



**Retsch GmbH**

Адрес: Retsch-Allee 1-5  
42781 Haan  
Германия

Тел. +49 (0) 2104/2333-100  
Эл. почта: info@retsch.com

www.retsch.com

## НОВАЯ ВИБРАЦИОННАЯ МЕЛЬНИЦА MM 500 CONTROL С ФУНКЦИЕЙ МОНИТОРИНГА И РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

**Первая на рынке шаровая мельница, позволяющая выполнять термообработку образцов во время измельчения или механохимического синтеза в диапазоне температур от -100 до +100 °С.**

Для проведения анализа твердых материалов образцы часто требуется привести в гомогенное состояние. По разным причинам температура, при которой выполняется измельчение, может играть важную роль в процессе. Как правило при измельчении твердых материалов температура повышается. Это может представлять проблему, если стоит задача сохранить летучие компоненты и другие важные составляющие образца для дальнейшего анализа. Кроме того, из-за своих физических свойств не все материалы эффективно гомогенизируются при комнатной температуре. В таких областях, как химический или механохимический синтез, температура также является важным фактором при управлении реакцией.

Для таких случаев компания RETSCH разработала новую вибрационную мельницу MM 500 control с функцией одновременного охлаждения двух рабочих станций объемом до 125 мл соответственно. Главное в мельнице MM 500 control - возможность гибко управлять термообработкой. Так, в мельнице RETSCH CryoMill для охлаждения используется LN<sub>2</sub>, что позволяет поддерживать температуру образца до -196°С. Также имеется множество других функций, связанных с нагревом и охлаждением. При подключении к холодильной машине, криостату или инновационной системе RETSCH cryoPad, позволяющей регулировать расход LN<sub>2</sub>, можно поддерживать температуру в диапазоне от -100 до +100°С с использованием различных теплоносителей. Это существенно расширяет возможности, особенно в научно-исследовательской сфере, в области механохимического синтеза, а также при разработке полимеров и в пищевой промышленности.



Рис. 1: Мельница MM 500 control с системой cryoPad

### Инновационная система регулирования температуры образцов

Во время измельчения или механохимического синтеза поддерживается определенная температура образца. Температура зависит от материала образца, объема и материала размольного стакана, диаметра и количества размольных шаров, а также от частоты/скорости и времени измельчения. Поскольку нередко настраиваются только последние два параметра, температура может превышать 100°C, особенно при наноизмельчении или длительном измельчении с использованием больших размольных шаров. Без системы активного охлаждения бороться с перегревом можно, только делая перерывы в работе.

Инновационная мельница MM 500 control может подключаться к холодильной машине, криостату или системе cryoPad для активного охлаждения или нагрева. Это оборудование перекачивает теплоноситель, например воду или смесь воды с гликолем, этанол или LN<sub>2</sub>, через пластинчатый теплообменник, делая возможным поддержание температуры в диапазоне от -100 до +100°C. Размольные стаканы устанавливаются и крепятся прямо над пластинчатым теплообменником. Подача на пластинчатый теплообменник охлаждающей жидкости, например воды при температуре 4°C, вызывает активное, хоть и опосредованное, охлаждение размольных стаканов и, соответственно, образца внутри. Такая конфигурация позволяет существенно снижать температуру при измельчении, в некоторых случаях даже ниже комнатной. При использовании криостатов с маслом в качестве теплоносителя пластинчатый теплообменник может использоваться для нагрева размольных стаканов до высоких температур.



Рис. 2: Размольные стаканы после криогенного размола в мельнице MM 500 control

В инновационной системе cryoPad для охлаждения используется жидкий азот, а его подача регулируется. Пользователь задает нужную температуру в диапазоне от 100 до 0°C с шагом 10°C, а система cryoPad доводит температуру пластинчатого теплообменника до заданного значения. Благодаря этому мельница MM 500 control остается уникальной на рынке, предлагая реальные возможности температуры. Уникальная функция мельницы MM 500 control с системой cryoPad - настройка времени охлаждения. По достижении заданной температуры мельница будет остывать в течение заданного времени, после чего начнется измельчение. Благодаря этому и образец, и размольные шары в размольном стакане также достигают заданной температуры. Кроме того, благодаря разнице температур в отрицательном диапазоне мельница MM 500 control может выполнять криогенный размол даже при температурах выше -196°C. Для многих пищевых продуктов, например, столь низкая температура не требуется, достаточно лишь заморозки до -40°C. Но в таких областях, как механохимический синтез, может потребоваться работа при разных температурах и с последующим сопоставлением результатов.

### Измельчение образцов, чувствительных к температуре, с сохранением всех важных компонентов

Образцы могут быть чувствительными к температуре по самым разным причинам. С одной стороны, некоторые компоненты, анализ которых планируется после пробоподготовки, могут пострадать от перегрева во время измельчения. Изменения, которые могут произойти, - денатурация белков или аминокислот, если образцы имеют биологическое происхождение. Изучаемые компоненты также могут претерпеть структурные изменения, например структуры кристаллической решетки. С другой стороны, многие летучие компоненты, сохраняя структуру, при относительно низких температурах переходят в газообразную фазу и испаряются, что делает их анализ невозможным.

Соответственно, изучаемые соединения подвергаются анализу лишь частично, а в некоторых случаях могут быть полностью утрачены при испарении. Продукты питания нередко содержат ароматические компоненты, например ванилин, ментол или терпены в эфирных маслах. В составе обжаренных зерен кофе, к примеру, таким компонентом является карбонил. Также нагрев во время измельчения может стать причиной образования новых соединений, например полициклических ароматических углеводородов или акриламидов в продуктах питания. Если изначально этих соединений в образце не было и они образовались только в ходе пробоподготовки, значит достоверность результатов анализа будет сомнительной. При измельчении сырых зерен кофе высокие температуры могут способствовать образованию некоторых ароматических соединений, негативно повлияв на результаты анализа.

Во всех таких случаях пробоподготовка должна учитывать опасности, связанные с перегревом. Мельница MM 500 control идеально подходит для этого, предлагая множество вариантов охлаждения.



Рис. 3: Слева: Обжаренные зерна кофе до и после измельчения в мельнице MM 500 control (на размольный стакан объемом 125 мл из нержавеющей стали: 5,4 г кофе, размольные шары из нержавеющей стали 8x20 мм), заданная температура -100 °С, предварительное охлаждение в течение 25 мин, измельчение за 10 циклов (1 мин, 30 Гц + 0,5 мин, 5 Гц).

#### Мокрый размол до нанометрового диапазона без перегрева образца

Обычно на сверхтонкое измельчение уходит несколько часов. В планетарных шаровых мельницах необходимо учитывать дополнительное время на перерывы для охлаждения, что особенно важно при работе с чувствительными образцами. Однако предотвращение перегрева не менее важно и для образцов, не чувствительных к температуре.

Сверхтонкое измельчение (до 1 мкм) возможно только во влажной среде (мокрый размол). Для этого в образец добавляются размольные шары очень малого диаметра (нередко 0,1 мкм), а затем - дисперсант (буферный раствор или спирт). Оптимальная вязкость жидкости, которая должна быть получена в итоге, сопоставима с моторным маслом или кетчупом. Во время измельчения особенно важны следующие факторы. Вязкость возрастает по мере нагрева, и в ходе измельчения, длящегося несколько часов, ее необходимо контролировать, при необходимости добавляя дисперсант. Если температура поддерживается на уровне ниже, например, 30 °С, вязкость почти не меняется, что делает само измельчение проще, а его результаты воспроизводимее.

В отличие от классических планетарных мельниц, новая мельница MM 500 control измельчает образец до нанодиапазона без перерывов на охлаждение: при вибрации размольного стакана температура повышается меньше, по сравнению с круговыми движениями в планетарных мельницах. Кроме того, различные варианты охлаждения также играют благотворную роль. На рис. 4 (слева) приведен пример, показывающий, что при измельчении в мельнице MM 500 control диоксида титана температура в размольных стаканах объемом 50 мл стабилизировалась на уровне ниже 20 °С, при подключении к холодильной машине на охлаждающей воде 4 °С. Без охлаждения температура составляла бы 60 °С. Вязкость нужно было корректировать дважды на протяжении 3 ч измельчения, а при измельчении с активным охлаждением - только один раз. В обоих случаях перерывы на охлаждение не делались, и измельчение было выполнено в самые короткие сроки.

По сравнению с высокоскоростной шаровой мельницей RETSCH Emax, которая также поддерживает охлаждение водой при 4 °С, мельница MM 500 control работает дольше. Мельница Emax остается самой быстрой шаровой мельницей на рынке: на примере конечная тонкость достигается всего за 30 мин (Рис. 4, справа). Мельница Emax также работала без перерывов на охлаждение. Однако из-за высокой энергии, высвобождающейся при 2000 об/мин, температура образца, несмотря на охлаждение, стабилизировалась на тех же значениях, что и у мельницы MM 500 control, которая не охлаждалась (значения не указаны). Мельница Emax требует более частого мониторинга и коррекции вязкости по двум причинам - во-первых, из-за высоких скоростей, во-вторых, из-за высоких температур.

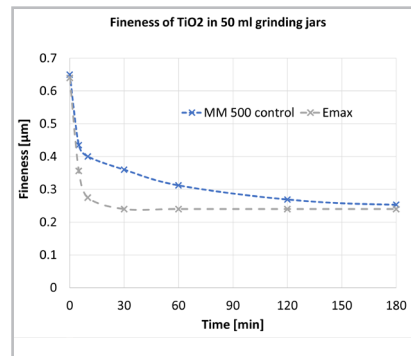
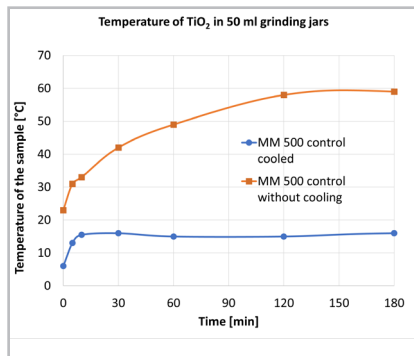
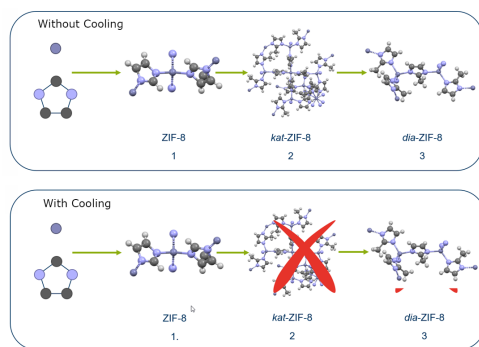


Рис. 4: Размер частиц и температура при мокром размоле диоксида титана с размольными шарами диаметром 0,1 мм из оксида циркония; слева: При внешнем водяном охлаждении температура образца в мельнице MM 500 control стабилизировалась на уровне ниже 20 °С, тогда как без охлаждения - на 60 °С. Аналогичные значения были получены для мельницы Emax с охлаждением водой при 4 °С (значения не показаны). Справа: мельница MM 500 control непрерывно работала в течение 3 ч, соответственно общее время работы равно чистому, конечная тонкость составила 0,25 мкм. Наилучшая конечная тонкость была достигнута в мельнице Emax уже через 30 мин непрерывного измельчения.

#### Оптимальные условия для механохимического синтеза

Механические взаимодействия, возникающие в вибрационной мельнице, могут успешно использоваться для проведения реакций так называемого механохимического синтеза. При соударениях размольных шаров со стенками размольного стакана и между собой высвобождается энергия, необходимая для протекания химической реакции. Это позволяет проводить сложные химические реакции в экологически чистых условиях, не используя растворители. Такие реакции очень разнообразны: от окислительной галогенации или реакции Дильса - Адлера до образования енаминов, синтеза гликозидов или даже простых региоселективных реакций. В ряде случаев механохимический синтез протекает успешнее, чем обычная химическая реакция, например при использовании внешнего нагрева. Более того, если температуру во время реакции регулировать, что позволяет мельница MM 500 control с системой cryoPad, то спектр возможных реакций существенно расширится.

Если для протекания реакции требуется получение нескольких, термически нестабильных, промежуточных соединений, их можно надежно синтезировать, одновременно охлаждая образец до, например, -10 °С. Таким образом, эти промежуточные соединения стабилизируются, а их количество возрастает. Регулирование температуры в мельнице MM 500 control позволяет проводить ранее недоступные реакции. На примере показан синтез деривата ZIF-8 из 2-метилимидазола и оксида цинка (рис. 5). Мельница MM 500 control позволяет эффективно управлять получением целевых соединений в реакции механохимического синтеза, задействуя разные температурные уровни.



RUHR  
UNIVERSITÄT  
BOCHUM **RUB**

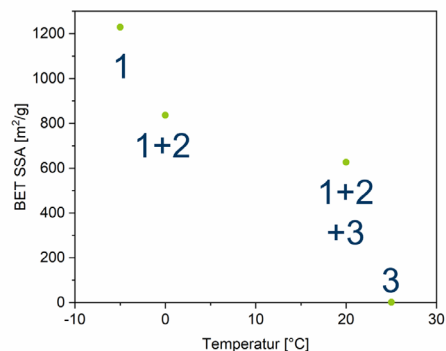


Рис. 5: Реакцию получения дериватов kat-Zif-8 и dia-ZIF-8 нужно было остановить по достижении пластинчатым теплообменником температуры -5 °С (при использовании холодильной машины). При увеличении температуры на 5 °С всё еще продолжал образовываться второй дериват kat-ZIF-8. При температуре пластинчатого теплообменника 20 °С были получены все три соединения; при синтезе без охлаждения текущая реакция прекратилась, образовался только дериват dia-ZIF-8. Схема реакции, параметры эксперимента: д-р Свен Гретц (Sven Grätz), Рурский университет, г. Бохум, факультет химии и биохимии, рук-ль проф. Борхардт

Поскольку химические реакции в мельнице MM 500 control могут быть стабилизированы и при других температурах до +100 °С при подключении ее к холодильной машине или криостату (см. Регулирование и поддержание температуры во время измельчения), эта мельница расширяет горизонты поиска новых методов синтеза и создания новых материалов. Существуют, например, такие реакции, как кросс-конденсация Сузуки - Мияуры<sup>1</sup>, при которой процесс запускается при высоких температурах, как в классической химии с использованием горелки Бунзена. Мельница MM 500 control очень удобна для проведения таких реакций.

#### Криогенный размол жестких, эластичных или жиросодержащих образцов

Вибрационные мельницы, такие как MM 400 или CryoMill от RETSCH, оптимальны для пульверизации жестких и эластичных материалов, например автомобильных шин, полипропилена или некоторых пластмасс. Пульверизация этих материалов при комнатной температуре невозможна. Образцы можно измельчать в шаровой мельнице только после их охрупчивания в жидком азоте. Для этого образец и размольные шары помещаются в герметично закрываемый размольный стакан и опосредованно охлаждаются в жидком азоте. В мельнице MM 400 размольные стаканы сначала погружаются в емкость с LN<sub>2</sub> на несколько минут, а затем устанавливаются в рабочие станции мельницы. Компания RETSCH разработала мельницу CryoMill специально для криогенного размола. Образец охрупчивается, подвергаясь опосредованному воздействию температуры -196°С в течение заданного времени. Такое воздействие низких температур позволяет достичь более высокой тонкости по сравнению с мельницей MM 400. Автоматическая система подачи упрощает работу и повышает безопасность, поскольку открытые емкости с жидким азотом не нужны. В качестве размольной гарнитуры без содержания тяжелых металлов предлагаются размольные стаканы из оксида циркония.

Несомненным преимуществом мельницы MM 500 control перед классическими вибрационными мельницами является контролируемая и безопасная работа с жидким азотом. Для этого мельница может оснащаться системой cryoPad с баллоном на 150 л. Как и в случае с мельницей CryoMill, вступать в прямой контакт с LN<sub>2</sub> не требуется. Температуру пластинчатого теплообменника можно задавать в диапазоне до -100°С, а также задавать время охлаждения. Криогенный размол длительностью от 2 мин более эффективен, если делать перерывы на перераспределение тепла в размольном стакане. Для этого размольный стакан нужно снять с мельницы MM 400 и снова погрузить в емкость с LN<sub>2</sub>. Мельница MM 500 control не требует снятия размольного стакана, а перерывы можно легко задать с помощью циклических программ. Мельница CryoMill позволяет достигать температур, необходимых для эффективного измельчения определенных видов пластмасс. В целом, лучшей конечной тонкости достигает мельница CryoMill.

Однако мельница MM 500 control может похвастаться рядом преимуществ перед ней: Благодаря двум размольным стаканам объемом до 125 мл по сравнению с одним размольным стаканом на 50 мл, производительность мельницы выше в 2,5 раза. Благодаря охлаждению с помощью пластинчатого теплообменника и ограничению температуры -100 °С, а не -196 °С, мельница MM 500 control совместима со всеми материалами размольных стаканов, как, например, оксид циркония. Это позволяет измельчать большие объемы образцов, не загрязняя их тяжелыми металлами. Размольные стаканы из карбида вольфрама -инновация в криогенном размоле, так как они не содержат элементов, негативно влияющих на результаты анализа, а также выдерживают высокие энергии, так как их плотность выше по сравнению со сталью, что особенно важно при работе с образцами высокой твердости.

<sup>1</sup> Источник: Kubota, Ito et al., *Tackling Solubility Issues in Organic Synthesis: Solid-State Cross-Coupling of Insoluble Aryl Halides*. *Journal of the American Chemical Society*, March 30, 2021. DOI:10.1021/jacs.1c00906; *Tackling Solubility Issues in Organic Synthesis: Solid-State Cross-Coupling of Insoluble Aryl Halides*.

Таблица 1: Достоинства и недостатки различных вибрационных мельниц в области криогенного размола

	MM 400	MM 500 control	CryoMill
Регулирование температуры	Нет	Да	Да
Отображение температуры на дисплее	Нет	Да	Нет
Изменение температуры	Нет	Да	Нет
Подключение внешнего оборудования	-	CryoPad, холодильная машина, криостат	Баллон с LN <sub>2</sub>
Макс. объем образца	2x20 мл	2x40 мл	1x20 мл
Автоматическая подача LN <sub>2</sub>	Нет	Да	Да
Материалы размольных стаканов для криогенного размола	Сталь	Сталь, оксид циркония или карбид вольфрама	Сталь, оксид циркония
Конечная тонкость при минимальной температуре	+	+	++
Циклическое измельчение	Вручную	до 99	до 9

Мельница MM 500 control идеальна для гомогенизации образцов, не требующих сверхнизких температур, pulverизация которых выполняется и при -100°C. К таким образцам относятся определенные пластмассы (FKM) и продукты питания (например, сушеные томаты, жевательный мармелад, а также жирное мясо и сосиски). В таблице 2 показаны примеры эффективной гомогенизации при низких температурах с помощью мельницы MM 500 control. Кроме того, охлаждение позволяет сохранить летучие или термически нестабильные компоненты образца.

Таблица 2: Криогенный размол различных типов образцов

Материал	Принадлежности	Заданная температура	Время охлаждения	Кол-во циклов (измельчение и перерывы)	Конечная тонкость, примечания
Сушеные томаты, 10 г	Размольный стакан объемом 125 мл + 8 размольных шаров диам. 20 мм, нержавеющая сталь	-80 °C	20 мин	0,5 мин при 30 Гц	Гомогенная масса без остатка
FKM, 6,5 г	Размольный стакан объемом 50 мл + 1 размольный шар диам. 25 мм, нержавеющая сталь	-100 °C	20 мин	5 x (0,5 мин при 30 Гц + 0,5 мин при 5 Гц)	D90 = 300 мкм
Лакрица, 20 г	Размольный стакан объемом 125 мл + 18 размольных шаров диам. 15 мм, нержавеющая сталь	-60 °C	15 мин	1 мин при 30 Гц	Гомогенная масса без остатка
Эпоксидная смола, 28 г	Размольный стакан объемом 125 мл + 8 размольных шаров диам. 20 мм, нержавеющая сталь	-100 °C	20 мин	5 x (0,5 мин при 30 Гц + 0,5 мин при 5 Гц)	D90 = 102
Полистирол, 11,5 г	Размольный стакан объемом 125 мл + 8 размольных шаров диам. 20 мм, нержавеющая сталь	-100 °C	20 мин	5 x (0,5 мин при 30 Гц + 0,5 мин при 5 Гц)	D90 = 490 мкм
Роговое вещество копыта, 21,3 г	Размольный стакан объемом 125 мл + 8 размольных шаров диам. 20 мм, нержавеющая сталь	-50 °C	15 мин	5 x (0,5 мин при 30 Гц + 0,5 мин при 5 Гц)	D90 = 1 мм



Рис. 6: Различные образцы до и после измельчения в мельнице MM 500 control

### Безопасность и удобство работы

Мельница MM 500 control исключительно удобна в работе. Крышки просто и надежно навинчиваются на размольные стаканы, рассчитаны на давление до 5 бар, что важно при мокром размоле или механохимическом синтезе. Размольные стаканы с навинчивающимися крышками очень надежны и позволяют по максимум использовать рабочий объем. Это дает им преимущество по сравнению с размольными стаканами классических вибрационных мельниц, где крышка отнимает часть рабочего объема и препятствует заполнению объема размольными шарами на 60 %, что важно при мокром размоле. Размольные стаканы мельницы MM 500 control очень просто крепятся, особенно по сравнению с планетарными шаровыми мельницами. Размольные стаканы просто устанавливаются в рабочую станцию, в которой они могут оставаться даже во время промежуточного отбора проб или проверки вязкости. Еще одно преимущество мельницы MM 500 control - большой сенсорный дисплей 4,3 дюйма, с которого удобно настраивать все рабочие параметры, в том числе задавать перерывы на охлаждение, если необходимо. Длительное измельчение до 99 ч также не представляет проблемы, и такие задачи, как наноизмельчение или механохимический синтез, будут успешно выполнены.

### Заключение

Новая вибрационная мельница MM 500 control идеальна для измельчения с мониторингом и регулированием температуры. Она проста в работе и очень универсальна, позволяя нагревать или охлаждать образцы различными теплоносителями, а криогенный размол возможен при температурах до -100 °C, с сохранением чувствительных компонентов образцов, что особенно важно в научно-исследовательской сфере.

**Подробные сведения см. на сайте**  
**[www.retsch.com](http://www.retsch.com)**