

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ И ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.И. Леонтьева, Т.О. Овчинникова

*Кафедра «Химические технологии органических веществ»,  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; deetanushka@gmail.com*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** ультрадисперсный катализатор; переэтерификация; полиэтерификация; твердость пленкообразующего.

**Аннотация:** Рассмотрено влияние ультрадисперсных катализаторов на кинетику процессов переэтерификации и полиэтерификации. Установлено, что использование катализаторов позволяет сократить время проведения процесса полиэтерификации и увеличить выход по стадии.

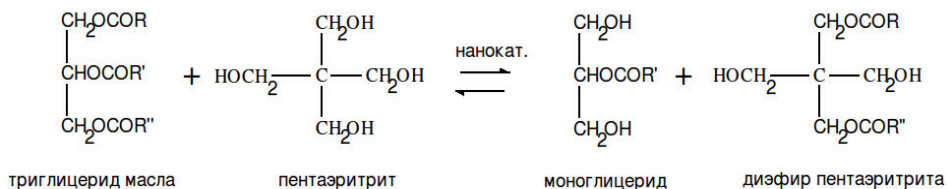
Пленкообразующие вещества, применяемые в лакокрасочной промышленности, представляют собой высокомолекулярные продукты поликонденсации многоосновных кислот, многоатомных спиртов и жирных кислот растительных масел. Основными реакциями получения пленкообразующего являются переэтерификация и полиэтерификация.

Новым направлением в синтезе органического пленкообразующего вещества является проведение переэтерификации в присутствии ультрадисперсных металлов, которые выполняют роль катализатора процесса, одним из преимуществ которых является развитая поверхность контакта.

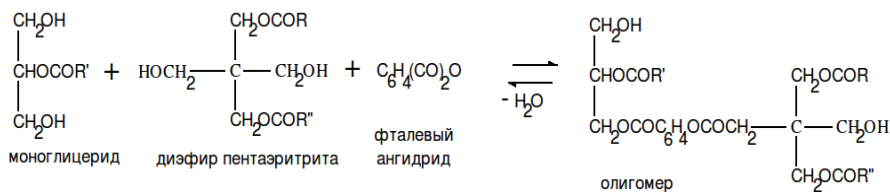
Экспериментальные исследования по оценке эффективности применения ультрадисперсных катализаторов на кинетику переэтерификации и полиэтерификации проводились на примере лака ПФ-060.

В качестве катализаторов использовали рицинолеат лития и оксид никеля NiO, ингибированного хромом, в наноструктурированной форме с размером частиц 40...100 нм. Обоснование выбора именно этого катализатора представлено авторами в работе [1].

Пленкообразующее получается в результате проведения процесса в две стадии. Процесс переэтерификации



На первой стадии процесса получения лака ПФ-060 образуется переэтерификат, который представляет собой продукт взаимодействия растительного масла с пентаэритритом в присутствии рицинолеата лития и катализатора в наноструктурированной форме. Процесс полиэтерификации



На второй стадии производства лака ПФ-060 в полученную реакцию смесь загружают фталевый ангидрид, в результате чего образуется олигомер, который затем растворяется в органическом растворителе.

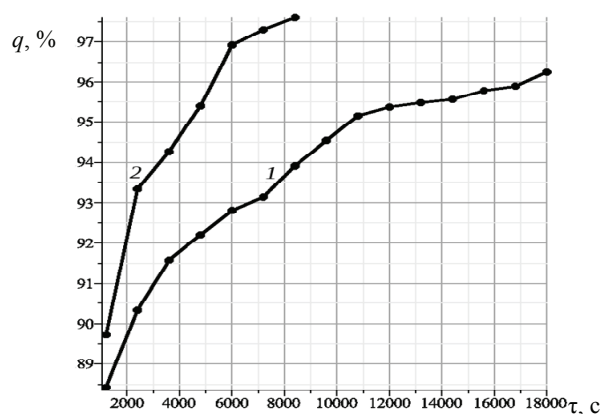
Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что длительность процесса переэтерификации по традиционной технологии составляет 35–50 мин, а при использовании ультрадисперсного катализатора время процесса сократилось до 10–20 мин. Время процесса переэтерификации сократилось в 2,5–3,5 раза в результате ускорения процесса расщепления масла до моноглицеридов и вступления во взаимодействие с многоатомным спиртом.

Завершенность процесса полиэтерификации определяется по степени превращения. Оценка эффективности влияния катализатора в наноструктурированной форме на степень превращения сырья оценивали по изменению концентрации гидроксильных групп

$$q = \frac{C_{\text{OH}_0} - C_{\text{OH}}}{C_{\text{OH}_0}}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{OH}_0}$  и  $C_{\text{OH}}$  – начальная и действующая концентрации функциональных групп.

Из анализа результатов экспериментальных данных, представленных в виде графической зависимости (рис. 1), видно, что степень превращения процесса полиэтерификации по технологии с использованием катализаторов в наноструктурированной форме равна 0,975, а по традиционной – 0,961. Из чего следует вывод, что использование оксидного катализатора позволяет не только сократить время процесса полиэтерификации с пяти часов до двух, но и увеличить выход целевого продукта.



**Рис. 1. Зависимость степени превращения функциональных групп от времени:**  
1 – по традиционной технологии; 2 – по технологии с использованием катализатора в наноструктурированной форме

Кроме того, было рассмотрено влияние катализатора в наноструктурированной форме на длину цепи олигомера. Для вывода уравнения по определению длины цепи олигомера воспользуемся принципом Флори [2], предполагающим равную реакционную способность групп, тогда плотность распределения системы по длине цепи олигомера выразится зависимостью

$$p_i = q^{i-1}(1-q), \quad (2)$$

где  $i$  – число звеньев в цепи, шт;  $q$  – степень превращения.

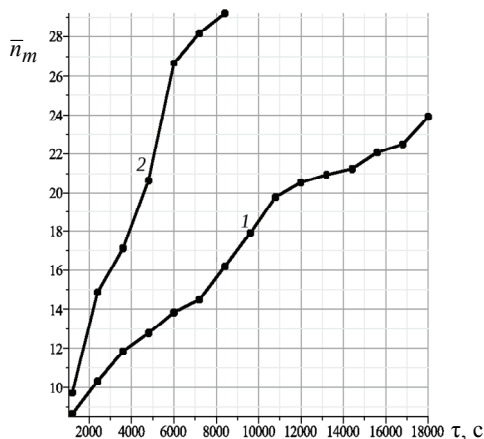
Тогда длина звена олигомера, шт,

$$\bar{n}_m = \sum_{i=1}^{\infty} iq^{i-1}(1-q). \quad (3)$$

Расчетные данные длины цепи олигомера, найденные по зависимости (3), для продукта, полученного при использовании катализатора в наноструктурированной форме и по традиционной технологии, представлены на рис. 2.

Расчетные значения длины цепи олигомера составляют 29 мономеров для продукта, полученного по технологии с использованием катализатора в наноструктурированной форме, и 24 мономера – по традиционной технологии. С увеличением числа звеньев мономеров возрастает твердость пленкообразующего, что подтверждено результатами испытаний, представленными авторами работы [1]. При использовании металлов в наноструктурированной форме в технологии получения пленкообразующих веществ твердость лакового покрытия равна 0,19 у.е., а для лака, полученного по традиционной технологии, – 0,12 у.е.

Результаты экспериментальных исследований по использованию катализаторов оксида никеля (NiO), ингибированного хромом в наноструктурированной форме в процессах перэтерификации и полиэтерификации, показали высокую эффективность как по кинетическим характеристикам процессов, так и при формировании качественных показателей продукта – лака ПФ-060 [3]. Применение катализаторов на стадиях перэтерификации и полиэтерификации позволяет получить пленкообразующее вещество, соответствующее лаку высшего качества, имеющего низкую цветность 10–15 ед., кислотное число 7,1 мг КОН/г, время высыхания 14 ч, высокую твердость покрытия, что значительно превышает качественные характеристики пленкообразующего, получаемого по традиционной технологии.



**Рис. 2. Расчетные значения длины цепи олигомеров, получаемых при полиэтерификации:**

1 – по традиционной технологии; 2 – по технологии с использованием катализатора в наноструктурированной форме

### Список литературы

1. Леонтьева, А.И. Формирование качественных показателей органического пленкообразующего вещества на стадии перэтерификации / А.И. Леонтьева, Т.О. Деева // *Вопр. соврем. науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского.* – 2011. – № 1(32). – С. 377–381.

2. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений [Электронный ресурс] // под ред. В.П. Шибаева. – М., 2002. – Режим доступа : <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/lachinov/>. – Загл. с экрана.

3 Деева, Т.О. О возможности применения ультрадисперсных материалов в качестве катализаторов при получении органического пленкообразующего вещества / Т.О. Деева, В.С. Чашемов // *Соврем. наука: теория и практика : сб. науч. тр. 1 междунар. науч.-практ. конф. / Северо-Кавказ. гос. техн. ун-т.* – Ставрополь, 2010. – С. 18–20.

---

## Research into the Kinetics of Processes Transesterification and Polyesterification under the Use of Ultradisperse Catalysts

A.I. Leontyeva, T.O. Ovchinnikova

*Department "Chemical Processes of Organic Substances", TSTU;  
deetanushka@gmail.com*

**Key words and phrases:** hardness of film-forming; polyesterification; transesterification; ultradisperse catalyst.

**Abstract:** The paper studies the effect of ultradisperse catalysts on the kinetics of transesterification and polyesterification. It is established that the use of catalysts enables to reduce the time of the polyesterification process and increase the output on phase.

---

## Untersuchung der Kinetik der Prozesse der Umesterung und der Polyveresterung bei der Anwendung der ultradispersen Katalysatoren

**Zusammenfassung:** Es ist die Einwirkung der ultradispersen Katalysatoren auf die Kinetik der Prozesse der Umesterung und der Polyveresterung betrachtet. Es ist festgestellt, daß die Anwendung der Katalysatoren die Zeit der Durchführung des Prozesses der Polyveresterung verkürzt und die Ausbeute am Stadium vergrößert.

---

## Etude de la cinétique des processus de la transéthérification et de la polyéthérification lors de l'emploi des catalyseurs ultradispersés

**Résumé:** Est examinée l'influence des catalyseurs ultradispersés sur la cinétique des processus de la transéthérification et de la polyéthérification. Est établi que l'emploi des catalyseurs permet de réduire le temps de la réalisation du processus de la polyéthérification et d'augmenter le débit sur le stade.

---

**Авторы:** *Леонтьева Альбина Ивановна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химические технологии органических веществ»; *Овчинникова Татьяна Олеговна* – аспирант кафедры «Химические технологии органических веществ», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».