

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. 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 пр. Объем выпуска ПВХ в 2000 году в мире составил порядка 21 млн.т/год и от года к году возрастает, что обусловлено доступностью и малой стоимостью сырья для его получения, комплексом ценных физико-механических свойств, возможностью переработки в широкий ассортимент материалов и изделий (трубы, листы, профили, пленки, искусственные кожи, волокна, строительные и изоляционные материалы, кабельные пластикаты и др.) практически любыми способами. В России в I полугодии 2000 г. выработано 243,7 тыс. т. ПВХ, при этом наращивание объемов его производства имело место практически на всех предприятиях, производящих полимеры винилхлорида. Например, в I полугодии 2000 г. по сравнению с I полугодием 1991 г. на 41,3 % увеличился выпуск ПВХ в ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак, Республика Башкортостан); на 34,7 % в ОАО «Капролактам» (г. Дзержинск, Нижегородской обл.); на 26,7 % в ОАО «Химпром» (г. Волгоград); на 21,4 % в АК «Азот» (г. Новомосковск); на 17,8 % в ОАО «Саянскимпласт»,

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 $-(CH=CH)-$, 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.

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.

В настоящее время основным промышленным способом получения карбоксилатов Me^{2+} является двухстадийный способ производства, основанный на реакции стеариновой кислоты с гидроксидом калия (хуже 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 СГ или NO_3^- ионы, которые необходимо тщательно отмывать. В реальных условиях расход обессоленной воды при отмывке 1 т продукта от ионов составляет до $40 м^3$ и более.

Естественно, технологически и экономически выгодным является проведение процесса в одну стадию при прямом взаимодействии карбоновой кислоты с оксидом (гидроксидом) Me^{2+} без катализатора, ибо исключается образование сточных вод и использование физиологически опасной едкой щелочи, при этом значительно упрощается технологический процесс. Поэтому неслучайно на протяжении многих лет существует повышенный интерес к разработке одностадийных способов получения карбоксилатов металлов, ни один из которых до настоящего времени не нашел промышленного применения. В этой связи изучение особенностей гетерогенной гетерофазной реакции взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидами (оксидами) Me^{2+} в суспензии и создание на этой основе одностадийного, экологически безопасного, простого и дешевого способа синтеза карбоксилатов металлов с использованием их при переработке поливинилхлорида является важной и актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Министерства образования РФ «Исследование фундаментальных закономерностей синтеза multifunctional стабилизаторов для галогенидсодержащих полимеров. Поиск новых эффективных способов модификации и стабилизации полимеров» (№ рег. 2.4.01Ф. Код ГРНТИ - 31.25.17; 31.25.19).

Цель работы: изучение особенностей протекания процесса взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидами (оксидами) кальция, бария, цинка и свинца в мягких экспериментальных условиях ($50-70^{\circ}C$, атмосферное давление) в суспензии и разработка на этой основе одностадийного экологически безопасного способа синтеза простых и соосажденных стеаратов Me^{2+} ; синтез и изучение эффективности стабилизирующего действия новых смешанных солей на основе карбоксилатов кальция и бария - первичных стабилизаторов для ПВХ, отличающихся повышенной эффективностью и меньшей стоимостью, по сравнению со стеаратами кальция и бария, в частности, за счет введения в молекулу металлсодержащего стабилизатора как фрагмента стеариновой кислоты, так и фрагмента продуктов взаимодействия (1:1 моль/моль) фталевого и малеинового ангидрида с моно-

(бутанол), ди-(этиленгликоль) и три-(глицерин)олами, а также высшими а, а'-изомерными кислотами.

Научная новизна работы состоит в том, что выявлены особенности протекания реакции взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидами (оксидами) Me^{2+} до стеаратов кальция, бария, свинца с количественными (более 97-98 %) выходами в необычно мягких условиях проведения реакции (50-70°C, атмосферное давление) в суспензии (дисперсионная среда - вода или сочетания со строго лимитированными количествами воды со спиртами $\text{C}_1\text{-C}_3$ или ацетоном. Процесс протекает по закономерностям гетерогенной гетерофазной топочимической реакции с реализацией *in situ* эффекта Ребиндера (адсорбционного понижения прочности твердых тел). На этой основе определены оптимальные параметры и условия одностадийного синтеза карбоксилатов Me^{1+} , позволяющие гарантированно получать продукты, соответствующие требованиям технических условий, с весьма высоким выходом. По этой реакции получены простые, смешанные и соосажденные соли кальция и бария на основе высших карбоновых кислот, 7 из которых получены впервые.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработана не имеющая аналогов патентночистая, безотходная, высокой экологической чистоты, энерго- и ресурсосберегающая, исключительно простая технология производства карбоксилатов Me^{2+} (Са, Ва, РЬ) по реакции взаимодействия карбоновой кислоты с оксидами или гидроксидами металлов Me^{2+} в водной суспензии в одну стадию при температуре не выше 70°C и атмосферном давлении. Новый одностадийный способ получения простых и соосажденных стеаратов кальция и бария внедрен в промышленное производство на Опытном заводе Академии наук Республики Башкортостан.

Синтезированы также в мягких условиях (атмосферное давление, температура реакции 50-70°C) 7 ранее неизвестных стабилизаторов-акцеторов HC_1 - смешанных карбоксилатов кальция и бария, имеющих перспективу использования в промышленности. Все полученные химикаты-добавки с положительным эффектом испытаны при переработке ряда промышленных ПВХ-композиций. Способы получения стеаратов кальция и некоторых других металлосодержащих стабилизаторов защищены патентами Российской Федерации.

Апробация работы. Результаты, представленные в диссертации, обсуждались на Международной научно-практической конференции "«Химия и химические технологии - настоящее и будущее», Стерлитамак, 1999; VII Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров. «Олигомеры 2000», Пермь, 2000; II Всероссийской научно-практической конференции «Отходы-2000, Уфа, 2000; IX конференции «Деструкция и стабилизация полимеров», Москва, 2001; X Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», Казань, 2001; Республиканской научно-практической конференции «Про-