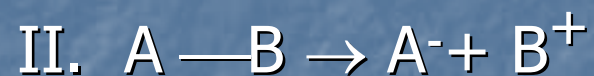
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E - U_{def.}}{kT}\right)$$



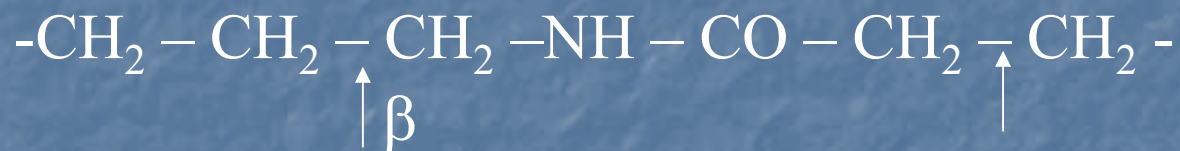
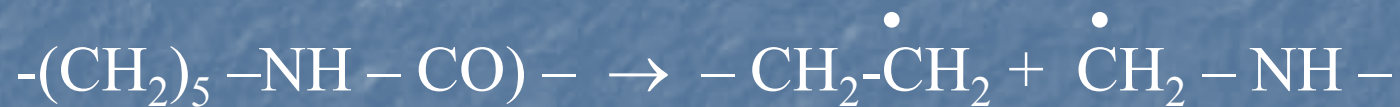
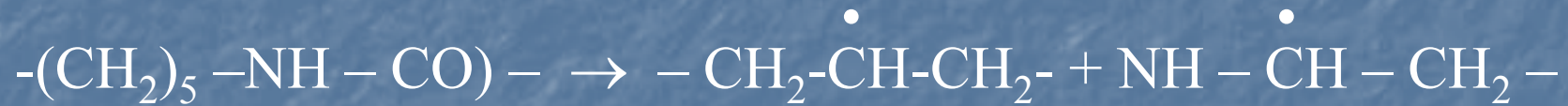
$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{kT}\right)$$

Уравнение Журкова

Гетеролитический или гомолитический разрыв связи при механической обработке?

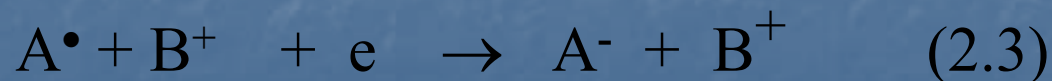
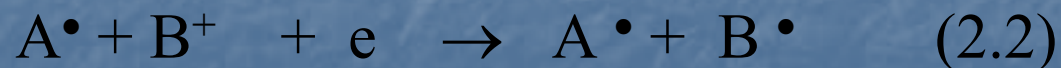
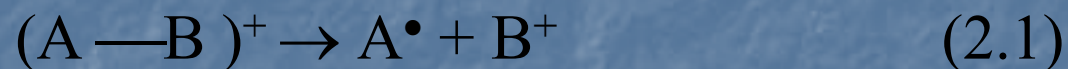
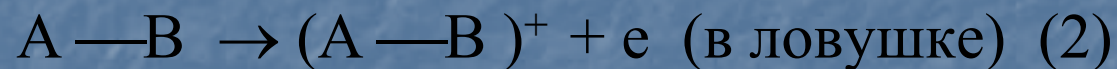
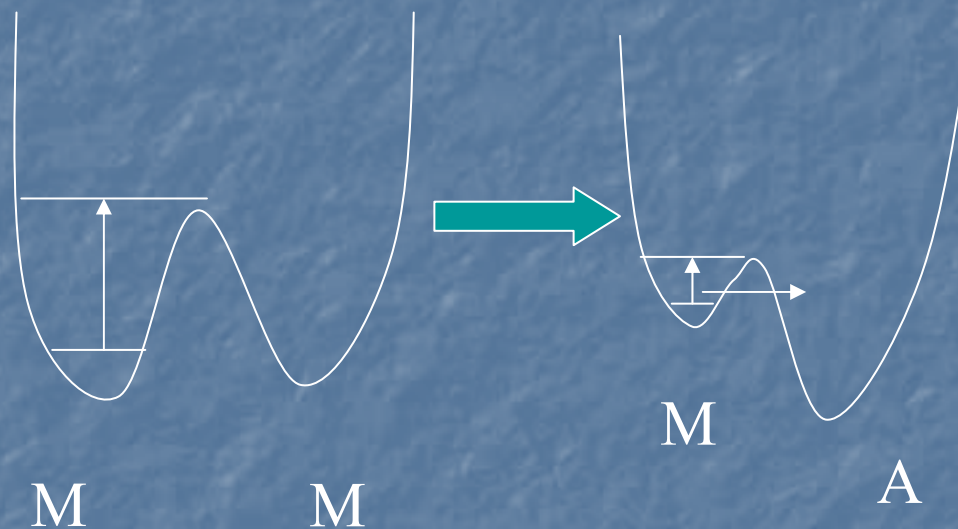


Механизм разрушения полимеров на примере поликапроамида (капрона).



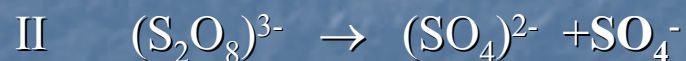
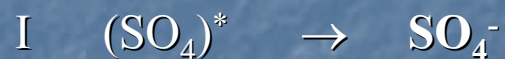
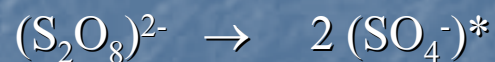
$\text{A} - \text{B} = \text{A}\cdot + \cdot\text{B}$ - гомолитический разрыв связи

Автоионизационный механизм разрыва связи (Закревский В.А.)

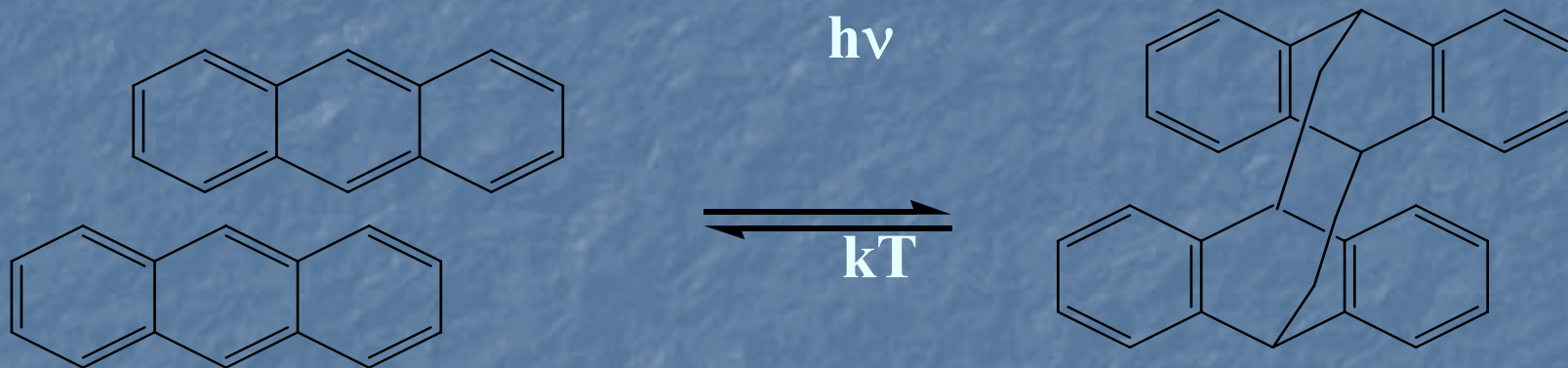


Образование SO_4^- and SO_5^- радикалов при механической обработке персульфата калия $K_2S_2O_8$

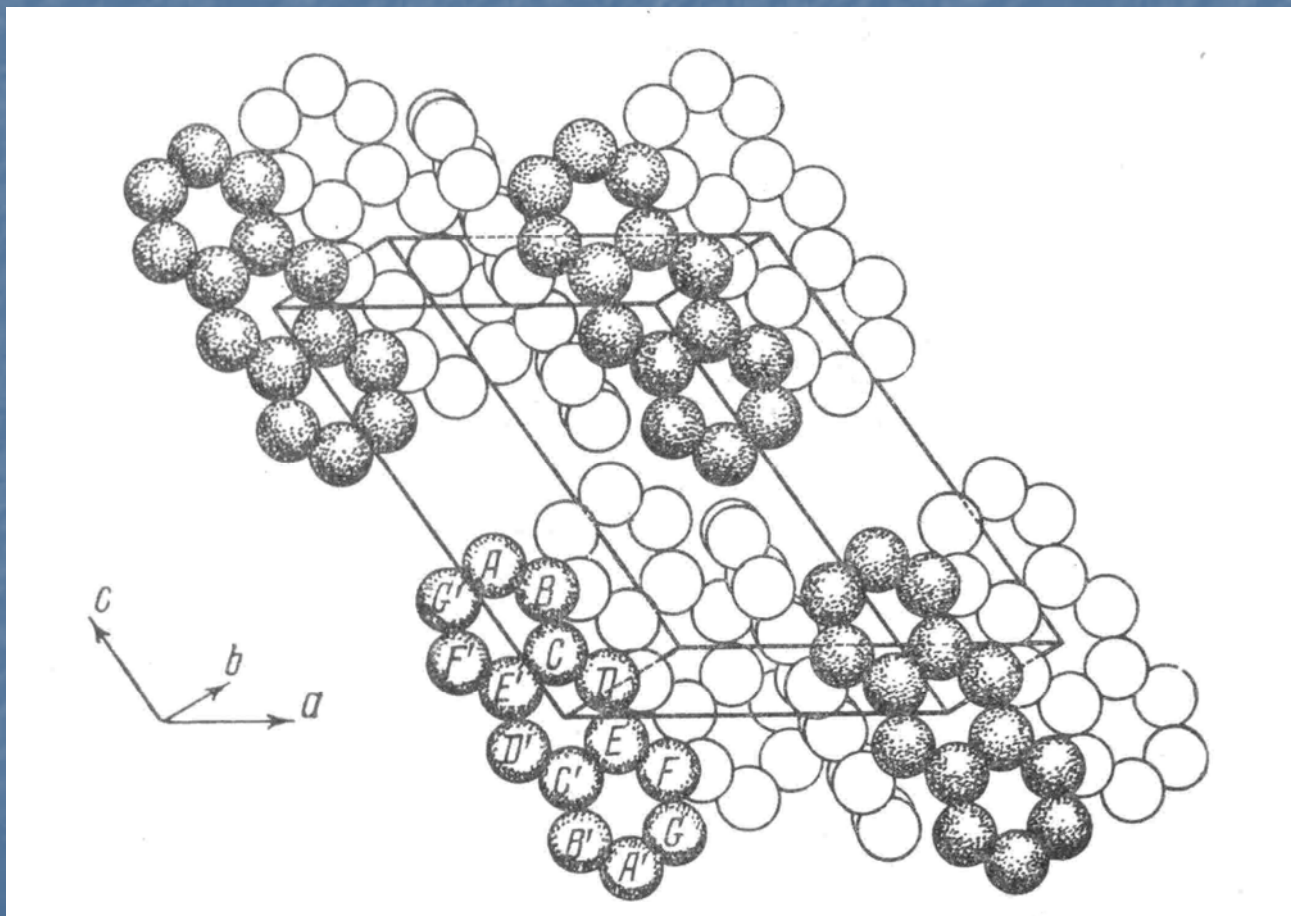
M



Solid dimerization of anthracene under mechanical treatment



Anthracene structure



■ $P2_1/a$

$Z = 2$

$a = 8,56,$

$b = 6,04$

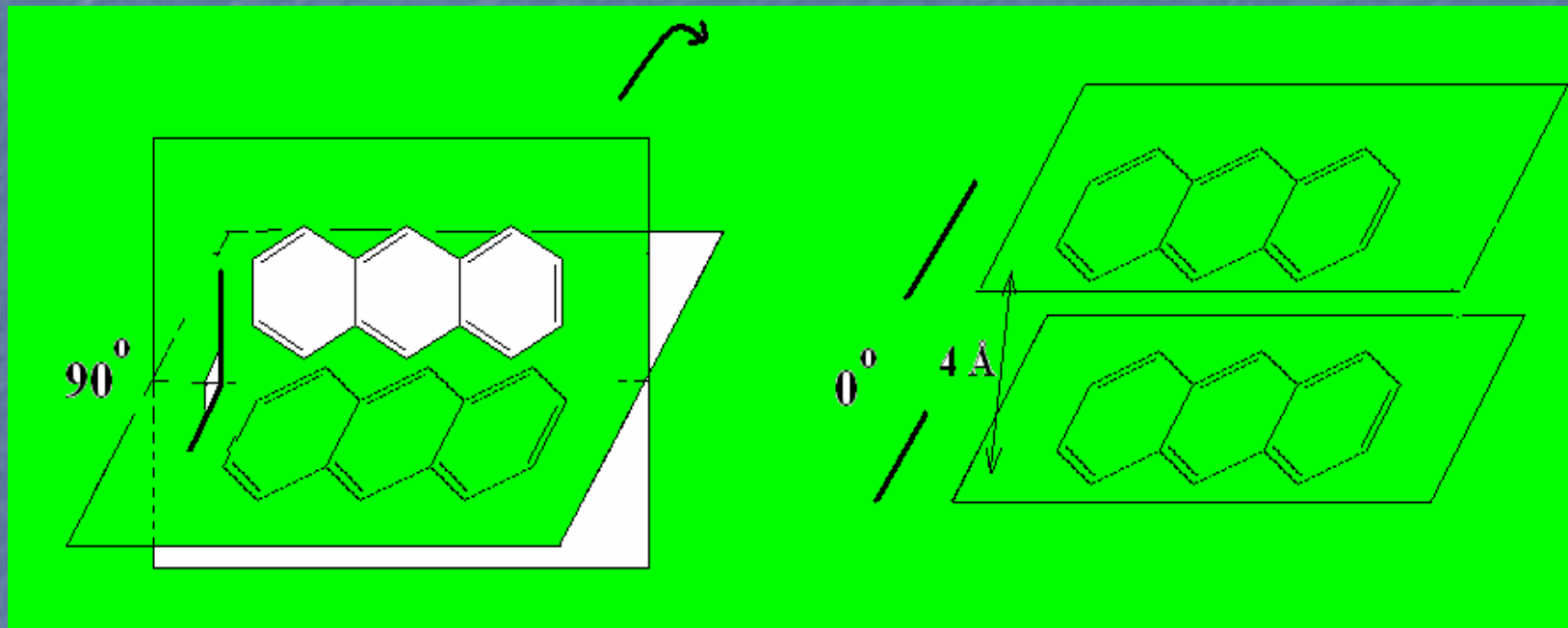
$c = 11,16$

$\beta = 124^\circ$

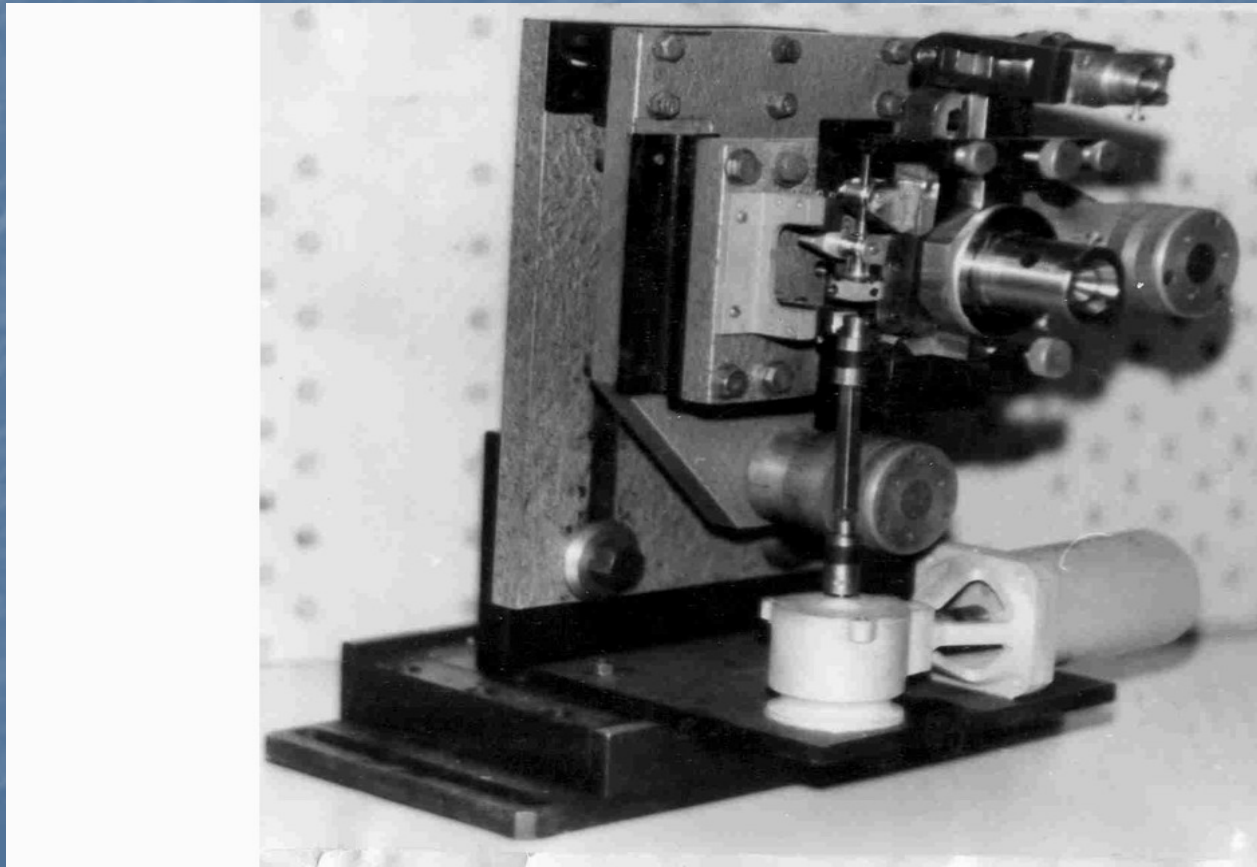
$42'$

А. И. Китайгородский «Органическая кристаллохимия» М. 1955 г.

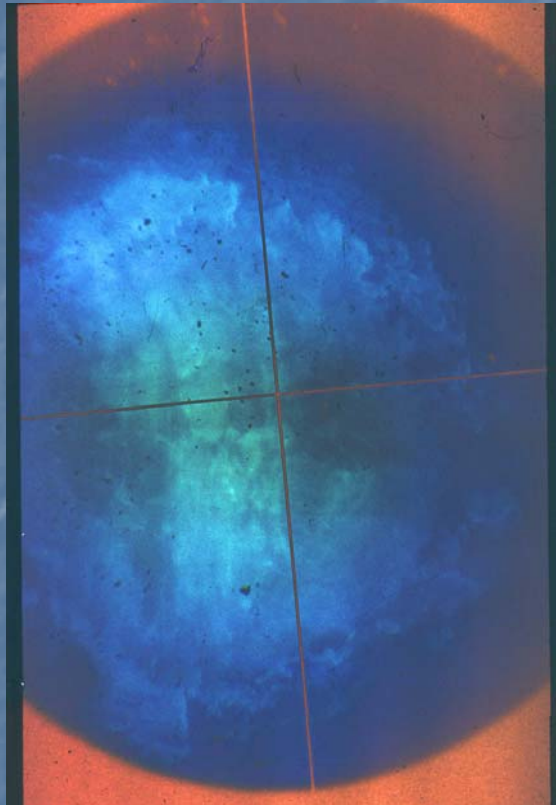
Schmidt - Cohen control of photochemical reaction



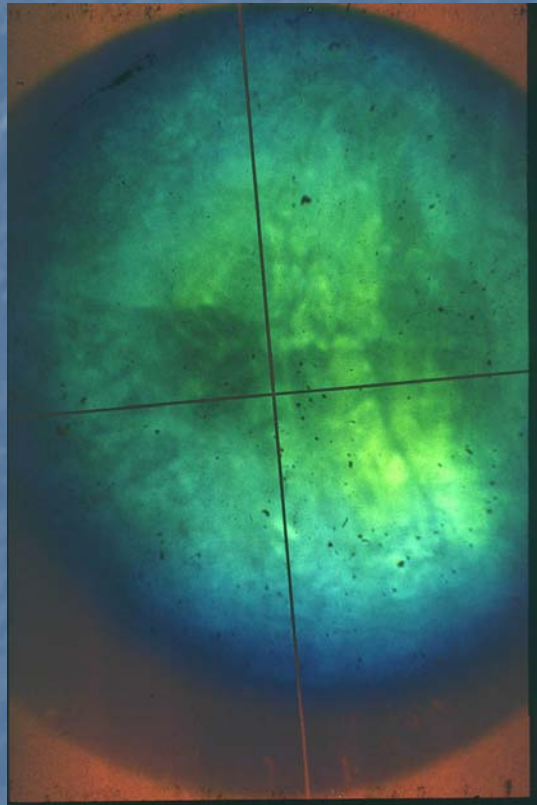
Diamond anvils for high pressure and shear stress



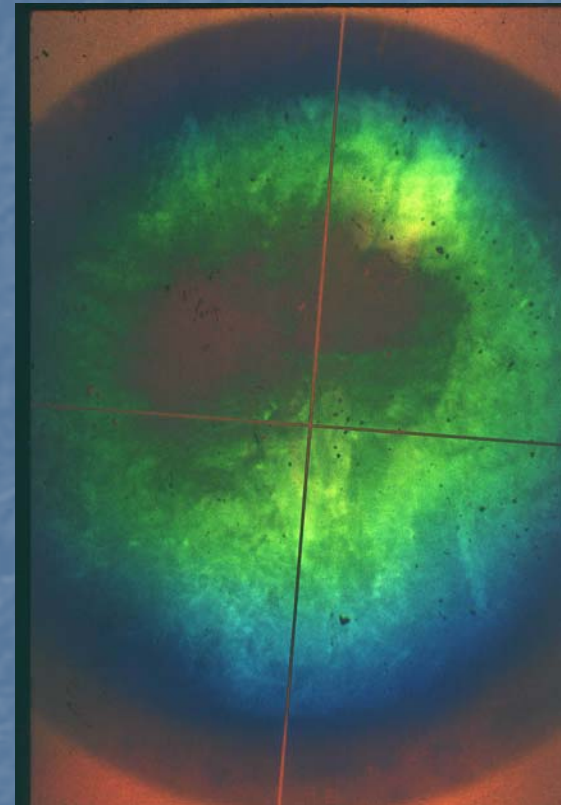
Anthracene under high pressure and Shear stress



Initial
under shear

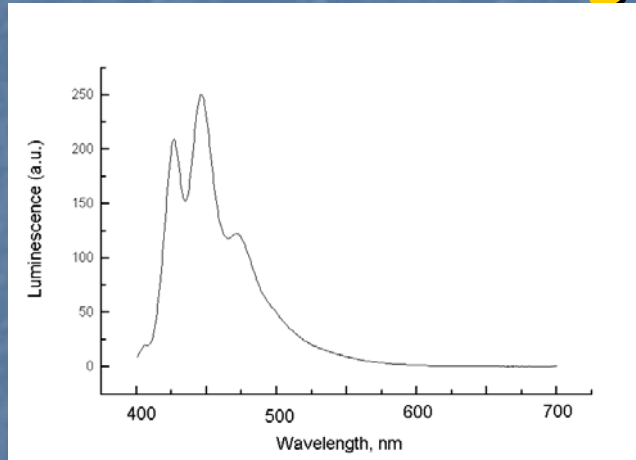


under high pressure

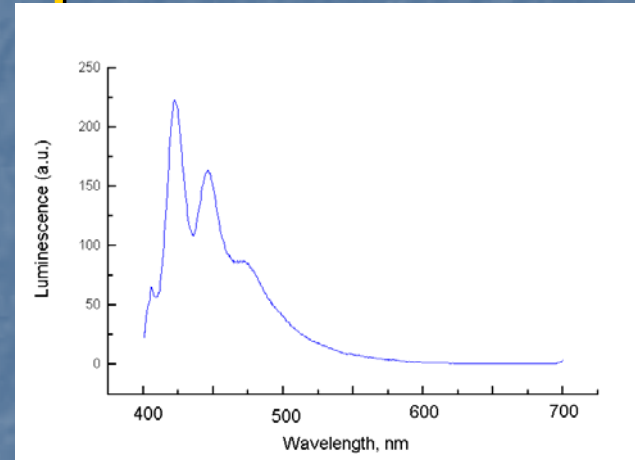


Luminescence spectra of anthracene under high pressure

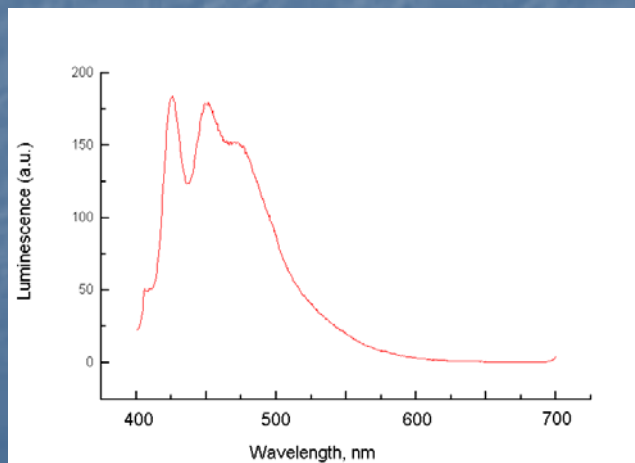
1 bar



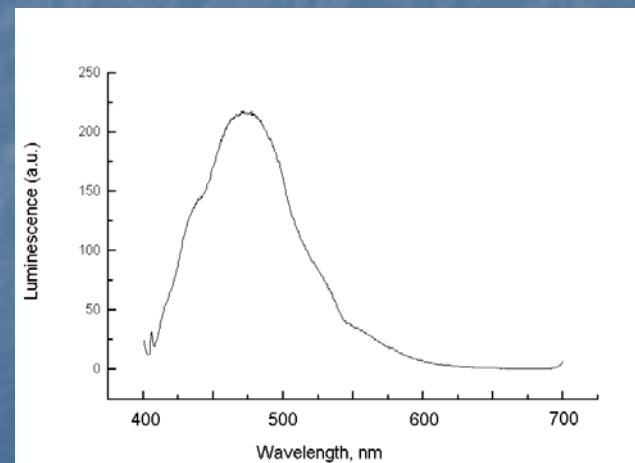
4 kbar



8 kbar



13 kbar



Conceivable mechanism of dimerization

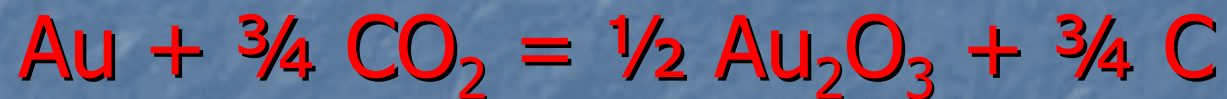
1. Schmidt – Cohen control of photochemical reaction

- Screw(line) dislocations
- Anisotropy of compression
 - Phase transition

2. Woodward – Hoffmann control of ring formation reactions

- Tribo-luminescence
 - Electrization
- Nonadiabatic transition

Философия начинается с удивления
(Платон).



Г. Хайнике. Трибохимия. 1987. М., Мир.