

ВЛИЯНИЕ АДИПИНАТОВ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ НА РЕОЛОГИЮ РАСПЛАВОВ ПВХ-КОМПАУНДОВ

И.Н. Вихарева[✉], Н.М. Тарасова

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] vikharevain@susu.ru

Аннотация. Поливинилхлоридные композиции широко используются для получения различных видов изделий. В составе ПВХ-композиции одним из основных ингредиентов является пластификатор, введение которого позволяет варьировать характеристики получаемых полимерных материалов и изделий и существенно расширять область их применения. Технологичность при переработке поливинилхлоридных композиций служит важным критерием пригодности и экономической эффективности разрабатываемого пластификатора. В современном мире высокое качество продукции напрямую связано с ее экологической безопасностью. В связи с этим разработаны экологически безопасные пластификаторы на основе адипиновой кислоты и оксиэтилированного бутанола. Исследовано влияние полученных добавок на реологию ПВХ-композиций. Оценены значения характеристик текучести расплавов разработанных ПВХ-композиций, пластифицированных бутилбутоксидиладипинатом и децилбутоксидиладипинатом. Показано, что текучесть расплавов с содержанием разработанных добавок характеризуется более высокими значениями ПТР в сравнении с аналогичными составами, содержащими промышленный диоктилфталат.

Ключевые слова: адипинат, пластификатор, показатель текучести расплава, поливинилхлорид, реология

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

Для цитирования: Вихарева И.Н., Тарасова Н.М. Влияние адипинов оксиэтилированных спиртов на реологию расплавов ПВХ-компаундов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 154–161. DOI: 10.14529/chem260112

Original article
DOI: 10.14529/chem260112

THE EFFECT OF ETHOXYLATED ALCOHOL ADIPATES ON THE RHEOLOGY OF PVC COMPOUND MELTS

I.N. Vikhareva[✉], N.M. Tarasova

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] vikharevain@susu.ru

Abstract. Polyvinyl chloride compositions are widely used to produce various types of products. In the PVC composition one of the main ingredients is a plasticizer, which makes it possible to vary the characteristics of the polymer materials and products obtained, as well as significantly expand the scope of their application. Processability in treatment of the vinyl chloride compositions is an important criterion for both the suitability and cost-effectiveness of a developed plasticizer. In the modern world, high product quality is directly related to its environmental safety. In recognition of it, environmentally friendly plasticizers, based on adipic acid and oxyethylated butanol, have been developed. The effect of the obtained additives on the rheology of PVC compositions has been investigated. The values of fluidity characteristics of melts of the developed PVC compositions plasticized with butylbutoxyethyladipinate and decylbutoxyethyladipinate have been estimated. It has been shown that the fluidity of melts containing the developed additives is characterized by higher values of the melt flow index in comparison with similar compositions containing industrial dioctyl phthalate.

Keywords: adipate, plasticizer, melt flow index, polyvinyl chloride, rheology

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (government order FENU-2024-0005).

For citation: Vikhareva I.N., Tarasova N.M. The effect of ethoxylated alcohol adipates on the rheology of PVC compound melts. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):154–161. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260112

Введение

Поливинилхлорид широко применяется во многих отраслях промышленности, таких как медицина, транспорт, строительство, упаковка, игрушки [1–3]. Однако в чистом виде ПВХ не применяется, так как полимер является хрупким и нестабильным материалом. Одной из основных проблем, возникающих при работе с ПВХ, является низкая стабильность его макромолекул [4]. В процессе эксплуатации полимер подвергается воздействию химических, биологических и физических факторов, что приводит к существенному необратимому изменению его физико-химических свойств, то есть к старению [5–7]. В связи с этим при изготовлении материалов и изделий из ПВХ используют различные химические добавки, обеспечивающие требуемые эксплуатационные свойства.

Основная роль вспомогательных веществ – облегчение переработки полимерных смесей и придание готовым изделиям необходимых свойств [8]. С помощью добавок достигается широкий спектр физических свойств пластических масс, что позволяет изготавливать самые разнообразные изделия: от очень мягких, гелеобразных до эластичных, жестких материалов [9].

Большую часть состава ПВХ занимают пластификаторы, которые придают полимерам мягкость и гибкость [10]. Пластифицированные композиции ПВХ перерабатываются при высоких температурах, обычно значительно превышающих температуру разложения ПВХ.

Пластификаторы – органические соединения, используемые для модификации свойств полимеров, придания им эластичности, морозостойкости, снижения температуры переработки [11, 12]. Введение этих соединений в рецептуру ПВХ позволяет получать материалы и изделия с заданной эластичностью, сохраняющейся в широком диапазоне температур, с высоким удлинением при разрыве. Пластификаторы должны быть совместимы с полимером, иметь низкую летучесть, обладать высокой химической стойкостью. Кроме того, пластификаторы в зависимости от областей применения должны быть бесцветными, не иметь запаха, нетоксичными, устойчивыми к экстракции водой, маслами, моющими средствами, а также к воздействию радиации, света и огня [13, 14].

Около 90 % выпускаемых пластификаторов относятся к группе сложноэфирных пластификаторов [15]. Доминирующую часть этой группы составляют эфиры фталевой кислоты: фталаты занимают около 80 % рынка. Остальные эфиры используются в промышленности в значительно меньших объемах [16].

Однако поливинилхлоридные композиты с использованием фталатных пластификаторов наносят экологический ущерб [17–20]. Перспективным направлением исследований в этой области является разработка бесфталатных пластификаторов и производство на их основе ПВХ-материалов, обладающих необходимым уровнем эксплуатационных характеристик [21–24].

Анализ информации показал, что для получения материалов со стандартными воспроизводимыми физико-механическими характеристиками и необходимым уровнем эксплуатационных свойств могут быть использованы пластификаторы на основе адипинатов, которые являются экологически безопасными соединениями.

Адипинатные пластификаторы обеспечивают замечательную пластичность при низких температурах, обладают превосходной электропроводностью, атмосферостойкостью и повышенной термостойкостью [8]. Адипинаты используются для изготовления прозрачных пленок для упаковки пищевых продуктов. Низкомолекулярные эфиры используются в качестве высокотемпературного сырья для производства биоразлагаемых растворителей с низкой токсичностью. Промышленный пластификатор диоктиладипинат включен в список безопасных веществ, разрешенных для использования в контакте с пищевыми продуктами [25–26].

Технологичность пластификаторов при переработке ПВХ-композиций оценивают по реологии расплавов. Достаточно надежным и распространенным на практике методом является опре-

деление перерабатываемости полимеров по величине показателя текучести расплава (ПТР). Этот показатель позволяет установить температурный интервал переработки полимерной композиции и обеспечить необходимые условия для ее реализации [27–31].

С целью расширения ассортимента экологически безопасных пластификаторов на основе адипиновой кислоты получены бутоксиэтиладипинаты, исследованы структурно-механические особенности реологических характеристик ПВХ-компаундов с их содержанием.

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 (мгКОН/г) $\leq 0,07$, число омыления (мгКОН/г) ≤ 289 , массовая доля летучих веществ (% не более) 0,1, температура вспышки ($^{\circ}\text{C}$) ≥ 205 . Стабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС) был произведен Baerlocher GmbH (Ingolstadt, Germany). Внешний вид – порошок, содержание свинца (%) – 89 ± 2 , pH – 7,0–7,5, зольность (%) – минимум 95. Стабилизатор кальций стеариновокислый (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.

Подготовка образцов

Для изготовления опытных образцов с содержанием разработанных пластификаторов все компоненты композиции перемешивали в лабораторном двухстадийном смесителе ТГНК 5 в течение 60 мин.

Методы анализа

Определение скорости течения расплава полимерной композиции

Скорость течения расплава (ПТР) оценивали методом капиллярной вискозиметрии на пластометре ИИРТ-АМ [32]. Величина ПТР соответствует массе полимера в граммах, вытекающей из капилляра (капилляр длиной 8 мм, диаметром 2,09 мм) прибора за 10 мин при определенной температуре и давлении. ПТР ПВХ-композитов измеряли в диапазоне температур 170–200 $^{\circ}\text{C}$ при нагрузке 49 Н. 4–5 г исследуемой ПВХ-композиции вводили в нагретый до заданной температуры прибор, выдерживали под давлением в течение 5 мин, затем капилляр открывали, вызывая вытекание расплава композиции.

Для измерения параметра ПТР использовали не менее пяти экструдированных сегментов композита, отрезанных через определенные равные промежутки времени. Массу полученных экструдированных сегментов с погрешностью не более 0,0001 г измеряли после их охлаждения. Значение параметра ПТР (г/10 мин) рассчитывали по уравнению

$$ПТР_{T,P} = m \cdot 600 / \tau \quad (1)$$

где m – средняя масса выдавленных сегментов, г; τ – интервал времени между двумя последовательными отрезками сегментов, с.

Результаты и обсуждение

Этерификацией дикарбоновых кислот оксиэтилированным бутанолом получены бутилбутоксиэтиладипинат (ББЭА) (I), децилбутоксиэтиладипинат (ДБЭА) (II) и описаны их основные физико-химические свойства [33, 34]. Также в более ранних работах исследована возможность применения данных эфиров в качестве перспективных пластификаторов ПВХ [35–36].

Широкое внедрение полимеров в современную жизнь обусловлено не только присущими им свойствами, но и многообразием методов формования – экструзии, литья под давлением, вальцевания (каландрования), раздува, термоформования, компрессионного и литьевого формования и др.

Расплавы термопластичных полимеров широко используются во многих современных промышленных процессах для переработки полимеров. Переработка полимера или композиции начинается с оценки перерабатываемости, критерием которой является технологичность. Технологичность – комплекс показателей реологических свойств полимера [37].

Первичная оценка полимера или композиции начинается с определения границ области текучего состояния с последующим определением реологических характеристик в пределах этого состояния. Текучесть расплава представляет важную информацию о поведении полимера при переработке. В текучем состоянии полимеры – жидкости с большой вязкостью, с упорядоченной структурой на уровне ближнего порядка, свойства которой зависят от химической природы полимера и его молекулярной массы. Величина температуры текучести зависит от сил межмолекулярного взаимодействия.

Для регулирования технологических свойств расплавов ПВХ-композиций и снижения их вязкости в состав вводят смазки и пластификаторы с различной термодинамической совместимостью [38, 39]. Согласно молекулярному механизму пластикации вязкость полимера снижается при введении совместимых пластификаторов и увеличении их содержания. Одновременно с этим изменяется весь комплекс физико-механических и эксплуатационных характеристик [40].

Достаточно надежный и широко распространенный на практике метод оценки технологичности – определение показателя текучести расплава (ПТР). Данный показатель позволяет установить температурный интервал переработки полимерной композиции и обеспечить необходимые условия для ее осуществления. Величина ПТР определяет основной технологический способ переработки полимерной композиции. Исследования проводились на установке ИИРТ-АМ в диапазоне температур от 160 до 205 °С.

Исследовано влияние количества, структуры и физико-химических характеристик несимметричных эфиров бутилбутоксипентиладипината (I) и децилбутоксипентиладипината (II) на реологические характеристики ПВХ-композиций.

Первоначально влияние синтезированных эфиров на текучесть расплавов ПВХ-компаундов исследовано в составе композиций, содержащих смеси пластификатора ДОФ с разработанными адипинатами. При приготовлении ПВХ-композиции использовали соотношение ДОФ:адипинат 5:1 (масс.).

Исследованы температурные зависимости ПТР ПВХ-композиции для композиций следующего состава (масс. ч.): ПВХ – 100; пластификатор – 50; ТОСС – 1. Состав пластификатора, масс. ч.: ДОФ – 83,3; адипинатный пластификатор – 16,7. Используемая нагрузка – 49Н (рис. 1).

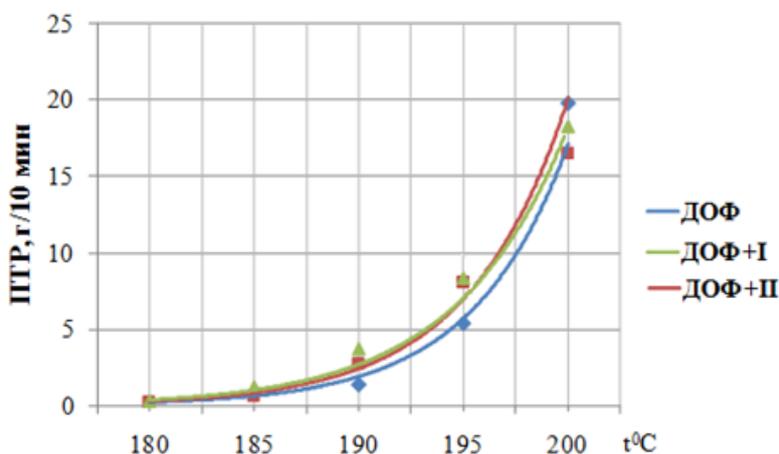


Рис. 1. Зависимость параметра текучести ПВХ-композиции от температуры

Экспериментально установлено, что с ростом температуры скорость течения расплава ПВХ-композиций увеличивается, причем эта зависимость близка к экспоненциальной. Использование в составе ПВХ-композиций смесей ДОФ с адипинатами в указанных соотношениях не приводит к снижению текучести расплава полимера по сравнению с компаундами аналогичного состава, содержащими только ДОФ. При использовании пластификаторов бутилбутоксипентиладипинат (I) и децилбутоксипентиладипинат (II) в составе ПВХ-компаундов текучесть расплава с их содержанием несколько выше, чем ПТР для базовой композиции с промышленным эталонным пластификатором диоктилфталат (ДОФ).

Изучены реологические свойства ПВХ-композиций следующего состава (масс. ч.): ПВХ – 100; пластификатор – 39; ТООС – 1. Состав пластификатора, масс. ч.: ДОФ – 83,3; адипинатный пластификатор – 16,7. Используемая нагрузка – 49 Н (рис. 2).

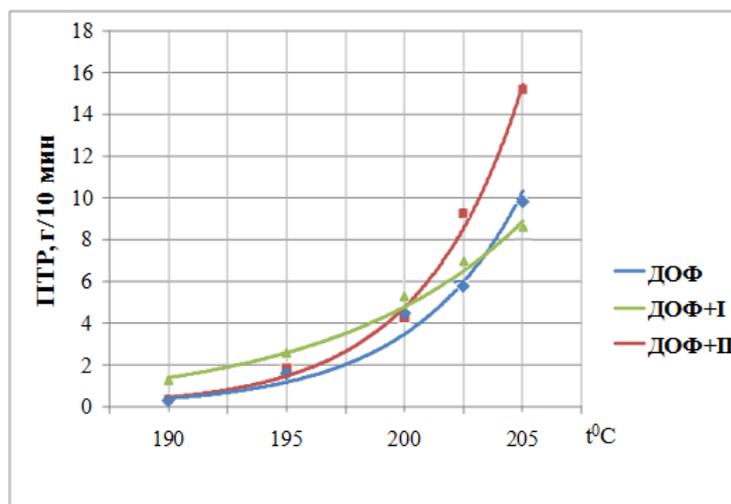


Рис. 2. Зависимость параметра текучести ПВХ-композиции от температуры

При высокой концентрации пластификатора адипината в полимере (1:1 масс.) практически отсутствуют различия между ДОФ и смесями ДОФ с указанными эфирами. При меньшем содержании пластификатора адипината в полимере (39 масс. ч.) композиции на основе смесей с ДОФ демонстрируют несколько более высокую текучесть (см. рис. 2).

Поскольку при использовании смесей ДОФ с полученными соединениями наблюдается незначительное увеличение значений ПТР поливинилхлоридных композиций, на следующем этапе были изучены реологические параметры ПВХ-композиций, содержащих в качестве пластификаторов только эфиры бутилбутоксидиэтилдипинат (I) и децилбутоксидиэтилдипинат (II).

Для этого были составлены ПВХ-композиции следующего состава (масс. ч.): ПВХ – 100; пластификатор адипинат – 50; трехосновной сульфат свинца – 1 (нагрузка 49 Н).

Исследование показало, что при содержании пластификатора адипината в количестве 50 масс. ч. компаунды характеризуются несколько более высокими значениями ПТР по сравнению с ДОФ (рис. 3). Кроме того, компаунды на основе пластификатора бутилбутоксидиэтилдипината проявляют более высокую текучесть.

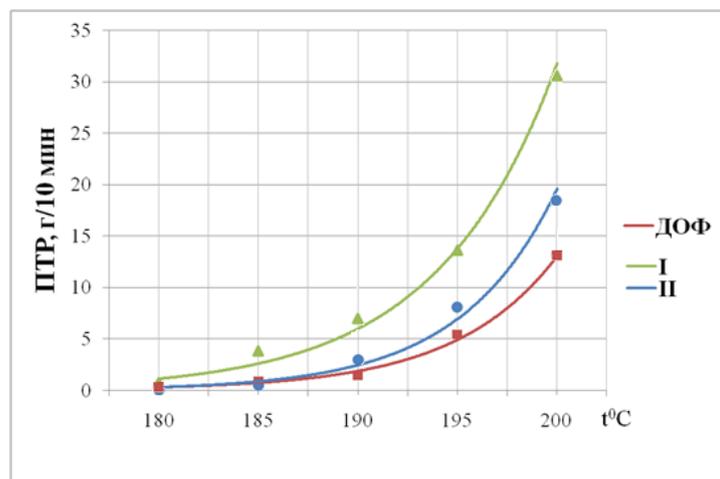


Рис. 3. Зависимость ПТР ПВХ композиции от температуры

Для возможности использования разработанных соединений в качестве пластификаторов ПВХ в композитах различного назначения также были оценены значения показателя текучести расплавов следующего состава, масс. ч.: ПВХ – 100; пластификатор адипинат – 70; трехосновной сульфат свинца – 2 (нагрузка 49 Н).

Сравнение реологических свойств ПВХ-композиций на основе бутилбутоксидиладипината (I) и децилбутоксидиладипината (II) (содержание 70 масс. ч.) с аналогичным составом, содержащим промышленный пластификатор диоктиладипинат (ДОА), показало, что текучесть компаундов в интервале температур 170–190 °С отличается не столь существенно (рис. 4).

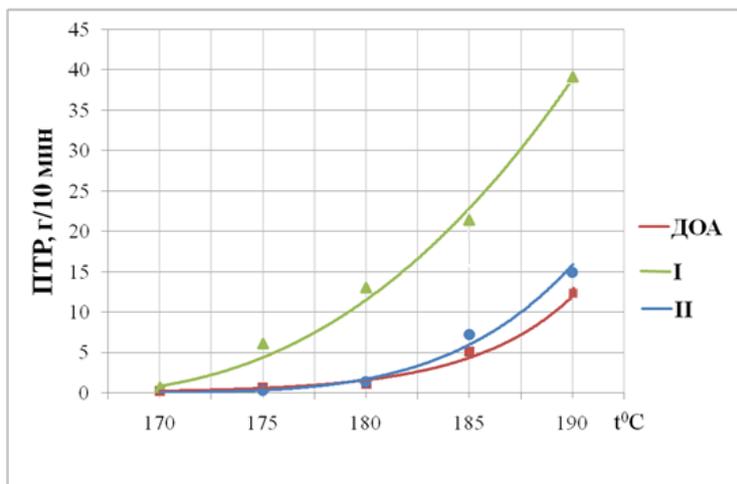


Рис. 4. Зависимость ПТР ПВХ-композиции от температуры

Экспериментально установлено, что для композитов на основе ПВХ с одинаковыми значениями ПТР, но содержащих разное количество пластификатора, температура и содержание пластификатора связаны линейной зависимостью (рис. 5). Коэффициент корреляции для всех рассмотренных образцов равен 0,99.

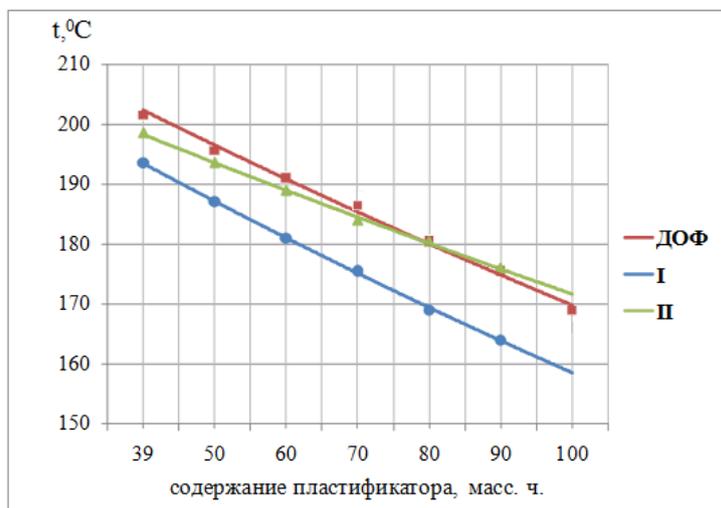


Рис. 5. Зависимость текучести ПВХ-композиции от содержания пластификатора при постоянном значении ПТР = 5 г/10 мин ($r = 0,99$)

Количественной оценкой влияния пластификатора на ПТР полимера служит показатель эффективности – θ , который численно равен тангенсу угла наклона полученных экспериментальных прямых к оси абсцисс и который показывает изменение температуры при введении в состав пластика 1 масс. ч. пластификатора.

На основании полученных результатов ПТР расплавов ПВХ-компаундов показано влияние структуры и физико-химических характеристик гомологического ряда алкилбутоксипиридинатов. ПВХ-композиции, пластифицированные смесями ДОФ и децилбутоксипиридината, проявляют более высокие значения текучести, чем аналогичные композиции с содержанием бутилбутоксипиридината. При пластификации чистыми эфирами более высокие значения ПТР показывают ПВХ-компаунды с содержанием бутилбутоксипиридината.

Заключение

Таким образом, синтезированные производные адипиновой кислоты бутилбутоксипиридинат и децилбутоксипиридинат обладают выраженным пластифицирующим действием по отношению к ПВХ, которое заключается в существенном увеличении показателя текучести расплава ПВХ-композиций. Показатели текучести ПВХ-композиций на основе продуктов бутилбутоксипиридинат и децилбутоксипиридинат несколько выше, чем у композиций аналогичного состава, содержащих промышленные пластификаторы ДОФ и ДОА.

Список источников

1. Statista. Available online: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (accessed on 30 August 2020).
2. Фадина Ю.И. // Учебное и образовательное знание. Экономика. 2017. № 1. С. 99.
3. Chamas A., Moon H., Zheng J. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 3494. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06635
4. Pospíšil J., Horák Z., Kruliš Z. et al. // Polym. Degrad. Stab. 1999. V. 65. P. 405. DOI: 10.1016/S0141-3910(99)00029-4
5. Ульянов В.М., Рыбкин Е.П., Гудкович А.Д. et al. Поливинилхлорид. М.: Химия, 2000. 288 с.
6. Chodak I. Degradable Polymers. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002.
7. Erceg M., Kovacic T., Klaric I. // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. P. 313. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.048
8. Пахаренко В.А., Пахаренко В.В., Яковлева Р.А. Пластмассы в строительстве. Научные основы и технологии. СПб.: 2010. С. 349.
9. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Производительность, химия, разработки и устойчивость. Пер. с англ. Н.Н. Тихонова М.: Профессия, 2017. 400 с.
10. Гроссман Р.Ф. Справочник по формованию виниловых смол. 2-е изд. Пер. с англ. В.В. Гущеева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 608 с.
11. Wyrych G. Handbook of Plasticizers. Scarborough, ON, Canada: ChemTec Publishing, 2004. 687 p.
12. Siracusa V., Rocculi P., Romani S. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2008. V. 19. P. 634. DOI: 10.1016/j.tifs.2008.07.003
13. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z. et al. // Compos. Struct. 2021. V. 262. P. 113640. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113640
14. Stipek J., Daoust H. Additives for Plastics. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer Science & Business Media, 2012. 243 p.
15. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Муллахметов Р.Ф. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. С. 1. EDN: ZRVMGC
16. Mekonnen T., Mussone P., Khalil H. et al. // J. Mater. Chem. A 2013. V. 1. P. 13379. DOI: 10.1039/c3ta12555f
17. Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F. et al. // Chemosphere 1997. V. 35. P. 667. DOI: 10.1016/S0045-6535(97)00193-X
18. Fromme H., Kücher T., Otto T. et al. // Water Res. 2002. V. 36. P. 1429. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00367-0
19. Fernandez M.P., Ikonomou M.G., Buchanan I. // Sci. Total Environ. 2007. V. 373. P. 250. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.018
20. Zeng F., Cui K., Xie Z. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. P. 1171. DOI: 10.1371/journal.pone.0073883
21. Felder J.D., Adams W.J., Saeger V.W. A // Environ. Toxicol. Chem. 1986. V. 5. P. 777.
22. Gu J.D. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 127.

23. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. // *Фундамент. Рез.* 2014. № 8. С. 331. EDN: SHRHPF
24. Гоголь Э.В., Мингазетдинов И.К., Гумерова Г.И. // *Вестник Казанского технического университета.* 2013. № 10. С. 163. EDN: QILGDF
25. Gu G.D. // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2003. V. 53. P. 69. DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00177-4
26. Shah A.A., Hasan F., Hameed A. // *Biotechnol. Adv.* 2008. V. 26. P. 246. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005
27. Janeschitz-Kriegl H. *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence.* Berlin/Heidelberg, Germany: Springer Science & Business Media, 2012. 524 p.
28. Aydin I. // *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* 2016. V. 6. P. 210.
29. Хан С.Д. Реология в переработке полимеров / под ред. Г.В. Виноградова, М.Л. Фридмана М.: Химия, 1979. 368 с.
30. Ершов С.В. // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение.* 2012. № 2. С. 88. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.3.10
31. Янков В.И. // *Химия, нефть, газ, инженерия.* 2006. № 3. С. 12. EDN: QNEFPL
32. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов (с изменениями N 1, 2, 3). М.: Издательство стандартов, 1994.
33. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Polymers.* 2022. V. 14, No. 9. P. 1888. DOI: 10.3390/polym14091888
- Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761
34. Vikhareva I.N., Manojlović D. // *Applied Sciences.* 2024. V. 14, No. 23. P. 10953. DOI: 10.3390/app142310953
35. Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Manojlović D. // *Polymers.* 2024. V. 16, No. 23. P. 3372. DOI: 10.3390/polym16233372
36. Штаркман Б.П. Основы разработки термопластических полимерных материалов. Н. Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004. 328 с.
37. Пышнограй Г.В. // *Доклады АН.* 1994. Т. 335, № 9. С. 612.
38. Armstrong R.W. *Polyelectrolytes.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York, 1969. Vol. 10. P. 861.
39. Технология переработки полимеров. Ч. 1. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. М.: Химия, 2004. 600 с. ISBN: 5-7245-1236-X.

Вихарева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИЛ гетерогенных катализаторов этерификации дикарбоновых кислот для получения пластификаторов ПВХ, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vikharevain@susu.ru

Тарасова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры ТиПХ, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: tarasovanm@susu.ru

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2025.

The article was submitted 12 November 2025.