

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-175-186>



УДК 547.426.21/.23

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Исследование кальцийсодержащих соединений
в качестве катализаторов этерификации глицерина
высшими карбоновыми кислотами**

Ю.А. Зотов[✉], Д.М. Заправдина, Е.В. Шишкин, Ю.В. Попов

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: ylzotov@mail.ru

Аннотация

Цели. Исследовать каталитическую активность кальцийсодержащих основных катализаторов для процесса этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами с целью разработки малоотходной технологии получения многофункциональных добавок. Провести оценку возможности применения продуктов реакции для переработки поливинилхлорида.

Методы. За расходом олеиновой кислоты во время синтеза наблюдали с использованием титриметрического метода анализа с визуальной индикацией. Строение синтезированных кальцийсодержащих катализаторов было подтверждено методом инфракрасной спектроскопии. Для глицерата кальция дополнительно был проведен элементный анализ. Количественный и качественный анализ полученных смесей глицеридов олеиновой кислоты проводили с использованием хромато-масс-спектрометрии. Образец многофункциональной добавки прошел испытания в модельной рецептуре пластика медицинского назначения на основе поливинилхлорида.

Результаты. Установлено, что каталитическая активность производных кальция в реакции этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами возрастает в ряду $\text{CaO} < \text{Ca(OH)}_2 < \text{Ca(C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO)}_2 < \text{Ca(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2 < \text{Ca(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2 < \text{Ca(C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$, при этом использование глицерата кальция в качестве катализатора в количестве от 1 до 6 мол. % повышает конверсию карбоновой кислоты с 58 до 86% за 10 ч проведения синтеза. Обнаружено, что при изменении количества глицерата кальция от 1.5 до 6 мол. % конверсия карбоновой кислоты практически не меняется.

Выбранный в ходе исследований глицерат кальция в качестве катализатора позволяет получить многофункциональную добавку, обладающую термостабилизирующим и пластифицирующим действием на полимерную композицию. Введение разработанной добавки в рецептуру поливинилхлоридной композиции медицинского назначения снижает при переработке крутящий момент и сокращает время достижения «сухой» точки. Оба этих фактора позволили снизить затраты энергии при выпуске продукции более чем на 11% по сравнению с контрольной композицией.

Выводы. Установлено, что алкоголяты кальция катализируют реакцию этерификации глицерина олеиновой (или высшими) кислотой, повышают конверсию исходных веществ и селективность образования моноглицеридов по сравнению с оксидом, гидроксидом и олеатом кальция. Найдено, что оптимальное соотношение компонентов глицерин : олеиновая кислота : глицерат кальция составляет 1 : 1 : 0.015 и позволяет достичь максимальной конверсии олеиновой кислоты (до 86%) за 10 ч синтеза. Предложен способ этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами в присутствии кальцийсодержащего катализатора. Данный способ позволяет исключить стадию очистки от катализатора и получить композицию, обладающую свойствами многофункциональной добавки для переработки поливинилхлорида.

Ключевые слова: этерификация, глицерин, олеиновая кислота, алкоголяты кальция, глицерат кальция

Для цитирования: Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М., Шишкин Е.В., Попов Ю.В. Исследование кальцийсодержащих соединений в качестве катализаторов этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(3):175–186. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-175-186>

RESEARCH ARTICLE

Study of calcium-containing compounds as catalysts for the esterification of glycerol with higher carboxylic acids

Yuriy L. Zotov[✉], Daria M. Zapravdina, Evgeniy V. Shishkin, Yuriy V. Popov

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

[✉]Corresponding author, e-mail: ylzotov@mail.ru

Abstract

Objectives. To investigate the catalytic activity of calcium-containing basic catalysts for the esterification of glycerol with higher carboxylic acids in order to develop a low-waste technology for the production of multifunctional additives, as well as to assess the possibility of using the reaction products for the processing of polyvinyl chloride.

Methods. The consumption of oleic acid during synthesis was monitored using a titrimetric method of analysis with visual indication. The structure of the synthesized calcium-containing catalysts was confirmed by infrared spectroscopy; elemental analysis was additionally performed for calcium glyceroxide. Quantitative and qualitative analyses of the resulting mixtures of oleic acid glycerides were carried out using chromatomass spectrometry. A sample of a multifunctional additive was tested in a model formulation of a medical plastic compound based on polyvinyl chloride.

Results. It is shown that the catalytic activity of calcium derivatives in the reaction of esterification of glycerol with higher carboxylic acids increases in the series $\text{CaO} < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2 < \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 < \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 < \text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$, while the use of calcium glyceroxide as a catalyst in an amount from 1 to 6 mol % increases the conversion of carboxylic acid from 58 to 86% in 10 h of synthesis. However, varying the amount of calcium glyceroxide from 1.5 to 6 mol % results in no observed changes in the conversion of carboxylic acid. The multifunctional additive obtained by selecting calcium glyceroxide as a catalyst has a thermally stabilizing and plasticizing effect on the polymer composition. The introduction of the developed additive into the formulation of a polyvinyl chloride composition for medical purposes reduces the processing torque and time to reach the dry point. By combining these factors, energy costs during production were reduced by more than 11% compared to the control composition.

Conclusions. It is established that calcium alcoholates catalyze the reaction of esterification of glycerol with oleic (or higher) acid to increase the conversion of the initial substances and selectivity for the formation of monoglycerides as compared with calcium oxide, hydroxide, and oleate. By optimizing the ratio of glycerol : oleic acid : calcium glyceroxide at 1 : 1 : 0.015, the maximum conversion of oleic acid of up to 86% in 10 h was obtained via synthesis. The proposed method for esterification of glycerol with higher carboxylic acids in the presence of a calcium-containing catalyst avoids the stage of purification from the catalyst to obtain a composition with multifunctional additive properties for the processing of polyvinyl chloride.

Keywords: esterification, glycerol, oleic acid, calcium alcoholates, calcium glyceroxide

For citation: Zotov Yu.L., Zapravdina D.M., Shishkin E.V., Popov Yu.V. Study of calcium-containing compounds as catalysts for the esterification of glycerol with higher carboxylic acids. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(3):175–186 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-175-186>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мировое производство биодизельного топлива составляет около 40 млн т в год [1]. Биодизель является альтернативным топливом, получаемым из возобновляемых природных ресурсов. Он обладает сочетанием ценных свойств, что существенно продлевает срок службы двигателя [2]. Одним из побочных продуктов при производстве биодизеля является образование примерно 10 мас. % глицерина. Таким образом, развитие технологий получения биодизельного топлива привело к увеличению количества глицерина на мировом рынке согласно последнему отчету GIA (*Global Industry Analysts*, США)¹. В связи

¹ <https://strategyr.blogspot.com/2016/10/the-global-market-for-private-tutoring.html>, дата обращения 22.09.2022. / Accessed September 22, 2022.

с этим, актуальной задачей является разработка новых способов использования глицерина для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Решение этой задачи позволит расширить возможности использования глицерина на рынке в средне- и долгосрочной перспективе.

Глицерин может служить сырьем для производства акролеина, 1,3-пропандиола, глицериновой кислоты и ряда других продуктов [3]. Моно- и диглицериды высших карбоновых кислот – это поверхностно-активные вещества с амфифильными, неионными и превосходными эмульгирующими свойствами, которые широко применяются в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности [4], а также используется в качестве нетоксичных пластификаторов для полимерной промышленности [5].

В качестве многофункциональной добавки для переработки поливинилхлорида (ПВХ) мы

предложили использовать продукты этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами в присутствии соединений кальция [6], включающие моно- и диглицериды высших карбоновых кислот [7]. В этом случае остающийся в реакционной массе в составе многофункциональной добавки отработанный кальцийсодержащий катализатор действует в качестве термостабилизатора. Такой подход к использованию полученных продуктов существенно упрощает технологический процесс и значительно сокращает стадию выделения и очистки в производстве.

Традиционно синтез сложных эфиров глицерина и карбоновых кислот в промышленном масштабе проводят, главным образом, этерификацией глицерина жирной кислотой с использованием сильных кислот в качестве катализаторов, таких как серная (H_2SO_4), ортофосфорная (H_3PO_4) и др. [8]. Классические способы проведения процесса этерификации имеют ряд недостатков: протекание побочных процессов, таких как дегидратация спиртов до олефинов и сульфирование непредельных соединений; образование большого количества кислых промывных вод с высоким химическим потреблением кислорода; коррозия оборудования и низкая селективность образования моноглицеридов (40–50%).

В настоящее время проводятся исследования и разработка новых катализаторов этерификации глицерина, например, с применением мезопористого диоксида кремния, оксидов металлов, модифицированных цеолитов, катализаторов на основе гетерополикислот [9], ионообменных смол (Amberlyst 15, Amberlyst 16, Amberlyst 31) [10], комплексов двойных цианидов металлов Fe–Zn [11], слоистых двойных гидроксидов комплекса $MgAlCO_3$ [12] а также на основе сульфатированных оксидов металлов [13]. Использование указанных катализаторов позволяет увеличить конверсию сырья и повторно использовать переработанные спирты. Кроме того, они не требуют трудоемкой стадии нейтрализации реакционной массы. Недостатками таких катализаторов является более высокая стоимость по сравнению с кислотными катализаторами, необходимость использования

высокой температуры (180–200 °С) и химическое загрязнение продукта катализатором.

В последние десятилетия проводятся исследования эффективности использования оксида кальция, гидроксида кальция и алкоголятов кальция для процессов переэтерификации растительных масел спиртами. Результаты, представленные в работе [14] демонстрируют, что наиболее эффективным методом повышения каталитической активности CaO является его активация глицерином с образованием глицерата кальция. Исследуемый алкогольат кальция обладает несколькими преимуществами по сравнению с оксидом кальция – более высокой каталитической активностью во время реакции переэтерификации [15, 16] и большей устойчивостью к воздействию воздуха [17].

На данный момент в литературе описаны кальцийсодержащие соединения, применяемые в качестве катализаторов для этерификации соединений CaO, $CaFe_2O_4$, $Ca(OOCR)_2$. Однако мы не нашли исследований каталитической активности производных алкогольатов кальция при этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами.

Цель работы – исследование применения кальцийсодержащих основных катализаторов для этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами, позволяющих проводить процесс селективно по образованию моноглицеридов и с высокой конверсией исходных веществ и оценить возможности применения продуктов реакции для переработки поливинилхлорида.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали реактивы производства ХИММЕД, Россия: глицерин (х.ч., 98.5%, ГОСТ 6259-75²), олеиновую кислоту марки «Б-115» (тех., 97.4%, ТУ 9145-172-4731297-94), гидроксид кальция (ч.д.а, 97%, ГОСТ 9262-77³), оксид кальция (ч., 97%, ГОСТ 22688-77⁴), который использовался после прокаливания при 900 °С в течение 2 ч, кальций металлический (ч., 98.6%, ТУ 083.5.314-94), этиловый спирт (ч., 96%, ГОСТ Р 55878-2013⁵),

² ГОСТ 6259-75. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Глицерин. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 2001. [GOST 6259-75. Interstate Standard. Reagents. Glycerin. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 2001 (in Russ.).]

³ ГОСТ 9262-77. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Кальция гидроксид. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 1996. [GOST 9262-77. State Standard of the USSR. Reagents. Calcium hydroxide. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1996 (in Russ.).]

⁴ ГОСТ 22688-77. Государственный стандарт Союза ССР. Известь строительная. Методы испытаний. М.: ИПК Издательство стандартов; 1997. [GOST 22688-77. State Standard of the USSR. Lime for building purposes. Test methods. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1997 (in Russ.).]

⁵ ГОСТ Р 55878-2013. Национальный стандарт Российской Федерации. Спирт этиловый технический гидролизный ректифицированный. Технические условия. М.: Стандартиформ; 2014. [GOST R 55878-2013. National Standard of the Russian Federation. Rectified hydrolytic technical ethyl alcohol. Specifications. Moscow: Standartinform; 2014 (in Russ.).]

который использовался после обезвоживания оксидом кальция, бутиловый спирт (ч.д.а., 99.7%, ГОСТ 6006-78⁶), толуол нефтяной (ч.д.а., 99%, ГОСТ 14710-78⁷), 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина (индикатор), гидроксид калия (ч.д.а., 99%), гидроксид натрия (ч.д.а., 99%).

Расходование карбоновой кислоты в процессе этерификации определяли титриметрическим методом с визуальной индикацией. Для титрования использовали 0.1 Н спиртовой раствор гидроксида калия и 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина (индикатор).

Идентификацию продукта, полученного этерификацией глицерина и карбоновых кислот проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа (ГХ-МС) на приборе «Saturn 2100T GC/MS» (Varian, США), оснащенном кварцевой капиллярной колонкой VF-1ms 30 М × 0.25 мм × 0.25 мкм (Agilent Technologies, США). Газ-носитель – гелий марки 6.0 (с содержанием примесей не более 0.00001%), скорость потока газа носителя – 1.2 см³/мин; инъекция с делением потока 1 : 10; температура инжектора 280 °С; при программировании температуры капиллярной колонки: начальная температура – 80 °С, время изотермы – 3 мин; конечная температура 300 °С, время изотермы 2 мин; скорость подъема температуры 10.0 °С/мин; общее время анализа – 30 мин. Использовали детектор масс-спектрометрический типа «ионная ловушка». Регистрацию масс-спектров проводили методом электронной ионизации при энергии электронов 70 эВ в режиме сканирования полного масс-спектра (SCAN). Сканирование масс на анализаторе осуществлялось в диапазоне от 40 до 650 *m/z* со скоростью 1 масс-спектр в секунду.

Элементный анализ выполняли с помощью универсального элементного анализатора «Elementar Vario EL cube» (Abacus Analytical Systems GmbH, Германия).

Инфракрасные (ИК) спектры полученных основных катализаторов записывали на воздухе при комнатной температуре (20 °С) на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet-6700» (Thermo Scientific, США) в области 400–4000 см⁻¹ с шагом сканирования 0.5 см⁻¹.

⁶ ГОСТ 6006-78. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Бутанол-1. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 2002. [GOST 6006-78. Interstate Standard. Reagents. 1-Butanol. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 2002 (in Russ.).]

⁷ ГОСТ 14710-78. Межгосударственный стандарт. Толуол нефтяной. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 2004. [GOST 14710-78. Interstate Standard. Petroleum toluene. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 2004 (in Russ.).]

Синтез олеата кальция

В стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником, насадкой Дина–Старка и верхнеприводной мешалкой загружали 0.177 моль (50 г) олеиновой кислоты, 0.088 моль (4.96 г) оксида кальция и 50 мл толуола. Реакционную смесь кипятили в течение 16 ч при скорости перемешивания 400 ± 10 об/мин. Реакционную воду удаляли азеотропной отгонкой в насадку Дина–Старка. Полученный олеат кальция очищали многократной переосаждением диэтиловым эфиром из толуола. Температура плавления 82–83 °С (~80 °С [18]). ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, см⁻¹: 3404 сл. (ОН), 2917 с. (С–Н), 2849 с. (С–Н), 1573 с. (COO⁻), 1536 с. (COO⁻), 3644 сл. (Са–О).

Синтез этилата кальция

Этилат кальция [19] синтезировали в стеклянном реакторе объемом 250 мл, с верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником, защищенным от влаги воздуха. Скорость перемешивания 300 ± 10 об/мин. Металлический кальций в количестве 5 г помещали в реактор со 100 мл абсолютного этилового спирта и кипятили с обратным холодильником в течение 8–16 ч. Полученный продукт фильтровали и сушили под вакуумом и затем сушили в печи при 105 °С в течение 30 мин с защитой от влаги воздуха. Полученный этилат кальция хранили в эксикаторе под аргоном над твердым гидроксидом натрия (NaOH). ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, см⁻¹: 3645 ср. (ОН), 2951 сл (С–Н), 2802 сл. (С–Н), 2701 сл. (С–Н), 1059 с. (С–О), 3645 сл. (Са–О).

Синтез бутилата кальция

Бутилат кальция синтезировали аналогично этилату кальция из 5 г металлического кальция и 100 мл бутилового спирта. Полученный бутилат кальция хранили в эксикаторе под аргоном над твердым NaOH. ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, см⁻¹: 3645 ср. (ОН), 2958 сл. (С–Н), 2910 сл. (С–Н), 2873 сл. (С–Н), 1077 сл. (С–О), 3644 сл. (Са–О).

Синтез глицерата кальция

Синтез глицерата кальция [20] осуществляли взаимодействием глицерина с гидроксидом кальция (рис. 1). В реактор, снабженный насадкой Дина–Старка для удаления реакционной воды азеотропной отгонкой, обратным холодильником и верхнеприводной мешалкой загружали 1.36 моль (125 г) глицерина, 0.22 моль (16.6 г) гидроксида кальция и 30 мл толуола в качестве азеотропобразующего агента. Реакционную массу перемешивали

при 450 ± 10 об/мин и кипятили с отбором реакционной воды в насадке Дина–Старка. После отгонки расчетного количества реакционной воды (продолжительность около 7 ч) реакционную массу охлаждали. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием под вакуумом, промывали этанолом до полного удаления непрореагировавшего глицерина и сушили в течение 1 ч при температуре $105\text{ }^\circ\text{C}$. Полученный глицерат кальция хранили в эксикаторе под аргоном над твердым NaOH. ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, cm^{-1} : 3229 сл. (OH), 2874 ср. (C–H), 2836 сл. (C–H), 1128 сл. (C–O), 1091 ср. (C–O), 3641 сл. (Ca–O), 1370 сл. [$\delta(\text{C–O–H})$], 1306 с. [$\delta(\text{C–O–H})$]. Элементный анализ: найдено С ($29.9 \pm 3.0\%$), Н ($6.0 \pm 0.6\%$) [$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6)_2$]; вычислено С (32.4%), Н (6.3%).

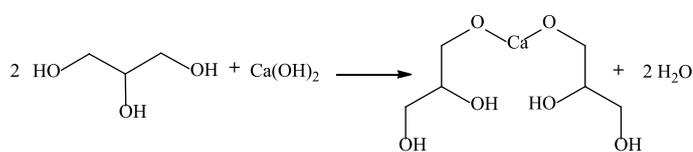


Рис. 1. Схема синтеза глицерата кальция.
Fig. 1. Scheme of calcium glyceroxide synthesis.

Проведение каталитических экспериментов

1) Для исследования влияния основных катализаторов на скорость этерификации глицерина олеиновой кислотой были выбраны следующие кальцийсодержащие катализаторы: оксид кальция, гидроксид кальция, олеат кальция, этилат кальция, бутилат кальция и глицерат кальция. В реактор, снабженный верхнеприводной мешалкой (интенсивность перемешивания – 350 об/мин), насадкой Дина–Старка для удаления реакционной воды азеотропной отгонкой и обратным холодильником

загружали 1 моль (92.09 г) глицерина, 1 моль (282.46 г) олеиновой кислоты и 70 мл толуола в качестве азеотропообразующего агента. Далее при перемешивании загружали один из катализаторов из приведенного списка (табл. 1) в количестве 1.5 мол. %. Затем температуру реакционной массы поднимали до температуры кипения азеотропа и выдерживали при данной температуре в течение 4 ч. Реакционную воду собирали в насадке Дина–Старка.

2) Для исследования влияния количества глицерата кальция на скорость этерификации глицерина олеиновой кислотой была проведена этерификация в аналогичных условиях с той разницей, что в каждом опыте изменяли количество используемого катализатора от 1 до 6 мол. % (табл. 2) и синтез проводили в течение 10 ч. После окончания синтеза непрореагировавший глицерин отделяли в делительной воронке, а азеотропообразующий агент (толуол) отгоняли в вакууме водоструйного насоса.

Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Моноглицерид олеиновой кислоты: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356 (3.2) [M]⁺, 339 (23.7), 264 (99.9), 166 (15.7), 137 (24.9), 112 (23.3), 98 (45.9), 83 (31.8), 69 (32.4), 55 (60.3), 41 (55.7). Диглицерид олеиновой кислоты: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 (11.8), 265 (8.6), 185 (51.2), 129 (99.9), 97 (14.3), 83 (21.4), 69 (28.2), 55 (59.1), 41 (42.4). Олеиновая кислота: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 282 (5.5) [M]⁺, 264 (41.9), 151 (18.9), 123 (24), 111 (30.3), 97 (65), 83 (67.8), 69 (66.4), 55 (99.9), 41 (80).

На основе полученных данных хромато-масс-спектрологии был рассчитан материальный баланс лабораторных синтезов этерификации глицерина олеиновой кислотой для определения технологических показателей (конверсия и селективность).

Таблица 1. Загрузки кальцийсодержащих катализаторов
Table 1. Loads of calcium-containing catalysts

Катализатор Catalyst	CaO	Ca(OH) ₂	Ca(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂	Ca(C ₂ H ₅ O) ₂	Ca(C ₄ H ₉ O) ₂	Ca(C ₃ H ₇ O ₃) ₂
Количество, мол. % Amount, mol %	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Количество, г Amount, g	0.84	1.11	9.04	1.95	2.79	3.33

Таблица 2. Загрузка глицерата кальция, катализатор Ca(C₃H₇O₃)₂
Table 2. Loading amounts of calcium glyceroxide, catalyst Ca(C₃H₇O₃)₂

Количество, мол. % Amount, mol %	1	1.25	1.5	2	4	6
Количество, г Amount, g	2.22	2.78	3.33	4.44	8.88	13.33

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве катализаторов были испытаны три группы соединений кальция: первая – оксид и гидроксид кальция, вторая – соль кальция и олеиновой кислоты и третья группа – алкоголяты кальция – этиловый спирт, бутиловый спирт и глицерин. Каталитическую активность полученных основных катализаторов на основе соединений кальция исследовали на примере этерификации глицерина олеиновой кислотой.

Известно, что реакции этерификации могут протекать по нескольким гидроксильным группам глицерина с образованием смесей продуктов. Взаимодействие глицерина с олеиновой кислотой проходит по схеме последовательных реакций. Вначале осуществляется накопление моноглицерида олеиновой кислоты с последующим его расходом на образование диглицерида.

Установлено (рис. 2), что применение оксида и гидроксида кальция позволяет достичь степени конверсии по глицерину 27.07% и 28.66% соответственно, а по олеиновой кислоте 28.65% и 30.17% в одинаковых условиях. Применение олеата кальция более эффективно: конверсия по глицерину

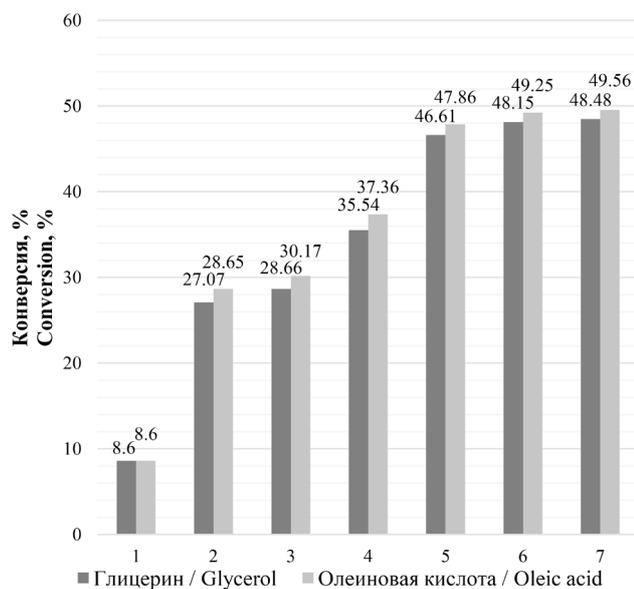


Рис. 2. Влияние катализатора на конверсию реагентов: 1 – без использования катализатора, 2 – оксид кальция CaO , 3 – гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 4 – олеат кальция $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$, 5 – этилат кальция $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, 6 – бутилат кальция $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$, 7 – глицерат кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$.

Fig. 2. Influence of a catalyst on the reagent conversion: 1 – no catalyst used, 2 – calcium oxide CaO , 3 – calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 4 – calcium oleate $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$, 5 – calcium ethoxide $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, 6 – calcium butoxide $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$, 7 – calcium glyceroxide $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$.

составила 35.54%, а по олеиновой кислоте 37.36%. Применение алкоголятов кальция позволило достичь наибольшего значения конверсии, которая при использовании глицерата кальция составила 48.48% по глицерину составила и 49.56% по олеиновой кислоте. При этом существенной разницы между этилатом, бутилатом и глицератом кальция не обнаружено. Вероятно, этилат и бутилат кальция в процессе синтеза превращаются в глицерат кальция.

Ни в одном из опытов образование триглицеридов не обнаружено. Применение $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO показало схожие значения селективности образования моно- и диглицеридов – около 95% и 2.5% соответственно (рис. 3). Наиболее высокая селективность (выше 97%) образования моноглицеридов достигнута при применении в качестве катализаторов алкоголятов кальция.

Проведены исследования влияния количества глицерата кальция на процесс этерификации глицерина олеиновой кислотой. Количество катализатора изменяли в пределах от 1 до 6 мол. %. Исходные данные по загрузке реагентов и катализатора представлены в табл. 2.

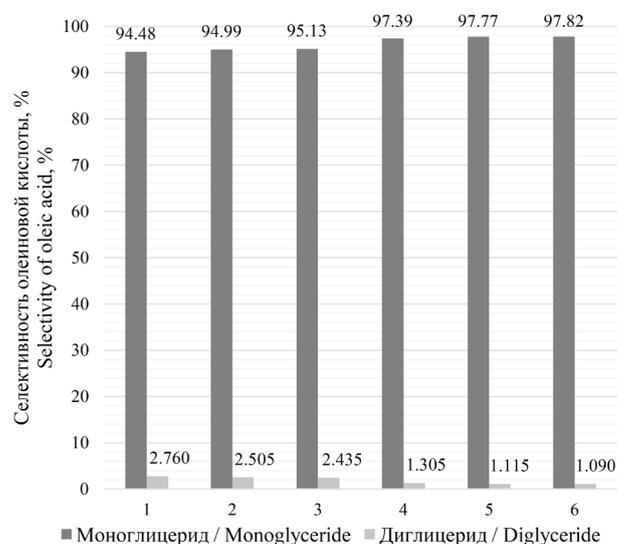


Рис. 3. Влияние типа катализатора на селективность расходования олеиновой кислоты: 1 – оксид кальция CaO , 2 – гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 – олеат кальция $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$, 4 – этилат кальция $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, 5 – бутилат кальция $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$, 6 – глицерат кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$.

Fig. 3. Influence of the catalyst type on the selectivity for the oleic acid consumption: 1 – calcium oxide CaO , 2 – calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 – calcium oleate $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$, 4 – calcium ethoxide $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, 5 – calcium butoxide $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$, 6 – calcium glyceroxide $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$.

В ходе реакции следили за изменением степени превращения олеиновой кислоты в реакционной системе во времени. Пробы отбирали в течение 10 ч синтеза. Результаты изменения конверсии олеиновой кислоты для каждой концентрации катализатора приведены на рис. 4.

Исследование влияния количества глицерата кальция на конверсию олеиновой кислоты показало, что конверсия олеиновой кислоты повышается при изменении количества катализатора с 1 до 1.5 мол. % с 58% до 86% за 10 ч проведения синтеза. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора почти не влияет на ход синтеза. Таким образом, определена оптимальная концентрация катализатора, равная 1.5 мол. %, позволяющая достичь максимального значения конверсии олеиновой кислоты при минимальном содержании катализатора.

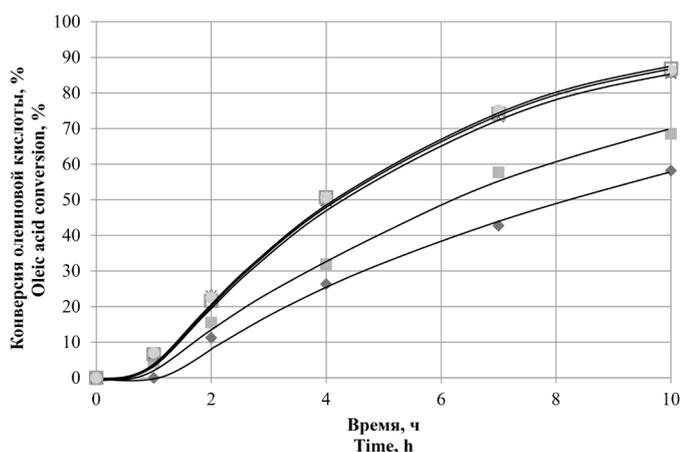


Рис. 4. Зависимость конверсии олеиновой кислоты от времени. Количество глицерата кальция, мол. %: ♦ 1; ■ 1.25; × 1.5; ▲ 2; ● 4; □ 6.

Fig. 4. Time dependence of oleic acid conversion. The amount of calcium glycerate, mol %: ♦ 1; ■ 1.25; × 1.5; ▲ 2; ● 4; □ 6.

Предложенный способ этерификации глицерина олеиновой кислотой в присутствии глицерата кальция в качестве катализатора позволяет получить многофункциональную добавку для переработки полимеров, сочетающую пластифицирующие агенты в виде моно- и диглицеридов олеиновой кислоты и кальцийсодержащие соединения, которые обладают термостабилизирующим действием на хлорсодержащие полимеры [7]. Основные характеристики полученной многофункциональной добавки по разработанному методу представлены в табл. 3.

Разработанная добавка отнесена к 4 классу опасности санитарной службой Российской Федерации, что позволяет использовать данную добавку без ограничений в любых ПВХ-изделиях, включая пластику медицинского назначения.

Образец многофункциональной добавки прошел тестирование в модельной рецептуре пластика медицинского назначения на основе «сверхвысокомолекулярного» ПВХ-С8059У [21] производства АО «Каустик» г. Волгоград, Россия. Введение добавки осуществляли за счет частичной замены (5%) диоктилтерефталата в рецептуре без изменения общего количества массы композиции. Получение ПВХ композиции осуществляли в смесителе «P-600» комплекса «Brabender» (Brabender Technologie, Германия) позволяющем контролировать в автоматическом режиме по ходу процесса изменение температуры и нагрузки на перемешивающее устройство [22].

Параметры получения ПВХ-композиций в смесителе комплекса «Brabender» представлены в табл. 4. Температура 93–94 °С, время смешения 20 мин, скорость вращения перемешивающего устройства 100 мин⁻¹.

Технологических затруднений при получении ПВХ композиции при использовании исследуемой добавки не наблюдалось. Как контрольная, так и экспериментальная композиция представляли собой сыпучие порошки без агломератов. Крутящий

Таблица 3. Основные характеристики полученной многофункциональной добавки
Table 3. Main characteristics of the obtained multifunctional additive

Аналитически контролируемые компоненты Analytically controlled components	Значение Value
Содержание моноглицеридов олеиновой кислоты, % Content of oleic acid monoglycerides, %	82–86
Содержание диглицеридов олеиновой кислоты, % Content of diglycerides of oleic acid, %	1.5–5
Массовая доля кальция, % Mass fraction of calcium, %	<0.2
Кислотное число, мг KOH/г Acid number, mg KOH/g	20–25

Таблица 4. Режим изготовления ПВХ-композиций
Table 4. Production mode for polyvinyl chloride (PVC) compositions

Крутящий момент на перемешивающем устройстве, Н·м Torque on the mixing device, N·m	Экспериментальная композиция Experimental composition	Контрольная композиция Control composition
Максимальный Maximum	0.81	0.86
В «сухой» точке At the dry point	0.39	0.41
В конце теста (12 мин) At the end of the test (12 min)	0.34	0.44
Время достижения «сухой» точки, с Time to reach the dry point, s	240	246
Удельные затраты энергии при получении ПВХ-композиции, Н·м/г Specific energy consumption during the production of PVC composition, N·m/g	6.8	7.7

момент при достижении сухой точки экспериментальной композиции имеет более низкое значение (0.39 Н·м) по сравнению с контрольной композицией (0.41 Н·м), следовательно, сопротивление, оказываемое композицией при работе смесителя, ниже. Также введение разработанной добавки позволило сократить время достижения «сухой» точки. Оба этих фактора подтверждают эффективность добавки, которая более чем на 11% снижает затраты энергии на получение ПВХ-композиции.

Полученные ПВХ-композиции самостоятельно высыпались из загрузочного устройства в рабочую зону экструдера, где из порошка формировался стренг, из которого в дальнейшем были получены гранулы для последующего тестирования.

Показатели материала, полученного из контрольной и экспериментальной композиций, приведены в табл. 5.

Полученные результаты показали значительное увеличение термостабильности ПВХ-композиции. Повышение термостабилизирующего эффекта обусловлено наличием кальцийсодержащих соединений в составе добавки, что придает ей многофункциональность.

Таблица 5. Показатели ПВХ-композиционных материалов
Table 5. Indicators of PVC composite materials

Показатель Indicator	Экспериментальная композиция Experimental composition	Контрольная композиция Control composition
Термостабильность при 190 °С, (метод «Конго-красный»), мин Thermal stability at 190 °С, (Congo red method), min	122	86
Показатель текучести расплава при 190 °С и нагрузке 10 кг через капилляр диаметром 2 мм, г/10 мин Melt flow rate at 190 °С and a load of 10 kg through a capillary with a diameter of 2 mm, g/10 min	17.7	11.1

Таким образом, разработанный способ позволяет получить добавку, которая в рецептуре для изделий медицинского назначения действует в качестве процессинговой добавки и улучшает показатели переработки: снижает внутреннее трение и предотвращает прилипание к металлическим частям перерабатывающих машин, а также позволяет повысить термостабильность и показатель текучести расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что алкоголяты кальция катализируют реакцию этерификации глицерина олеиновой (или высшими) кислотой, повышают конверсию исходных веществ и селективность образования моноглицеридов по сравнению с оксидом, гидроксидом и олеатом кальция. Найдено оптимальное соотношение компонентов: глицерин : олеиновая кислота : глицерат кальция – 1 : 1 : 0.015 соответственно, позволяющее достичь максимальной конверсии олеиновой кислоты (до 86%) за 10 ч синтеза. Предложен метод этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами в присутствии

кальцийсодержащего катализатора позволяющий исключить стадию очистки от катализатора при получении композиции, обладающей свойствами многофункциональной добавки для переработки поливинилхлорида.

Благодарности

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проект FZUS-2021-0013) с использованием оборудования ЦКП «Физико-химические методы анализа» ВолгГТУ. Авторы выражают благодарность специалистам АО «Каустик» г. Волгоград за исследование многофункциональной добавки.

Acknowledgments

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the State Assignment (project FZUS-2021-0013) and carried out using the equipment of the Central Collective Use Center "Physical and Chemical Methods of Analysis" of the Volgograd State Technical University. The authors thank the specialists of JSC Kaustik, Volgograd, for the study of the multifunctional additive.

Вклад авторов

Ю.А. Зотов – разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи;

Д.М. Заправдина – разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации;

Е.В. Шишкин – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Ю.В. Попов – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Authors' contributions

Yu.L. Zotov – design of the research concept, development of the experiment, discussion and analysis of the results, and writing the text of the article;

D.M. Zapravdina – design of the research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, and preparation of the data obtained for publication;

E.V. Shishkin – consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

Yu.V. Popov – consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bockey D. The significance and perspective of biodiesel production—A European and global view. *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*. 2019;26(40). <https://doi.org/10.1051/ocl/2019042>
2. Зотов Ю.Л., Медников Е.В., Леденев С.М., Анищенко О.В., Шевченко М.А.; под ред. Ю.В. Попова. *Химическая технология. Альтернативные и биодизельные топлива*. Волгоград: ВолгГТУ; 2017. 196 с.
3. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Чанышев Р.Р. *Физические и химические свойства глицерина*. М.: Химия; 2003. 200 с.
4. Macierzanka A., Szlag H. Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: preparation of modified acylglycerol emulsifiers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004;43(24):7744–7753. <https://doi.org/10.1021/ie040077m>

REFERENCES

1. Bockey D. The significance and perspective of biodiesel production—A European and global view. *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*. 2019;26(40). <https://doi.org/10.1051/ocl/2019042>
2. Zotov Yu.L., Mednikov E.V., Ledenev S.M., Anishchenko O.V., Shevchenko M.A.; Popov Yu.V. (Ed.). *Khimicheskaya tekhnologiya. Al'ternativnye i biodizel'nye topliva (Chemical Technology. Alternative and Biodiesel Fuels)*. Volgograd: VSTU; 2017. 196 p. (in Russ.).
3. Rakhmankulov D.L., Kimsanov B.Kh., Chanyshv R.R. *Fizicheskie i khimicheskie svoistva glitserina (Physical and Chemical Properties of Glycerin)*. Moscow: Khimiya; 2003. 200 p. (in Russ.).
4. Macierzanka A., Szlag H. Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: preparation of modified acylglycerol emulsifiers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004;43(24):7744–7753. <https://doi.org/10.1021/ie040077m>

5. Zhang Z., Huang H., Ma X., Li G., Wang Y., Sun G., Teng Y., Yan R., Zhang N., Li A. Production of diacylglycerols by esterification of oleic acid with glycerol catalyzed by diatomite loaded $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$. *J. Ind. Eng. Chem.* 2017;53(25):307–316. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.05.001>
6. Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М. Способ получения пластификатора для поливинилхлоридной композиции: пат. 2643996 РФ. Заявка № 2017100414, заявл. 09.01.2017; опубл. 06.02.2018, Бюл. № 4. 6 с.
7. Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М., Шишкин Е.В., Рыжова А.А. Малоотходная технология получения многофункциональных добавок на основе сложных эфиров глицерина для поливинилхлорида. *Химическая промышленность сегодня*. 2018;(5):3–8.
8. Лебедев Н.Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Альянс; 2016. 592 с.
9. Wee L.H., Lescouet T., Fritsch J., Bonino F., Rose M., Sui Z., Garrier E., Packet D., Bordiga S., Kaskel S., Herskowitz M., Farrusseng D., Martens J.A. Synthesis of monoglycerides by esterification of oleic acid with glycerol in heterogeneous catalytic process using tin–organic framework catalyst. *Catal. Lett.* 2013;143(4):356–363. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0970-1>
10. Åkerman C.O., Gaber Y., Ghani N.A., Lämsä M., Hatti-Kau, R. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic.* 2011;72(3–4):263–269. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.06.014>
11. Kotwal M., Deshpande S.S., Srinivas D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst. *Catal. Commun.* 2011;12(14):1302–1306. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.05.008>
12. Hamerski F., Prado M.A., da Silva V.R., Voll F.A.P., Corazza M.L. Kinetics of layered double hydroxide catalyzed esterification of fatty acids with glycerol. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016;117(1):253–268. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0942-0>
13. Kong P.S., Aroua M.K., Daud W.M.A.W. Catalytic esterification of bioglycerol to value-added products. *Rev. Chem. Eng.* 2015;31(5):437–451. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0004>
14. Esipovich A., Danov S., Belousov A., Rogozhin A. Improving methods of CaO transesterification activity. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014;395:225–233. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.011>
15. Sánchez-Cantú M., Reyes-Cruz F.M., Rubio-Rosas E., Pérez-Díaz L.M., Ramírez E., Valente J.S. Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction. *Fuel.* 2014;138(15):126–133. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.006>
16. Kawashima A., Matsubara K., Honda K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 2009;100(2):696–700. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.049>
17. Kouzu M., Tsunomori M., Yamanaka S., Hidaka J. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Adv. Powder Technol.* 2010;21(4):488–494. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.04.007>
18. Fa K., Nguyen A.V., Miller J.D. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation. *Int. J. Mineral Process.* 2006;81(3):166–177. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.08.006>
5. Zhang Z., Huang H., Ma X., Li G., Wang Y., Sun G., Teng Y., Yan R., Zhang N., Li A. Production of diacylglycerols by esterification of oleic acid with glycerol catalyzed by diatomite loaded $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$. *J. Ind. Eng. Chem.* 2017;53(25):307–316. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.05.001>
6. Zotov Yu.L., Zapravdina D.M. Method for obtaining plasticiser for polyvinyl chloride composition: RF pat. 2643996. Publ. 06.02.2018 (in Russ.).
7. Zotov Yu.L., Zapravdina D.M., Shishkin Ye.V., Ryzhova A.A. Low-waste technology for the production of multifunctional additives based on glycerol esters for polyvinyl chloride. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Developments*. 2018;(5):3–8 (in Russ.).
8. Lebedev N.N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis)*. Moscow: Al'yans; 2016. 592 p. (in Russ.).
9. Wee L.H., Lescouet T., Fritsch J., Bonino F., Rose M., Sui Z., Garrier E., Packet D., Bordiga S., Kaskel S., Herskowitz M., Farrusseng D., Martens J.A. Synthesis of monoglycerides by esterification of oleic acid with glycerol in heterogeneous catalytic process using tin–organic framework catalyst. *Catal. Lett.* 2013;143(4):356–363. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0970-1>
10. Åkerman C.O., Gaber Y., Ghani N.A., Lämsä M., Hatti-Kau, R. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic.* 2011;72(3–4):263–269. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.06.014>
11. Kotwal M., Deshpande S.S., Srinivas D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst. *Catal. Commun.* 2011;12(14):1302–1306. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.05.008>
12. Hamerski F., Prado M.A., da Silva V.R., Voll F.A.P., Corazza M.L. Kinetics of layered double hydroxide catalyzed esterification of fatty acids with glycerol. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016;117(1):253–268. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0942-0>
13. Kong P.S., Aroua M.K., Daud W.M.A.W. Catalytic esterification of bioglycerol to value-added products. *Rev. Chem. Eng.* 2015;31(5):437–451. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0004>
14. Esipovich A., Danov S., Belousov A., Rogozhin A. Improving methods of CaO transesterification activity. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014;395:225–233. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.011>
15. Sánchez-Cantú M., Reyes-Cruz F.M., Rubio-Rosas E., Pérez-Díaz L.M., Ramírez E., Valente J.S. Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction. *Fuel.* 2014;138(15):126–133. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.006>
16. Kawashima A., Matsubara K., Honda K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 2009;100(2):696–700. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.049>
17. Kouzu M., Tsunomori M., Yamanaka S., Hidaka J. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Adv. Powder Technol.* 2010;21(4):488–494. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.04.007>
18. Fa K., Nguyen A.V., Miller J.D. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation. *Int. J. Mineral Process.* 2006;81(3):166–177. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.08.006>

19. Anastopoulos G., Dodos G.S., Kalligeros S., Zannikos F. Biodiesel production by ethanolysis of various vegetable oils using calcium ethoxide as a solid base catalyst. *Int. J. Green Energy*. 2013;10(5):468–481. <https://doi.org/10.1080/15435075.2012.674081>

20. León-Reina L., Cabeza Au., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., Granados M.L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *J. Catal.* 2013;300:30–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.016>

21. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. *Поливинилхлорид*: пер. с англ.; под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Профессия; 2007. 728 с.

22. Шах В. *Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения*: пер. с англ.; под ред. А.Я. Малкина. СПб.: Научные основы и технологии; 2009. 732 с.

19. Anastopoulos G., Dodos G.S., Kalligeros S., Zannikos F. Biodiesel production by ethanolysis of various vegetable oils using calcium ethoxide as a solid base catalyst. *Int. J. Green Energy*. 2013;10(5):468–481. <https://doi.org/10.1080/15435075.2012.674081>

20. León-Reina L., Cabeza Au., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., Granados M.L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *J. Catal.* 2013;300:30–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.016>

21. Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A. *Polivinilklorid (Polyvinylchloride)*: transl. from Engl. St. Petersburg: Professiya; 2007. 728 p. (in Russ.).

[Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A. *PVC Handbook*. Munich: Hanser; 2005. 723 p.]

22. Shah V. *Spravochnoe rukovodstvo po ispytaniyam plastmass i analizu prichin ikh razrusheniya (Reference guide to testing plastics and analyzing the causes of their failure)*: transl. from Engl. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2007. 728 p. (in Russ.).

[Shah V. *Handbook of plastics testing and failure analysis*. Brea: John Wiley & Sons; Inc., 2007. 656 p.]

Об авторах:

Зотов Юрий Львович, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, SPIN-код РИНЦ 7543-9740, <http://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Заправдина Дарья Михайловна, ассистент кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 2913-1891, <https://orcid.org/0000-0002-8654-2382>

Шишкин Евгений Вениаминович, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, SPIN-код РИНЦ 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Попов Юрий Васильевич, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: iury.popov@yandex.ru. Scopus Author ID 26028090100, SPIN-код РИНЦ 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

About the authors:

Yuriy L. Zotov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, RSCI SPIN-code 7543-9740, <http://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Daria M. Zapravdina, Assistant, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. RSCI SPIN-code 2913-1891, <https://orcid.org/0000-0002-8654-2382>

Evgeniy V. Shishkin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, RSCI SPIN-code 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Yuriy V. Popov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: iury.popov@yandex.ru. Scopus Author ID 26028090100, RSCI SPIN-code 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

Поступила: 09.11.2022; получена после доработки: 23.11.2022; принята к опубликованию: 11.05.2023.
The article was submitted: November 09, 2022; approved after reviewing: November 23, 2022; accepted for publication: May 11, 2023.