

VZNIK VOLNÝCH RADIKÁLŮ PŘI MLETÍ KŘEMENNÉHO SKLA A KŘEMENE

JOSEF RŮŽEK, *KAREL ULBERT, *JAN PÍLAŘ, PAVEL FEJFAR

Katedra technologie silikátů, Vysoká škola chemicko-technologická, 166 28 Praha 6, Suchbátarova 5

*Ústav makromolekulární chemie ČSAV, 160 00 Praha 6, Heyrovského náměstí 2

Došlo 3. 1. 1979

Při hledání mechanismu růstu volné energie tuhých látek při mletí jsou jako možné děje uvažovány amorfizace částic, vznik volných radikálů na povrchu štěpných ploch a vznik prutů v objemu částic. K rozlišení vlivu amorfizace a vzniku volných radikálů byla studie provedena při mletí amorfní látky, křemenného skla a krystalické látky — přírodního madagaskarského křišťálu. Byla stanovena závislost měrného povrchu, volné energie a množství volných radikálů na době mletí za různých podmínek u křemenného skla a při mletí křišťálu na vzduchu. Bylo zjištěno, že největší růst počtu radikálů je při mletí v argonu, avšak počet volných radikálů na m^2 povrchu ve všech případech s dobou mletí klesá. Závislost volné energie na počtu radikálů splňuje lineární závislost, avšak samostatně pro každý druh materiálu a každé podmínky mletí.

Rozpojování a mletí je energeticky jednou z nejnáročnějších technologických operací. Podle starších názorů je z přiváděné energie jen necelé 1 % využito pro rozpojování mleté látky a ostatní energie se ztrácí na doprovodné procesy. Je proto v poslední době věnována značná pozornost problémům spojeným se zvýšením účinnosti mletí, s hledáním účinnějšího mlecího zařízení [1]—[3], sledování kinetiky vlastního procesu, a zejména studiu mechanismu rozpojování [4]—[5], a to jak z hlediska mechanismu mletí, tak z hlediska následných procesů — reakcí v tuhé fázi. Proto je věnována pozornost vlivu mletí na vlastnosti tuhých látek [6], otázkám správnosti metod pro charakterizaci velikosti částic [7]—[9], zjištění vztahu mezi hodnotami získanými podle různých metod [1], [7]—[13]. Bylo zjištěno, že adsorpční metody nestanovují celkový povrch částic, ale jen povrch volný, když část povrchu mezi částicemi, jehož velikost je nepřímou závislou na velikosti částic a molekul adsorbovaného plynu, není přístupná pro molekuly adsorbovaného plynu [13]—[15].

Mletím je ovlivňována nejen velikost částic, ale i struktura tuhých krystalických látek [6], a dochází ke vzniku amorfní vrstvy až k plné amorfizaci krystalů [11], [16], [17]. Při použití různých metod pro stanovení velikosti povrchu je možno získat velikostí částic lišící se 4 až 7krát [17], ale už hodnoty měrných povrchů se mohou lišit podle různých metod až 50krát [13]—[15]. Tím ovšem při sledování vlivu mletí na změnu struktury částic může být určitý povrchový jev pokládán za změnu, která proběhla v objemu krystalické částice [17], [18]. Je tedy zřejmé, že obdržené výsledky a z nich vyvozené závěry jsou podstatně ovlivněny použitou metodikou, jelikož při mletí probíhá aglomerace částic, která značně závisí na podmínkách mletí [6], [12], [19]—[21] a podle předpokladu je způsobena účinkem Wanderswalsových, elektrostatických sil, účinkem povrchové energie [6] a vznikem volných radikálů [12] či iontů [22] na povrchu štěpných ploch. Aglomerace pak značně zkresluje a ztěžuje stanovení správné velikosti částic a vliv mletí na změnu jejich struktury.

Podle stávajících názorů je předpokládanou příčinou růstu energie, potřebné na vytvoření jednotky nového povrchu s dobou mletí, některý z těchto dějů:

1. vznik iontů nebo volných radikálů na nově vzniklém povrchu,
2. amorfizace krystalické fáze,
3. vznik pnutí,
4. aglomerace částic.

Snad vyjma posledně jmenovaného všechny mohou být i příčinou růstu volné energie meliva při mletí.

Předmětem této práce bylo ověření předpokládaného vzniku volných radikálů při mletí křemenného skla a křemene a stanovení růstu jejich obsahu s dobou mletí. U křemenného skla byl ověřen vliv prostředí.

Použitá metodika

Jako pokusný materiál, na kterém měl být ověřen vznik volných radikálů při mletí, bylo zvoleno křemenné sklo, jako amorfni látka dobře melitelná, a čistý křemen (maďagaskarský křišťál).

Mletí bylo prováděno na laboratorním kulovém vibračním mlýnku fy Zentrifugenban Engelsdorf, Lipsko NDR, v achátové misce s kuličkou ze stejného materiálu. Mlýnek byl adaptován pro mletí v prostředí argonu, aby mohl být vymezen vliv přítomnosti kyslíku na vlastnosti meliva. Dále bylo mletí křemenného skla prováděno na vzduchu a s přidavkem etylalkoholu. Křemen byl mlet jen na vzduchu.

U meliva byl stanovován měrný povrch metodou adsorpce plynové chromatografie N_2 s použitím standardu [7], [13], [14], volná energie dodaná melivu mletím metodou DTA [13], [23], [24] a množství vznikajících volných radikálů v melivu metodou EPR (ESR).

Metoda elektronové parametrické rezonance [25] je založena na Zemanově efektu, spočívajícím v tom, že při vložení paramagnetické částice, charakterizované kvantovým číslem S do stejnosměrného magnetického pole o intenzitě H , rozštěpí se její energetické hladiny na $2S + 1$ podhladin. Navzájem jsou podhladiny vzdáleny o rozdíl energie $\Delta E = g\beta H$, kde g je faktor spektroskopického rozštěpení, který určuje velikost efektivního magnetického momentu částice, a β je jednotka atomárního magnetismu (Bohrův magneton).

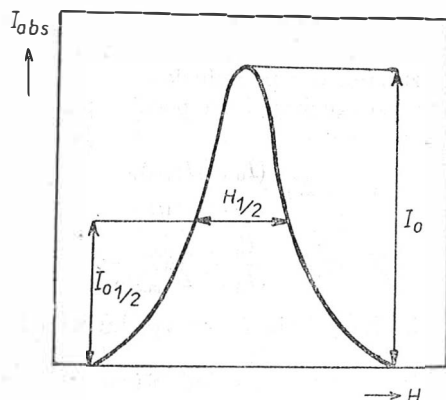
Podstata Zavojského objevu spočívá v tom, že zavedením vysokofrekvenčního magnetického pole o kmitočtu

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g\beta H}{h}, \quad (1)$$

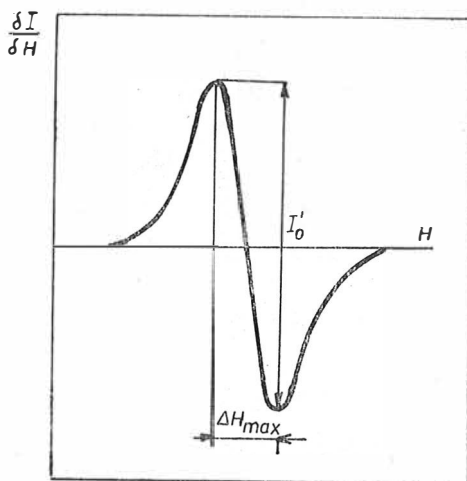
kde h je Planckova konstanta,

do vzorku umístěného ve stálém magnetickém poli o intenzitě H (jehož siločáry jsou kolmé k orientaci vektoru magnetické složky vysokofrekvenčního pole) indukují se v paramagnetické částici přechody elektronu mezi sousedními hladinami.

Pro využití množství pohlcené vysokofrekvenční energie ke stanovení množství paramagnetických částic je úkolem měření přesná registrace buď v závislosti na kmitočtu ν při konstantní intenzitě H , nebo intenzity H při stálé hodnotě frekvence ν . Technicky snazší je konstrukce přístrojů založená na měření intenzity, absorpce (I_{abs}) při konstantní frekvenci (ν) v závislosti na intenzitě pole (H) $I_{\text{abs}} = f(H)$, jak je znázorněno na obr. 1. Maximum křivky odpovídá hodnotě $H = H_0$, při níž je přesně splněn vztah (1). Z velikosti H_0 je pak možno při známém ν určit hodnotu faktoru spektroskopického rozštěpení g . Protože g je charakteristickou konstantou látky, nastane rezonance na různých vlnových délkách při různých



Obr. 1. Samostatná symetrická absorpční čára EPR.



Obr. 2. První derivace samostatné symetrické absorpční čáry.

intenzitách magnetického pole. Plocha pod absorpční křivkou je pak při jinak stejných podmínkách úměrná množství paramagnetických částic ve vzorku.

Protože z technických důvodů je snímána rychlost změny absorpce vysokofrekvenční energie, dostáváme pak první derivaci absorpční čáry, která má tvar podle obr. 2. Samostatná symetrická absorpční čára je charakterizována čtyřmi parametry — integrální intenzitou $I_0(I'_0)$, šířkou $\Delta H_{1/2}(\Delta H_{max})$, tvarem a faktorem g .

Jestliže je třeba změřit pouze relativní integrální intenzity čar EPR, které se během nějakého procesu mění tak, že tvar čáry a šířka zůstává stejná, stačí zjišťovat hodnoty I_0 nebo I'_0 . Je-li zachován tvar při proměnlivé šířce, lze jednoznačně určovat relativní změny v počtu paramagnetických částic ze součinu $I_0\Delta H_{1/2}$ nebo $I'_0\Delta H_{max}^2$. Jestliže se tvar čáry mění, může chyba v určení počtu paramagnetických částic při tomto postupu dosahovat 50—100 %.

Pro měření absolutních hodnot koncentrací nepárových elektronů se srovnávají spektra vzorku a vnějšího normálu, obsahujícího známý počet nepárových elektronů. Důležité je měřit spektra za stejných podmínek.

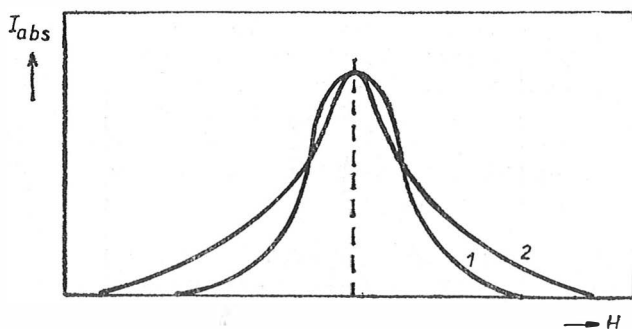
Je-li tvar čáry normálu a vzorku stejný, lze počet nepárových elektronů ve vzorku N_x určit z těchto vztahů:

$$N_x = N_n \frac{(I_0 \cdot \Delta H_{1/2})_x}{(I_0 \cdot \Delta H_{1/2})_n}, \quad (2)$$

$$N_x = N_n \frac{(I'_0 \cdot \Delta H_{\max}^2)_x}{(I'_0 \cdot \Delta H_{\max}^2)_n}. \quad (3)$$

Určení počtu paramagnetických částic N ve vzorku závisí ve výpočtu integrálu derivační křivky absorpce.

Absorpční čáry lze popsat dvěma mezními případy: Gausovou a Lorentzovou křivkou (Obr. 3).



Obr. 3. 1 — Gausova křivka, 2 — Lorentzova křivka.

V případě Gausova tvaru absorpční čáry je

$$N_G = a \int_{-\infty}^{+\infty} I_G/H/dH = a(\sqrt{\pi})I_0^G \Delta H_G = 0,6(\sqrt{\pi})aI_0^G \cdot \Delta H_{1/2} \quad (4)$$

a pro derivační čáru:

$$N_G = (1/4) \left(\sqrt{\frac{\pi e}{2}} \right) a(I_0)_G \cdot \Delta H_{\max}^2. \quad (5)$$

Pro Lorentzův tvar:

$$N_L = 0,5\pi a I_0^L \cdot \Delta H_{1/2} \quad (6)$$

a pro derivační čáru:

$$N_L = \frac{\pi}{\sqrt{3}} a(I_0)_L \cdot \Delta H_{\max}^2. \quad (7)$$

Symbody G značí, že jde o tvar Gausovy a L Lorentzovy křivky.

Pro určení N je třeba znát kromě I_0 a $H_{1/2}$ (nebo I'_0 a $H_{\max}$), nalezených ze spekter EPR, ještě kalibrační koeficient a , jenž se vyskytuje v předchozích vztazích. Tento koeficient je dán pouze experimentálními podmínkami a nezávisí na tvaru

čáry. Jeho hodnotu získáme porovnáním rovnic (4), (5), (6), (7) se vztahy (2), (3): pro Gausovu křivku je

$$a = \frac{N_n}{0,6(\sqrt{\pi})(I_0\Delta H_{1/2})_n} = \frac{N_n 4(\sqrt{2})}{(\sqrt{\pi})e(I'_0\Delta H_{\max}^2)_n} \quad (8)$$

a pro Lorentzův tvar:

$$a = \frac{2N_n}{\pi(I_0\Delta H_{1/2})_n} = \frac{(\sqrt{3})N_n}{\pi(I'_0\Delta H_{\max}^2)_n} \quad (9)$$

Známe-li tvar čáry, můžeme tedy z údajů pro normál bezprostředně určit koeficient a a z měřeného spektra počet nepárových elektronů.

Následkem nesprávné volby tvaru čáry mohou se výsledky lišit nejvýše 1,36krát pro výpočet podle absorpční čáry a 2,3krát pro výpočet podle derivační čáry, jak plyne ze vztahu (4), (5), (6), (7). Integrujeme-li čáry graficky, platí:

$$N_x = N_n \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_x(H) dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_n(H) dH} = N_n \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I'_x(H) dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} I'_n(H) dH} \quad (10)$$

Zadáme-li průběh adsorpční či derivace absorpční čáry samočinnému počítači tabulkou, můžeme hodnoty integrálů získat výpočtem numerickými metodami na počítači.

V našem případě byl proveden výpočet počtu paramagnetických částic dvojnásobnou integrací první derivace absorpční čáry zaznamenané na přístroji samočinným počítačem.

Postup a výsledky měření

Pro zajištění inertnosti prostředí při mletí v argonu byla nejprve stanovena závislost obsahu kyslíku ve mlýně v závislosti na době promývání argonem. Bylo zjištěno, že po době promývání 5 minut je obsah O_2 nulový. Pro bezpečné odstranění O_2 ze mlýna bylo pak používáno dvojnásobné doby. Po ukončení mletí byl obsah přesypán do ampule připojené těsněním k mlýnu a před odpojením byla ampule zatavena. Tím bylo zabráněno styku s kyslíkem i vzdušnou vlhkostí. Mletí s 1 vah. % etylalkoholu bylo provedeno tak, že alkohol byl přidán před zahájením mletí do vzorku ve mlýně. Příkon mlýna byl 20 W.

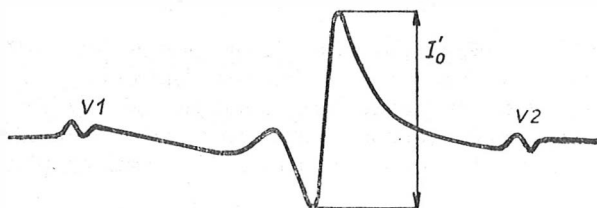
Stanovení volných radikálů po mletí

Vzorky pro měření počtu volných radikálů byly ukládány v ampulích do kapalného dusíku a pak měřeny najednou na spektrografu EPR značky JES-PE 3X výrobce Jeol-Tokyo.

Měřilo se při teplotě $-170^\circ C$. Měřicí dutina byla nejprve na tuto teplotu vychlazená dusíkovými parami. Po vychlazení byl zasunut do dutiny vzorek v ampule a následovalo sladění frekvence klystronu s frekvencí vzorkem zatížené dutiny. Dále byla nastavena vhodná amplituda 100 kHz magnetické modulace a vhodné zesílení. Měřené spektrum bylo zaznamenáno na zapisovači (obrázek 4) spolu se spektrem vnitřního standardu (V1, V2) určujícím polohu čáry vzorku.

Prodlužující se doba mletí projevuje se na spektru růstem I'_0 při zachování tvaru čáry. Z tvaru čáry je patrné, že dochází k superpozici dvou samostatných čar. Měřením vyžíhaného vzorku bylo potvrzeno domněnka, že jsou ve vzorku přítomny cizí paramagnetické částice (obr. 5) jiné než volné radikály.

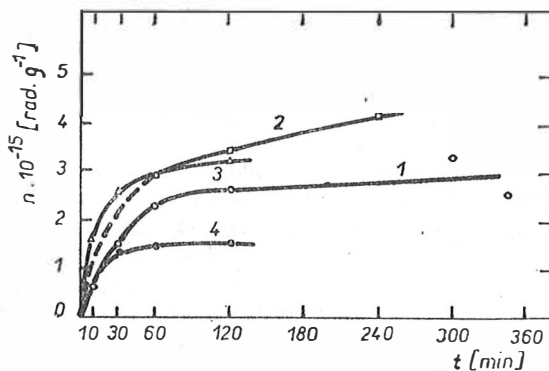
Spektrální semikvantitativní analýzou byla stanovena ve vzorcích křemenného skla přítomnost železa v koncentraci $10^{-3}\%$. Pro výpočet počtu volných radikálů bylo jako vnějšího standardu použito roztoku difenylpicrylhydrazylu (DPPH) v benzenu a bylo provedeno srovnání s křemenným sklem mletým 300 minut.



Obr. 4. Spektrum mletého křemenného skla, derivační čára V1, V2 — vnitřní standard Mn^{2+} .



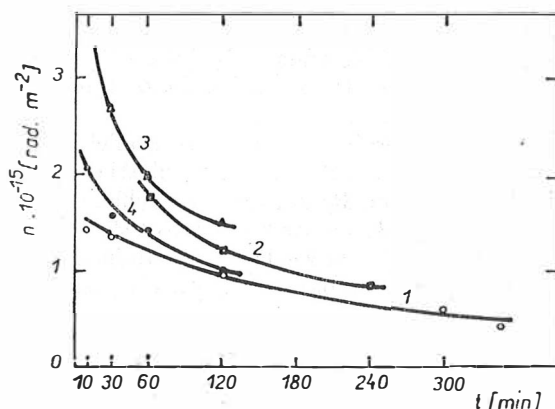
Obr. 5. Záznam EPR vzorku vypáleného na 800 °C.



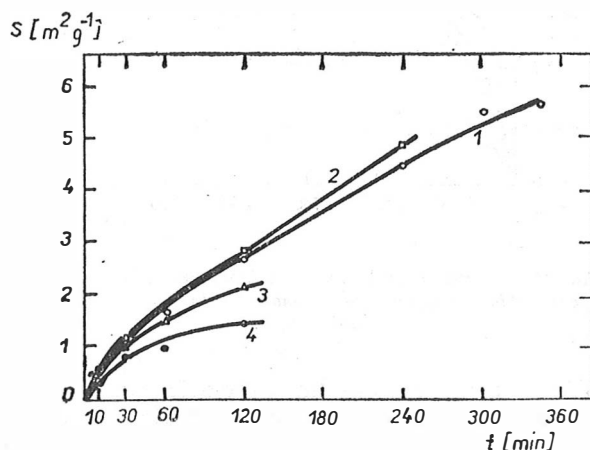
Obr. 6. Závislost počtu volných radikálů na době mletí; 1 — křemenné sklo na vzduchu, 2 — křemenné sklo v argonu, 3 — křemenné sklo s 1% etylalkoholu, 4 — křišťál na vzduchu.

K tomu účelu byla provedena dvojná integrace derivačních čar vzorku mletého a žíhaného. Integrace byly provedeny numerickou výpočetní metodou na samočinném počítači. Výsledek byl porovnán s integrálem čáry DPPH s ohledem na navážky a koncentraci radikálů a vypočtena koncentrace radikálů v měřeném vzorku. Výpočty koncentrací radikálů v ostatních vzorcích byly už prováděny jen srovnáním výšek derivačních čar I'_0 , protože jejich šířka a tvar jsou stejné. Dodatečně byly výsledky přepočteny dvojnásobnou integrací, jak bylo výše uvedeno, a shledán uspokojivý soulad výsledků podle obou metod. Naměřené hodnoty jsou znázorněny

graficky v závislosti na době mletí na obr. 6. Z obrázku 6 je zřejmé, že rychlost přírůstku volných radikálů s dobou mletí klesá. To plyne ještě názorněji ze závislosti počtu radikálů na povrchu 1 m^2 na době mletí (obr. 7).



Obr. 7. Závislost počtu radikálů přepočtený na 1 m^2 povrchu na době mletí; 1 — křemenné sklo na vzduchu, 2 — křemenné sklo v argonu, 3 — křemenné sklo s 1% etylalkoholu, 4 — křišťál na vzduchu.



Obr. 8. Závislost měrného povrchu křemenného skla a křišťálu na době mletí; 1 — křemenné sklo na vzduchu, 2 — křemenné sklo v argonu, 3 — křemenné sklo s 1% etylalkoholu, 4 — křišťál na vzduchu.

Stanovení měrného povrchu

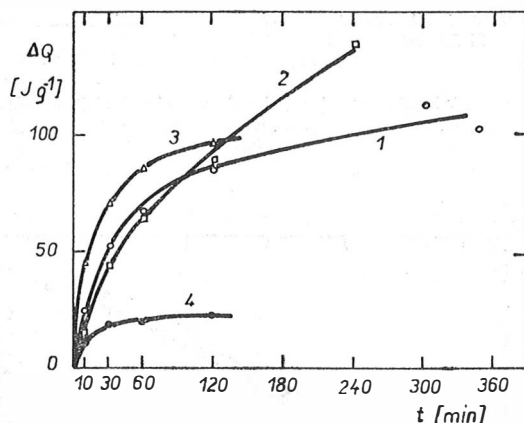
Měrný povrch byl stanovován ihned po namletí každého vzorku na přístroji výroby fy Geotest Brno, závod Uhřetov. Měření bylo prováděno adsorpcí N_2 ze směsi $\text{H}_2 + \text{N}_2$ s $0,1\text{N}_2$. Jako standard byl použit Al_2O_3 o měrném povrchu $4,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Naměřené hodnoty povrchů v závislosti na době mletí a vliv změny podmínek na velikost povrchu je názorně ukázán na obr. 8.

Z obrázku je patrné, že téměř stejně probíhá mletí křemenného skla na vzduchu a v argonu, pomaleji s 1 % alkoholu a nejhůře se mele křišťál.

Měření energetického stavu vzorků po mletí

Stanovení obsahu volné energie křemenného skla a křišťálu po mletí bylo stanoveno metodou DTA, tak jak byla publikována [13], [23], [24] na upraveném přístroji vyrobeném v n. p. Laboratorní přístroje, Praha. Jako standardu na kalibraci přístroje bylo opět použito cristobalitu.

Naměřené hodnoty volné energie jsou uvedeny graficky v závislosti na době mletí na obr. 9. Z obrázku je patrný rychlý pokles rychlosti růstu energie s dobou mletí na vzduchu proti mletí v argonu. Po počátečním rychlém růstu energie při mletí s 1 % etylalkoholu je patrný rychlý pokles rychlosti po 30 minutách mletí, a nízký obsah volné energie při mletí křišťálu za daných podmínek. Jedině tedy při mletí v argonu nedochází k tak rychlému poklesu v růstu volné energie křemenného skla.



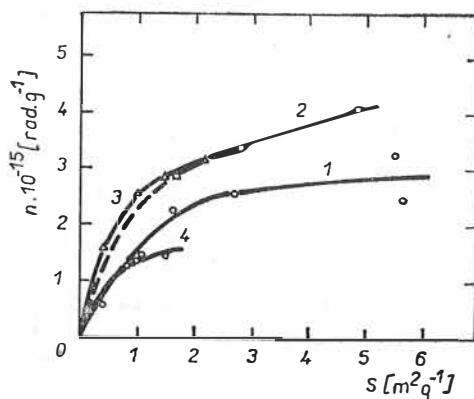
Obr. 9. Závislost obsahu volné energie na době mletí pro křemenné sklo a křišťál; 1 — křemenné sklo na vzduchu, 2 — křemenné sklo v argonu, 3 — křemenné sklo s 1 % etylalkoholu, 4 — křišťál na vzduchu.

Ze záznamů DTA při stanovení obsahu energie je pozoruhodný také vzestup teploty vrcholu exotermního efektu s dobou mletí z teploty 310 °C při mletí 10 minut na teplotu 358 °C při době mletí 120 minut. Při všech dobách mletí se na křivkách jeví jen jeden vrchol.

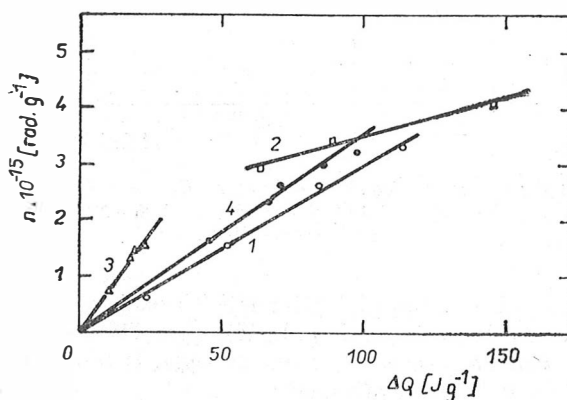
VYHODNOCENÍ A ZÁVĚR

Ze získaných dat podle metody EPR vyplynulo jednoznačně, že při mletí křemenného skla i křemene dochází ve značné míře ke vzniku volných radikálů. Na jednotce měrného povrchu dochází v závislosti od podmínek mletí ke vzniku 0,5 až 3 · 10¹⁵ radikálů na 1 m² povrchu, to je v průměru, vezmeme-li v úvahu přesnost metody, 2 · 10¹⁵ radikálů. Vezmeme-li dále v úvahu počet všech přerušených vazeb na 1 m² povrchu, činí zbytek radikálů po ukončeném mletí pouze malou část — řádově 2 desetiny procenta.

Dalo by se předpokládat, je-li existence volných radikálů povrchovým jevem, že závislost jejich množství na měrném povrchu bude lineární. Jek je zřejmo z obr. 10, klesá počet volných radikálů s růstem měrného povrchu velmi podstatně. Proto klesá s dobou mletí i počet volných radikálů na jednotku měrného povrchu, jak bylo ukázáno na obr. 7, v podstatě nezávisle na podmínkách mletí. Nejnižší obsah volných radikálů vykazuje mletí na vzduchu bez přísad. Ukazuje se tedy, že není přímá korelace mezi počtem radikálů a měrným povrchem tak, jak byla očekávána.



Obr. 10. Závislost počtu volných radikálů na měrném povrchu, 1 — křemenné sklo na vzduchu, 2 — křemenné sklo v argonu, 3 — křemenné sklo s 1 % etylalkoholu, 4 — křišťál na vzduchu.

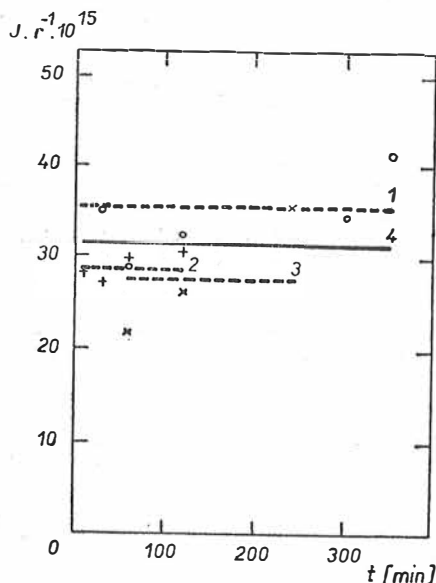


Obr. 11. Závislost počtu radikálů na energii uvolněné při zahřívání; 1 — křemenné sklo na vzduchu, 2 — křemenné sklo v argonu, 3 — křemenné sklo s 1 % etylalkoholu, 4 — křišťál na vzduchu.

Je tedy otázka, do jaké míry, či v jaké formě existuje závislost mezi volnými radikály a volnou energií, která se uvolňuje při zahřívání. I když závislost počtu radikálů na uvolněné energii nesplňuje jednu závislost pro všechny podmínky mletí, jak je patrné z obr. 11, samostatně pro každé podmínky mletí experimentální body lineární závislosti splňují.

Je tedy pravděpodobné, že volné radikály jsou nositeli volné energie a ztrátu volných radikálů z povrchu tuhé látky doprovází i ztráta volné energie. O tom svědčí i skutečnost, že zahřátím křemenného skla na teplotu, kdy se uvolní volná energie, nejsou ve hmotě ani volné radikály.

Vyjádříme-li si tedy hodnotu energie v joulech na radikál a vyneseme závislosti na době mletí, můžeme všemi body, nezávisle na podmínkách mletí, poměrně dobře proložit přímkou rovnoběžnou s osou času. Udává hodnotu energie na radikál $31,52 \cdot 10^{-15} \text{ J/r}$ a vyjádřeno v menších jednotkách $1,973 \cdot 10^5 \text{ eV}$. I při značném rozptýlu experimentálních bodů je tato závislost poměrně dobře i když už méně výrazně splněna i pro jednotlivé podmínky mletí křemenného skla, jak je patrné z obr. 12.



Obr. 12. Závislost hodnoty energie připadající na jeden radikál na době mletí; 1 — křemenné sklo na vzduchu, 2 — křemenné sklo v argonu, 3 — křemenné sklo s 1 % etylalkoholu, 4 — průměrná hodnota ze všech měření.

Při malém počtu volných radikálů připadajících na jednotku měrného povrchu nelze, i přes důkaz existence volných radikálů, vyloučit současně existenci iontů a peroxidických vazeb na povrchu křemenného skla. O tom konečně svědčí přece jen nižší hodnoty počtu radikálů při mletí na vzduchu.

Předneseno na konferenci Súčasně poznatky výzkumu a praxe v rozpojování hornin. Horný Smokovec 1.—2. 10. 1975.

Literatura

- [1] Chodakov G. S.: *Fyzika izmelčeniya*. Izd. Nauka, Moskva 1972.
- [2] Roose H. E., Sullivan R. M. R.: *Vibration mills and vibration milling*, Constable, London 1961.
- [3] Akunov V. I.: *O normalnom rjadě izmelčitelej*. Gostrojizdat, Moskva 1958.
- [4] Růžek J.: *Silikáty* 14, 373 (1970).
- [5] Růžek J.: *Sborník VŠCHT L-5*, 165, Praha 1974.

- [6] Růžek J.: Silikáty 14, 263 (1970).
- [7] Růžek J.: Silikáty 15, 283 (1971).
- [8] Růžek J., Zbuzek B.: Silikáty 19, 49 (1975).
- [9] Jirousek L., Mangel A., Špičák K.: Silikáty 12, 97 (1968).
- [10] Jegorov M. M., Kiselov V. F., Krasilnikov K. G.: Ž. P. Ch. 33/4, 2141 (1959).
- [11] Ganičenko L. G., Jegorov M. M., Kiselov V. F., Krasilnikov K. G., Chodakov G. S.: DAN SSSR 131/1, 597 (1960).
- [12] Kiselov V. F., Krasilnikov K. G., Chodakov G. S.: DAN SSSR 130/2, 1273 (1960).
- [13] Růžek J.: Mletí v silikátovém průmyslu. ČVTS, Dům techniky Plzeň, 1973, 1977.
- [14] Růžek J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 71, 187 (1972).
- [15] Růžek J.: IV. konference o keramice pro elektroniku, ČVTS a VÚEK Hradec Králové, Špindlerův Mlýn 1971, str. V. 1—15.
- [16] Edelman L. I., Chodakov G. S.: Kolloid. žurn. 29, 430 (1967).
- [17] Chodakov G. S., Rebinder P. A.: DAN SSSR 131/2, 1316 (1960).
- [18] Růžek J.: III. setkání chemiků, Brno 1973 (přednáška).
- [19] Špičák K., Růžek J., Fárník K.: Sborník VŠCHT B 10 str. 43 Praha 1967.
- [20] Špičák K., Růžek J., Pešlová A.: Silikáty 12, 113 (1968).
- [21] Tkáčová K., Hočmanová I., Bejda J., Beňová T.: Silikáty 18, 281 (1974).
- [22] Adamtschik K. A.: Silikatotechnik 3, 557 (1962).
- [23] Růžek J.: Sborník z vědeckého symposia „Teoretické a technologické aspekty rozpojování a mletí“. ÚVH SAV a SBS, Zlatá Idka 26.—27. 9. 1973.
- [24] Růžek J.: Silikáty 18, 295 (1974).
- [25] Bljumenfeld L. A., Vajevodskij V. V., Semenov A. C.: Elektronové paramagnetické rezonance a její použití v chemii. Academia, Praha 1967.

ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ПОМОЩИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА И КВАРЦА

Йозеф Ружек, Карел Улберт*, Ян Пиларн*, Павел Фейфар

Кафедра технологии силикатов Химико-технологического института, Прага

*Институт макромолекулярной химии ЧСАН, Прага

При исследовании механизма роста свободной энергии твердых веществ рассматривались при помоле в качестве возможных процессов аморфизация частиц, образование свободных радикалов или ионов и перекисных связей на поверхности плоскостей расщепления и возникновение напряжения в объеме частиц. Для того, чтобы различить влияние аморфизации и образование свободных радикалов, проводили исследования при помоле аморфное вещество — кварцевое стекло и кристаллическое вещество — природный мадагаскарский хрусталь. Установили зависимость удельной поверхности (рис. 8), количества свободных радикалов (рис. 6) и свободной энергии (рис. 9) от времени помола. На основании полученных данных вывели зависимость количества свободных радикалов на единицу новой поверхности от времени помола (рис. 7). Было установлено, что она понижается от времени помола так же, как и понижается прирост количества свободных радикалов в зависимости от роста удельной поверхности (рис. 10), вероятно под влиянием роста температуры измельчаемого продукта с временем помола. Зависимость величины свободной энергии измельчаемого продукта от количества свободных радикалов удовлетворяет линейную зависимость, однако самостоятельно для каждого вида материала (кварц, кварцевое стекло) и условия помола (рис. 11). Следовательно, оказывается вероятным, что свободные радикалы являются носителями свободной энергии, так как потеря свободных радикалов на поверхности твердого вещества сопровождается потерей свободной энергии.

Для того, чтобы точно установить количество свободных радикалов, рассчитали среднюю величину энергии на радикал, которая составляет $31,52 \cdot 10^{-15}$ Дж/радикал ($1,973 \cdot 10^5$ эВ/радикал) (рис. 12). Следует исключить аморфизацию в качестве механизма роста свободной энергии на аморфном веществе, или оказывается целесообразным по возможности точнее определить понятие „аморфное“ вещество.

Рис. 1. Самостоятельная симметрическая линия поглощения ЭПР.

Рис. 2. Первая деривация самостоятельной симметрической линии поглощения.

- Рис. 3. 1 — Кривая Гауса, 2 — Кривая Лоренца.
 Рис. 4. Спектр молотого кварцевого стекла, линия деривации, A 1, A2 — внутренний стандарт Mn^{2+} .
 Рис. 5. Запись ЭПР пробы обожженной на 800 °C.
 Рис. 6. Зависимость количества свободных радикалов от времени помола; 1 — Кварцевое стекло на воздухе, 2 — Кварцевое стекло в аргоне, 3 — Кварцевое стекло с 1 % этилалкоголя, 4 — Хрусталь на воздухе.
 Рис. 7. Зависимость количества радикалов при пересчете на 1 м² поверхности от времени помола; 1 — Кварцевое стекло на воздухе, 2 — Кварцевое стекло в аргоне, 3 — Кварцевое стекло с 1 % этилалкоголя, 4 — Хрусталь на воздухе.
 Рис. 8. Зависимость удельной поверхности кварцевого стекла и хрусталя от времени помола; 1 — Кварцевое стекло на воздухе, 2 — Кварцевое стекло в аргоне, 3 — Кварцевое стекло с 1 % этилалкоголя, 4 — Хрусталь на воздухе.
 Рис. 9. Зависимость содержания свободной энергии от времени помола для кварцевого стекла и хрусталя; 1 — Кварцевое стекло на воздухе, 2 — Кварцевое стекло в аргоне, 3 — Кварцевое стекло с 1 % этилалкоголя, 4 — Хрусталь на воздухе.
 Рис. 10. Зависимость количества свободных радикалов от удельной поверхности; 1 — Кварцевое стекло на воздухе, 2 — Кварцевое стекло в аргоне, 3 — Кварцевое стекло с 1 % этилалкоголя, 4 — Хрусталь на воздухе.
 Рис. 11. Зависимость количества радикалов от энергии, выделенной при нагревании; 1 — Кварцевое стекло на воздухе, 2 — Кварцевое стекло в аргоне, 3 — Кварцевое стекло с 1 % этилалкоголя, 4 — Хрусталь на воздухе.
 Рис. 12. Зависимость величины энергии, относящейся на один радикал, от времени помола; 1 — Кварцевое стекло на воздухе, 2 — Кварцевое стекло в аргоне, 3 — Кварцевое стекло с 1 % этилалкоголя, 4 — Средняя величина, полученная на основании всех измерений.

FORMATION OF FREE RADICALS IN THE COURSE OF GRINDING QUARTZ GLASS AND QUARTZ

Josef Růžek, Karel Ulbert*, Jan Pilař*, Pavel Fejfar

Department of the Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, Prague

*Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague

Amorphisation of particles, formation of free radicals or ions and of peroxidic bonds on the surface of cleavage faces and development of internal stresses in the volume of particles are the possible processes considered in studies of the mechanism of free energy growth of solids due to grinding. In order to distinguish the effect of amorphisation from that of formation of free radicals a study was made of the grinding of an amorphous substance — quartz glass, and a crystalline substance, natural Madagascar crystal. The relationships of specific surface (Fig. 8), a the number of free radicals (Fig. 6) and free energy (Fig. 9) on the time of grinding were determined. The data obtained were used for establishing the number of free radicals per unit new surface in dependence on the time of grinding (Fig. 7); it was found to decrease with the time of grinding, similarly to the decrease of the increment of the number of free radicals with increasing specific surface (Fig. 10), obviously as a result of rising temperature with the time of grinding. The dependence of the free energy on the number of free radicals is linear but separate for each type of material (quartz, quartz glass) and for the respective grinding conditions (Fig. 11). Free radicals are therefore possibly the carriers of free energy since the loss of free radicals from the surface of the solid involves a loss of free energy.

In view of the accuracy of free radicals determination the mean energy value per radical was calculated and found to amount to 31.52×10^{-15} J/radical (1.973×10^5 eV/radical), (Fig. 12). Amorphisation can be ruled out as a possible mechanism of free energy increase in the case of the amorphous substance, or the term "amorphous substance" should be defined in a more satisfactory way.

Fig. 1. Independent symmetrical absorption line EPR.

Fig. 2. The first derivative of an independent symmetrical absorption line.

Fig. 3. 1 — Gauss's curve,
 2 — Lorentz's curve.

- Fig. 4. Spectrum of ground quartz glass, derivative line, V1, V2 — internal standard Mn^{2+} .
- Fig. 5. EPR record of a sample fired at 800 °C.
- Fig. 6. The number of free radicals vs. time of grinding,
1 — Quartz glass in air, 2 — Quartz glass in argon, 3 — Quartz glass with 1 % ethylalcohol,
4 — Crystal in air.
- Fig. 7. The number of radicals per 1 m² of surface vs. time of grinding,
1 — Quartz glass in air, 2 — Quartz glass in argon, 3 — Quartz glass with 1 % ethylalcohol,
4 — Crystal in air.
- Fig. 8. Specific surface of quartz glass and crystal vs. time of grinding;
1 — Quartz glass in air, 2 — Quartz glass in argon, 3 — Quartz glass with 1% ethylalcohol,
4 — Crystal in air.
- Fig. 9. Free energy content vs. time of grinding for quartz glass nad crystal;
1 — Quartz glass in air, 2 — Quartz glass in argon, 3 — Quartz glass with 1% ethylalcohol,
4 — Crystal in air.
- Fig. 10. The number of free radicals vs. specific surface;
1 — Quartz glass in air, 2 — Quartz glass in argon, 3 — Quartz glass with 1% ethylalcohol,
4 — Crystal in air.
- Fig. 11. The number of radicals vs. energy liberated in the course of heating;
1 — Quartz glass in air, 2 — Quartz glass in argon, 3 — Quartz glass with 1% ethylalcohol,
4 — Crystal in air.
- Fig. 12. The energy value per one radical vs. time of grinding;
1 — Quartz glass in air, 2 — Quartz glass in argon, 3 — Quartz glass with 1% ethylalcohol,
4 — Mean value of all the measurements.
-