

УДК: 621.315.592

**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ – ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ  
СОЗДАНИЯ НАНОСЛОЕВЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ.  
3. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ:  
ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

**Н.Н. Мофа, Т.А. Шабанова, З.А. Мансуров, В.И. Антонюк,  
Б.С. Садыков, Т.Б. Осеров, С.Х. Акназаров**

Казахский национальный Университет им. Аль-фараби

Институт проблем горения. 050012, ул. Богенбай батыра, 172. Алматы, Казахстан, icp@nursar.kz

**Аннотация**

Систематизированы данные теоретических предпосылок и экспериментальных исследований в области получения высокодисперсных систем, роли поверхностных явлений и физико-химических процессов, сопровождающих деформацию и разрушение твердых тел при механохимической обработке и синтезе композитов. На примере минералов кварца, волластонита и кальцита рассмотрены, в каждом конкретном случае, особенности измельчения, морфология поверхностных слоев и специфика структурных изменений частиц при механохимической обработке с различными модифицирующими добавками. Особое внимание уделено роли физических явлений, сопровождающих процессы измельчения, в структурной перестройке диспергируемых систем.

**Ключевые слова:** механохимия, моделирование, дисперсные системы

**Введение**

Дисперсные и в особенности ультрадисперсные системы занимают исключительно важное место в большом многообразии материалов органического и неорганического происхождения и их композитов. Многие из них служат основой для синтеза абразивов, адсорбентов, катализаторов и наполнителей различных композиционных систем на основе полимеров, керамики, металлических расплавов и других материалов [1-3]. При получении дисперсного материала определенного функционального назначения необходимо, прежде всего, целенаправленно формировать структуру поверхности, регулируя поверхностные явления и динамическое состояние материала различными способами внешнего воздействия. Дисперсные системы различного масштабного уровня получают в мелющих аппаратах, а формирование необходимой структуры поверхности осуществляется модифицированием ее органическими соединениями. Эти два процесса успешно объединяются в механических реакторах динамического действия, когда свежобразованная поверхность разрушения частиц покрывается другим веществом, находящимся в реакторе [4 - 6]. Данная область исследований классифицируется как механохимия и объединяет широкий спектр явлений и процессов, вызывающих различные структур-

но-фазовые превращения и химические реакции при механическом воздействии на органическое и неорганическое вещество, практическая реализация которых и обеспечивает получение новых дисперсных материалов с необходимым комплексом свойств. Значительная роль в этих процессах отводится поверхности и явлениям, обуславливающим изменение ее структуры и состояния. В механохимии успешно развиваются как теоретическое направление, так и экспериментальная область исследований, которые в совокупности подчинены одной задаче создания новых перспективных материалов различного назначения.

**1. Физические явления и процессы при механохимической обработке материалов**

Значительный вклад в теорию и практику развития физикохимии дисперсных систем и поверхностных явлений, определяющих процесс диспергирования, внесли идеи академика П.А. Ребиндера и, прежде всего, эффект адсорбционного разрушения [7; 8]. Поскольку в дисперсных системах различного масштабного уровня исключительно важное значение имеет поверхность, ее состояние и процессы, определяющие специфику свойств, то большое внимание уделяется регулированию поверхностной энергии. Чем выше дисперсность материала, тем больше поверхность и тем значительнее вклад состояния и энергетических показателей поверхности в качественное

изменение свойств дисперсной системы в целом. Для получения дисперсного материала необходимого качества (комплекса физико-химических и функциональных свойств) необходимо научиться управлять формированием структуры поверхности. Прежде всего, это способы и условия измельчения. В работах [9; 10] дан физико-химический анализ ряда явлений на межфазных и поверхностных границах при получении дисперсных систем в условиях периодического механического воздействия и при использовании поверхностно активных веществ (ПАВ) для снижения поверхностных сил (т.е. свободной поверхностной энергии твердого тела) или другими словами для адсорбционного понижения прочности. Было обнаружено упругое последствие кристаллических тел на примере силикатных материалов, когда твердое тело, деформируемое в растворе ПАВ, после разгрузки постепенно восстанавливает свои исходные механические свойства, в частности, твердость.

Дисперсные системы неорганических материалов, как правило, получают в мелющих аппаратах различной конструкции, механическое воздействие в которых осуществляется при ударе, истирании (сдвиге) или в комплексе этих видов воздействия. В результате механического воздействия твердое тело претерпевает последовательно упругую и пластическую деформацию, в нем накапливаются напряжения на различном уровне. Релаксация внутреннего напряжения приводит к структурной перестройке и различным химическим процессам. Деформация сдвига, с присущими ей смещениями атомов друг относительно друга, приводит к более значительным структурным изменениям и образованию химических соединений. При всестороннем сжатии, когда происходит только уменьшение или увеличение межатомных связей, химические реакции на поверхности деформированного тела происходят в меньшей степени. Эти факты особенно ярко проявляются на прессе Бриджмена [11]. При обработке в мелющих аппаратах материал испытывает на себе ударное (сжатие) и сдвиговое воздействие, что приводит к различным физическим и химическим явлениям: возбуждению кристаллической и молекулярной структуры на различных уровнях, разрыву связей, выбросу потока электронов, люминесценции и другим явлениям волновой природы в частности электромагнитным [12 - 14].

Существуют различные модели механо-химических процессов. Одной из них является модель «магма-плазмы» [15], которая основывается на том, что при механическом возбуждении возникают, хотя и на очень короткое время, высокоэнергетические возбужденные состояния. Это ведет к отделению компонентов (атомов) кристаллической решетки и свободных электронов, возбуждаются фононы. Различают реакции, вызванные состоянием плазмы и протекающие на поверхности твердого вещества в сильно возбужденном состоянии или непосредственно после снятия возбуждения. Это определяет то, что для механически активируемых реакций не существует единого механизма. Физические процессы, происходящие при механической активации, столь многочисленны, что число механизмов, по которым инициируются химические реакции, до конца не известны.

Диссипация энергии, полученная материалом при механическом воздействии, имеет многоступенчатый характер, связана с «иерархией» энергетических состояний и проявляется в последовательности химических реакций. Прежде всего, это стохастические реакции, вызванные короткоживущими высоко-возбужденными энергетическими состояниями, которые протекают непосредственно в ударной плазме. Следующий этап – это реакции связанные с постплазменными состояниями, имеющими различное время жизни, вызванное упругими напряжениями и связанные с движением дислокаций, усилением фононных колебаний и «горячими» точками. Затем происходят реакции, обусловленные формированием различных дефектов при диссипации энергии на предыдущих двух этапах. Первые этапы связаны с упругими напряжениями и деформацией, приводящей к изменению длины связей в твердом теле. Затем следует пластическая деформация и разрушение. Все это происходит при импульсном ударно-сдвиговом воздействии. При многократной ударной обработке на поверхности твердого тела формируются периодически повторяющиеся зоны деформации с течением металла внутрь тела и к его поверхности, где имеют место как напряжения сжатия, так и сдвига, т.е. деформированный поверхностный слой приобретает волнообразный характер.

Роль структурных дефектов в изменении состояния материала, его реакционной способности после механического воздействия ис-

ключительно велика. При механическом воздействии в твердом теле нарушается регулярность (периодичность) расположения атомов. Эти нарушения обусловлены различными химическими и структурными дефектами, в число последних входят точечные (вакансии, междоузельные атомы, дефекты Френкеля – пара из примесного атома внедрения и вакансии), линейные (т.е. дислокации), двумерные, в число которых входят различные границы зерен и дефекты упаковки, тройные – это трещины, поры, включения и аморфизированные области. Все смещения атомов в кристаллической решетке приводят к смещениям электронов, создавая зарядовые состояния. Образуются также экситоны – атомы или ионы в возбужденном состоянии. Возбужденное состояние системы классифицируется также как энергетический дефект. Все эти дефекты создают напряжения в своей окрестности. Такое возбуждение в очаге локализации дефектов приводит к изменению реакционной способности материала [16]. Кроме того, локальная (сконцентрированная) дефектность и разупорядоченность структуры решетки измельчаемого материала может обеспечить формирование гальванического потенциала между участками поверхности диспергируемых частиц, что будет способствовать ускорению химических реакций и формированию на свежесформированной поверхности новых соединений. В результате происходит модифицирование поверхности частиц порошкового материала и изменение его свойств [6].

Таковы общие теоретические и экспериментальные предпосылки в постановке и проведении работ по получению высокодисперсных систем с варьируемым диапазоном физико-химических свойств и различного функционального назначения в результате модифицирования их поверхности и создания фактически материала из частиц композиционного строения.

Особое внимание, считаем, необходимо обратить на возбуждение электрических и магнитных полей в объеме механически обрабатываемого материала. В наиболее значительной степени это будет иметь место при измельчении пьезоэлектрических материалов, в частности кварца [17]. Наведенный электрический заряд в результате удара размоляющимися шарами на частицы кварцевого материала приводит к возникновению заряда на поверхности деформируемой частицы, т.е. возникает локальное электрическое поле. При много-

кратном ударном воздействии на пьезоматериал будет возникать переменное электрическое поле, следствием чего будет возникновение в измельчаемой системе магнитного поля. Этот эффект (возникновение переменного электромагнитного поля в измельчаемом объеме порошка при многократном импульсном механическом воздействии – удар, сжатие, сдвиг) может быть усилен при обработке смеси порошков, содержащих как пьезоэлектрики, так и магнетики. В конечном итоге, это будет способствовать ускорению химических реакций между составляющими компонентами обрабатываемой смеси и формированию новых соединений со специальными свойствами.

В результате механического воздействия также возможно локальное повышение температуры. Этому факту в ряде работ, преимущественно теоретического направления, уделяется особое внимание [18; 19]. В таких работах рассматривается полный переход энергии механической в тепловую. Однако, как было показано не только теоретически, но и экспериментально, наличие электромагнитного излучения и эмиссии электронов реализуется за счет значительной доли механической энергии, сообщаемой материалу. Атермичность химических процессов, сопровождающих механохимическую обработку, рассматривается в работах [20; 21], показавших, что механохимический синтез в большинстве случаев протекает как нетепловая реакция и получаемое вещество находится в метастабильном состоянии с высокой подвижностью элементов структуры, что приводит их к самоорганизации. Таким образом, при рассмотрении механохимического процесса как атермичного, эффективность его будет определяться затратами как механической энергии, так и сопутствующих электрофизических процессов.

## **1. Результаты экспериментов. Получение модифицированных порошковых минералов**

Результаты многочисленных исследований по механохимической обработке кварца, карбоната кальция, волластонита и других материалов, проведенных нами ранее, в полной мере подтверждают значительную роль неравновесности, дефектности структуры и физических процессов, сопровождающих механохимическое воздействие при получении модифицированных порошков композиционного строения с новым набором свойств [22-24].

Выбор этих минералов для механохимической обработки (МХО) обусловлен тем, что они являются наиболее широко используемыми в качестве наполнителей при получении композиционных систем [2; 3]. Подготовка поверхности частиц необходима для сшивки частицы наполнителя с матрицей и формирования необходимого уровня физико-механических свойств. Модифицирование частиц порошка непосредственно в процессе измельчения приводит к изменению структуры, состава и морфологии поверхностного слоя частицы. Характер этих изменений связан не только с силовыми условиями воздействия и видом модифицирующей добавки, они в значительной степени определяются структурными особенностями поверхности частиц обрабатываемых порошков.

Для кварца  $\text{SiO}_2$  при механическом воздействии происходит разрыв силоксановых связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  с образованием реакционных центров  $\equiv\text{Si}^\cdot$  и  $\equiv\text{SiO}^\cdot$ . В результате на свежесформированной поверхности после раскола частицы имеются ненасыщенные валентности и возникшие радикальные центры активно взаимодействуют с различными элементами [25]. Кроме того, имеют место силанольные центры  $\equiv\text{SiOH}$  и деформированные (напряженные) силоксановые группы  $[\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv]_{\text{деф}}$ , которые и являются основной базой для формирования поверхностных структур. Как показано в работах В.А. Радцика [26; 27], в процессе трансформации поверхности принимают участие не отдельные реакционные центры, а структурные фрагменты с дефектным элементом, т.е. фактически кластеры, содержащие разорванные связи – это группировки силиленовые ( $(\equiv\text{Si}-\text{O})_3\text{Si}^\cdot$ ,  $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{Si}^{\cdot\cdot}$  и силанольные ( $(\equiv\text{Si}-\text{O})_3\text{Si}-\text{O}$ ,  $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{Si}=\text{O}$ , последняя из которых представляет наибольший интерес из-за достаточно высокой устойчивости во времени, а вследствие двойной связи отличается активностью по отношению к различным элементам. Таким образом, возможности модифицирования кварца при МХО весьма перспективны.

Волластонит представляет собой соединение метасиликата кальция  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$  с химическим составом (%):  $\text{CaO}$  – 48,3;  $\text{SiO}_2$  – 51,7% и относится к семейству пироксеноидов подкласса цепочечных силикатов. В его кристаллической структуре бесконечные кремнекислородные цепочки с периодом повторяемости в три тетраэдра соединяются колонками из атомов кальция, которые находятся в двух неэквивалентных структурных позициях с иска-

женной октаэдрической координацией. Повторяемость данной структуры определяет его цепочку [28]. Благодаря такой структуре кристаллы волластонита приобретают игольчатую форму частиц и сохраняют эту структуру при последующем помоле. Волокнистая структура частиц волластонита обеспечивает повышенную прочность композиционным системам. Однако, в присутствии воды на поверхности кристаллов волластонита происходит гидролиз, связанный с вымыванием ионов кальция, а образующийся силикагель защищает кристаллы от дальнейшего растворения. Аналогичная картина имеет место при реакции волластонита с разбавленными или слабыми кислотами, когда также образуется на поверхности кристаллов волластонита слой золя окиси кремния, защищающий волластонит от дальнейшего растворения. При механическом воздействии поверхностный слой цепочки волластонита деформируется, разрыхляется, что способствует потере ионов кальция, возникновению реакционных силоксановых центров, обеспечивающих прививку различных радикальных групп.

Для карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  механическое воздействие приводит к деструкции соединения, в результате чего отщепляется  $\text{CO}_2$  и остается оксидная часть соединения  $\text{CaO}$  [29]. Таким образом, в процессе модифицирования поверхности измельчаемой частицы участвует как добавка-модификатор, так и окись углерода. Все перечисленные выше структурные особенности обрабатываемых в механических реакторах минералов определяют и особенности формируемых поверхностных структур.

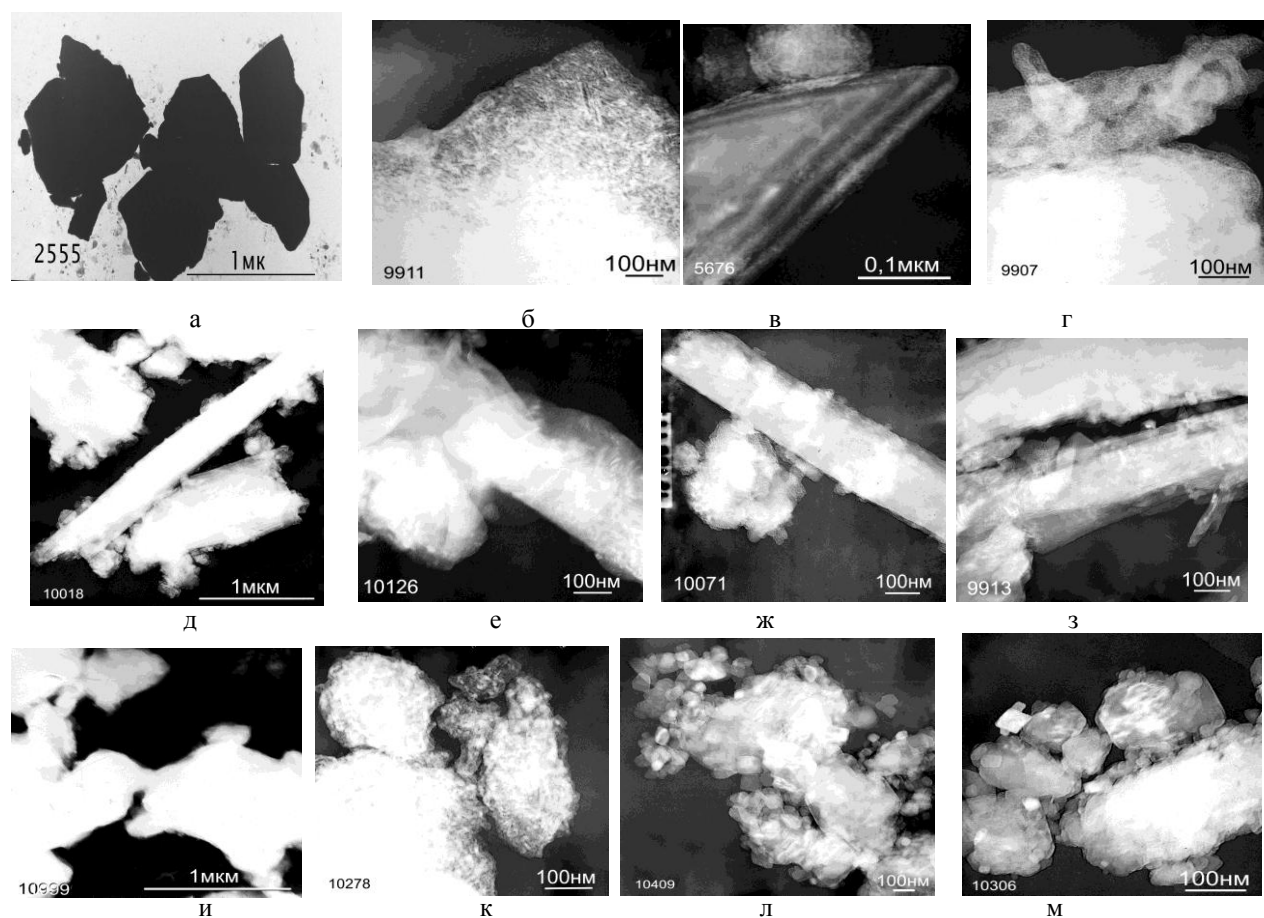
Механохимическая обработка исследуемых материалов проводилась с участием различных органических добавок – модификаторов. В данной работе приводятся результаты исследований, проведенных с поливиниловым спиртом  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ , водным раствором аммиака (нашатырный спирт -  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и мочевиной [диамид угольной кислоты -  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ], т.е. содержащие углеводородные, аминные и  $\text{OH}$ -группы.

Таким образом, мы рассматриваем три случая МХО: кварца  $\text{SiO}_2$  – диоксид кремния, обладающий пьезоэлектрическими свойствами, волластонита  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$  – в цепочечную решетку которого входит диоксид кремния и оксид кальция и карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  – представляющий комбинацию оксида кальция и диоксида углерода. В опубликованных нами

ранее работах [30-32] результатами электронно-микроскопического исследования было показано различие морфоструктуры частиц этих минералов после МХО в идентичных условиях. Как правило, на поверхности частиц кварца и волластонита, обработанных с органическими модификаторами, формируется плотная полимерная пленка, либо многослойная с плотным нижним и более рыхлым верхним слоями (рисунок 1 б-г,е-з). Модифицированные частицы карбоната кальция, как правило, имеют рыхлую поверхность (рисунок 1к-м). Наиболее плотная структурированная пленка на поверхности частиц формируется в присут-

ствии поливинилового спирта. При использовании нашатырного спирта усиливается диспергируемость частиц.

Поверхностные структуры характеризуются высокой активностью, так что под воздействием пучка электронов в микроскопе изменяется морфология частиц. Кроме того для кварца наблюдаются «энергетически-напряженные зоны» (рисунок 1в). В присутствии мочевины формируются наиболее рыхлые многослойные поверхностные образования и происходит, особенно для карбоната кальция, агломерируемость мелких частиц в структурные композиции.



а-г – кварц, д-з – волластонит, и-м – кальцит в исходном состоянии (а,д,и), и после МХО с 5%: б, е, к –  $(C_2H_5OH)_n$ ; в, ж, л –  $(NH_2)_2CO$ ; г, з, м –  $NH_4OH$ .  
Время обработки 20 минут, Мп/Мш=1/2

Рис. 1 – Электронно-микроскопические снимки

Таким образом, подбором неорганического диспергируемого материала, модифицирующей добавки и вариации режимов механической обработки (время и силовые характеристики воздействия) могут быть получены порошковые системы с различной структурой и морфологией поверхностного слоя частиц, а также высокой активностью, что обусловлено

объемной и поверхностной дефектностью и насыщенностью различными элементами модификаторов. Модифицирующие азот- и углеродсодержащие добавки деструктурируют в процессе МХО и активно взаимодействуют с поверхностью измельчаемых частиц. В результате такого взаимодействия происходит формирование пленочных плотных или рыхлых

образований на частицах минералов и получается порошковый материал композиционного строения.

Степень дисперсности порошкового материала зависит как от самого минерала, так и добавок – модификаторов. Как следствие высокой твердости измельчение кварца и волластонита со временем обработки происходит до более высоких степеней дисперсности, чем у кальцита (таблица 1). Для кальцита снижение доли высокодисперсной фракции связано также с агломерацией частиц.

После измельчения в присутствии модификаторов дисперсность порошка кварца существенно снизилась, появилась доля более крупных частиц, количество и размер которых

зависят от времени обработки и вида модификатора. Согласно полученным результатам (таблица 1), оптимальное время обработки кварца зависит от модификатора. Так, при использовании поливинилового спирта время обработки не должно превышать 20 минут, при участии водного раствора аммиака (нашатырный спирт) предпочтительна 10 минутная обработка, а модифицирование мочевиной дает наилучшие результаты при более длительной обработке до 30 минут. В этом случае получается наиболее полидисперсный порошок с большой долей более крупных частиц, представляющих собой композиционное образование кварц+полимерный слой.

Таблица 1 – Дисперсность частиц порошков кварца -  $\text{SiO}_2$ , волластонита -  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$  и кальцита -  $\text{CaCO}_3$  после МХО в зависимости от времени обработки и вида модифицирующей добавки

Материал	Время МХО, мин	Модификаторы											
		-			$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$			$\text{NH}_4\text{OH}$			$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$		
		Процентное соотношение частиц, %											
		Дисперсность, мкм											
	0-12	12-35	35-58, >58	0-12	12-35	35-58, >58	0-12	12-35	35-58, >58	0-12	12-35	35-58, >58	
$\text{SiO}_2$	10	96	4		61	28	11	59	41		77,8	20,8	1,4
	20	97	3		77	17	6	65	30	5	72,7	14,1	13,2
	30	99	1		86	14		80	20		70,4	22,3	7,3
$\text{Ca}[\text{SiO}_3]$	10	85,3	5,5	9,2	94,3	0,8	4,9	78,7	21,3		76,6	18,6	4,8
	20	86,4	4	9,6	78,1	21,9		92,7	6,6	0,7	74,3	22,3	3,4
	30	91,8	8,1		93,9	5,5	0,6	97,9	2,1			99,8	0,2
$\text{CaCO}_3$	10	90,7	9,2		87,3	11,9	0,8	95,5	4,5		96,4	3,6	
	20	81,3	17,3	1,4	90,1	9,9		97	3		96,6	3,4	
	30	88,6	9,3	2,1	95,2	3,6	1,2	99	1		98	2,0	

Результаты по изменению дисперсности частиц волластонитовых образцов после МХО показали, что основная часть волластонитового порошка состоит из частиц размером до 12 мкм. В результате МХО с увеличением времени обработки доля высокодисперсной фракции увеличивается (до 92%). Одновременно происходит агломерация частиц. Водный раствор аммиака является эффективным ПАВ, способствующим измельчению частиц. Однако при 10 минут обработки достаточно интенсивно происходит также и агломерация частиц с образованием фракции (23-58)мкм, составляющей до 21,3% объема порошка. При использовании в качестве модификаторов поливинилового спирта и мочевины в процессе МХО наряду с измельчением твердых частиц неорганического порошка и деструкцией органических модификаторов идет процесс полимеризации и формирования композиционных образований из высокодисперсных частиц волластонитового порошка и органических полимеров. Эти образования представлены в порошке более крупной фракцией,

наибольшее количество которой при использовании поливинилового спирта, наблюдается после 20 минут обработки. При МХО волластонита с мочевиной – чем продолжительнее обработка, тем больше частиц (до 99,8%) фракции с размером (до 35)мкм. Эти результаты наглядно отражают процесс модифицирования волластонита в процессе МХО и формирования сложных композиций с полимерной пленкой на поверхности неорганических частиц.

Результаты измерения дисперсности кальцита показали, что минерал хорошо диспергируется уже в течение 10 минут. Увеличение времени обработки до 20 и 30 минут приводит к агломерации мелких активных частиц, в результате чего доля мелкодисперсной фракции уменьшается. При более продолжительной МХО происходит разрушение агрегатов и увеличение доли высокодисперсной фракции порошка. Использование модификаторов при МХО мрамора способствует повышению степени дисперсности порошка, т.е., прежде всего, водный раствор аммиака, поливиниловый

спирт и мочевины по отношению к мрамору ведут себя как ПАВ (вероятно из-за присутствия воды и  $C/CO$ , которые выделяются в процессе механической деструкции органических соединений).

Ускорение процесса модифицирования и полимеризации поверхностного слоя диспергируемых частиц связано также с различными физико-химическими явлениями, сопровождающими процесс измельчения. Для кварца это пьезоэлектрический эффект и электронная эмиссия. Для волластонита разрушение частицы идет в основном вдоль плоскости иглы, что также сопровождается электронной эмиссией, приводит к значительному увеличению доли свободной поверхности, а разрыв поверхностных связей  $Ca - O$  изменяет заряд поверхностных слоев. В совокупности все это способствует интенсификации химических реакций на поверхности частиц и капсулированию ее в полимерную пленку. При МХО кальцита значительная роль отводится дегазации поверхности, т.е. отщеплению групп  $CO/CO_2$ . Газовая составляющая процесса способствует разрыхлению поверхностного слоя частицы и может участвовать в формировании новых структур на свежобразованной поверхности.

Кроме поверхностных структурных изменений при МХО частиц минералов проис-

ходит накопление и перераспределение дефектов в объеме частицы, что выражается в изменении размера кристаллитов измельчаемых частиц (таблица 2). Согласно представленным результатам размер кристаллитов в объеме измельчаемых частиц уменьшается со временем обработки, но зависимость эта нелинейная. При обработке кварца, волластонита, кальцита без модификатора в течение 20 минут фиксируется наименьший размер кристаллитов. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к увеличению размера кристаллитов. Размер кристаллитов отражает процесс накопления дефектов, перераспределение их в объеме кристалла, накопление и аннигиляцию, в результате чего следует вновь рост кристаллических блоков. При использовании модифицирующих добавок размер кристаллитов, как правило, увеличивается. Однако следует отметить, что при МХО волластонита в присутствии поливинилового спирта и мочевины размер кристаллитов, как правило, меньше чем при использовании нашатырного спирта. Наиболее активный рост размера кристаллитов в присутствии нашатырного спирта наблюдается и для кальцита, что отражает эффективность химических процессов модифицирования поверхности частиц. Модифицирование кварца протекает успешно со всеми используемыми модификаторами.

Таблица 2 – Изменение размера кристаллитов частиц кварца, волластонита и кальцита в результате МХО при изменении времени обработки и вида модификатора

Модификатор	Время МХО, мин	Размер кристаллитов, L, Å		
		минерал		
		кварц	волластонит	кальцит
	10	2900	2530	920
	20	1510	1980	720
	30	1810	2390	770
$(C_2H_5OH)_n$	20	2200	1550	990
$NH_4OH$	20	2600	2440	1670
$CO(NH_2)_2$	20	2700	1710	1490

К структурным особенностям материала очень чувствительны электрофизические характеристики. Поскольку исследуемые нами минералы относятся к диэлектрикам, были проведены измерения диэлектрической проницаемости, как особо структурно чувствительной характеристики порошков после различных условий МХО. Значения относительной диэлектрической проницаемости в исходном состоянии для кварца равно 5,75, для кальцита 3,63, а для волластонита 1,27. Изменение этого показателя со временем обработки происхо-

дит по-разному для каждого из исследуемых материалов, что отражает и различие в структурных изменениях частиц каждого из минералов (рисунок 2). Самые низкие значения диэлектрической проницаемости у волластонита. Непродолжительная обработка в течение 5-10 минут приводит к некоторому повышению значений  $\epsilon$ , а более продолжительная МХО опять снижает значения диэлектрической проницаемости. Первый этап структурных изменений может быть связан с разрушением связей и отщеплением кальция от внешнего по-

верхностного слоя. В результате происходит обогащение частиц оксидом кремния и повышение значений  $\epsilon$ . При более продолжительной обработке происходит насыщение дефектами как в объеме, так и в поверхностном слое частиц и снижение диэлектрической проницаемости. Для кварца и кальцита МХО приводит к накоплению и перераспределению дефектов, частичной аморфизации структуры частиц. Для кальцита, как показали результаты рентгенофазового анализа, происходит так же отщепление  $\text{CO}_2$ , порошок кальцита после МХО представляет собой смесь карбоната и оксида кальция. Эти структурные изменения приводят к снижению диэлектрической проницаемости исследуемых минералов. МХО в

присутствии модификаторов усиливает трансформацию структуры поверхности частиц.

По представленным выше данным изменения дисперсности и размера кристаллитов, как отражение объемного накопления и перераспределения дефектов в измельчаемых частицах, наиболее активно процесс взаимодействия частиц всех рассматриваемых минералов происходит с нашатырным спиртом. Результатом чего является сток дефектов из объема к поверхности частиц (в зону реакции) и рост размера кристаллитов. Поэтому для сравнительного анализа влияния модифицирования поверхности на диэлектрическую проницаемость исследуемых минералов был выбран нашатырный спирт (рисунок 1).

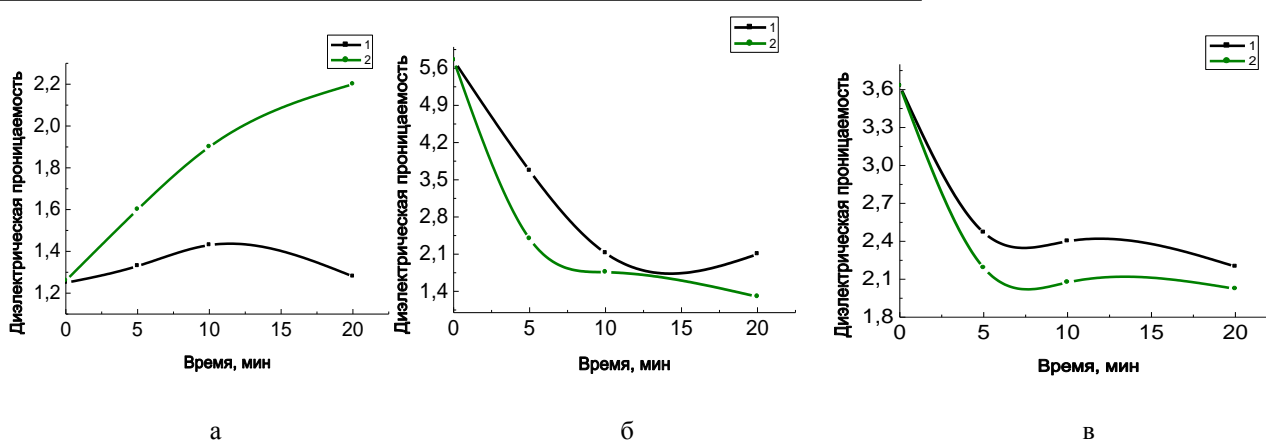
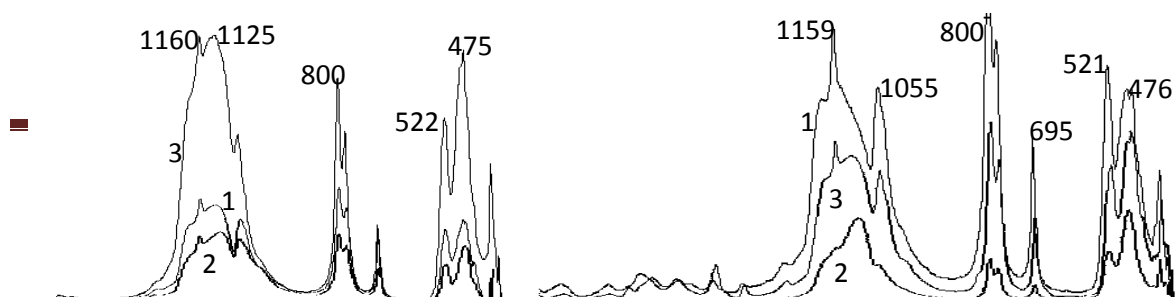


Рис. 2 – Зависимость диэлектрической проницаемости волластонит (а), кварц (б) и кальцит (в) от времени МХО без модификаторов (1) и в присутствии нашатырного спирта (2)

Значения  $\epsilon$  для волластонита, модифицированного нашатырным спиртом повышаются со временем МХО. Для кварца и кальцита, наоборот, наблюдается снижение его значений по сравнению с немодифицированным порошком. При использовании других модификаторов закономерности сохраняются, но значения диэлектрической проницаемости становятся еще ниже (до 1,2-1,1) вследствие образования электроизолирующих полимерных слоев на поверхности частиц. Наиболее значительные изменения значений диэлектрической проницаемости, а следовательно и структурная перестройка, происходят при МХО кварца.

Не исключено, что в структурной перестройке поверхности кварцевых частиц играет

и пьезоэффект этого минерала. Фактические сведения по трансформации структуры поверхностных слоев частиц отражены в изменении ИК-спектров кварца после МХО. Эти изменения проявляются, прежде всего, в снижении интенсивности низкочастотных как валентных, так и деформационных колебаний и в усилении высокочастотных колебаний (рисунок 3а) кварца после 10 минут МХО. После обработки в течение 20 минут усиливается интенсивность всего ИК-спектра, при этом относительно меньшим становится вклад низкочастотных валентных колебаний, происходит дегидратация поверхности частиц и сдвиг всех спектров в область высоких частот.







и классификации сыпучих материалов в роторно-центробежной мельнице //Химическая промышленность.- 2003. – Том 80, № 5. – С.3-11.

6. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ //Успехи химии.- 2006. - Том. 75, вып. 3. –С. 203-216.

7. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах: физико-химическая механика М: Наука, 1979.

8. Шукин Е.Д. Физико-химическая механика в трудах П.А. Ребиндера и его научной школы // Коллоидный журнал.- 1999.- Том. 61, № 5.- С. 590-597.

9. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. - М: Химия, 1988.

10. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. – 307 с.

11. Хинт И.А. Об основных проблемах механической активации. Материалы 5-го симпозиума по механоэмиссии и механохимии твёрдых тел. Таллин, 1975, т.1, с. 12-23.

12. Бовенко В.Н. Связь автоакустической эмиссии с предразрушающим состоянием кристалла // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 271, № 5. – С. 1086 – 1090.

13. Полухина Л.М., Хрусталеv Ю.А. Электрические явления при механическом воздействии на смеси полимеров // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67, № 4. – С. 795 – 797.

14. Кочурова Н.Н., Русанов А.И., Мырзахметова Н.О. Эффект Джонса –Рей и поверхностная электризация // Доклады АН СССР. – 1991. – Т. 31, № 6. – С. 1425 – 1427.

15. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 584 с.

16. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Наука, Сиб. отд. Новосибирск, 1979, 256 с.

17. Борисенок В.А., Кручинин В.А., Брагунец В.А., Борисенок С.В., Симаков В.Г., Жерноклетов М.В. Измерение ударно-инициированной электропроводности в пьезо- и сегнетоэлектриках. Монокристаллический кварц // Физика горения и взрыва. – 2007. – Том. 45, №1. – С.112-120.

18. Уракаев Ф.Х. Теоретическая оценка импульсов давления и температуры на контакте трущихся частиц в диспергируемых аппаратах //Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. наук. – 1973.- Вып. 3.- С.5-10.

19. Уракаев Ф.Х., Такач Л., Шевченко В.С., Чупахин А.П., Болдырев В.В. Моделирование горения термитных составов в механохимических реакторах на примере системы  $Zn - Sn - S$  //Журнал физической химии. – 2002. – Том 76, №6. – С.1052 – 1058.

20. Бутягин П.Ю. Принудительные реакции в неорганической и органической химии // Коллоидный журнал.- 1999. – Том. 61, №5. – С.581 – 589.

21. Бутягин П.Ю. Диффузионная и деформационная модели механохимического синтеза // Коллоидный журнал. – 2003. –Том. 65, №5. – С. 706-709.

22. Мофа Н.Н., Кетегенов Т.А., Рябкин Ю.А., Червякова О.В., Ксандопуло Г.И. Магнетизм железосодержащих частиц в матрице кварца после механохимической обработки // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 1 – 6.

23. Mofa N.N., Ketegenov T.A., Mansurov Z.A., Soh D.W. Nanocomposite magnetic powder materials using mechanochemical synthesis // Transactions on Electrical and Electronic Materials. – 2003. – Vol. 5, №. 1. – P. 24 – 33.

24. Mofa N., Mansurov Z., Xanthopoulou G. Composite materials on the basis of silica-modified systems with high sorption activity for water surface cleaning // Euro-Asian Journal of Sustainable Energy Development Policy 2010. - V 2, №1. - P. 39 – 47.

25. Гошков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988.-400с.

26. Радциг В.А. Образование свободных радикалов при взаимодействии группировок с материалами  $(\equiv Si-O)_2Si\equiv O_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  // Химическая физика. – 1995. – Т. 14, № 2. – С. 416 – 427.

27. Радциг В.А. Реакционные интермедиаты на поверхности твердых тел // Химическая физика. – 1995. – Т. 14, № 8. – С. 125 – 135 .

28. Волластонит (уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения). //В. А. Тюльнин, В. Р. Ткач, В. И. Эйрих, Н. П. Стародубцев. М.: Изд. Дом «Руда и металлы», 2003. -142 с.

29. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.

30. Мофа Н.Н., Антонюк В.И., Шабанова Т.А., Садыков Б.С., Мансуров З.А., Акназа-

ров С.Х. Механохимическое модифицирование – эффективный способ создания нанослоевых структур на поверхности частиц. 1. Модифицирование кварца //Горение и плазмохимия. – 2010. – Том. 8, №2. – С. 139-146.

31. Мофа Н.Н., Антониук В.И., Шабанова Т.А., Садыков Б.С., Мансуров З.А., Акназаров С.Х. Механохимическое модифицирование – эффективный способ создания нанослоевых структур на поверхности частиц.

1. Модифицирование карбоната кальция и волластонита //Горение и плазмохимия. – 2010. – Том. 8, № 3. – С. 242-251.

32. Mansurov Z.A., Shabanova T.A, Mofa N.N, Glagolev V.A. The formation of morphological structures of carbon and oxide silicon nanoparticles // Eurasian Chemico-Technological Journal 2012. -V 14, №1 – P.25-29.

## MECHANOCHEMICALLY MODIFICATION - EFFECTIVE WAYS TO BUILD NANOLAYED STRUCTURES ON THE SURFACE OF THE PARTICLES.

### 3. DISPERSE SYSTEMS, SURFACE PHENOMENA: THEORY AND EXPERIMENT

N.N. Mofa, T.A. Shabanova, Z.A. Mansurov, V.I. Antoniuic,  
B.S. Sadykov, T.B. Osserov, S.Kh. Aknazarov

al-Farabi Kazakh National University,  
Combustion Problems Institute.

050012. Bogenbay Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan, icp@nursar.kz

#### Abstract

Systematised data of theoretical assumptions and experimental research in the field of production of highly systems, the role of surface phenomena and physico-chemical processes accompanying the deformation and fracture of solids during mechanochemical treatment and synthesis of composites. For example, minerals of quartz, wollastonite and calcite considered in each case, particularly grinding, the morphology and specific surface layers of particles of structural changes during mechanochemical treatment with various modifying additives. Particular attention is paid to the role of physical phenomena accompanying the grinding process to restructure dispersible systems.

## МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУ - ТИІМДІ ТӘСІЛІ БӨЛШЕКТЕРДІҢ БЕТІНДЕ ЖАСАУ NANOSLOEVҮН ҚҰРЫЛЫМЫН.

### 3. ДИСПЕРСТІК ЖҮЙЕЛЕР, БЕТТІК ҚҰБЫЛЫСТАР: ТЕОРИЯСЫ МЕН ЭКСПЕРИМЕНТ

Н.Н. Мофа, Т.А. Шабанова, З.А. Мансуров, В.И. Антониук,  
Б.С. Садыков, Т.Б. Осеров, С.Х. Акназаров

Әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университет

Жану проблемалары институты. 050012, Богенбай батыр к-сі, 172. Алматы, Қазақстан, icp@nursar.kz

#### Аннотация

Жоғары дисперсті жүйелерді алу аумағындағы тәжірибелік зерттеулер нәтижелері мен теориялық алғышарттар мәліметтері, композиттерді синтездеу және механохимиялық өңдеу кезінде қатты заттардың қирауы мен деформациясымен қоса жүретін беттік құбылыстар мен физика-химиялық процесстер жүйелендірілген. Кварц, волластонит және кальцит минералдары мысалында, әр жағдайда, модифицирлеуші қоспалармен механохимиялық өңдеу кезіндегі, үгітілу ерекшеліктері. беттік қабаттарының морфологиясы, бөлшектердің құрылымдық өзгерістері қарастырылған. Үгіту процесстерімен бірге жүретін диспергирлеуші жүйелердің құрылыстық өзгерістеріндегі физикалық құбылыстардың рөліне ерекше көңіл бөлінді.