

Отличительной особенностью поливинилхлорида является низкая стабильность, ограничивающая его практическое использование при переработке, хранении и эксплуатации. Под действием многих химических, физических, биологических, механических и некоторых других факторов поливинилхлорид легко разлагается с выделением HCl и последующей межмолекулярной реакцией сшивки макромолекул. При выделении HCl образуются полиеновые последовательности из $-(CH=CH)_n$ -групп с изменением цвета материала и изделий (от желтого до черного). Поэтому в ПВХ- композиции всегда вводят специальные химикаты-добавки – стабилизаторы [1]. Мировая промышленность производит достаточно большое количество стабилизаторов для ПВХ, но основной удельный вес среди них занимают термостабилизаторы-карбоксилаты Me_2+ , преимущественно стеараты кальция, бария и цинка, которые, как правило, всегда вводятся во все промышленные рецептуры. Их основные функции – связывание выделяющегося при распаде ПВХ хлористого водорода. Основным промышленным способом получения стеаратов Me_2+ является двухстадийный способ производства, основанный на реакции стеариновой кислоты с гидроксидом калия (или натрия) с последующим обменным взаимодействием реагентов, в частности стеарата натрия или калия с растворимой в воде неорганической солью соответствующих металлов $[CaCl_2, BaCl_2, CdCl_2, Zn(NO_3)_2]$. Этот способ отличается использованием на первой стадии едкой щелочи, а на второй – образованием большого количества сточных вод, содержащих Cl^- или NO_3^- ионы, которые необходимо тщательно отмывать. В реальных условиях расход обессоленной воды при отмывке 1 т продукта от ионов составляет до 40 м³ и более [2]. Технологически и экономически выгодным является проведение процесса в одну стадию при прямом взаимодействии карбоновой кислоты с оксидом (гидроксидом) Me_2+ , при этом значительно упрощается технологический процесс. Поэтому неслучайно существует повышенный интерес к разработке одностадийных способов получения карбоксилатов металлов. В литературе имеются данные о принципиальной возможности проведения реакции получения карбоксилатов Me_2+ , в частности, стеарата кальция, при взаимодействии расплава стеариновой кислоты с гидроксидом кальция в водной фазе [3]. Однако, в этом случае всегда получался продукт в виде крупных комков. Между тем, специфика применения стеарата кальция, как и других карбоксилатов Me_2+ , для стабилизации и переработки поливинилхлорида требует строго определенных выпускных форм, в первую очередь, высокодисперсных порошков. Была сделана попытка, в качестве дисперсионной среды вместо воды использовать органические растворители, в частности, ацетон и изопропиловый спирт, в которых стеариновая кислота растворяется. Оказалось, что и в этих условиях реакция протекала неудовлетворительно. Выход образующихся стеаратов кальция и бария не превышал 4 ± 1 %. Неожиданно было обнаружено, что скорость процесса сложно изменяется в интервале 50-70°С с изменением

содержания ацетона или изопропилового спирта в смеси с водой (см. рис.1,2). Рис. 1 – Конверсионные кривые синтеза стеарата кальция в среде вода-ацетон (50 °C). Содержание ацетона в дисперсионной среде (% масс.) 1 – 100; 2 – 95; 3 – 80; 6 – 60; 7 – 50; 8 – 30; 9 – 20; 5– 10; 4 - 5. Рис. 2 – Конверсионные зависимости синтеза стеарата кальция в среде вода:изопропиловый спирт (50°C). Содержание изопропилового спирта в дисперсионной среде (% масс.): 1 - 100; 2 - 95; 3 - 50; 4 - 30; 5 - 20; 6 - 10; 7 - 5; 8 - 20 (70 °C). Максимальная скорость реакции наблюдалась при строго лимитированном соотношении вода : органический растворитель (80:20) – (50:50) % масс., выше и ниже этого соотношения реакция шла хуже. Таким образом, реакция протекала с удовлетворительной скоростью лишь в случае, когда стеариновая кислота находилась в твердом состоянии (в суспензии). В оптимальных условиях синтеза стеарат кальция получали с весьма высокими выходами за время 1 час и менее (50°C). С повышением температуры (до 70-75°C) скорость реакции возрастала. Элементный анализ стеарата кальция (изопропиловый спирт, ацетон): эксперимент, % масс.: C – 71,2-72,1; H – 11,8-12,2; Ca – 6,8-7,1; O – 10,5-9,8. Теоретически для $\text{Ca}(\text{OOC}\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$, % : C – 71,23; H – 11,63; O – 10,54; Ca-6,60. Из данных ИК-спектров следует, что образование стеарата кальция сопровождалось соответствующим уменьшением (практическим исчезновением) при завершении реакции интенсивности характеристического пика (1750 см⁻¹), относящегося к карбоксильной группе в молекуле стеариновой кислоты. Полученный во всех случаях стеарат кальция при одностадийного синтезе в суспензии с использованием дисперсионной среды вода:органический растворитель (ацетон, спирты C1-C3) при соотношении (80:20)-(50:50) масс. % в интервале 50-70°C стеарат кальция удовлетворял требованиям ТУ 6-09-17-317. Дисперсность стеарата кальция зависела от соотношения вода:органический растворитель, что видно, в частности, на примере изменения размеров частиц стеарата кальция при одностадийном синтезе (табл.1). Основываясь на выявленных особенностях одностадийного синтеза стеарата кальция в среде вода:изопропиловый спирт (ацетон) в водной суспензии при умеренных температурах (50-70°C) оказалось также возможным получение стеаратов Me_2 , но при несколько большем времени реакции. Во всех случаях получались порошки белого цвета с $T_{\text{пл}} = 162\text{-}165^\circ\text{C}$ (стеарат кальция) с кислотным числом в пределах 0,32-0,94 мг КОН/г. В ИК-спектрах полученных продуктов практически отсутствовал характеристический пик (1750 см⁻¹), относящийся к карбоксильной группе –COOH в молекуле стеариновой кислоты (исходный реагент). С увеличением температуры заметно увеличивалась скорость реакции. Однако проведение процесса при 85°C и выше не вело к интенсификации процесса получения стеарата кальция. Более того, имело место заметное ухудшение качества продуктов, в частности по цвету (желтый цвет). Таблица 1 – Изменение размеров частиц стеарата кальция при взаимодействии стеариновой кислоты с

гидроксидом кальция в суспензии в среде вода:изопропиловый спирт при достижении выхода 98,0-98,7 % (50°C) Массовое соотношение вода: спирт, % мас. Время реакции, мин Мас. доля остатка при просеве ч/р сетку № 0315 95:5 170 0,5 90:10 70 0,6 80:20 45 0,3 70:30 40 отс. 50:50 40 отс. 5:95 180 отс. Важно отметить, что на размеры частиц образующихся в ходе синтеза в водной суспензии стеарата кальция существенное влияние оказывало время ведения процесса. Даже после достижения количественного выхода продукта дисперсность стеарата кальция перманентно уменьшалась (табл.2). Этот факт всегда имел место при синтезе стеарата кальция в водной суспензии. Таким образом, оказалось, что в ходе синтеза одновременно решается достаточно сложная и важная проблема тонкого измельчения (диспергирования) твердых материалов, в нашем случае, стеарата кальция, с получением продукта в виде мелкодисперсного порошка. Экспериментальные данные четко показали, что взаимодействие стеариновой кислоты с оксидом (гидроксидом) кальция в одну стадию при 50-70°C протекает лишь тогда, когда оба реагента находятся в твердом состоянии, а в дисперсионной среде растворено существенно малое количество обоих реагентов [стеариновая кислота, оксид (гидроксид) Me_2+]. Процесс протекает на поверхности твердых частиц стеариновой кислоты по законам гетерогенного гетерофазного процесса и относится к специфической группе топохимических реакций, для которых существенное значение имеет наличие в твердом теле различного рода дефектов. Таблица 2 – Ситовой анализ стеарата кальция полученного в водной суспензии (65-70°C) Время реакц., мин Стеарат кальция Выход, % Остаток продукта на ситах после просева,% мас. № 0315 № 0500 30 90,3 - - 40 95,6 7,0 2,5 50 96,2 2,7 1,4 60 99,3 1,8 0,7 70 99,5 1,1 0,6 80 99,5 0,9 0,5 90 99,5 0,65 0,3 100 99,5 0,5 отс. 120 99,6 0,3 отс. Примечание: Согласно ТУ 6-09-17-317 (стеарат кальция) массовая доля остатка при просеве через сито № 0315 должна быть не более 0,5 % масс., а через сито № 0500 – отсутствие. Процесс лимитируется скоростью диффузии реагирующих молекул через слой образующегося продукта, т.е. диффузионными ограничениями. На скорость процесса оказывает влияние температура реакции, при этом наличие жидкой фазы, в том числе и воды, даже в очень небольшом количестве вызывает значительное ускорение реакции с участием твердых веществ. Положительную роль играет использование неионогенных поверхностно-активных веществ, заметно снижающих поверхностное натяжение на границе фаз. Изучение особенностей взаимодействия стеариновой кислоты с оксидами (гидроксидами) кальция в суспензии позволило разработать патентночистую, энерго- и ресурсосберегающую технологию одностадийного синтеза стеарата кальция в водной среде, при мягких условиях (45-70°C, атмосферное давление).