

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 621.316:678.175

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
МЕХАНОСИНТЕЗА СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ

© 2020 г. А. А. Момзяков^{1*}, А. А. Жаров², Т. Р. Дебердеев¹,
Р. Ф. Нафикова³, Л. Б. Степанова¹, Р. Я. Дебердеев¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

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

³Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

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

Поступила в редакцию 11.02.2019;

после доработки 08.04.2019;

принята в печать 22.04.2019

Разработан способ низкотемпературного “сухого” механосинтеза стеарата кальция путем воздействия на реакционную смесь тримолекулярной реакции стеариновой кислоты и гидроокиси кальция нормальных и касательных напряжений сдвига в аппарате сателлитной конструкции рабочей полости. Рассчитана эффективность механосинтеза стеарата кальция относительно аналогичной химической реакции в жидкой среде. Установлено, что скорость твердофазного синтеза стеарата кальция на порядок выше скорости реакции в жидкой фазе.

Ключевые слова: деформация сдвига, напряжение сдвига, нормальные и касательные напряжения сдвига, механосинтез, поливинилхлорид, сдвиг, сжатие, стеарат кальция.

DOI: 10.31857/S0207401X20030103

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что различного рода воздействия (тепло, свет, проникающая радиация, кислород, озон, влага, агрессивные химические и биохимические агенты и т.д.) вызывают серию превращений в макромолекулах поливинилхлорида (ПВХ), обуславливая явления старения изделий на его основе. В отечественной литературе этим исследованиям посвящены работы К.С. Минскера и его учеников, в которых установлены основные закономерности деструкции и стабилизации ПВХ [1, 2].

В температурном диапазоне 150–200 °С в ПВХ наблюдается термическая деструкция, заключающаяся в превращении заместителей основной цепи полимера, которая идет в четыре стадии. Термодеструкция возникает вследствие β-хлораллильной активации (β-хлораллильных группировок) и протекает с выделением хлороводорода. Параллельно происходят процессы структурирования, в результате которых образуются сшитые соединения, приводящие к ухудшению растворимости полимера. При выделении HCl образуются полиеновые последовательности из групп $-(CH=CH)_n$ с изменением цвета материала и изделий (от желтого до черного). Поэтому для ПВХ и материалов

на его основе всегда актуально введение инертных по отношению к полимеру стабилизаторов.

Карбоксилаты металлов II группы, в основном Ca, Ba, Zn, широко используются в качестве термостабилизаторов при производстве мягких и полужестких ПВХ-пластиков [1]. Такие органические соли являются первичными стабилизаторами ПВХ. Их основные функции – связывание выделяющегося при распаде ПВХ хлористого водорода, а также дополнительное снижение действия поля механических сил, возникающих в процессе получения и переработки компаундов на основе ПВХ.

Благодаря проявлению стеаратом кальция эффекта “внешней” смазки, его широко используют в качестве компонента, позволяющего регулировать реологические свойства полимерных компаундов, причем не только на основе ПВХ. Недостатком этого стабилизатора для систем на основе ПВХ является его относительно низкая эффективность как акцептора хлористого водорода, поэтому его используют в синергетических композициях, преимущественно со стеаратом цинка или с состабилизаторами, например с биохимическим стабилизатором, в качестве которого используется алкилгидразилсульфид [3, 4].

Традиционные промышленные технологии синтеза стеаратов металлов основаны на протекании процесса в жидкой фазе (в органических растворителях) либо в расплаве стеариновой кислоты. Реализация технологического процесса носит периодический характер и характеризуется либо большими энергозатратами, связанными с переводом системы в жидкое состояние (в случае проведения процесса в расплаве), либо введением дополнительных стадий для промывки и сушки конечного продукта (в случае растворного). Известны работы, авторы которых синтезировали стеарат кальция в твердой фазе [5], однако технологический процесс носил периодический характер.

Новизна и актуальность данной работы состоят в том, что предложен способ получения стеарата кальция в твердой фазе, отличительной особенностью которого является реализация технологического процесса по непрерывной схеме, позволяющей проводить его с низкими энергозатратами и отсутствием дополнительных стадий промывки и сушки.

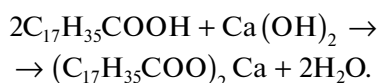
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для реализации процесса были стеариновая кислота и гидроксид кальция. В работе использовались промышленная стеариновая кислота марки Т-18. Эмпирическая формула – $C_{18}H_{36}O_2$.

Качество стеариновой кислоты соответствует ГОСТ 6484-96. Она имеет следующие характеристики: йодное число – 10 г $I_2/100$ г, массовая доля неомыляемых веществ – 0.5 мас.%, температура застывания – $69^\circ C$, кислотное число – 198 мг КОН/г, массовая доля влаги – 0.1 мас.%.

Качество гидроксида кальция соответствует ГОСТ 9262-77 (марки “ч”). Она имеет следующие показатели: массовая доля основного вещества не менее 95.0 мас.%, массовая доля железа не более 0.02 мас.%, массовая доля хлоридов не более 0.01 мас.%, массовая доля углекислого кальция не более 3.0 мас.%, массовая доля сульфатов не более 0.02 мас.%.

Химическое взаимодействие компонентов: стеариновой кислоты и гидроксида кальция, происходит согласно реакции



Непрерывная технология механохимического синтеза стеарата кальция путем комплексного воздействия нормальных и касательных напряжений сдвига реализована в аппарате экструзионного типа [6]. Оборудование представляет собой восемь последовательно соединенных материальных цилиндров (зон), снабженных рубашкой для терморегуляции рабочей полости. Конструкция аппарата

обеспечивает движение реакционной массы с постоянным обновлением межфазной поверхности компонентов реакционной смеси под действием сдвиговых нормальных и касательных относительно поверхности смешения нагрузок.

Дозирующими устройствами в зону загрузки экструзионного оборудования подаются в необходимом соотношении стеариновая кислота и гидроксид кальция. Оба материала представляют собой вещества в твердом агрегатном состоянии различного гранулометрического состава с размером гранул не более 0.1 мм.

В процессе получения стеарата кальция варьировали температуру процесса, время нахождения реакционной смеси в аппарате и соотношение исходных компонентов. Граничные условия реализации процесса определяются технологическими характеристиками оборудования и условиями проведения реакции в твердой фазе.

Температура реакционной смеси внутри первой зоны материального цилиндра не должна превышать $69^\circ C$, т.е. температуры плавления стеариновой кислоты. Как результат на выходе из экструдера при инвариантных параметрах твердофазного синтеза получается продукт с кислотным числом (КЧ) 80–99 мг КОН/г в виде дисперсных частиц стеарата кальция и гидроксида кальция в расплаве стеариновой кислоты. Температура внутри последующих материальных цилиндров не должна превышать температуру плавления конечного продукта, а именно $155^\circ C$.

Отбор проб реакционной смеси осуществляли из восьми последовательно соединенных зон экструзионного аппарата через зазор, предназначенный для датчиков температуры и давления.

Кинетические закономерности отслеживали по КЧ реакционной массы. Выход (δ) продукта – стеарата кальция определяли по формуле

$$\delta = \frac{K_1 - K}{K_1 - K_2} \cdot 100, \quad (1)$$

где K_1 – кислотное число исходной реакционной смеси, мг КОН/г; K_2 – расчетное конечное кислотное число при 100%-ной конверсии, мг КОН/г; K – кислотное число проб реакционной смеси, отобранных через определенные промежутки времени, мг КОН/г.

Качественный анализ образцов отслеживали с использованием ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре “ИнфРАЛЮМ ФТ-08” в интервале частот $500-4000$ cm^{-1} , и по содержанию кислоты путем определения КЧ титрованием раствором 0.1 н КОН.

Для полученных образцов стеарата кальция, кроме КЧ определяли следующие показатели в соответствии с ТУ 6-09-4233-76:

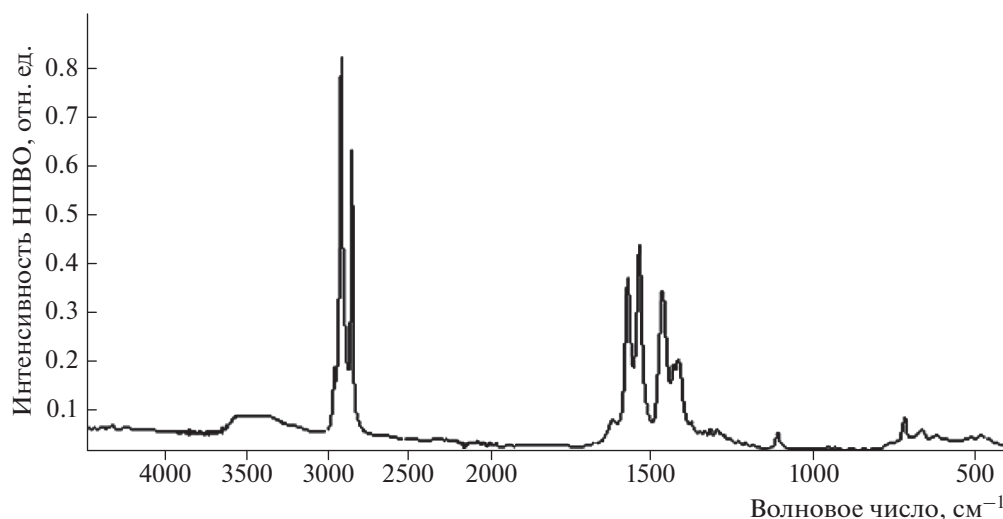


Рис. 1. ИК-спектр полученного стеарата кальция.

– массовую долю остатка при просеве через сито № 0315;

– массовую долю металла (методика из работ [3, 4]);

– массовую долю влаги (прибор Микрорадар 101);

– температуру плавления конечного продукта (прибор MPA100 OptiMelt).

В связи с этим экспериментальная часть работы по синтезу стеарата кальция в твердой фазе выстраивалась, исходя из вышеописанных условий.

В модифицированном шнековом аппарате проведена серия опытов по исследованию процесса взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидом кальция в твердой фазе, а именно изучено влияние следующих факторов:

- конфигурации оборудования;
- температуры по зонам аппарата;
- скорости вращения шнека;
- мольного соотношения реагентов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе этерификации стеариновой кислоты гидрооксидом кальция в ИК-спектрах (рис. 1) промежуточных образцов постепенно исчезают полосы поглощения с максимумом при 1700 см^{-1} , характерные для карбоновых кислот. В ИК-спектрах продуктов появляются новые характеристические полосы поглощения: в областях $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и 1420 см^{-1} наблюдаются соответственно валентные и деформационные колебания группы ОН. В области 1400 см^{-1} имеются полосы поглощения, характерные для солей органических кислот.

Влияние температуры на процесс получения стеарата кальция

Эксперимент проводили по блокам, по несколько опытов в каждом. В первом блоке эксперимента варьировали температуру по зонам экструдера, соединенным попарно, при постоянной скорости вращения центрального шнека.

Условия проведения первого блока эксперимента приведены в табл. 1. Первая цифра шифра эксперимента обозначает варьирование температуры в первых зонах экструдера. Вторая цифра вводит обозначение установленной температуры в последующих зонах.

При анализе полученных данных эксперимента (табл. 1) по изменению КЧ конечного продукта на выходе из аппарата было обнаружено, что шифр образцов № 5 не соответствуют требованиям ТУ 6-09-4233-76. Тем самым подтверждена правильность выбора граничных условий: температура в первой зоне не должна превышать температуры плавления стеариновой кислоты.

Стоит отметить, что в табл. 1 указаны значения установленных температур без учета саморазогрева реакционной смеси. Вследствие трения и экзотермического характера реакции возможно увеличение температуры внутри рабочей полости экструдера на $15\text{--}20^\circ\text{C}$. Нельзя не упомянуть тот факт, что синтез стеарата кальция в расплаве стеариновой кислоты возможен и подтверждался ранее результатами работ [3, 4], однако эксперимент показал, что целевой продукт при этом получается в виде профилей, соответствующих профилю конечной фильеры, и дополнительно требуется введение стадии измельчения продукта.

В работах [7–9] описана слабая роль влияния температуры на механохимические процессы. В этих работах говорится о возможности синтеза в

Таблица 1. Изменение кислотного числа продукта при различных условиях синтеза в твердой фазе

| Шифр образцов | Температура по зонам, °С | | | | | Кислотное число продукта, мг КОН/г |
|---------------|--------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|------------------------------------|
| | зона 1–2 | зона 3–4 | зона 5–6 | зона 7–8 | скорость вращения шнека, об/мин | |
| 1.1 | 30 | 30 | 30 | 30 | 75 | 0.8 |
| 1.2 | 30 | 40 | 40 | 40 | 75 | 0.8 |
| 1.3 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 0.8 |
| 2.1 | 40 | 40 | 40 | 40 | 75 | 0.8 |
| 2.2 | 40 | 40 | 40 | 50 | 75 | 0.8 |
| 2.3 | 40 | 50 | 60 | 70 | 75 | 0.8 |
| 3.1 | 50 | 50 | 50 | 50 | 75 | 0.7 |
| 3.2 | 50 | 50 | 50 | 60 | 75 | 0.7 |
| 3.3 | 50 | 60 | 70 | 80 | 75 | 0.7 |
| 4.1 | 60 | 60 | 60 | 60 | 75 | 0.6 |
| 4.2 | 60 | 60 | 60 | 70 | 75 | 0.6 |
| 4.3 | 60 | 70 | 80 | 90 | 75 | 0.5 |
| 5.1 | 70 | 70 | 70 | 70 | 75 | 23 |
| 5.2 | 70 | 70 | 80 | 80 | 75 | 22 |
| 5.3 | 70 | 80 | 80 | 80 | 75 | 23 |

твердой фазе некоторых органических веществ при условиях, невозможных для протекания того же процесса в жидкой фазе, в том числе при отрицательных температурах, например в среде жидкого азота.

Температура в твердофазных процессах играет слабую роль в сравнении с другими факторами механоэнергетического воздействия, такими как давление и деформация сдвига. Температурные процессы оказывают влияние лишь в случае возникновения температурного канала релаксации поля напряжений, вызванного саморазогревом при деформирующем воздействии на материал.

Продукты, полученные в первых четырех блоках эксперимента (табл. 1), анализировались на соответствие по показателям ТУ 6-09-4233-76 (табл. 2). Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, подтверждает слабое влияние температуры на полноту протекания процесса при условии соблюдения граничных условий.

Для более подробного описания кинетических закономерностей исследовались значения КЧ образцов, снимаемых после каждой зоны экструдера. Эти значения пересчитывались на выход продуктов. Результаты приведены в табл. 3 и графически представлены на рис. 2.

Таким образом, можно проследить закономерность, согласно которой повышение температуры, при соблюдении граничных условий, не оказывает существенного влияния на выход продукта как в первых, так и в последующих зонах экструдера.

Повышение установленной температуры в последних зонах с учетом саморазогрева реакционной массы приводит к уменьшению содержания влаги, что, в свою очередь, приводит к соответствию требованиям ТУ 6-09-4233-76.

Влияние скорости вращения шнека на процесс синтеза стеарата кальция

Для анализа влияния интенсивности поля механических напряжений на взаимодействие реакционной смеси внутри аппарата выбран такой параметр, как скорость вращения шнека. Конструкция и программное обеспечение аппарата позволяют плавно регулировать скорость вращения шнека, тем самым изменяя значение нормальных и касательных напряжений сдвига, воздействующих на реакционную смесь. Фактически этот параметр играет основополагающую роль в химической реакции и определяет время нахождения реакционной смеси в аппарате.

В работе [8] говорится о том, что ключевым фактором, определяющим протекание реакции в твердой фазе, является не время деформирования, не температурный фактор, а энергия, необходимая для преодоления предела упругости твердого тела, т.е. для перевода системы в состояние пластического течения. Именно в этом состоянии снимаются абсолютные диффузионные ограничения, возникающие из-за агрегатного состояния реагентов, и наблюдается интенсивное

Таблица 2. Исследование характеристик образцов стеарата кальция, полученных в твердой фазе

| Шифр экспериментов* | Массовая доля остатка на сите при просеве через сетку № 0315, % | Температура плавления, °С | Массовая доля Ca ²⁺ , % | Массовая доля влаги, % |
|---------------------|---|---------------------------|------------------------------------|------------------------|
| ТУ 6-09-4233-76 | 0.5 | 150–165 | 6.0–6.8 | не более 3 |
| 1.1 | отсутствует | 155 | 6.4 | 3.5 |
| 1.2 | отсутствует | 154 | 6.3 | 3.49 |
| 1.3 | отсутствует | 156 | 6.3 | 3.3 |
| 2.1 | отсутствует | 154 | 6.4 | 3.1 |
| 2.2 | отсутствует | 156 | 6.4 | 2.9 |
| 2.3 | отсутствует | 156 | 6.3 | 2.9 |
| 3.1 | отсутствует | 153 | 6.4 | 2.6 |
| 3.2 | отсутствует | 155 | 6.3 | 2.5 |
| 3.3 | отсутствует | 155 | 6.3 | 2.4 |
| 4.1 | отсутствует | 156 | 6.3 | 2.2 |
| 4.2 | отсутствует | 155 | 6.3 | 2.1 |
| 4.3 | отсутствует | 160 | 6.3 | 1.6 |

* См. табл. 1.

Таблица 3. Изменение выхода продукта (δ) в зависимости от температуры (T , °С) внутри зон экструдера

| Шифр образцов | δ , % | | | | | | | |
|---------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | зона 1 | зона 2 | зона 3 | зона 4 | зона 5 | зона 6 | зона 7 | зона 8 |
| 1.1 | 44.5 | 57.8 | 65.3 | 78.8 | 88 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 1.2 | 44.5 | 57.8 | 66.1 | 79.5 | 88.3 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 1.3 | 44.5 | 57.8 | 66.3 | 79.5 | 88.4 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 2.1 | 47.6 | 58.1 | 66.1 | 79.5 | 89.1 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 2.2 | 47.6 | 58.1 | 66.4 | 80.0 | 89.1 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 2.3 | 47.6 | 58.1 | 66.8 | 81.2 | 89.2 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 3.1 | 50.1 | 60.1 | 66.4 | 80.3 | 89.2 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 3.2 | 50.1 | 60.1 | 66.8 | 81.1 | 90.1 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 3.3 | 50.1 | 60.1 | 67.2 | 81.5 | 90.2 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 4.1 | 52.3 | 61.3 | 67.3 | 80.7 | 90.3 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 4.2 | 52.3 | 61.3 | 67.7 | 82.1 | 90.6 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |
| 4.3 | 52.3 | 61.3 | 67.8 | 83.3 | 90.8 | 95.1 | 98.8 | 98.8 |

накопление энергии с образованием точечных и линейных дислокаций (дефектов), которые позволяют снизить энергию активации последующего химического превращения вещества. Интенсивность и направление реакции, в свою очередь, зависят от количества накопленной энергии и от специфических свойств веществ, участвующих в реакции.

Энергия, необходимая для протекания твердофазного синтеза стеарата кальция, зависит от толщины слоя реакционной смеси в межвитковом пространстве шнеков, а также от скорости

вращения центрального шнека. Был проведен эксперимент по измерению выхода продукта при разных значениях скорости вращения центрального шнека (табл. 4, рис. 3). Температура по зонам соответствовала эксперименту с шифром 4.3 (табл. 1).

Анализ данных табл. 4 и рис. 3 показывает, что достижение полной конверсии по показателю КЧ происходит при скоростях вращения шнека 75–100 об/мин. Такое значение оказалось оптимальным.

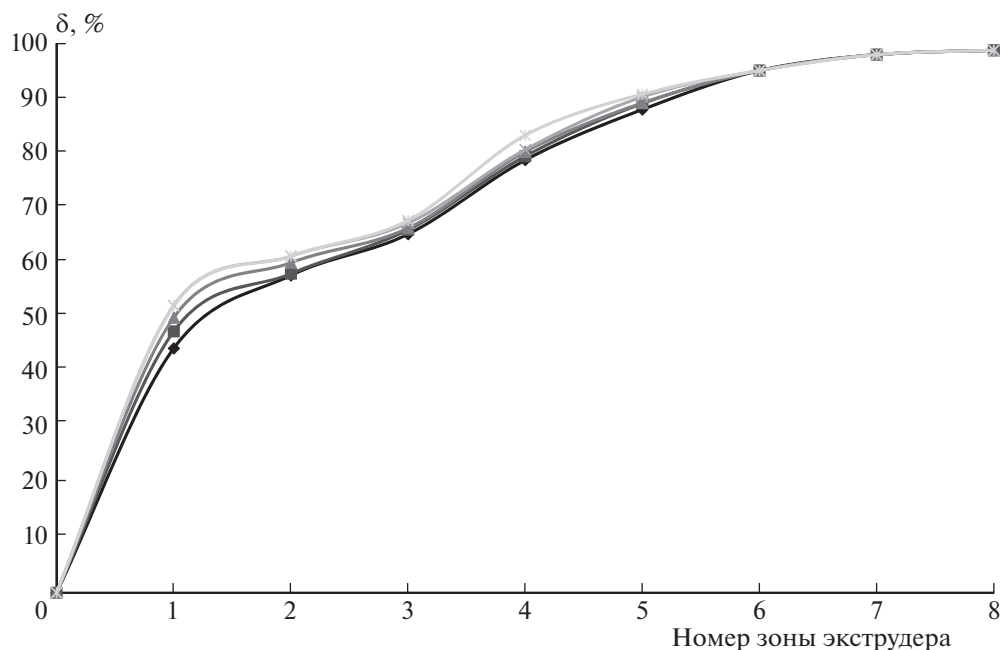


Рис. 2. Графическая зависимость выхода стеарата кальция (δ) от температуры по зонам экструдера: ♦ – 1.1, ■ – 2.1, ▲ – 3.1, × – 4.1, ✕ – 4.3.

Установлено, что в частных случаях повышение скорости вращения шнека приводит к сквозному проталкиванию реакционной смеси вдоль центрального шнека экструдера к фильере. Тем самым снижается качество конечного продукта — он не достигает 100%-ной конверсии, что подтверждается высоким значением КЧ.

Данные табл. 4 показывают, что при любых значениях скорости вращения шнека выход продукта характеризуется достаточно быстрым темпом роста в шестой-седьмой зонах аппарата. Последнее обстоятельство объясняется тем, что в конструкции аппарата предусмотрено дисперсионное кольцо после седьмой зоны, которое создает динамическое сопротивление в последних зонах агрегата до установленного дисперсионного кольца. Давление внутри последних зон прямо пропорционально скорости вращения шнека.

Соответственно, при высоких скоростях шнека не хватает времени пребывания реакционной смеси внутри первых зон экструдера. Начиная с пятой зоны наблюдается резкое увеличение выхода продукта, однако, вследствие твердого агрегатного состояния и мелкодисперсности реакционной смеси, при больших скоростях вращения шнека не достигается полная конверсия. Это делает нецелесообразным проведение процесса при скоростях вращения шнека свыше 100 об/мин, так как это связано с повышенными энергозатратами.

В ходе эксперимента измеряли время проведения синтеза t , при этом время начала синтеза t_0 измерялось с момента подачи сырья в питающий шнек экструдера. Время окончания синтеза t_k определялось в момент полного выхода продукта

Таблица 4. Выход стеарата кальция (δ) в твердой фазе по зонам при различных скоростях вращения шнека

| Скорость вращения шнека, об/мин | δ , % | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | зона 1 | зона 2 | зона 3 | зона 4 | зона 5 | зона 6 | зона 7 | зона 8 |
| 25 | 9 | 12 | 27 | 32 | 44 | 67 | 89 | 99 |
| 50 | 40 | 50 | 62 | 69 | 77 | 89 | 99 | 98.8 |
| 75 | 55 | 65 | 69 | 75 | 89 | 99 | 98.8 | 98.8 |
| 98.8 | 60 | 73 | 78 | 85 | 91 | 99 | 98.8 | 98.8 |
| 125 | 22 | 24 | 32 | 45 | 56 | 77 | 88 | 98 |
| 150 | 18 | 20 | 22 | 25 | 35 | 55 | 75 | 86 |

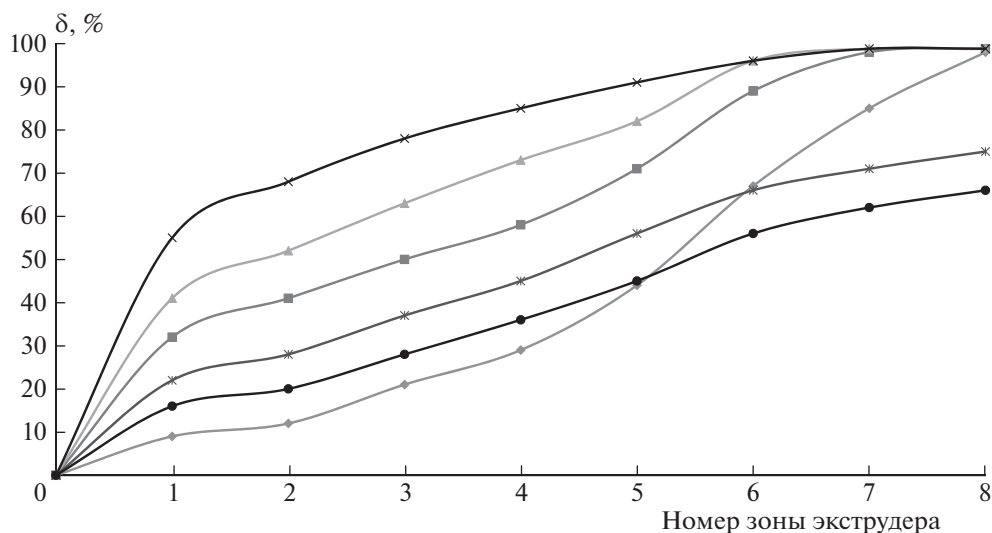


Рис. 3. Графическая зависимость выхода стеарата кальция от скорости вращения шнека, об/мин: ◆ – 25, ■ – 50, ▲ – 75, × – 100, ✱ – 125, ○ – 150.

из фильеры экструдера по выходу цветных маркеров. Результаты измерений приведены в табл. 5.

При скорости вращения шнека до 50 об/мин достигается полная конверсия стеариновой кислоты, однако это занимает более длительное время. Вследствие этого необходимо поддерживать оптимальный режим вращения центрального шнека экструдера (75–100 об/мин), при котором достигается полная конверсия за сравнительно небольшой промежуток времени.

Вышеописанные результаты применимы исключительно для конкретной модели экструдера. Единица механической энергии, действующей на реакционную смесь, представлена совокупным действием напряжения и деформации при сдвиге.

Поле напряжений создается в местах контакта зубцов планетарных шнеков с межвитковым пространством центрального шнека и материального цилиндра. Деформация сдвига представляет собой совокупные пластические деформации внутри каждого межвиткового пространства, если представить шнек в разрезе, с постоянным перемещением материала вдоль оси вращения шнека, что определяет время деформирования материала внутри ячеек межвиткового пространства. Величина деформации сдвига межвитковой поверхности между двумя соседними зубцами центрального шнека определяется по формуле

$$\operatorname{tg}\theta = \Delta x/l, \quad (2)$$

где Δx – величина абсолютного сдвига, l – толщина слоя реакционной смеси.

Зная расстояние между двумя соседними зубцами центрального шнека, можно рассчитать величину абсолютного сдвига внутри одного межвиткового пространства:

$$\Delta x = \int_0^k (1 + 4x^2)^{1/2} dx, \quad (3)$$

где $0-k$ – расстояние между двумя соседними зубцами шнека.

В то же время предположим, что толщина l слоя реакционной смеси равна по высоте максимальному зазору между витком планетарного и межвиткового пространств центрального шнека. Соответственно, величина деформации сдвига и интенсивность химической реакции твердофазного процесса будут зависеть от характеристик шнеков экструдера (глубина нарезки, количество витков, диаметр и т.д.).

Таким образом показано, что оптимальным является проведение процесса со скоростями вращения шнека в диапазоне 75–100 об/мин. Тем самым достигается полнота протекания процесса химического взаимодействия без лишних энергозатрат.

Таблица 5. Конечное время синтеза (t_k) стеарата кальция при различной скорости вращения центрального шнека экструдера

| Скорость шнека, об/мин | t_k , с |
|------------------------|-----------|
| 25 | 668 |
| 50 | 536 |
| 75 | 418 |
| 98.8 | 356 |
| 125 | 280 |
| 150 | 258 |

Таблица 6. Изменение кислотного числа и выход стеарата кальция в зависимости от соотношения реагентов

| Молярное соотношение стеариновая кислота/гидроокись кальция | Выход, % | Массовая доля Са, % | |
|---|----------|---------------------|---------------|
| | | ТУ 6-09-4233-76 | эксперимент |
| 1/1 | 50 | 6.0–6.8 | 12.8 |
| 1.5/1 | 74.2 | | 8.3 |
| 1.75/1 | 83.8 | | 7.5 |
| 2/1 | 98.8 | | 6.3 |
| 2/0.7 | 85 | | 6.2 |
| 3/1 | 78.7 | | избыточное КЧ |
| 3/0.5 | 68 | | избыточное КЧ |

Влияние молярного соотношения реагентов на процесс синтеза стеарата кальция

Рассмотрим фактор влияния молярного соотношения реагентов (стеариновая кислота/гидроокись кальция) на процесс синтеза стеарата кальция. Результаты экспериментов (табл. 6) показывают, что высокие выходы кальциевых солей органических кислот достигаются во всех случаях.

Однако установлено, что при избытке стеариновой кислоты на выходе образуется крупнодисперсный продукт, представляющий собой смесь стеарата кальция с расплавом стеариновой кислоты. В случае избытка гидроокиси продукт получается мелкодисперсным, однако не удовлетворяет требованиям ТУ 6-09-4233-76 по содержанию массовой доли металла. Таким образом, оптимальным режимом работы является эксперимент при эквимольном соотношении реагентов.

Сравнение твердофазного способа получения стеарата кальция со способом его получения в жидкой фазе

Химические реакции в твердой фазе вносят некоторые особенности в расчет скорости реакции. Такие реакции по классификации Н.М. Эмануэля и Д. Кнорре относятся к гетерогенным гетерофазным реакциям [7, 8]. Реакции с участием твердых веществ протекают с локализацией реакционной

зоны на поверхности раздела фаз. Такая поверхность образуется и изменяется в результате самого химического процесса, и ее непрерывное изменение определяет как зависимость наблюдаемой скорости реакции от времени, так и необычно сложный характер макрокинетики процесса. В большинстве случаев кинетика суммарного процесса обусловлена одновременным протеканием многочисленных реакций различной природы [9]. Эти осложнения возникают в результате влияния диффузионных процессов, реакций на поверхности раздела и других причин. Как следствие, универсального метода определения скорости гетерогенных гетерофазных реакций не существует. Поэтому приходится использовать приближенные методы оценки кинетических параметров.

Для того чтобы определить константы скорости синтеза стеарата кальция в твердой фазе в условиях нормальных и касательных напряжений сдвига, использовалась полиномиальная аппроксимация S-образных кривых, определяющих зависимость выхода стеаратов металлов от скорости вращения шнека (рис. 3), с дальнейшим дифференцированием полиномиальных кривых и нахождением тангенса угла наклона в точке перегиба исходной кривой, соответствующей скорости реакции для данных физических условий.

В табл. 7 показаны рассчитанные брутто-константы скоростей для твердофазной реакции получения стеарата кальция путем воздействия на реакционную смесь поля напряжений в виде нормальных и касательных напряжений сдвига при непрерывно обновляющейся межфазной поверхности и температуры, не превышающей заданной граничными условиями. Реакции в твердой фазе незначительно ускоряются при повышении температуры в первых двух зонах экструзионного аппарата и значительно ускоряются при увеличении скорости вращения центрального шнека.

Химические процессы при механосинтезе стеарата кальция осуществляются за время деформации, измеряемое секундами или даже долями секунд.

Таблица 7. Значения константы скорости твердофазного синтеза стеарата кальция при 333 К и разных скоростях вращения шнека

| Скорость вращения шнека, об/мин | Константа скорости реакции в твердой фазе |
|---------------------------------|---|
| 25 | 0.624 |
| 50 | 0.85 |
| 75 | 1.019 |
| 98.8 | 2.22 |
| 125 | 0.61 |

ВЫВОДЫ

Установлены особенности твердофазного синтеза стеарата кальция в модифицированном шнековом экструдере.

Показано, что температура, как и представлено в литературе, не играет существенной роли в этом процессе. Более значимыми факторами, оказывающими влияние на выход продукта, являются деформация сдвига, которая напрямую зависит от диаметра шнека, расстояния между межвитковым пространством центрального шнека и глубины нарезки планетарного шнека, и скорость вращения шнека. Оптимальное значение скорости вращения шнека составляет 75–100 об/мин. При этом достигается полнота протекания процесса химического взаимодействия без лишних энергозатрат.

Исследования зависимости реакционной способности компонентов реакционной смеси от молярного соотношения исходного сырья показали, что отсутствует необходимость в нарушении эквимольного соотношения компонентов системы, приводящем к невозможности получения качественного продукта, соответствующего по показателям ТУ 6-09-4233-76.

Рассчитаны константы скорости реакции синтеза стеарата кальция в твердой фазе. Показано, что реакция при механохимическом воздействии на реакционную смесь в модифицированном экструзионном аппарате протекает при скорости вращения шнека 100 об/мин всего за 356 с, что на несколько порядков превышает время реализации процесса получения стеарата кальция в жид-

кой фазе, где синтез ведется в течение нескольких часов.

Исходя из вышеперечисленных преимуществ твердофазного синтеза стеарата кальция, следует предположить, что возможна реализация процесса по непрерывной схеме с наименьшими энергозатратами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минскер К.С., Федосеева Г.Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972.
2. *Минскер К.С., Малинская В.П., Панасенко А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1151.
3. *Нафикова Р.Ф.* Одностадийный синтез стеаратов двухвалентных металлов. Дис. ... канд. тех. наук. Стерлитамак: БашГУ, 2001.
4. *Степанова Л.Б.* ПВХ-композиции с жидкими комплексными стабилизаторами на основе кальций-цинковых солей. Дис. ... канд. тех. наук. Казань: КГТУ, 2013.
5. *Ениколопов Н.С., Минскер К.С.* Способ получения солей ненасыщенных карбоновых кислот и их смесей: Пат. РФ № 2029759 // Б.И. 1995. № 3. С. 12.
6. *Мотзыаков А.А., Deberdeev T.R., Deberdeev R.Y.* // Proc. 7th Intern. Conf. "Biomaterials and Nanobiomaterials". Heraklion: Sciencelab, 2016. P.13.
7. *Жаров А.А.* // Успехи химии. 1994. Т. 53. С. 236.
8. *Жаров А.А., Чистотина Н.П.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. С. 1158.
9. *Дубинская А.М.* // Хим. фармацевт. журн. 1989. № 6. С. 755.