

Л. Б. Степанова, Р. Ф. Нафикова, Т. Р. Дебердеев,
Н. В. Улитин, Р. Я. Дебердеев

ТОПОХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ В СУСПЕНЗИИ

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизатор, стеарат кальция, эффект Ребендера.

В статье рассматриваются особенности протекания реакции взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидом кальция до стеарата кальция в условиях проведения реакции (50-70°C, атмосферное давление) в суспензии (дисперсионная среда – вода: изопропиловым спирт, вода: ацетон). Процесс протекает по закономерностям гетерогенной гетерофазной топохимической реакции с реализацией in situ эффекта Ребиндера (адсорбционного понижения прочности твердых тел).

Keywords: polyvinylchloride, stabilizer, calcium stearate, the Rebender effect.

The article discusses the features of the reaction of the interaction of stearic acid with hydroxy-house calcium to calcium stearate in the reaction conditions (50-70 °C, atmospheric pressure) in the suspension (dispersion medium-tion water: isopropyl alcohol, water: acetone). The process proceeds by the laws of heterogeneous heterophase topochemical reaction to the implementation of in situ Rebinder effect (adsorption reduction of strength of solids).

Введение

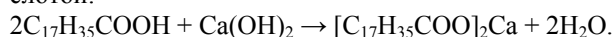
Поливинилхлорид (ПВХ) и сополимеры винилхлорида являются основой многих композиционных материалов и занимают одно из ведущих мест по важности среди промышленных многотоннажных полимеров. По существу во многих аспектах это незаменимые полимерные продукты. На их основе производят порядка 3000-4000 композиционных материалов и изделий (жестких, полумягких и пластифицированных), которые широко используются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, быту и др. Однако отличительной особенностью полимеров винилхлорида является низкая стабильность, ограничивающая их 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), что в большинстве случаев недопустимо. 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 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 и ослабление разрушающего действия механических воздействий, особенно интенсивных при переработке ПВХ [2].

Эксперимент

Для получения карбоксилатов Me^{2+} технологически и экономически выгодным является проведение процесса в одну стадию, в частности стеаратов Me^{2+} , по реакции взаимодействия гидроксида (окси-

да) Me^{2+} непосредственно с высшей карбоновой кислотой:



При реализации этого способа карбоксилаты металлов образуются в одну стадию, сточные воды не содержат ионов хлора или других нежелательных продуктов, в процессе не используется едкая щелочь, технологический процесс прост [3]. Однако, реальные попытки освоить промышленное производство химикатов – добавок по этому простейшему, экологически чистому способу не приводили к успеху. Процесс проводился по эмульсионно-суспензионному способу в водной среде, без модифицирующих добавок, при 85- 95°C, при этом не получался продукт требуемых выпускных форм.

Работая в области создания химикатов-добавок для полимеров винилхлорида, было обращено внимание, что процесс необходимо проводить при использовании твердофазного гидроксида /оксида/ кальция, т.е. следует вести реакцию на границе раздела фаз при 50-70°C в присутствии 0,1-50 % модификатора из класса кетонов, спиртов, гликолей.

В реактор заливают воду и, в твердом виде, загружают стеариновую кислоту и гидроксид (оксид) кальция в соотношении 2:1 моль/моль. Затем вводят модификатор и при 50°C реакционную смесь перемешивают в течение 30-40 мин. По окончании реакции содержимое реактора фильтруют и направляют на сушку при 90–110°C. Фильтрат возвращают в цикл.

Для получения стеарата кальция, в одну стадию, в качестве дисперсионной среды использовали органические растворители, в частности, ацетон и изопропиловый спирт, в которых стеариновая кислота растворяется. При выборе органического компонента предпочтение было отдано тем растворителям, которые хорошо растворяют стеариновую кислоту, неограниченно растворяются в воде, инертны по отношению к гидроксидам или оксидам Me^{2+} , конечному продукту, а также способны понижать поверхностное натяжение (табл.1)

Влияние изопропилового спирта изучали в широком диапазоне его содержания в смеси с водой (дисперсная фаза) при 50-70 °C. На рис. 1 приведены

конверсионные кривые, наблюдаемые при одностадийном синтезе стеарата кальция по реакции взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидом кальция в суспензии в соответствующей дисперсионной среде. Максимальная скорость реакции наблюдается при соотношении изопропиловый спирт : вода – (20-40):(80-60) масс. %. Получался стеарат кальция с высоким выходом (95-98,5 %) при существенно низкой температуре (50°C) за 45 мин. Элементный анализ продукта реакции: эксперимент, %: С – 71,20; Н – 11,82; О – 9,78; Са – 7,20. Теоретически для $\text{Ca}(\text{OOC}\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$, % : С – 71,23; Н – 11,63; О – 10,54; Са – 6,60. Полученный при синтезах стеарат кальция удовлетворял требованиям ТУ 6-09-17-317. Во всех случаях получались однородные продукты белого цвета с $T_{\text{пл.}} = 160\text{-}165^\circ\text{C}$. Кислотное число продукта соответствовало 0,58-1,86 мг КОН/г.

Таблица 1 – Поверхностное натяжение водных растворов органических растворителей (Т = 20°C, метод Дью-Нуи (отрыв кольца))

Дисперсионная среда, масс. %		Поверхностное натяжение, мН/м	Дисперсионная среда, масс. %		Поверхностное натяжение, мН/м
Во да	Ацетон		Во да	Изопропиловый спирт	
100	0	67,1	100	0	67,1
70	30	38,3	70	30	28,4
60	40	35,1	60	40	26,8
50	50	33,0	50	50	25,5
0	100	22,4	0	100	24,4

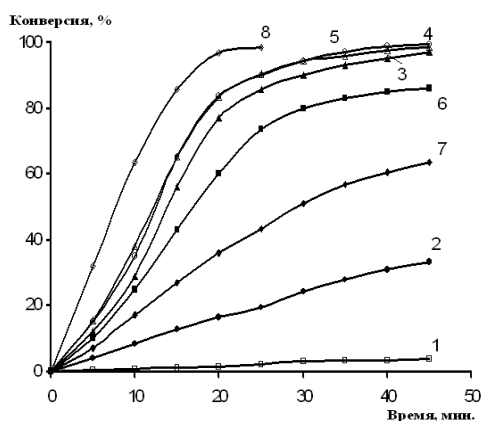


Рис. 1 – Конверсионные зависимости синтеза стеарата кальция в среде вода : изопропиловый спирт (50 °C). Содержание изопропилового спирта в дисперсионной среде (% масс.): 1 – 100; 2 – 95; 3 – 50; 4 – 30; 5 – 20; 6 – 10; 7 – 5; 8 – 20 (70 0C)

Также, неожиданно, было выявлено, что при завершении реакции синтеза стеарата кальция, конечный продукт получался практически в виде тонкодисперсного порошка, при этом его дисперсность зависела от состава дисперсионной среды (соотношения вода:изопропиловый спирт), что видно из экспериментальных данных по определению массовой доли остатка при просеве стеарата кальция через сита № 0315 (табл. 2).

Особенностью синтеза стеарата кальция в суспензии, в среде изопропиловый спирт : вода, является то, что увеличение содержания спирта в воде

более 50 % масс. приводило к тому, что наряду с уменьшением скорости процесса наблюдалось, в ходе синтеза, формирование монолитной гелеобразной массы, которая, рассыпалась с образованием мелкодисперсного продукта при введении в реакционный объем порядка 10 ± 5 % холодной воды, по отношению к количеству дисперсионной среды. Вместе с тем, и это важно отметить, что при синтезе в чистом изопропиловом спирте (100 %), в этих же условиях, выход образующегося стеарата кальция не превышал 4 ± 1 %, хотя стеариновая кислота в этом случае переходила в раствор.

Таблица 2 – Изменение размеров частиц стеарата кальция при синтезе в среде вода : изопропиловый спирт (50°C)

№ п/п	Массовое соотношение вода:спирт, % масс.	Время синтеза, мин.	Выход, %	Массовая доля остатка при просеве через сито с сеткой, %
				№ 0315
1	95:5	170	98,7	0,5
2	90:10	70	98,3	0,6
3	80:20	45	98,0	0,3
4	70:30	40	98,4	отс.
5	50:50	40	98,5	отс.
6	5:95	180	98,4	отс.

Реакция протекала с удовлетворительной скоростью лишь в случае, когда стеариновая кислота находилась в твердом состоянии (в суспензии), т.е. в среде вода:изопропиловый спирт в соотношении (80:20) – (50:50) % масс.. Увеличение температуры реакции способствовало ускорению процесса.

С достаточной вероятностью можно полагать, что при переходе стеариновой кислоты в раствор реакция образования стеарата кальция на поверхности гидроксида кальция быстро прекращается, благодаря образованию нерастворимого в дисперсионной среде продукта, который закрывает доступ стеариновой кислоты из раствора к оксиду кальция, находящемуся в водной фазе.

При синтезе стеарата кальция в среде вода:ацетон также соблюдаются закономерности, аналогичные наблюдаемые, при синтезе стеарата кальция в среде вода:спирт. Практически количественный выход (более 98 %) достигался за 25 ± 5 мин. при массовом содержании вода : ацетон (20-50):(80-50). Получено, что не только выход продукта и скорость реакции зависят от соотношения вода : ацетон в дисперсионной среде (рис. 2), но также и размеры частиц образующегося стеарата кальция (табл. 3).

Полученные экспериментальные данные четко показали, что взаимодействие стеариновой кислоты с гидроксидом кальция в одну стадию при 50-70°C протекает лишь тогда, когда стеариновая кислота находится в твердом состоянии, а в дисперсионной среде растворено существенно малое количество оксида (гидроксида) Me^{2+} . Процесс протекает на поверхности твердых частиц стеариновой кислоты.

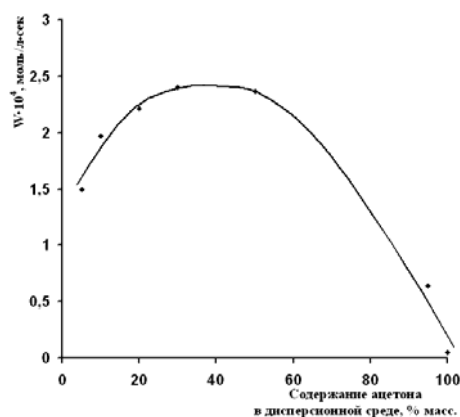


Рис. 2 - Изменение начальной скорости реакции взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидом кальция в зависимости от содержания ацетона в дисперсионной среде (50°C, второй компонент - вода)

Таблица 3 – Характеристика процесса получения стеарата кальция в среде вода-ацетон (50 °С)

№	Соотношение вода:ацетон, % масс.	Время синтеза, мин	Выход, %	Т _{пл.} , °С	Массовая доля Са, %	Удельная электропроводимость водной вытяжки	Остаток после просева через сито, %	
							№ 0315	№ 0500
1	0:100	240	5,3	-	-	-	-	-
2	5:95	145	98,7	165	6,5	0,03	отс.	отс.
3	50:50	30	98,4	162	6,6	0,022	отс.	отс.
4	70:30	30	99,1	160	6,4	0,03	отс.	отс.
5	80:20	35	98,3	160	6,5	0,04	отс.	отс.
6	90:10	60	98,4	160	6,6	0,035	1,97	0,79
7	90:10	120	98,7	165	6,4	0,044	0,41	отс.
8	95:5	170	98,5	165	6,5	0,026	0,53	0,51

Характерной особенностью реакций с участием твердых веществ, как известно, является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз исходного твердого реагента и образующегося твердого продукта реакции, которые обычно находятся в кристаллическом состоянии [4–7]. Такая поверхность образуется и изменяется в результате самого химического процесса.

Выявленные особенности протекания реакций синтеза стеарата кальция в суспензии позволяют отнести их к специфической группе топохимических реакций, для которых существенное значение приобретает наличие в твердом теле различного рода дефектов. Важно указать, что в случае протекания топохимических реакций процесс обычно лимитируется не столько скоростью химической реакции, сколько скоростью диффузии реагирующих молекул или ионов через слой образующегося продукта, т.е. диффузионными ограничениями - доступностью реагентов к твердой поверхности с их распространением вглубь твердого тела. Кроме того, на скорость процесса оказывает влияние температура реакции, при этом наличие жидкой фазы, в том числе воды, даже в

очень небольшом количестве во многих случаях может вызывать значительное ускорение реакции с участием твердых веществ.

Полагая, что протекающие химические процессы локализованы на поверхности раздела фаз и являются многостадийными, Ерофеев для топохимических реакций предложил эмпирическое уравнение [5]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad \text{или} \quad -\ln(1-\alpha) = k\tau^n,$$

где α - степень (доля) превращения вещества к моменту времени τ ; k - константа; n - некий параметр.

Анаморфозы кривых в координатах

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln \tau$$

должны быть прямыми линиями, отсекающими на оси координат значение $\ln k$ (с учетом знака), а n - угловой коэффициент прямой.

Действительно, обработка экспериментальных результатов с использованием уравнения Ерофеева, с высокой степенью достоверности свидетельствует (рис. 3–4) о возможности отнесения процесса одностадийного синтеза стеарата кальция по реакции взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидом кальция в суспензии к топохимическим реакциям, в частности, гетерогенным гетерофазным химическим процессам.

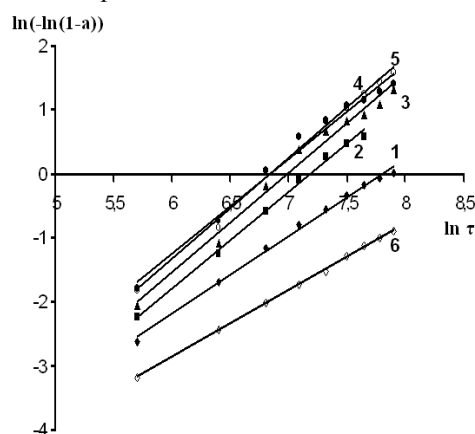


Рис. 3 - Анаморфозы кинетических кривых, рассчитанных по уравнению Ерофеева, для процесса синтеза стеарата кальция в среде вода:изопропиловый спирт (50 °С). Содержание изопропилового спирта в дисперсионной среде, % мас.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 50; 6 – 95

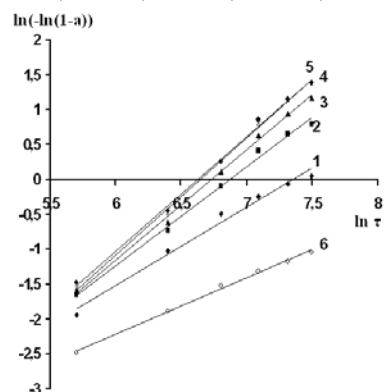


Рис. 4 - Анаморфозы кинетических кривых, рассчитанных по уравнению Ерофеева, для процесса синтеза стеарата Са в среде вода:ацетон (50 °С). Содержание ацетона в дисперсионной среде, % мас.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 50; 6 – 95

Заключение

Таким образом, в ходе синтеза стеарата кальция в водной суспензии, решается проблема диспергирования твердого продукта непосредственно в ходе процесса, что реально исключает традиционную стадию механического измельчения стеарата кальция после выделения и сушки.

Полученные при различных условиях синтеза стеарат кальция испытывались при переработке ПВХ, в том числе в некоторых промышленных рецептурах, в частности, кабельного пластика марки «О-40», пленки поливинилхлоридной общего назначения «марки ОН» и ленты ПВХ липкой, в сравнении с эффективностью действия промышленного образца стеарата кальция. По полученным данным синтезированные образцы стеарата кальция по эффективности стабилизирующего действия при переработке поливинилхлорида не отличались от промышленных образцов.

Литература

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида/ К.С.Минскер, Г.Т. Федосеева/ М.: Химия, 1979.-272 с
2. Минскер, К.С. Пути стабилизации поливинил-хлорида /К.С. Минскер, С.В.Колесов, Г.Е.Заиков// Высокомолекулярные соединения.- 1984. т.23. № 6.- С.498-512.
3. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов/Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова, М.: Химия, 1981,368.
4. Дельмон, Н. Кинетика гетерогенных реакций / Н. Дельмон – М.: Мир, 1972.- С.27-37.
5. Розовский, А.Я. Кинетика топочимических реакций / А.Я. Розовский – М.: Химия, 1974.-С. 38-53.
6. Булгакова, Т.И. Реакции в твердых фазах / Т.И. Булгакова – М.: Изд. МГУ, 1972.- С. 39.
7. Гарнер, В. Химия твердого состояния / В. Гарнер – М.: Изд. ин.лит., 1961. – 543 с.
8. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на поверхности. Ч.1-2 / К. Хауффе - М.: Изд. ин.лит., 1962. – С.

© **Л. Б. Степанова** – асп. каф. технологии переработки пластмасс и композиционных материалов КНИТУ; **Р. Ф. Нафикова** - д-р техн. наук, проф. той же кафедры; **Т. Р. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры; **Н. В. Улитин** – канд. хим. наук, проф. той же кафедры; **Р. Я. Дебердеев** – д-р техн. наук, зав. каф. технологии переработки пластмасс и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru.