

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ СОЛЕЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2009 Г. В. Кудрина¹, В. В. Калмыков¹, А. Ю. Воротягин²

¹ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394017 Воронеж, Россия

² ЗАО ПКФ «Игрушка», ул. Пешестрелецкая 74а, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 06.10.2009 г.

Аннотация. Изучена эффективность применения в качестве термостабилизирующей добавки в поливинилхлорид цинковых и кальциевых солей жирных кислот, полученных на основе отхода пищевой промышленности — соапстока. В работе изучена кинетика термического дегидрохлорирования поливинилхлорида при различных температурах в сравнении со стандартным стабилизатором ПВХ — стеаратом кальция.

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизатор поливинилхлорида, кальциевые и цинковые соли жирных кислот, кинетика дегидрохлорирования.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее известных многотоннажных и практически важных полимерных продуктов. На его основе получают многие тысячи жестких, полумягких и мягких (пластифицированных) материалов и изделий, используемых практически во всех отраслях народного хозяйства и в быту. Основной проблемой ПВХ является его весьма низкая стабильность. Под действием тепла, ультрафиолетового света, кислорода, излучений и др. он легко распадается по закону превращения обрамляющих групп с выделением хлористого водорода и образованием двойных ненасыщенных связей в макромолекулах с появлением нежелательной окраски (от желтой до черной). Низкую стабильность ПВХ связывают с возможным присутствием в составе молекул лабильных группировок, активирующих распад полимера.

Поэтому при получении, переработке и эксплуатации ПВХ, а также использовании материалов и изделий на его основе, необходимо применять совокупность методов, приводящих к повышению устойчивости ПВХ к действию различных факторов, его стабилизации. В настоящее время для повышения устойчивости в ПВХ добавляются различные многофункциональные добавки. Введение таких добавок значительно улучшает технологию переработки полимеров, стабилизирует качество продукции, повышает ряд физико-механических показателей изделий [1].

В предлагаемой работе рассмотрена возможность применения в качестве стабилизирующей добавки в ПВХ цинковых и кальциевых солей жирных кислот, полученных на основе отхода пищевой промышленности — соапстока. Отход представляет собой вязкую массу светло-коричневого цвета с запахом подсолнечника и образуется на стадии щелочной рафинации растительных масел. Интерес к использованию данного отхода основан на том, что в своем составе он содержит до 45 % веществ жировой природы (глицериды, свободные жирные кислоты, фосфолипиды, мыла и т.д.). Учитывая, что количество образующегося соапстока составляет 17—20 мас. д., % на 1 т рафинированного масла, разработка нового способа использования отхода становится достаточно актуальным.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились на предварительно выделенной жировой части из соапстока на основе силиката натрия с использованием комплексного действия электролита — хлорида натрия, поверхностно-активного вещества — ОП-7, нагревания и перемешивания [2].

С использованием метода газожидкостной хроматографии установлен жирнокислотный состав жировой части соапстока, который показал, что в наибольшем количестве в ней содержатся моно-, ди-, триненасыщенные жирные кислоты, преимущественно линолевая (60,5 мас. д., %) и олеиновая (25,5 мас.д., %). В дальнейшем выделен-

ная жировая часть соапстока в одинаковых условиях использовалась для двухстадийного синтеза методом осаждения цинковых и кальциевых солей жирных кислот [3].

Выбор ионов кальция и цинка основан на следующих предпосылках: кальциевые и цинковые соли разрешены по токсичности для применения в ПВХ-изделиях вплоть до медицинского назначения. Применение цинковых солей может приводить к новым интересным эффектам при использовании в качестве ингредиента для ПВХ-композиций, например: может происходить сшивка макромолекул и улучшение физико-механических свойств полимера. Однако, ни кальциевые, ни цинковые соли жирных кислот самостоятельно не являются активными стабилизаторами ПВХ, но они могут образовывать эффективные синергические смеси.

В результате были получены продукты соответствующие требованиям, предъявляемым к стандартному стабилизатору ПВХ — стеарату кальция. Исследования показали, что полученные соли жирных кислот имеют основные физико-химические показатели на уровне промышленных образцов и поэтому могут быть использованы для расширения арсенала существующих технологических добавок. Но, высокая ненасыщенность полученных продуктов может ограничить их применение, поэтому были проведены исследования термостабилизирующей активности полученных солей жирных кислот на ПВХ.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПВХ

Кинетика реакции дегидрохлорирования ПВХ рассматривали с учетом статистического отщепления HCl, т.е. формирования единичных связей C=C в любом месте макромолекулы по закону случая.

Для определения термостабилизирующей активности полученных солей жирных кислот на поливинилхлориде марки ПВХ-С-7059М использовали принятую методику термического дегидрохлорирования [4]. В качестве сравнения использовали образцы ПВХ с добавкой стеарата кальция (стандартного стабилизатора ПВХ). Используемый поливинилхлорид характеризуется значительной дисперсностью, средний диаметр частиц составил 75 мкм. Цинковые и кальциевые соли жирных кислот после многократной очистки переосаждением из растворов представляли собой мелкокристаллические порошки с температурой плавления 65—75° С. Содержание стабилизатора в смеси соответствовало 3 моль на 100 мас.ч. поливинилхлорида.

Термическое разложение ПВХ и его смесей со стабилизаторами проводили при температурах 160, 170, 180° С в течении 45 мин. Выделяющийся HCl удаляли из зоны реакции током высушенного инертного газа. Скорость подачи газа регулировали при помощи маностата и во всех опытах поддерживали постоянной 0,1 дм³/мин. В качестве поглотителей HCl использовали стаканы с дистиллированной водой, куда устанавливали датчик pH-метра. Время от начала поглощения HCl до установления постоянного значения pH раствора пропорционально скорости дегидрохлорирования ПВХ. В качестве стабилизаторов ПВХ использовали: кальциевая соль жирных кислот, цинковая соль жирных кислот, кальциевая + цинковая соль жирных кислот (50 : 50), стеарат кальция.

Результаты исследований термостабилизирующей активности различных стабилизаторов ПВХ при температуре 160° С представлены на рис. 1. Экспериментальные исследования нанесены в виде точек, результаты аппроксимации эксперимента в виде кривых. Аналогичные зависимости были получены и для процесса дегидрохлорирования, проведенного при температурах 170 и 180° С.

Из полученных зависимостей видно, что наибольшая скорость деструкции наблюдается у ПВХ без добавок. Практически одинаковое количество выделяющегося хлороводорода от времени зафиксировано для испытуемого стабилизатора кальциевой соли соапстока и промышленного стеарата кальция.

Регрессионный анализ экспериментальных данных позволил установить математические модели, наиболее адекватно описывающие скорость деструкции ПВХ с различными стабилизаторами. Полученные расчетным путем кривые второго порядка удовлетворительно описывают результаты эксперимента. При этом коэффициенты корреляции, характеризующие степень линейного приближения экспериментальных и эмпирически вычисленных значений составили не менее 0,97, что говорит о высокой достоверности результатов.

Определение констант скорости процесса дегидрохлорирования ПВХ проводили на основании графических зависимостей $\ln(C/C_0) = f(t)$. Результаты расчетов для температуры 160° С представлены на рис. 2. Аналогичные зависимости были получены и для температур 170° С и 180° С.

Кинетические характеристики процесса деструкции ПВХ при различных температурах представлены в табл. 1.

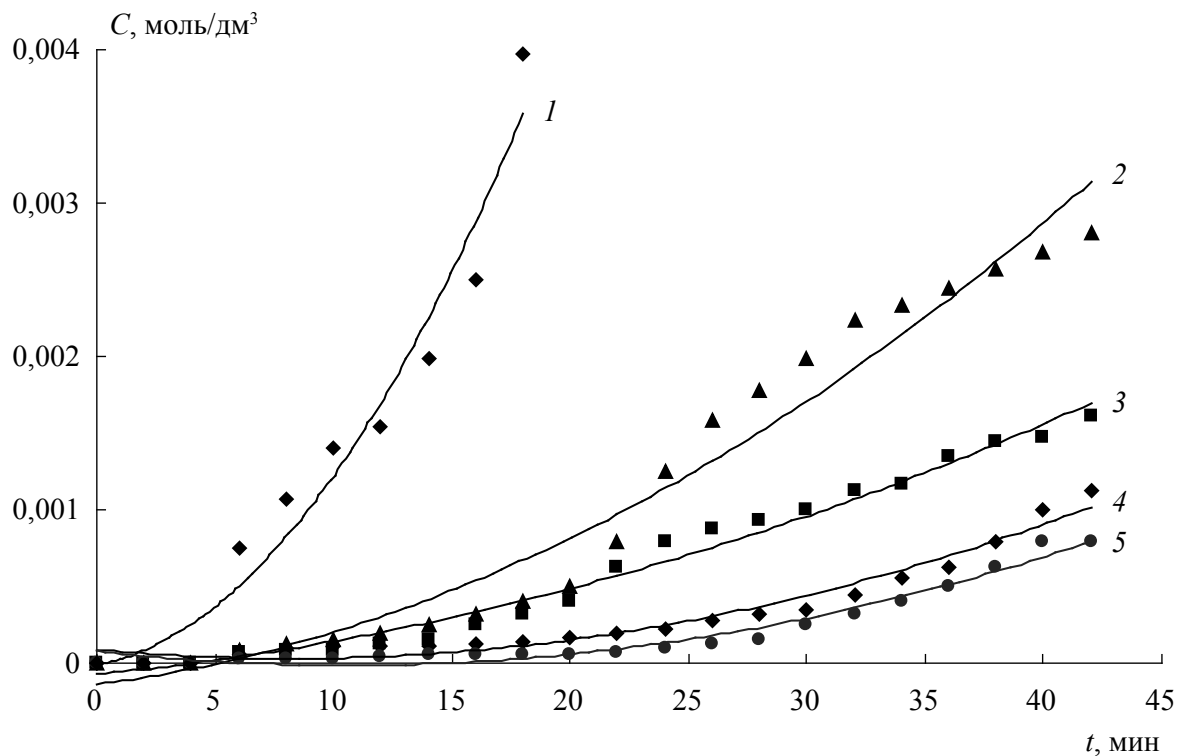


Рис. 1. Зависимости количества выделяющегося HCl от времени проведения процесса деструкции ПВХ при 160° С. Виды стабилизаторов в ПВХ: 1 — без стабилизатора, 2 — цинковая + кальциевая соли ЖК, 3 — цинковая соль ЖК, 4 — стеарат кальция, 5 — кальциевая соль ЖК.

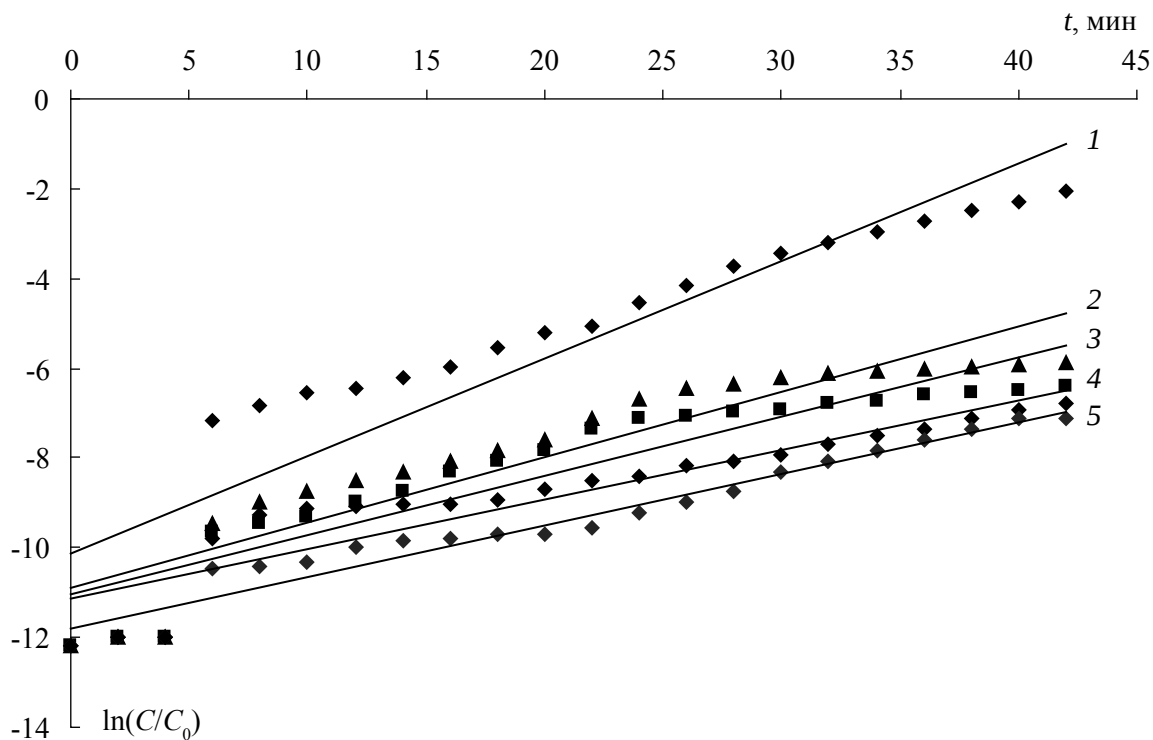


Рис. 2. Зависимость $\ln(C/C_0)$ от времени процесса дегидрохлорирования ПВХ при 160° С. Виды стабилизаторов в ПВХ: 1 — без стабилизатора, 2 — цинковая + кальциевая соли ЖК, 3 — цинковая соль ЖК, 4 — стеарат кальция, 5 — кальциевая соль ЖК.

Исходя из полученных математических зависимостей, определили константы скорости изучаемого процесса (табл. 2).

Таким образом, максимальная константа скорости реакции деструкции ПВХ при 160, 170, 180° С наблюдается для опыта ПВХ без стабилизатора, наименьшие константы скорости при использовании кальциевой соли мыла.

Результаты исследований показали, что использование в качестве стабилизаторов ПВХ кальциевой соли и цинк-кальциевой соли, синтезированных из мыла, позволяет замедлить процесс деструкции ПВХ, причем скорость процесса при различных температурах сопоставима (в случае цинк-кальциевых солей) и меньше (в случае кальциевых солей) скорости деструкции при использовании промышленного стеарата кальция.

Испытания показали, что полученные продукты из жировой части мыла проявляют достаточную термостабилизирующую активность и не

уступают стандартному стабилизатору ПВХ — стеарату кальция.

В качестве зависимости константы скорости реакции от температуры принимаем уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, зависящий от физико-химических свойств реакционной системы; E — энергия активации, Дж/моль; T — температура реакции, К; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль · К)).

Для определения энергии активации реакции дегидрохлорирования ПВХ используем логарифмическую форму уравнения Аррениуса (1) и значения констант скоростей реакции k_1 и k_2 при температурах $T_1 = 433$ К и $T_2 = 443$ К:

$$\lg k = -\frac{E}{2,3RT} + \lg k_0 = -\frac{E}{19,122T} + \lg k_0, \quad (2)$$

откуда

Таблица 1. Характеристические уравнения, описывающие кинетику дегидрохлорирования ПВХ при различных температурах

Вид стабилизатора	Температура процесса термического дегидрохлорирования		
	160° С	170° С	180° С
Кальциевая соль мыла	$y = 0,0103x - 11,119$	$y = 0,0896x - 11,787$	$y = 0,2418x - 12,582$
Цинковая соль мыла	$y = 0,1318x - 11,022$	$y = 0,2451x - 11,459$	$y = 0,4717x - 12,891$
Цинковая + кальциевая соль мыла	$y = 0,1455x - 10,891$	$y = 0,214x - 11,309$	$y = 0,3316x - 12,651$
Стеарат кальция	$y = 0,115x - 11,797$	$y = 0,1776x - 11,268$	$y = 0,301x - 12,594$
ПВХ без стабилизатора	$y = 0,2173x - 10,145$	$y = 0,3063x - 10,521$	$y = 0,5737x - 12,841$

Таблица 2. Константы скорости термического дегидрохлорирования ПВХ при различных температурах, дм³/моль·мин

Вид стабилизатора	Температура процесса термического дегидрохлорирования		
	160° С	170° С	180° С
Кальциевая соль мыла	0,0103	0,0896	0,2418
Цинковая соль мыла	0,1318	0,2451	0,4717
Цинковая + кальциевая соль мыла	0,1455	0,2140	0,3316
Стеарат кальция	0,1150	0,1776	0,3010
ПВХ без стабилизатора	0,2173	0,3063	0,5737

Таблица 3. Определение энергии активации процесса термического дегидрохлорирования ПВХ

Вид стабилизатора	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель k_0	Уравнение для константы скорости реакции
Кальциевая соль соапстока	344,594	1,1005	$k = 1,1 \cdot e^{-344,594/RT}$
Цинковая соль соапстока	98,825	1,0278	$k = 1,028 \cdot e^{-98,825/RT}$
Цинковая + кальциевая соль соапстока	61,457	1,0172	$k = 1,017 \cdot e^{-61,457/RT}$
Стеарат кальция	69,231	1,0194	$k = 1,019 \cdot e^{-69,231/RT}$
ПВХ без стабилизатора	54,685	1,0153	$k = 1,015 \cdot e^{-54,685/RT}$

$$E = \frac{19,122 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}. \quad (3)$$

Зная энергию активации, по уравнению (2) находим значения логарифма предэкспоненциального множителя $\lg k_0$ и подставляем вычисленные величины в уравнение Аррениуса (1). Все результаты расчетов сведены в табл. 3.

Как видно из полученных результатов, наибольшую энергию для дегидрохлорирования ПВХ необходимо затратить на ПВХ, содержащий в качестве стабилизатора кальциевую соль жирных кислот соапстока.

ВЫВОДЫ

Исследования показали, что при проведении испытаний полученных цинковых и кальциевых солей жирных кислот наблюдается более высокая термостабилизирующая активность в сравнении с ПВХ, содержащим в качестве стабилизатора стеарат кальция. По-видимому, это обусловлено тем, что соли на основе соапстока имеют более низкие температуры плавления по сравнению со стеаратом кальция, что обеспечивает их эффективное действие.

Изученные стабилизаторы предназначены для использования в процессах переработки ПВХ и

позволяют существенно снизить себестоимость изделий из ПВХ при сохранении высокой термостабилизирующей активности.

Таким образом, исследования показали, что синтезированные продукты могут с успехом заменить существующие промышленные аналоги — стабилизаторы ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К.С., Заиков Г.Е. // Пластические массы. 2001. № 4 С. 27—35.
2. Кудрина Г.В., Пояркова Т.Н., Корыстин С.И. Разделение жировой эмульсии силикатного соапстока // Материалы IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2008)», Воронеж: Научная книга, 2008. Т. 2. С. 791—794.
3. Кудрина Г.В., Енютина М.В., Филатова Ю.С. Получение цинковых солей жирных кислот из побочного продукта производства растительных масел // Фундаментальные исследования. Материалы международной конференции «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», 2008. № 6. С. 104—105.
4. Минскер К.С., Абдуллин М.И., Крайкин В.А. // Пластические массы. 1980. № 3. С. 31—33.

Кудрина Галина Викторовна — старший преподаватель кафедры промышленной экологии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499-226; e-mail: galinavk1@yandex.ru

Калмыков Виктор Васильевич — доцент кафедры машины и аппараты химических производств Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499-226

Воротягин Андрей Юрьевич — главный инженер ОАО «Игрушка» г. Воронеж; тел.: (4732) 637-101

Kudrina Galina V. — senior teacher of department of industrial ecology, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499-226; e-mail: galinavk1@yandex.ru

Kalmykov Viktor V. — associate professor, chair of machinery and devices of chemical manufacture, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499-226

Vorotygin Andrey Jurevich — main engineer of JSO PKF «Той»; тел.: (4732) 637-101