
**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 66.083.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА СТЕАРАТОВ МЕТАЛЛОВ**

© 2019 г. А. А. Момзяков^{1, *}, А. А. Жаров², К. С. Фадеева¹, Т. Р. Дебердеев¹,
А. А. Берлин³, Р. Я. Дебердеев¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

³Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: alex-m-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.05.2018;

после доработки 13.07.2018;

принята к публикации 20.08.2018

Исследованы особенности синтеза стеаратов металлов (стеаратов кальция, бария, цинка и серебра) в твердой фазе на установке типа “наковальня Бриджмена”. Определены факторы взаимодействия реагентов в твердой фазе. Определены активационные объемы реакции стеариновой кислоты с оксидом кальция и оксидом серебра. Рассчитаны начальные скорости синтеза стеаратов серебра и кальция в твердой фазе. Проведено сравнение скоростей синтеза стеаратов металлов в жидкой и твердой фазах. Результаты исследования показали возможность синтеза карбоксилатов металлов в безрастворной среде.

Ключевые слова: твердофазный синтез, “наковальня Бриджмена”, стеарат кальция, стеарат цинка, стеарат серебра, стеарат марганца, стеарат бария.

DOI: 10.1134/S0207401X19020110

ВВЕДЕНИЕ

Твердофазный синтез и модификации различных полимерных материалов, чаще биомедицинского назначения, использовались еще в 70-е годы двадцатого века. При этом гомогенизация исходной смеси проводилась в смесителях мельничного или экструзионного типа, либо использовалась установка типа “наковальня Бриджмена”. Твердофазный синтез неорганических соединений в то время чаще всего подразумевал получение сплавов, оксидов металлов, шпинелей путем твердофазного спекания. Цель настоящей работы состояла в исследовании твердофазного синтеза карбоксилатов двухвалентных металлов, компоненты реагирующих веществ которых представляют собой как органическую (жирные карбоновые кислоты), так и неорганическую (оксиды металлов) составляющие.

Основными выпускаемыми в мире карбоксилатами двухвалентных металлов являются стеараты кальция, цинка, свинца, бария, кадмия. Стеараты кальция и цинка нетоксичны, что допускает их использование для стабилизации поливинилхлорида (ПВХ), используемого для изготовления тары для пищевых продуктов [1]. Преимуществами кальцийсодержащих стабилизаторов являются их прекрасные смазочные свойства.

Стеараты железа(III), серебра и марганца находят применение в качестве стабилизаторов в полимерной промышленности, используются в фармацевтике, парфюмерии, строительстве, в качестве основы олифы, а также для синтеза квантовых точек, применяемых в современной электронике [2]. Стеарат серебра используется для композиций проводящих чернил и является прекурсором получения наноразмерных коллоидов серебра, применяемых в качестве проводящего компонента в чернилах для производства солнечных батарей и гибкой электроники.

Традиционный жидкофазный метод синтеза стеаратов металлов основан на реакции стеариновой кислоты (Stac) с гидроксидом калия (или натрия) с последующим обменным взаимодействием реагентов, стеаратов натрия или калия, с растворимой в воде неорганической солью соответствующих металлов (CaCl_2 , BaCl_2 , CdCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). При этом существует ряд недостатков: во-первых, жидкофазный синтез предполагает использование большого количества воды для промывки продукта. Во-вторых, требования к качеству стеаратов металлов задают определенные нормы содержания массовой доли влаги в образце, поэтому конечный продукт, синтезируемый в среде растворителей, требует расхода ресурсов на выпаривание.

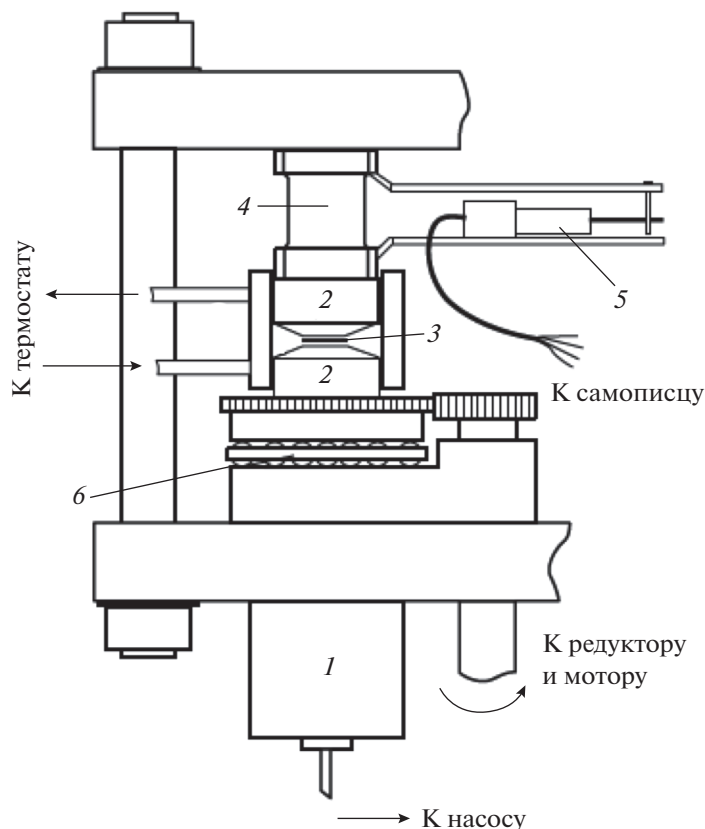


Рис. 1. Схема “Наковальни Бриджмена”: 1 – цилиндр гидравлического пресса, 2 – наковальни, 3 – испытуемое вещество, 4 – стальной упругий элемент, 5 – механотрон, 6 – шарикоподшипниковый механизм.

ривание воды из промытого карбоксилата металла. В-третьих, время технологического цикла составляет до нескольких часов, в зависимости от соотношения компонентов жидкой среды [2].

Для механохимических процессов, как известно, действующими параметрами, помимо температуры и давления, являются давление и деформация сдвига. При этом деформация сдвига выступает как фактор, от величины которого зависит глубина химического превращения [3].

Задача работы состояла в исследовании кинетических особенностей механизма твердофазного синтеза в условиях деформации сдвига и рассмотрении возможности создания эффективной технологии синтеза карбоксилатов металлов в твердой фазе с использованием аппаратуры типа “наковальни Бриджмена”.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Процесс синтеза стеарата кальция в условиях деформации сдвига осуществлялся на модифицированной “наковальне Бриджмена”. Схематическое изображение оборудования представлено на рис. 1.

Описание установки

Между наковальнями, изготовленными из шарикоподшипниковой стали или твердого сплава ВК-6 и имеющими форму усеченных конусов, помещают твердую реакционную смесь. Наковальни сжимают с помощью пресса, способного создавать нагрузку до 100 т, при этом в образце могут создаваться давления до 10 ГПа. После создания давления образец деформируют путем поворота нижней наковальни, опирающейся на шарикоподшипник. Поворот платформы осуществляют с помощью электромотора и шестеренчатого редуктора. Усилие сдвига измеряют с использованием устройства, состоящего из упругого элемента, рычагов и механотрона. Электрическая схема механотрона позволяет измерять угол скручивания упругого элемента с точностью до 1 угл. с [4].

Описание эксперимента

Синтез стеарата кальция проводился без использования жидкой фазы в рабочей камере между плоскостями поверхностей двух наковален. Порошкообразные реагенты – стеариновая кислота и гидроксид кальция предварительно размельчались в ступке. Смесь из ступки при помощи

Таблица 1. Качественный анализ сравнения возможности синтеза стеаратов металлов тремя методами: в жидкой фазе, в расплаве, в твердой фазе

Наименование реагентов	Соотношение, моль	Выход (более 10%)	Метод синтеза
StAc : CaO	2 : 1	+	в жидкой фазе
		+	в расплаве
		+	в твердой фазе
StAc : CaCO ₃	2 : 1	—	в жидкой фазе
		—	в расплаве
		—	в твердой фазе
StAc : BaO	2 : 1	+	в жидкой фазе
		—	в расплаве
		+	в твердой фазе
StAc : ZnSO ₄	2 : 1	+	в жидкой фазе
		+	в расплаве
		+	в твердой фазе
StAc : MnO	2 : 1	+	в жидкой фазе
		—	в расплаве
		+	в твердой фазе
StAc : Ag ₂ O	1 : 1	+	в жидкой фазе
		—	в расплаве
		+	в твердой фазе

стандартного гидравлического пресса преобразовалась в таблетку следующих размеров: $h = 2$ мм, $r = 9.8$ мм. В ходе эксперимента было выявлено, что спрессованная таблетка при комплексном воздействии деформации сдвига и высокого давления дает больший выход продукта, чем подвергшаяся тем же воздействиям порошковая смесь, распределенная тонким слоем по поверхности рабочей камеры оборудования, непосредственно после растирания в ступке. Вследствие этого было принято решение использовать эксперименте таблетку в качестве опытного образца для исследования твердофазного синтеза.

Таблетка устанавливалась между рабочими поверхностями двух наковален (материал пуансона — твердый сплав ВК-6). Площадь рабочих поверхностей $S = 3.0775$ см².

Таблетку исходной смеси подвергали воздействию двух факторов: давления и деформации сдвига, выраженной через угол поворота наковальни относительно своей оси. Эксперимент заключался в отборе опытных образцов в четырех точках, соответствующих четырем значениям (90°, 180°, 360°, 720°) угла поворота наковальни, при заданном расчетном давлении. Значения расчетного

давления ранжировались от минимального — в 11 кБар, до максимального — в 30 кБар.

Расчетное давление вычислялось по формуле

$$P_{\text{расч}} = (S_{\text{нак}} / S_{\text{р.ч}}) P_{\text{м}}, \quad (1)$$

где $S_{\text{нак}}$ — площадь цилиндрической части наковален, $S_{\text{р.ч}}$ — площадь рабочей части наковален, $P_{\text{м}}$ — давление по манометру.

Аналогично синтезу стеарата кальция в твердой фазе на оборудовании типа “наковальня Бриджмена” были предприняты попытки синтезировать стеараты серебра, цинка, бария и марганца. Результаты экспериментов по синтезу стеаратов цинка, бария и марганца показали возможность получения вышеперечисленных стеаратов металлов на “наковальне Бриджмена”, однако значения конверсии оказались недостаточно велики по причине отсутствия чистого сырья. Поэтому рассмотрение кинетических особенностей оценивалось на основе экспериментальных данных, полученных при синтезе стеаратов серебра и кальция. Результаты качественного анализа возможности осуществления синтеза стеаратов металлов в твердой фазе на оборудовании типа “наковальня Бриджмена” приведены в табл. 1.

Таблица 2. Измеренный выход α (%) и начальная скорость реакции W_0 (% · град⁻¹) стеарата кальция

P, кБар	α , %				W_0 , % · град ⁻¹
	90°	180°	360°	720°	
11	8.7	9.7	11	24.5	0.09
22	24	26	27.7	30	0.26
26	30	33.37	40.4	42.78	0.36
30	56	66.8	68.1	68.8	0.72

Примечание: 90°, 180°, 360°, 720 — углы поворота наковальни.

Таблица 3. Измеренный выход α (%) и начальная скорость реакции W_0 (% · град⁻¹) стеарата серебра

P, кБар	α , %				W_0 , % · град ⁻¹
	90°	180°	360°	720°	
11	25.22	54.39	55.8	63.4	0.28
22	35.45	61.06	62.19	66.6	0.38
26	39.9	61.15	63.6	67.8	0.43
30	55.57	67.2	67.98	68.19	0.61

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические особенности полученных на “наковальне” образцов отслеживались на ИК-фурье-спектрометре “Bruker Vertex 70” с преобразованием Фурье в интервале частот 500–4000 см⁻¹. Концентрации продуктов рассчитывались по закону Бугера–Ламберта–Бера с использованием метода молярного коэффициента поглощения.

Метод молярного коэффициента светопоглощения (ϵ) заключался в определении оптической плотности нескольких стандартных промышленных образцов стеарата металла, $D_{ст}$. Для каждого образца рассчитывали ϵ по формуле

$$\epsilon = D_{ст} / (cl_{ст}), \quad (2)$$

где l — толщина светопоглощающего слоя, c — скорость света в вакууме.

Полученные значения ϵ усредняли. Затем измеряли оптическую плотность полученного экспериментальным путем стеарата металла, D_x , и рассчитывали степень превращения α_x по формуле

$$\alpha_x = D_x / \epsilon l. \quad (3)$$

Рассчитанные по формуле (3) значения степени превращения приведены в табл. 2 и 3 для стеаратов кальция и серебра соответственно. ИК-спектр полученного методом твердофазного смешения стеарата кальция представлен на рис. 2.

Характерные полосы поглощения для стеарата кальция из литературных данных 1542 и 1575 см⁻¹. Полосы поглощения валентных колебаний функциональной группы СОО ИК-спектра получен-

ного экспериментальным путем стеарата кальция наблюдаются при 1575.45 и 1539.30 см⁻¹, что соответствует частотам светопоглощения соли кальция стеариновой кислоты.

ИК-спектр стеарата серебра, синтезированного на установке типа “наковальня Бриджмена”, приведен на рис. 3. Характерные полосы поглощения для стеарата серебра из литературных данных — 1517 и 1415 см⁻¹. Полосы поглощения валентных колебаний группы СОО ИК-спектра полученного твердофазным методом стеарата серебра, наблюдаются при 1515 и 1410 см⁻¹, что соответствует частотам светопоглощения стеарата серебра.

В ходе сравнения оптических плотностей ИК-спектров, полученных при разных значениях давления и угла поворота наковальни, сделаны следующие выводы [3]:

1) на степень превращения продукта оказывает влияние значение давления наковальни;

2) на степень превращения продукта оказывает влияние угол поворота наковальни (деформация сдвига).

Была обнаружена зависимость степени конверсии стеаратов металлов от давления и угла поворота наковальни относительно своей оси. Экспериментально было показано, что повышение давления, оказываемого на таблетку из смеси реагентов, с увеличением угла поворота наковальни дает большую степень превращения по целевому продукту.

Зависимости выхода стеаратов металлов от угла поворота наковальни при заданном расчетном давлении приведены на рис. 4 и 5. Анализируя данные, представленные в виде графиков на этих рисунках, следует отметить, что выход целевого

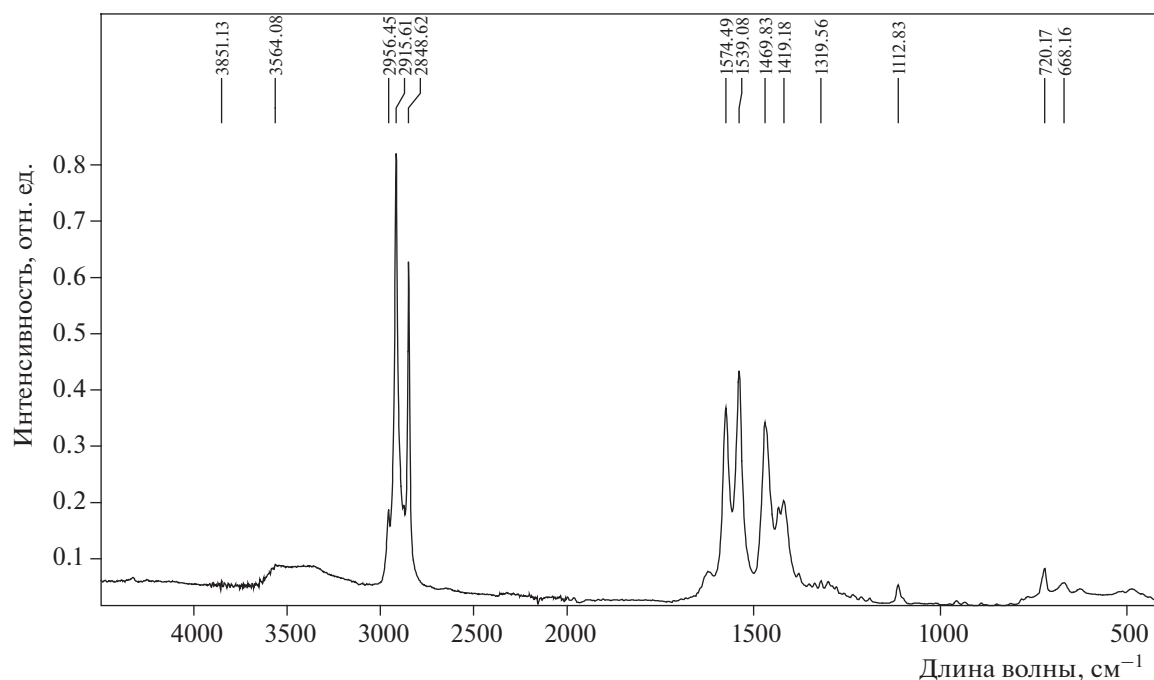


Рис. 2. ИК-спектр полученного стеарата кальция.

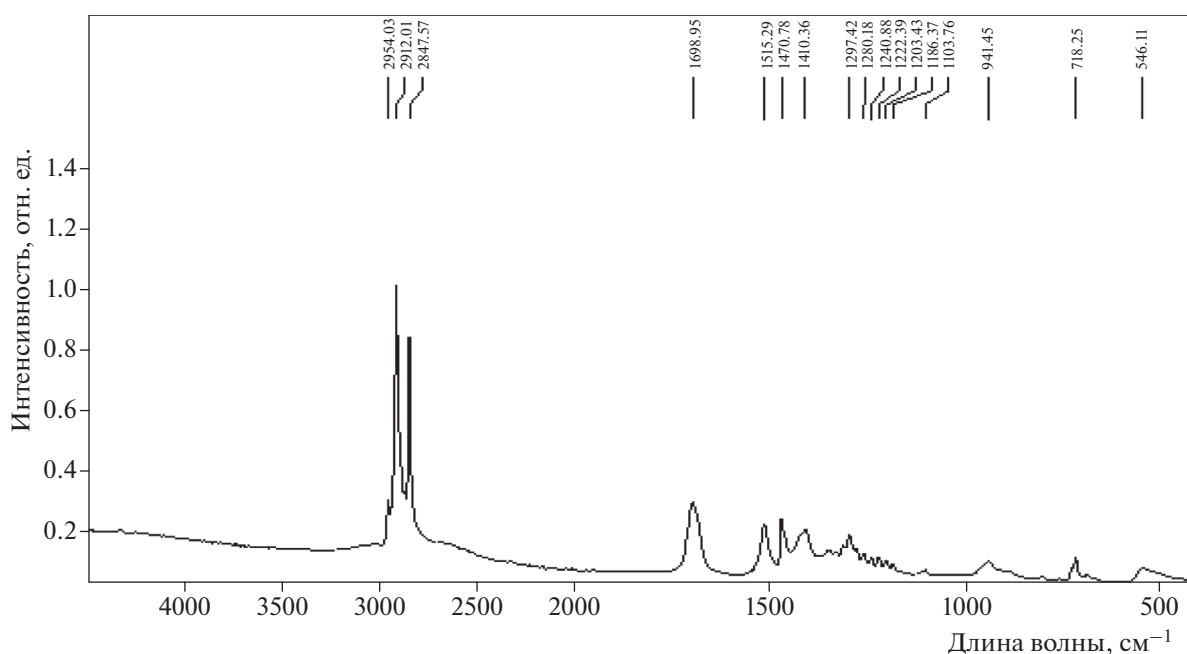


Рис. 3. ИК-спектр стеарата серебра.

продукта при аналогичных давлениях с увеличением угла поворота наковальни растет. Таким образом, на рис. 4 при расчетном давлении 22 кБар достигается конверсия, составляющая 50% для стеарата кальция, а на рис. 5 при давлении 18 кБар конверсия составляет 60% для стеарата серебра при идентичных углах поворота наковален.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНОСИНТЕЗА СТЕАРАТОВ МЕТАЛЛОВ

К фундаментальным кинетическим закономерностям механосинтеза органических соединений следует отнести функциональную зависимость глубины протекания химического процесса

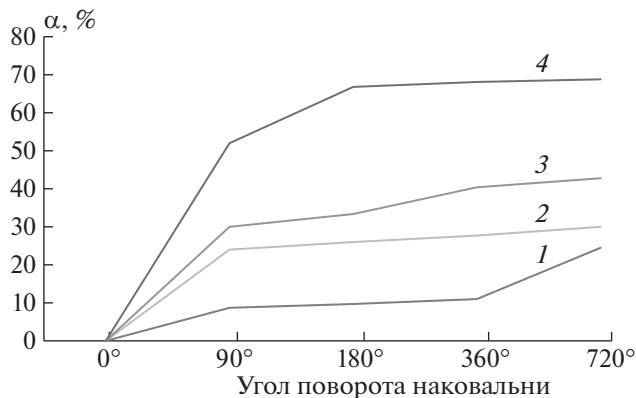


Рис. 4. График зависимости выхода α стеарата кальция от угла поворота наковальни при расчетном давлении 11 (1), 22 (2), 26 (3) и 30 кбар (4).

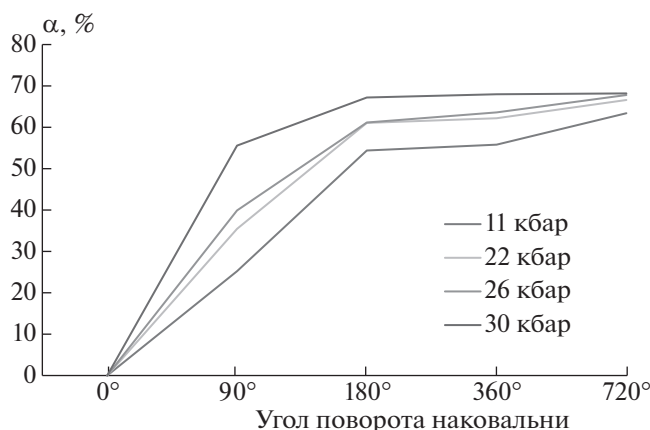


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, для стеарата серебра.

от величины деформации сдвига. Другими словами, параметр деформации сдвига x становится аргументом вместо времени в кинетических уравнениях [5]. Важно отметить, что при комплексном воздействии деформации сдвига и высокого давления глубина протекания химической реакции практически не зависит от скорости деформирования реагентов, принимающих участие в синтезе.

В качестве параметра для изучения кинетики и механизма реакции была выбрана начальная скорость реакции $W_0 = d\alpha/dx$, которая находилась как производная полиномов, представленных на рис. 4 и 5, в точке $x = 0$. Рассчитанные таким образом начальные скорости W_0 приведены в табл. 2 и 3 для стеаратов кальция и серебра соответственно.

Анализируя полученные начальные скорости реакции для каждого расчетного давления, необходимо отметить, что начальная скорость растет при увеличении подаваемого на реакцию смесь давления. Так, для стеарата кальция начальная скорость при 30 кбар составит $0.72\% \cdot \text{град}^{-1}$.

Угол поворота наковальни вокруг своей оси можно учитывать как фактор времени, к которому есть возможность перейти в численном выражении, так как скорость вращения наковальни равномерна. Следовательно, получаем возможность сравнения значений начальной скорости жидкофазной реакции и твердофазной, синтез которой протекал на модифицированной “наковальне Бриджмена”. Скорость реакции в твердой фазе для стеарата кальция составила $11/2\% \cdot \text{мин}^{-1}$. По литературным данным синтеза стеарата кальция в жидкой фазе, проводимых в г. Стерлитамак, начальная скорость реакции была эквивалентна $4.2\% \cdot \text{мин}^{-1}$ [6]. Таким образом, можно сделать вывод, что кинетика синтеза в твердой фазе отличается более высокими значениями скоростей реакций. Это обусловлено тем, что особенностью твердофазного синтеза являются необычно высокие значения коэффициента диффузии атомов и ионов компонентов в твердой фазе.

Зависимость константы скорости реакции от давления определяется уравнением Эйринга:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}, \quad (4)$$

где k — константа скорости реакции, P — давление, T — температура в К, R — газовая постоянная, $\Delta V^\ddagger$ — объем активации.

Для определения величины разности объемов реагентов в переходном и конечном состояниях $\Delta V_0^\ddagger$, если имеется ограниченное число данных, используются различные функции [7], описывающие зависимость $\Delta V^\ddagger$ от P .

Оценка величины $\Delta V_0^\ddagger$ была сделана с применением уравнения,

$$\frac{\ln W_p}{\ln W_0} = \ln \left(\frac{k_p}{k_0} \right) = \frac{-\Delta V_0^\ddagger P}{RT(1 + \beta P)}, \quad (5)$$

где k_p и k_0 — константы общей скорости реакции при высоком и нулевом (обычно при 1 атм) давлениях.

Уравнение (5) хорошо описывает влияние давления на скорости ионных реакций, если принять $\beta = 0.0000902$. Расчетные значения $\Delta V_0^\ddagger$ приведены ниже для стеарата кальция и стеарата серебра, соответственно: $\Delta V_0^\ddagger = -2.85$ и $2.7 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Из рассчитанных величин $\Delta V_0^\ddagger$ можно сделать вывод, что реакции окислов со стеариновой кислотой ускоряются при повышении давления. При этом реакция с Ag_2O ускоряется заметно больше, чем с CaO .

Следует заметить, что реакции в твердой фазе могут весьма интенсивно тормозиться высоким давлением ($\Delta V_0^\ddagger \gg 10^9$), поэтому величины $\Delta V_0^\ddagger < 0$, найденные для синтеза стеаратов металлов в твердой фазе, указывают на интенсивный массообмен реагентов в деформируемой реакционной смеси [8].

Величины активационного объема свидетельствуют о том, что давление способствует химической реакции стеариновой кислоты с оксидами металлов. Это, в свою очередь, указывает на снятие барьеров массообмена реагентов как для реакции с CaO, так и с Ag₂O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования экспериментально впервые была доказана возможность твердофазного синтеза на оборудовании типа “наковальня Бриджмена” стеаратов серебра и кальция. Преимущества твердофазного синтеза очевидны. Отсутствие растворителей и разбавителей для реакционных систем предполагает возможность разработки экологически чистых безрастворных технологий. Механическая активация реагентов позволяет избежать необходимости их расплавления и отказаться от использования катализаторов и инициаторов процессов, что также повышает экологическую чистоту метода, и является важным фактором при создании безопасных материалов для различных областей применения. Отмечено, что ни методом растирания в ступке, ни экструзией реагентов под действием высоких давлений не удастся смоделировать опыты на “наковальне Бриджмена”.

В ходе анализа экспериментальных данных сделан обоснованный вывод о том, что выход

продукта увеличивается с повышением деформации сдвига, осуществляемой за счет движения наковальни относительно своей оси, при заданном расчетном давлении, и может достигать 50% для стеарата кальция при давлении 18 кБар. При тех же условиях выход стеарата серебра достигает 60%. На основе полученных кинетических данных впервые сделана оценка активационных объемов $\Delta V_0^\ddagger$ для реакций синтеза стеаратов кальция и серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришин А.Н., Гуткович А.Д., Шебырев В.В. // Пластик. 2004. № 1(15). С. 15.
2. Горбунов Б.Н., Гуревич А.Я., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.
4. Момзяков А.А., Жаров А.А., Фадеева К.С., Дебердеев Р.Я., Берлин А.А. // Сб. тез. докл. V Всерос. науч. конф. Уфа: РИЦ БашГУ, 2017. С. 29.
5. Жаров А.А. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2004. Т. 46. № 9. С. 1613.
6. Рысаев В.У. Способ получения термостабилизаторов хлорсодержащих полимеров: Пат. № 2391360 РФ // ФИПС. 2009. С. 2.
7. Жаров А.А., Ениколопов Н.С., Капустян В.М. Закономерность твердофазной полимеризации органических веществ (мономеров) в условиях деформации сдвига под высоким давлением: А.с. 288 СССР // Б.И. 1966. С. 13.
8. Жаров А.А., Берлин Ал.Ал., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 5. С. 1087.