

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ИХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ

И.Н. Вихарева[✉], П.А. Кручинина, И.Т. Шарапова, Д.В. Николаев, К.В. Матвеев
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] vikharevain@susu.ru

Аннотация. Поливинилхлорид относится к наиболее широко используемой группе термопластов. Большая часть рынка изделий на основе ПВХ принадлежит пластифицированным композициям. Пластификаторы являются наиболее используемыми добавками в пластмассовой промышленности, более 90 % пластификаторов используется в ПВХ. Среди них фталаты благодаря хорошей совместимости с ПВХ и обеспечению комплекса важных технологических показателей занимают лидирующие позиции. Однако оценка их токсического действия послужила фактором, стимулирующим ограничение использования пластификатора ДОФ. Среди альтернативных пластификаторов известны эфиры дикарбоновых кислот, обеспечивающие пониженную токсичность и высокую морозостойкость получаемым композициям. В связи с этим получены эфиры дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов. Исследована их совместимость с поливинилхлоридом. Проведена оценка пластифицирующего действия полученных эфиров. Изучены термомеханические характеристики ПВХ композиций с содержанием разработанных пластификаторов, определена температура стеклования, выделены области стеклообразного и высокоэластичного состояния пластикаторов. Показано, что химическое строение используемого дикарбоксилата в качестве пластификатора определяет важные технологические и эксплуатационные характеристики получаемых ПВХ пластикаторов.

Ключевые слова: адипинат; глутарат; морозостойкость; оксиэтилированный спирт; пластификатор; поливинилхлорид; полимер; сложный эфир; совместимость; технологичность; эффективность.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

Для цитирования: Влияние физико-химических характеристик эфиров дикарбоновых кислот на их пластифицирующую способность / И.Н. Вихарева, П.А. Кручинина, И.Т. Шарапова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 149–159. DOI: 10.14529/chem250416

Original article
DOI: 10.14529/chem250416

THE EFFECT OF THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF DICARBOXYLIC ACID ESTERS ON THEIR PLASTICIZING ABILITY

I.N. Vikhareva[✉], P.A. Kruchinina, I.T. Sharapova, D.V. Nikolaev, K.V. Matveev
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] vikharevain@susu.ru

Abstract. Polyvinyl chloride (PVC) belongs to the most widely used group of thermoplastic materials. The market for PVC-based products is especially rich in plasticized compositions. Plasticizers are the most widespread additives in polymer industry, more than 90% of plasticizers are used in PVC. Among them, phthalates occupy the leading position, due to their good compatibility with PVC and provision of a complex of important technological indicators. However, the assessment of their toxic effect has served as a factor stimulating the restriction of the DOP plasticizer application. Among alternative plasticizers, esters of dicarboxylic acids are known to ensure reduced toxicity and high frost resistance in the resulting

compositions. Thereupon, esters of dicarboxylic acids and oxyethylated alcohols have been obtained. Their compatibility with PVC has been investigated. The plasticizing effect of the obtained esters has been evaluated. The thermomechanical characteristics of PVC compositions containing the developed plasticizers have been studied, the glass transition temperature has been determined, and the areas of glassy and highly elastic states of the plastics have been identified. It is shown that the chemical structure of the dicarboxylate used as a plasticizer determines important technological and operational characteristics of the obtained PVC plastics.

Keywords: adipate; glutarate; frost resistance; ethoxylated alcohol; plasticizer; polyvinyl chloride; polymer; ester; compatibility; manufacturability; efficiency.

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Order of the Government of the Russian Federation DVGU-2024-0005).

For citation: Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Sharapova I.T., Nikolaev D.V., Matveev K.V. The effect of the physico-chemical characteristics of dicarboxylic acid esters on their plasticizing ability. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):149–159. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250416

Введение

ПВХ является одним из наиболее распространенных полимеров, используемых для широкого спектра применений, в основном из-за его относительно низкой стоимости и высокой универсальности [1–3]. Чистый ПВХ представляет собой жесткий полимер при комнатной температуре с низкой термической стабильностью. Тем не менее, его свойства успешно модифицируют введением в композиции необходимых добавок.

Пластификаторы относятся к числу наиболее важных добавок для придания полимеру комплекса технологических и эксплуатационных характеристик [4–5]. В поливинилхлоридных пластиках их содержание варьируется в зависимости от назначения композиции от 10 до 200 %. Одним из основных требований к добавкам ПВХ является отсутствие миграции из полимера и постоянство свойств в течение всего периода эксплуатации материала [6]. Основными факторами, влияющими на миграцию пластификаторов, являются:

- тип полимера, его молекулярная масса и совместимость с пластификатором;
- тип и концентрация пластификатора, его молекулярная масса, структура и полярность.

Из-за большого числа факторов теоретическое прогнозирование степени миграции пластификатора в прилегающую среду является очень сложным, и эксперименты практически неизбежны.

В последние десятилетия пластификаторы являются одними из самых спорных добавок к ПВХ, поскольку не существует абсолютно немигрирующего пластификатора [7–12]. Фталатные пластификаторы составляют до 85 % от общего числа пластификаторов на рынке [13]. Применение наиболее распространенного диоктилфталата постепенно ограничивается из-за потенциальных угроз здоровью человека и окружающей среде [14–16]. По этой причине были разработаны меры регулирования и контроля использования фталатных пластификаторов [17–19]. Все большее распространение получают более безопасные аналоги: эфиры адипиновой, себаценовой, лимонной, терефталевой, тримеллитовой кислот, фосфатные, циклогександикарбоновые эфиры и альтернативы на биологической основе. Однако некоторые из них имеют ограниченную совместимость с ПВХ, не обеспечивают комплекса свойств или являются более дорогими.

Среди известных промышленных альтернатив широкое применение получили эфиры дикарбоновых кислот, например, диоктиладипинат, диоктилсебаценоат, которые помимо пониженного неблагоприятного воздействия на живой организм обеспечивают превосходные низкотемпературные характеристики получаемым материалам [20].

Спектр применения дикарбоновых кислот достаточно обширный. Мировой рынок адипиновой кислоты оценивается примерно в 6,3 млрд долларов в год. Поэтому с целью устойчивого развития ведутся исследования по разработке биологических методов синтеза кислоты для замены нефтехимического сырья [21–23]. Некоторые другие члены гомологического ряда в настоящее время успешно получают в промышленных масштабах из растительного сырья.

Вышеизложенное определяет необходимость исследований по получению новых сложных эфиров дикарбоновых кислот и исследованию их свойств с целью практического применения

в качестве пластификаторов с оптимальным сочетанием технологических, эксплуатационных и санитарно-гигиенических характеристик.

Экспериментальная часть

Материалы

В качестве матрицы использовали промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида, поставляемый АО «Башкирская содовая компания Каустик» (Стерлитамак, Россия). Он характеризуется константой Фикентчера в интервале 58–70. Пластификатор диоктилфталат (ДОФ), поставляемый АО «Камтэкс-Химпром» (Пермь, Россия). Его основные характеристики: кислотное число (мг КОН/г) $\leq 0,07$, число омыления (мг КОН/г) ≤ 289 , массовая доля летучих веществ (% , не более) 0,1, температура вспышки ($^{\circ}\text{C}$) ≥ 205 . Стабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС) был произведен Ваerlocher GmbH (Ingolstadt, Germany). Внешний вид – порошок, содержание свинца (%) – 89 ± 2 , pH – 7,0–7,5, зольность (%) – минимум 95. Стабилизатор кальций стеариновоокислый (CaSt) был произведен в компании «ХИМСТАБ» (Мытищи, Россия). Основные характеристики: кислотное число (мг КОН/г) – не более 2, содержание кальция (%) – в пределах 6,4–7,5, содержание оксида кальция (%) – в пределах 9,0–10,5. Глутаровая кислота (ТУ 6-09-4712-79) – бесцветные кристаллы или белое твердое вещество без запаха. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,0; температура плавления 96°C . Адипиновая кислота (ГОСТ 10558-80) – белое кристаллическое соединение. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,8; температура плавления $152,3^{\circ}\text{C}$. Бутоксизтанол – бесцветная прозрачная жидкость. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,5; плотность при 20°C ($\text{г}/\text{см}^3$, в пределах) 0,900–0,904; массовая доля воды (% , не более) 0,1; массовая доля кислот (в пересчёте на уксусную кислоту, % , не более) 0,005; температура кипения при 760 мм рт. ст. ($^{\circ}\text{C}$, в пределах) 169–172. Феноксизтанол – бесцветная прозрачная жидкость. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,5; плотность – 1,105–1,110 $\text{г}/\text{см}^3$ (20°C); температура плавления -2°C ; температура кипения 247°C .

Методы синтеза

Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов. В круглодонный химический реактор, снабженный обратным холодильником с ловушкой Дина – Старка, термометром и магнитной мешалкой, загружают расчетное количество дикарбоновой кислоты, спирта и катализатора. Реакцию ведут при температуре кипения реакционной массы до выделения расчетного количества воды в насадке Дина – Старка. По окончании реакции сосуд с реакционной смесью охлаждают. Выделение целевого эфира проводят в зависимости от агрегатного состояния полученного пластификатора. При получении жидких продуктов этерификат отмывают поочередно 5%-ным раствором щелочи, водой и насыщенным раствором хлорида натрия. Сушат свежепрокаленным сульфатом натрия. При получении твердых целевых эфиров в колбу с реакционной смесью добавляют определенное количество этанола и декантируют. Осадок высушивают.

Подготовка образцов

Для изготовления опытных образцов с содержанием разработанных пластификаторов все компоненты композиции перемешивали в лабораторном двухстадийном смесителе ТГНК 5 в течение 60 мин. Для испытаний образцы ПВХ композиций готовили в виде жестких и пластифицированных пленок. ПВХ пленки получали на двухвалковых вальцах SCAMEX при температурном интервале $165\text{--}175^{\circ}\text{C}$ в течение 5–10 мин в зависимости от состава композиции. Отпрессованных образцы получали из вальцованных ПВХ пленок, обрабатывая их на гидравлическом прессе.

Методы анализа

Кислотное и эфирное числа пластификаторов определяли согласно ГОСТ 8728–88 путем титрования спиртового раствора испытуемого продукта раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина.

Показатель преломления (n) сложных эфиров определяли по ГОСТ 18995.2–73 на рефрактометре ИРФ-22.

Плотность сложных эфиров определяли по ГОСТ 18329–2014 с использованием денсиметра общего назначения.

Массовую долю летучих веществ определяли по ГОСТ 8728–88 с целью оценки степени испарения компонентов вещества.

ИК-спектры синтезированных продуктов анализировали методом FTIR спектроскопии (таблетки KBr), которые готовили по стандартной процедуре. Спектры поглощения регистрировали в диапазоне 450–3700 см⁻¹ с использованием Фурье-спектрометра FTIR-8400S (Shimadzu) при комнатной температуре. Разрешение – 4 см⁻¹, количество сканирований 20.

Метод динамического механического анализа (ДМА) использовали для оценки влияния пластификаторов на молекулярную подвижность и температурные переходы пластифицированного ПВХ. Анализ проводили на приборе NETZSCH DMA-242 в режиме растяжения, в интервале температур от минус 80 до плюс 100 °С, при частоте 1 Гц в атмосфере азота, подаваемого со скоростью 100 мл/мин. При этом проводили измерения изменения комплексного модуля упругости на постоянной частоте при повышении температуры полимерного образца. Чувствительность метода к молекулярным движениям позволяет при фиксированной частоте в широком интервале температур определять температурные переходы полимерного образца.

Результаты и обсуждение

Этерификацией дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами получены: дибутоксиэтиладипинат (ДБЭА), дифеноксиэтиладипинат (ДФЭА), дибутоксиэтилглутарат (ДБЭГ), дифеноксиэтилглутарат (ДФЭГ). Выход диэфиров превышает 85%. На продолжительность синтеза заметное влияние оказывает присутствие бензольного кольца в структуре феноксиэтанола, что связано со стерическими затруднениями при вступлении в реакцию. В результате время синтеза феноксипроизводных увеличивается.

Характеристики полученных сложных эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики дикарбоксилатов

Наименование показателя	ДБЭА	ДФЭА	ДБЭГ	ДФЭГ
Кислотное число, мг КОН/г	0,15	0,2	0,23	0,25
Эфирное число, мг КОН/г	321	289	307	291
Молекулярная масса, вычислено	346	386	332	402
Температура плавления, °С	–	96,7	–	–
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,7	0,5	0,3	0,2
Выход, %	87,5	86,9	87,0	85,0
Время реакции, мин	150	180	125	169
Максимальная температура реакции, °С	130	150	118	125

Полученные дикарбоксилаты характеризуются низкими значениями кислотного числа и массовой доли летучих веществ, что является критически важными показателями в производстве материалов на основе ПВХ, а также связано с обеспечением необходимого уровня характеристик и срока эксплуатации готовых изделий. Полученные дибутоксипроизводные кислот представляют собой маслянистые жидкости желтоватого оттенка, дифеноксипроизводные кислот – высоковязкие пастообразные вещества с низкой температурой плавления. Строение полученных диэфиров подтверждено ИК-спектрами. На спектрах отсутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в алифатических карбоновых кислотах в области 1685–1687 см⁻¹, а также в области 1740–1650 см⁻¹, указывающие на группы С=О в карбоновых кислотах. На ИК-спектрах эфиров присутствуют полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в сложных эфирах – 1737 см⁻¹, а также полоса поглощения 1173 см⁻¹, относящаяся к колебаниям эфирной группы С–О–С, две интенсивные полосы 1330 см⁻¹ и 1050 см⁻¹ ассиметричных колебаний СО связей. Присутствие ароматического фрагмента в структуре эфиров подтверждается полосами поглощения для С=C связи 1625 см⁻¹ и группы С–Н в области 1250 см⁻¹.

Полученные сложные эфиры были исследованы для возможного использования в качестве пластификаторов ПВХ.

Хорошо функционирующий пластификатор должен обеспечивать баланс между совместимостью, эффективностью, отсутствием миграции и, соответственно, долговечностью использования изделий [24]. Поэтому пригодность соединения для использования в качестве пластификатора определяется следующими свойствами: экологичностью, отсутствием запаха, совместимостью,

малой летучестью, пластифицирующим действием при пониженных температурах, отсутствием выпотевания и экстракции в контактирующие среды [25].

Для практического применения пластификатора ключевым фактором является высокая совместимость его с полимером. В целом, на совместимость пластификатора с полимером оказывает влияние строение пластификатора и относительное содержание полярных групп в его структуре [26]. На молекулярном уровне сегменты ПВХ контактируют посредством сильных полярных взаимодействий между группами C-Cl. Сложноэфирные пластификаторы характеризуются двойственной структурой: в молекуле присутствуют полярные эфирные группы и неполярные алкильные фрагменты. Пластификаторы блокируют полярные взаимодействия между сегментами цепи полимера, облегчая их перемещение, а также взаимодействуют с полярными группами полимера, удерживая пластификатор в полимерной матрице и обеспечивая определенный уровень физико-механических свойств.

Пластификатор посредством миграции или испарения постепенно выделяется из композитного материала. Скорость миграции пластификатора из материала удваивается при повышении температуры на 7 °C [27]. Миграция пластификатора из места с большей концентрацией к месту с меньшей концентрацией определяется природой полимера [28]. Чем меньше взаимодействие пластификатора с ПВХ, чем ниже предел совместимости пластификатора с ПВХ, тем выше величина миграции. При концентрации пластификатора в материале до 10 % пластификатор полностью сольватирован полимером, что приводит к снижению отрыва молекул пластификатора от полимера. Увеличение содержания пластификатора повышает число непрочных связей в системе полимер–пластификатор и способствует возрастанию миграции [29]. Так при содержании пластификатора в ПВХ композиции от 15 до 35 % наблюдается почти линейная зависимость количества миграции от количества пластификатора.

Определение параметров совместимости пластификатора с полимером позволяет направленно регулировать его структуру и эксплуатационные свойства получаемого материала, чтобы предотвратить высокую летучесть, вероятность миграции на поверхность изделий и, соответственно, снижение эксплуатационных характеристик.

В качестве предварительной теоретической оценки пластифицирующего действия вещества по отношению к ПВХ служит расчет параметров растворимости Хансена (HSP – Hansen Solubility Parameters) [30–31]. Рассчитанные значения параметров растворимости, общей растворимости R_A и числа RED для всех полученных диэфиров приведены в табл. 2.

Таблица 2
Параметры растворимости, общей растворимости R_A и числа RED для диэфиров кислот

Соединение	δ_d , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_p , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_h , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	R_A	RED
ДБЭА	15,29	8,06	4,80	17,94	7,07	0,850
ДФЭА	18,99	9,02	5,49	21,73	1,34	0,296
ДБЭГ	15,20	8,30	4,90	17,96	7,65	0,930
ДФЭГ	19,08	9,31	5,66	21,97	2,43	0,300

Число RED меньше 1,0 указывает на высокое сродство пластификатора и полимера, а с дальнейшим увеличением происходит снижение совместимости. Рассчитанные значения для отдельных параметров растворимости для дибутоксидилглютарата, дибутоксидиладипината составляют 15,2 и 15,29 соответственно, что несколько ниже предела $\delta_d = 15,4$ для ПВХ. Однако в целом, для всех полученных соединений число RED меньше 1, что предполагает их хорошую совместимость с ПВХ.

Практическим способом оценки совместимости соединения с ПВХ служит определение критической температуры растворения полимера.

Известно, что при переработке пластифицированного ПВХ хорошая технологичность осуществляется при температурах, превышающих на 20–80 °C его критическую температуру растворения в данном пластификаторе. При значениях критической температуры растворения в пределах 90–135 °C, пластификатор является хорошо совместимым и пригодным для получения изделий при нормальном давлении и нагревании при 160 °C. Если критическая температура растворения полимера в пластификаторе находится в пределах 136–160 °C, пластификатор обладает меньшей

растворяющей способностью и применяется обычно в виде смеси с первичными пластификаторами [32]. Для сравнительной оценки совместимости синтезированных соединений с эталонным пластификатором диоктилфталат использовали параметр А, который рассчитывали по формуле

$$A = T_{\text{ДОФ}}/T_{\text{кр}} \cdot 100 \%,$$

где $T_{\text{ДОФ}}$ – критическая температура растворения ПВХ в ДОФ; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура растворения ПВХ в исследуемом соединении.

Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3
Параметры совместимости диэфиров с ПВХ

Соединение	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	Параметр А, %
ДБЭГ	148	81,0
ДФЭГ	138	87,0
ДБЭА	138	87,0
ДФЭА	134	89,6

Полученные значения критической температуры растворения и параметра А хорошо согласуются с рассчитанными выше параметрами растворимости Хансена.

Дибутоксиэфиры глутаровой и адипиновой кислот имеют большую критическую температуру растворения ПВХ по сравнению с феноксипроизводными, что свидетельствует о лучшей совместимости с данным полимером. При этом дифеноксиэтиладипинат ($T_{\text{кр}} = 134 ^\circ\text{C}$) теоретически может применяться в качестве совмещаемых первичных пластификаторов для эластичных материалов и изделий из ПВХ.

Другой важной характеристикой пластификатора является температура стеклования пластифицированного ПВХ, свидетельствующая о сохранении эластичности полимерного материала при низких температурах [33]. Для определения влияния синтезированных эфиров на свойства ПВХ-пластикатов были получены композиции, масс. ч.: ПВХ – 100, ТОСС – 2, стеарат кальция – 1,5, дифенилолпропан – 0,25, пластификатор – 40. В качестве объектов сравнения использовали широко применяемые пластификаторы диоктилфталат и диоктиладипинат. Методом ДМА определяли влияние синтезированных эфиров на молекулярную подвижность и температурные переходы пластифицированных композиций (рис. 1–4, табл. 4).

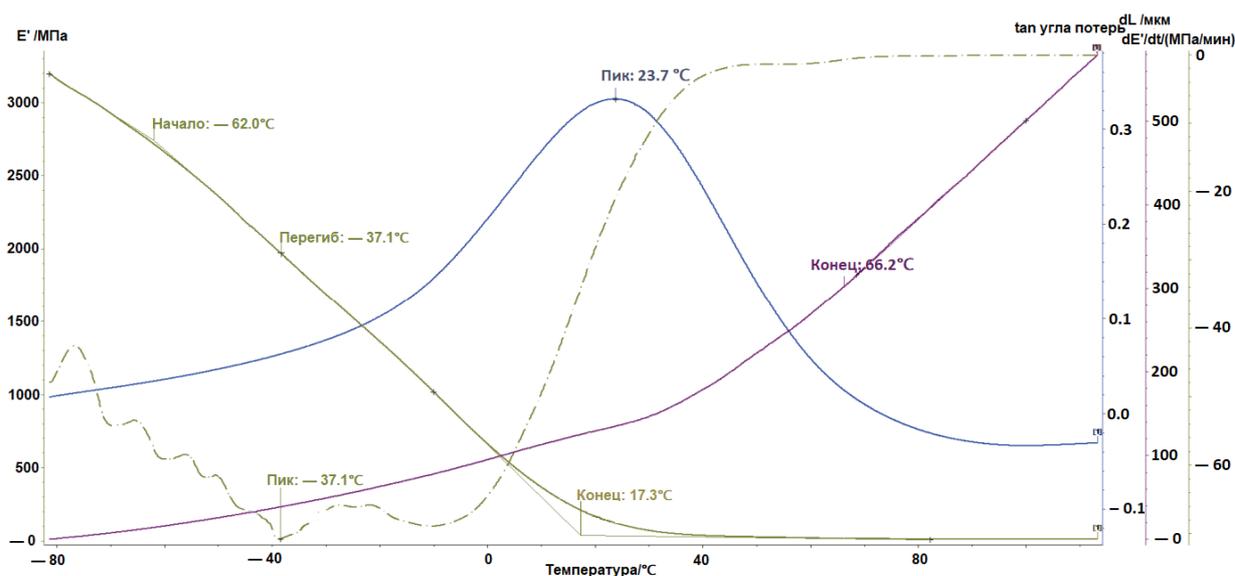


Рис. 1. Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДБЭГ

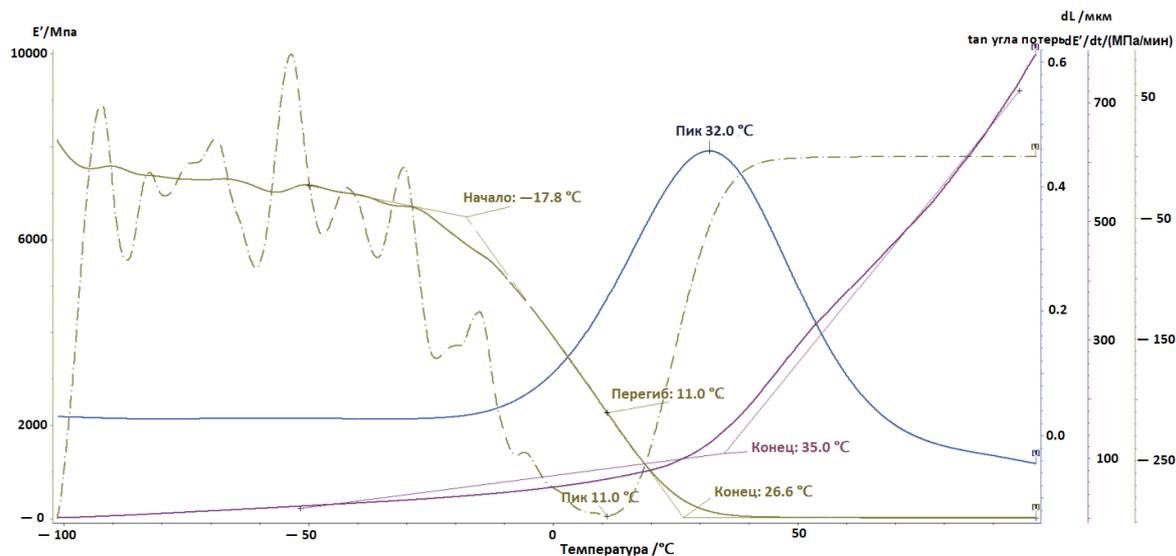


Рис. 2. Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДЭГ

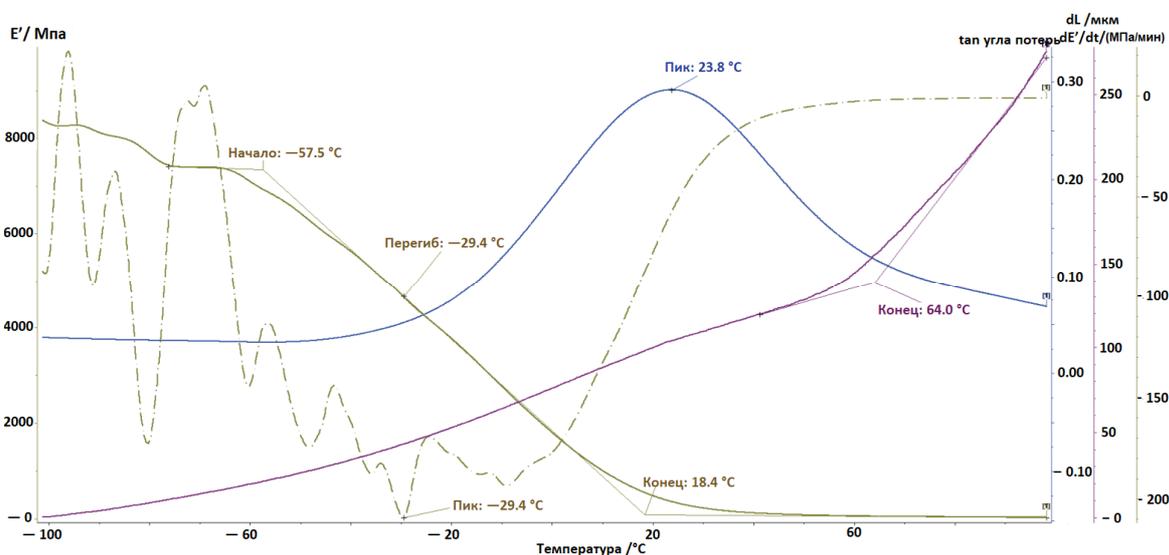


Рис. 3. Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДЭЗА

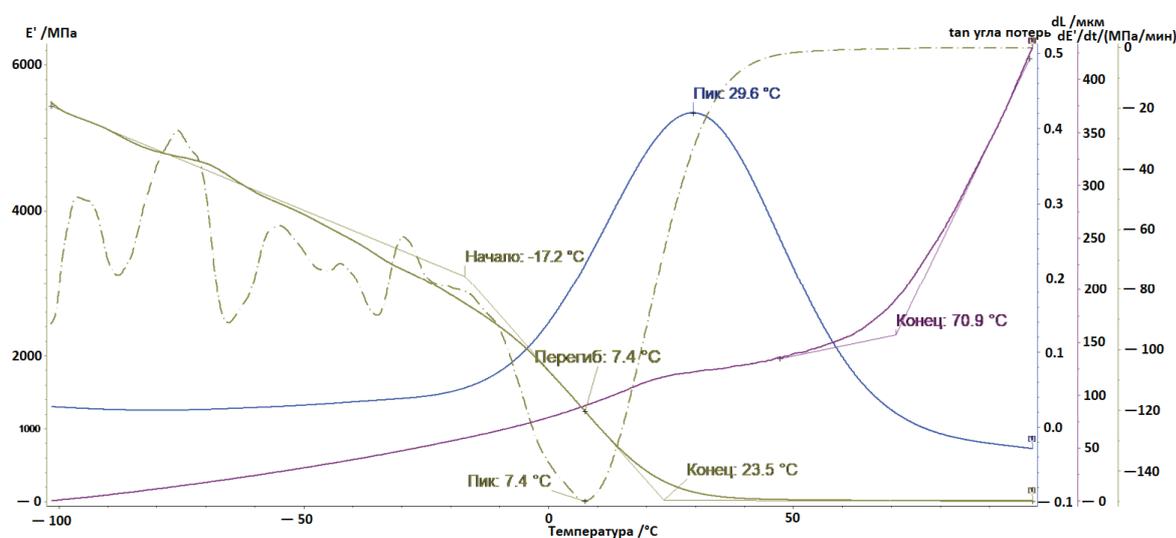


Рис. 4. Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДЭФА

На всех полученных термограммах присутствуют единичные переходы тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, что свидетельствует об однородности полученной системы и отсутствии второй несовместимой фазы. Значительное влияние на температурные переходы ПВХ пластиката оказывает строение пластификатора (табл. 4). Переход полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое является основным релаксационным процессом, проявляющимся в главной релаксационной области (α -релаксация). Между этими двумя состояниями существует условная граница – температура стеклования. При этой температуре происходит резкое снижение подвижности сегментов полимерных молекул. Тангенс угла механических потерь $\text{tg}\alpha$ между напряжением и деформацией является мерой энергии, рассеиваемой системой при приложенных нагрузках, и представляет собой отношение модуля потерь к модулю упругости, измеренных при деформациях растяжения [29].

Таблица 4
Термоаналитические характеристики пластифицированных композиций ПВХ, полученные методом ДМА

Пластификатор	E, МПа	T _н , °С	T _{ст} , °С	T _к , °С	T _{tgδ} max, °С	T _к – T _н
ДОФ	5800	-29,0	-26,2	23,2	30,0	52,6
ДОА	3350	-76,4	-47,7	3,2	24,0	79,6
ДБЭГ	3200	-62,0	-37,1	17,3	23,7	79,3
ДФЭГ	800	-17,1	11,0	26,6	32,0	43,7
ДБЭА	8400	-57,5	-29,4	18,4	23,8	75,9
ДФЭА	5950	-17,2	7,4	23,2	29,6	40,4

T_н – температура начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; T_{ст} – температура стеклования; T_к – температура конца перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; T_к – T_н – интервал температур, соответствующий области α -релаксации; E – модуль упругости.

Исследование термомеханических характеристик ПВХ пластификаторов показало, что для образцов, содержащих ДФЭГ, ДФЭА, переход в область высокоэластического состояния наблюдается при температурах стеклования, равных 11 и 7,4 °С соответственно. Для ПВХ, пластифицированного ДБЭГ, ДБЭА, температуры стеклования заметно ниже и составляет минус 37,1 °С и минус 29,4 °С соответственно. Данные показатели превосходят значение температуры стеклования для пластиката с промышленным пластификатором ДОФ.

Нагрев полимерного материала вызывает его размягчение и снижает показатель динамического модуля упругости E'. Подобные изменения механических свойств от температуры связаны с термическим переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Структура синтезированных эфиров оказывает непосредственное влияние на модуль упругости пластифицированных ПВХ образцов в начале динамомеханических испытаний: для дибутоксипроизводных значения модуля выше, чем для дифеноксифированных и порядок их соизмерим с показателями модуля упругости ПВХ пластификаторов с содержанием ДОФ или ДОА. Температурные интервалы перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое до его окончания T_к – T_н для ПВХ композиций, пластифицированных ДБЭГ и промышленным ДОА, практически равны: 79,3 и 79,6 °С соответственно. Для композиции с содержанием ДБЭА данный интервал перехода немного уступает по величине и составляет 75,9 °С, что заметно больше, чем для промышленного пластификатора ДОФ – 52,6 °С. Аналогичные показатели для ПВХ композиций, пластифицированных феноксипроизводными, незначительно уступают: 43,7 °С для ДФЭГ и 40,4 °С для ДФЭА. Тем не менее, прослеживается закономерность влияния присутствия бензольного кольца в структуре диэфиров на снижение модуля упругости.

Химическое строение полимерных цепей и их взаимное расположение определяют физические свойства полимеров. В частности, температуру стеклования изменяют путем внесения в полимерную матрицу при переработке пластификаторов и смещение температуры стеклования в область более низких температур принято называть пластификацией. Пластификаторы действуют посредством разрушения вторичных связей, удерживающих полимерные цепи вместе, и образования относительно более слабых связей полимер–пластификатор и, таким образом, придают подвижность полимерной цепи и/или ее сегментам.

Введение пластификатора в полимерную матрицу важно с практической и теоретической точки зрения. Депрессия температуры стеклования полимера при введении пластификатора позволяет расширить температурную область его высокоэластического состояния, повысить его морозостойкость

и, как следствие, снижение вязкости полимерных расплавов позволяет значительно облегчить их переработку. Особенно важное значение имеет снижение температуры стеклования и температуры текучести в процессе переработки полимеров, у которых данные характеристики близки или даже выше температуры их разложения. Депрессия температуры $T_{ст}$, обусловленная введением пластификатора, является одним из критериев оценки эффективности его пластифицирующего действия.

Межмолекулярные взаимодействия являются функциями межатомных расстояний между молекулами, а длина алкильной цепи, строение молекулы пластификатора оказывает значительное влияние на эффективность действия пластификатора [34]. Полученные феноксипроизводные обладают лучшей совместимостью с ПВХ в сравнении с бутоксипроизводными: ароматические группы в структуре эфира приводят к увеличению их растворяющей способности и снижению критической температуры растворения полимера в этих соединениях. Однако громоздкие молекулы феноксипроизводных с двумя бензольными фрагментами затрудняют сегментальную подвижность макромолекул полимера, особенно при низких температурах. Так, температура стеклования ПВХ пластика с содержанием ДФЭГ, обладающего наименьшей молекулярной массой, наиболее высокая – полимер стеклуется при 11 °С. Для большей молекулы ДФЭА и с увеличением длины алкильной цепи между сложноэфирными фрагментами температура стеклования переходит в область отрицательных температур. Бутоксипроизводные линейной структуры снижают температуру стеклования ПВХ пластика до температуры ниже минус 37 °С, что несколько выше, чем обеспечивает промышленный ДОА, но значительно ниже, чем позволяет достичь промышленный ДОФ. Таким образом, замена бензольного кольца в структуре эфира на алкильную группу улучшает общую подвижность молекулы, что оказывает влияние на температурные переходы ПВХ пластика.

Основным назначением пластификаторов является получение эластичных полимерных материалов. Эффективность действия пластификатора можно оценить по влиянию его на твердость ПВХ пластика, измеренную при температуре (23±2) °С. Количественной оценкой эффективности служит «фактор замещения» – количество пластификатора, необходимое для достижения твердости ПВХ пластика, равной твердости пластика при использовании ДОФ [35]. Фактор замещения рассчитывают по формуле

$$\text{Фактор замещения} = \frac{\text{Количество пластификатора, масс. ч.}}{\text{Количество ДОФ, масс. ч.}}$$

Для оценки эффективности пластифицирующего действия полученных эфиров исследована зависимость содержания пластификатора на твердость ПВХ пластика в широком диапазоне дозировок, определено количество пластификатора, необходимое для достижения пластиком твердости по Шору шкала А 70 усл. ед., и рассчитаны факторы замещения пластификаторов по отношению к ДОФ (табл. 5).

Таблица 5
Эффективность пластифицирующего действия
синтезированных пластификаторов

Пластификатор	Фактор замещения
ДБЭГ	0,84
ДФЭГ	1,22
ДБЭА	0,91
ДФЭА	1,19

На основании полученных результатов можно утверждать, что структура исследуемых эфиров оказывает существенное влияние на эффективность пластифицирующего действия. Для достижения твердости ПВХ пластика, равной 70 усл. ед., диоктилфталата требуется 68 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ, в то время как для обеспечения такой же твердости необходимо 83 масс. ч. ДФЭГ. Факторы замещения показывают, что феноксипроизводные менее эффективны, чем бутоксипроизводные. Так, в сравнении с ДОФ для достижения равной твердости пластика необходимо использование ДФЭГ больше на 22 %, ДФЭА – на 19 %.

Бутоксипроизводные характеризуются большей эффективностью пластифицирующего действия в сравнении с ДОФ и обеспечивают достижение аналогичной твердости при их меньшей дозировке: твердость 70 усл. ед. достигается при содержании ДБЭГ, равном 57 масс. ч. По эффективности пластифицирующего действия исследуемые пластификаторы можно расположить в следующий ряд:



Заключение

Этерификацией двухосновных карбоновых кислот оксиэтилированными спиртами получены сложные эфиры с выходом более 85 %. Физико-химические характеристики полученных соединений подтверждают возможность испытаний их в качестве потенциальных пластификаторов ПВХ с целью обеспечения необходимого уровня показателей и срока эксплуатации готовых изделий. Определение важных технологических и эксплуатационных параметров эфиров и пластификаторов с их содержанием показало, что все диэфиры обладают высокими параметрами совместимости с ПВХ и необходимым уровнем критической температуры растворения ПВХ, что обеспечивает их низкую миграцию из ПВХ пластификаторов, а также хорошую технологичность при переработке. Однако феноксиэфиры обладают лучшей растворяющей способностью по отношению к поливинилхлориду в сравнении с бутоксиэфирами исследуемых кислот. Результаты с высокой степенью корреляции подтверждены экспериментальными значениями критической температуры растворения и расчетными параметрами растворимости Хансена.

Исследование термомеханических характеристик ПВХ пластификаторов показало, что расширение области высокоэластичного состояния для образцов с содержанием эфиров алифатических спиртов практически идентично промышленному аналогу ДОА и гораздо превышает эталонный пластификатор ДОФ. В случае эфиров ароматических спиртов область высокоэластичного состояния соизмерима с последним, однако температуры стеклования образцов выше нуля. Таким образом, алифатическая структура эфира значительно улучшает эффективность его пластифицирующего действия и технологичность в процессе переработки, расширяя температурную область высокоэластического состояния, повышая морозостойкость композиций и снижая вязкость полимерных расплавов. По эффективности пластифицирующего действия исследуемые пластификаторы располагаются в ряд: ДФЭГ < ДФЭА < ДОФ < ДБЭА < ДБЭГ.

Список источников

1. PVC applications // PVC – A Circular Material for the Future. URL: <https://pvc.org> (дата обращения: 01.07.2022).
2. PE-PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL-1.pdf // Plastics Europe. Plastics the Facts, An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data; Plastics Europe: Brussels, Belgium, 2022. URL: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (дата обращения: 01.10.2023).
3. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761
4. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Molecules*. 2021. V. 26(16). P. 4833. DOI: 10.3390/molecules26164833
5. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *ChemEngineering*. 2021. V. 5. P. 85. DOI: 10.3390/chemengineering5040085
6. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Polymers*. 2022. V. 14(9). P. 1888. DOI: 10.3390/polym14091888
7. Castle L., Mercer A.J., Startin J.R. et al. // *Food Addit. Contam.* 1988. V. 5 (1). P. 9. DOI: 10.1080/02652038809373657
8. Aurela B., Kulmala H., Söderhjelm L. // *Food Addit. Contam.* 1999. V. 16 (12). P. 571. DOI: 10.1080/026520399283713
9. Petersen J.H., Breindahl T. // *Food Addit. Contam.* 1998. V. 15(5). P. 600. DOI: 10.1080/02652039809374687
10. Kim J.H., Kim S.H., Lee C.H. et al. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2003. V. 24 (3). P. 345. DOI: 10.5012/bkcs.2003.24.3.345
11. Messadi D., Taverdet J.L., Vergnaud J.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1983. V. 22. P. 142. DOI: 10.1021/i300009a032
12. Fiala F., Steiner I., Kubesch K. // *Deut. Lebensm-Rundsch.* 2000. V. 96 (2). P. 51.
13. Godwin A.D. // *Plasticizers*. In *Appl. Plast. Eng. Handb.* 2nd ed. 2017. P. 533. DOI: 10.1016/B978-0-323-39040-8/00025-0
14. Mondal T., Mondal S., Ghosh S.K. et al. // *Environmental Research*. 2022. V. 214 P. 114059. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114059

15. Gholaminejad A., Mehdizadeh G., Dolatimehr A, et al. // Iran. Environmental Research. 2024. V. 248. P. 118234. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118234
16. Luo Q., Liu Z.H., Yin H. et al. // Science of the Total Environment. 2020. V. 704. P. 135369. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135369
17. Kim S., Kim Y., Moon H.B. // Sci. Total Environ. 2021 V. 765. P. 142751. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142751
18. Ventrice P., Ventrice D., Russo E. et al. // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2013. V. 36 (1). P. 88. DOI: 10.1016/j.etap.2013.03.014
19. US EPA. Appendix A to 40 CFR, Part 423–126 Priority Pollutants. 2014. P. 653.
20. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Вихарева И.Н. // Socar Proceedings. 2022. V. 3. P. 114. DOI: 10.5510/OGP20220300716
21. Niu W., Draths K.M., Frost J.W. // Biotechnol. Prog. 2002. V. 18. P. 201. DOI: 10.1021/bp010179x
22. Kircher M. // Biotechnol. J. 2006. V. 1. P. 787. DOI: 10.1002/biot.200600087
23. She H.M.X., Brown X., Zhang B.K. et al. // Chemsuschem. 2011. V. 4. P. 1071. DOI: 10.1002/cssc.201100020
24. Кербер М.Л., Виноградов В.Л., Головкин Г.С, Горбаткина О.А., Крыжановский В.К., Курперман А.М, Симонов-Емельянов И.Д., Халулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 506 с.
25. Matthews G. PVC: production, properties and uses, volume 587. Institute of Materials London, 1996. 379 p.
26. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров. Владимир: Владим. гос. ун-т, 2001. 345 с.
27. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. М.: Научные основы и технологии, 2009. 550 с.
28. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 196 с.
29. Daniels P.H. // J. Vinyl. Addit. Technol. 2009. V.15, No. 4. P. 219. DOI: 10.1002/vnl.20211
30. Hansen C.M., Beerbower A. Solubility parameters, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement Volume, 2nd ed., Standen A., Ed.; Interscience: New York, 1971. P. 889–910.
31. Hansen C.M. Hansen solubility parameter. A User's Handbook. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group. 2007. 520 p.
32. Семчиков Ю.Д. Высокмолекулярные соединения. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 368 с.
33. Daniels P.H., Cabrera A. // J. Vinyl. Addit. Technol. 2015. V.21, No. 1. P. 7. DOI: 10.1002/vnl.21355
34. Howick C. // Plast. Rub. Compos. Process Appl. 1995. No. 23(1). P. 53.
35. Бараишков О.Г., Барштейн Р.С. // Пластические массы. 1983. № 10. С. 11.

Вихарева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vikharevain@susu.ru

Кручинина Полина Александровна – магистрант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kruchininap01@gmail.com

Шарапова Ирина Тагировна – бакалавр кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: itsevervess@gmail.com

Николаев Дмитрий Валерьянович – бакалавр кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Dimanik.kolaev@yandex.ru

Матвеев Константин Витальевич – бакалавр кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: konstmatv2003@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 27 мая 2025 г.
The article was submitted 27 May 2025.*