

Введение Поливинилхлорид (ПВХ) и сополимеры винилхлорида являются основной 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 (оксида) Me^{2+} непосредственно с высшей карбоновой кислотой: $2C_{17}H_{35}COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow [C_{17}H_{35}COO]_2Ca + 2H_2O$. 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 $Ca(OOCC_{17}H_{35})_2$, % : 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 $T_{пл.} = 160-165$ °C. Кислотное число продукта соответствовало 0,58-1,86 мг КОН/г. Таблица 1 – Поверхностное натяжение водных растворов органических растворителей ($T = 20$ °C, метод Дью-Нуи (отрыв кольца))

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

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 изопро-пиловый 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

№	Соотношение вода:спирт, % масс.	Время синтеза, мин.	Выход, %	Массовая доля остатка при просеве через сито с сеткой, %
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 °C) № Соотношение вода:ацетон, % масс. Время синтеза, мин Выход, % Тпл.,о С Массовая доля Ca, % Удельная электропроводимость водной вытяжки, См/м Остаток после просева через сито, % № 0315 № 0500

№	Соотношение вода:ацетон, % масс.	Время синтеза, мин	Выход, %	Тпл.,о С	Массовая доля Ca, %	Удельная электропроводимость водной вытяжки, См/м	Остаток после просева через сито, %		
1	0:100	240	5,3	- - - - -	2	5:95	145 98,7 165 6,5 0,03		
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
отс.	отс.	7	90:10	120 98,7 165 6,4 0,044 0,41	отс.	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]: $a = 1 - \exp(-ktn)$ или $-\ln(1-a) = ktn$, где a - степень (доля) превращения вещества к моменту времени t ; k - константа; n - некий параметр. Анаморфозы кривых в координатах $\ln[-\ln(1-a)] = \ln t$ 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 °C). 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 Ca в среде вода:ацетон (50 °C). 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 пластиката 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