

## **ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЭФИРОВ АЗЕЛАИНОВОЙ И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТ НА РЕОЛОГИЮ И ТЕРМОДИНАМИКУ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПВХ**

**И.Н. Вихарева**✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ vikharevain@susu.ru

**Аннотация.** Поливинилхлорид (ПВХ) остается одним из наиболее востребованных полимеров. Ключевую роль в придании ПВХ необходимой гибкости, эластичности и технологичности при переработке играют пластификаторы. В связи с этим актуальной задачей является разработка и внедрение безопасных альтернативных пластификаторов. Исследование и оптимизация влияния структуры новых пластификаторов на реологические и структурно-вязкостные свойства расплавов ПВХ критически важны для создания экологичных, высокотехнологичных композиций с заданными эксплуатационными характеристиками и улучшенными параметрами переработки. В работе представлен синтез и реологическая оценка симметричных эфиров азелаиновой и себацಿನовой кислот и оксиэтилированного бутанола и фенола в качестве пластификаторов ПВХ. Установлено, что эфиры дибутоксиэтилазелаинат, дибутоксиэтилсебацinate, дифеноксиэтилазелаинат, дифеноксиэтилсебацinate обеспечивают более высокий показатель текучести расплава (ПТР) по сравнению с промышленным диоктилфталатом (ДОФ). Наибольшую эффективность продемонстрировал ДБЭС. Ключевое влияние на реологию оказывает структура пластификатора: удлинение цепи дикарбоновой кислоты и использование линейного алкильного фрагмента (бутил) вместо объемного ароматического (феноксил) значительно повышают ПТР за счет лучшей гибкости молекул. Термодинамический анализ вязкого течения выявил доминирование энтальпийного барьера ( $\Delta H$ ) в энергии активации ( $E_a \approx \Delta H$ ), связанного с преодолением диполь-дипольных взаимодействий ПВХ. Наблюдаемый максимум  $\Delta H$  при  $\sim 165$  °C объясняется сменой молекулярного механизма течения: от локального движения сегментов к кооперативной перестройке с разрушением временных структур (запутанности, кластеры пластификатора) в промежуточном диапазоне, требующей больших энергозатрат. Результаты подтверждают перспективность ДБЭС и ДБЭАз как высокоэффективных пластификаторов ПВХ, сочетающих улучшенную перерабатываемость и экологическую безопасность.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид; пластификатор; азелаинат; себацinate; реология; расплав; вязкое течение; энергия активации, энтропия

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

**Для цитирования:** Вихарева И.Н. Влияние молекулярной структуры эфиров азелаиновой и себацಿನовой кислот на реологию и термодинамику вязкого течения расплавов ПВХ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 136–149. DOI: 10.14529/chem260212

## INFLUENCE OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF AZELAIC AND SEBACIC ACID ESTERS ON RHEOLOGY AND THERMODYNAMICS OF VISCOUS FLOW OF PVC MELTS

I.N. Vikhareva✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ vikharevain@susu.ru

**Abstract.** Polyvinyl chloride (PVC) remains one of the most sought-after polymers. Plasticizers play a key role in making PVC flexible, elastic, and processable during processing. In this regard, the development and implementation of safe alternative plasticizers is an urgent task. Research and optimization of the effect of the structure of new plasticizers on the rheological and structural-viscous properties of PVC melts are critically important for creating environmentally friendly, high-tech compositions with specified performance characteristics and improved processing parameters. The paper presents the synthesis and rheological evaluation of symmetric esters of azelaic and sebacic acids and ethoxylated butanol and phenol as PVC plasticizers. Esters dibutoxyethylazelate, dibutoxyethylsebacate, diphenoxyethylazelate, and diphenoxyethylsebacate have been found to provide a higher melt flow rate (MFI) compared with industrial dioctyl phthalate (DOP). DBES demonstrated the greatest efficiency. The structure of the plasticizer has a key influence on rheology: the lengthening of the dicarboxylic acid chain and the use of a linear alkyl fragment (butyl) instead of a volumetric aromatic one (phenoxy) significantly increase the MFI due to better flexibility of the molecules. Thermodynamic analysis of the viscous flow revealed the dominance of the enthalpy barrier ( $\Delta H$ ) in the activation energy ( $E_a \approx \Delta H$ ) associated with overcoming the dipole-dipole interactions of PVC. The observed maximum  $\Delta H$  at  $\sim 165$  °C is explained by a change in the molecular mechanism of the flow: from the local movement of segments to a cooperative restructuring with the destruction of temporary structures (entanglements, plasticizer clusters) in the intermediate range, requiring high energy consumption. The results confirm the prospects of DBES and DBEAz as highly effective PVC plasticizers combining improved workability and environmental safety.

**Keywords:** polyvinyl chloride, Plasticizer, azelate, sebacate, rheology, melt, viscous flow, activation energy, entropy

**Acknowledgments:** This 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. Influence of the molecular structure of azelaic and sebacic acid esters on rheology and thermodynamics of viscous flow of PVC melts. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):136–149. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260212

### Введение

Пластификаторы представляют собой одну из важнейших групп добавок, критически определяющих технологичность переработки, гибкость и долговечность изделий из поливинилхлорида (ПВХ) – одного из самых востребованных синтетических полимеров. Способность регулировать механические и эксплуатационные свойства делает ПВХ-композиции незаменимыми в строительстве, производстве кабелей, медицинских изделий и упаковки [1–4]. На протяжении десятилетий классическими пластификаторами ПВХ оставались эфиры фталевой кислоты (фталаты), благодаря их высокой совместимости с полимером и комплексному набору характеристик. Однако доказанная токсичность фталатов, их склонность к миграции из материала и накоплению в окружающей среде, а также потенциальная опасность для здоровья человека привели к ужесточению глобальных нормативных требований (REACH, RoHS и др.) и активному поиску безопасных альтернатив [5–6].

Вследствие указанных причин, основное внимание было направлено на создание и применение эффективных пластификаторов, обладающих низкой токсичностью, устойчивостью к миграции и биоразлагаемостью. Эфиры дикарбоновых кислот занимают лидирующие позиции в качестве перспективной замены фталатам. Их преимущества включают: высокую совместимость с ПВХ, низкую летучесть, отличные пластифицирующие свойства, включая низкие температу-

ры [7]). Помимо перечисленного для эфиров адипиновой кислоты присущ улучшенный экологический профиль, что обеспечивает сниженный риск для здоровья и окружающей среды как в процессе эксплуатации изделий, так и на этапе утилизации. Немаловажным положительным аспектом их использования является сохранение прозрачности и устойчивости к экстракции жидкостями без существенного ущерба прочности материала [8–9]. В настоящее время широко используются такие дикарбоксилаты, как ди(2-этилгексил) адипат (DEHA), ди-н-бутил адипат (DBA), ди(бутоксиэтил) адипат. Они нашли применение в критически важных областях: пищевая упаковка (пленки, крышки), медицинские изделия (трубки, пленки для инфузий, перчатки), мягкие пленки (для сельского хозяйства, интерьерные решения).

Особый интерес представляют алкоксилированные эфиры, которые обладают дополнительной биоразлагаемостью, обеспечивая ускоренное разложение изделий после использования в естественных условиях [10]. Разработка таких пластификаторов, сочетающих высокую функциональность в период эксплуатации с быстрой деградацией при утилизации, является ключевым трендом, способствующим решению глобальных проблем пластикового загрязнения и созданию материалов с улучшенным жизненным циклом.

Несмотря на преимущества, широкое внедрение эфиров дикарбоновых кислот требует решения ряда ключевых научно-практических задач. Критически важным является управление реологическими характеристиками пластифицированных ПВХ-композиций, поскольку реология играет ключевую роль в их разработке и применении [11–12]. Реологические свойства определяют поведение материала при различных методах переработки, включая экструзию, литье под давлением и каландрирование; его технологичность, а именно вязкость расплава, эффективность диспергирования добавок и однородность смеси; качество конечного изделия, особенно в части минимизации внутренних напряжений, растрескивания и неравномерности структуры [13–14]; а также распределение самого пластификатора в ПВХ-матрице, предотвращающее его агрегацию.

Реологические представления составляют основу расчетов при проектировании оборудования для переработки пластмасс, а реологические модели и уравнения состояния используются в инженерных оценках работоспособности полимерных материалов и композитов в конструкциях. При реологических испытаниях термопластичных материалов ключевым измерением является текучесть расплава, предоставляющая важную информацию о поведении полимера в технологических процессах.

Таким образом, развитие пластификаторов на основе дикарбоновых кислот отражает основные тренды в материаловедении, которые включают переход к экологически безопасным альтернативам токсичным добавкам и создание нового поколения универсальных ПВХ-композиций с заданным комплексом свойств и минимальным экологическим следом. В статье рассматривается влияние эфиров азелаиновой и себаценовой кислот и оксиэтилированных бутанола и фенола на реологическое поведение композиций ПВХ, установление взаимосвязи между химической структурой эфиров, особенностями их взаимодействия с макромолекулами ПВХ, результирующим реологическим поведением материала в процессах переработки.

## Экспериментальная часть

### Материалы и методы

#### Материалы

В качестве матрицы были использованы промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида, поставленного ОАО «Башкирская содовая компания «Каустик» (Стерлитамак, Россия). Пластификатор диоктилфталат (ДОФ) был поставлен ОАО «Камтекс-Химпром» (Пермь, Россия). Его основными характеристиками являются кислотное число (мг КОН/г)  $\leq 0,07$ , степень омыления (мг КОН/г)  $\leq 289$ , массовая доля летучих веществ (% не более) 0,1, температура вспышки ( $^{\circ}\text{C}$ )  $\geq 205$ . Стабилизатор трехосновный сульфат свинца (ТБЛС) производится компанией Vaerlocher GmbH (Ingolstadt, Германия). Внешний вид: порошок, содержание свинца (%) – 89; pH –7,0–7,5; зольность (%) – не менее 95. Адипиновая кислота представляет собой белое кристаллическое соединение. Массовая доля основного вещества (% не менее) – 99,8; температура плавления – 152,3  $^{\circ}\text{C}$ . Феноксизтанол представляет собой бесцветную полупрозрачную жидкость. Массовая доля основного вещества (% не менее) 99,5; плотность при 20  $^{\circ}\text{C}$  (г/см<sup>3</sup>, в пределах) 1,105–1,110; массовая доля воды (% не более) 0,1; массовая доля кислоты (в пересчете на уксус-

ную кислоту, %, не более 0,005. Азелаиновая кислота: белый кристаллический порошок. Массовая доля основного вещества (% , не менее) – 99,5; температура плавления – 106,5 °С. Себациновая кислота: белый кристаллический порошок. Массовая доля основного вещества (% , не менее) – 99,7; температура плавления – 134,7 °С. Бутоксизтанол представляет собой бесцветную полупрозрачную жидкость. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,5; плотность при 20°С (г/см<sup>3</sup>, в пределах) 0,900–0,904; массовая доля воды (% , не более) 0,1; массовая доля кислоты (в пересчете на уксусную кислоту, %, не более) составляет 0,005; температура кипения (°С, в пределах) 169–172.

#### *Синтез эфиров*

Первоначально в химический реактор с подключенным обратным холодильником, термометром и ловушкой Дина-Старка вводят определенное количество алифатической дикарбоновой кислоты, необходимое количество спирта и рассчитанное количество катализатора *n*-толуолсульфокислоты, растворитель толуол. Реакция проводится при температуре кипения смеси реагентов. Контроль осуществляется путем отбора расчетного количества воды в ловушку Дина-Старка. Синтез проводят до выделения расчетного количества воды, затем реакционный сосуд охлаждают. Этерификат последовательно промывают 5%-ным раствором щелочи, водой и насыщенным раствором хлорида натрия. Затем продукт высушивают приготовленным высушенным сульфатом натрия. Фильтруют. Растворитель удаляют.

#### *Характеризация эфиров*

Кислотное и эфирное числа пластификаторов определяли титрованием спиртового раствора эфира раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина согласно ГОСТ 30143–94.

Показатель преломления сложных эфиров измеряли на рефрактометре согласно ГОСТ 18995.2–2022.

Плотность сложных эфиров определяли с помощью пикнометра согласно ГОСТ 18329–2014.

Получение эфиров подтверждали методом ИК спектроскопии. Инфракрасные (IR) спектры получали с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR-8400S. Для этого готовили таблетки бромида калия (KBr) с эфирами в соответствии с установленными протоколами. Спектры поглощения были получены в диапазоне длин волн от 450 до 3700 см<sup>-1</sup> при температуре окружающей среды. Измерения проводились с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и для каждого образца было выполнено в общей сложности 20 сканирований.

#### *Приготовление образцов*

В качестве объекта исследования использовали бинарные смеси промышленного пластификатора диоктилфталата (ДОФ) и синтезированных эфиров. Соотношение компонентов в смеси составляло 5 масс. ч. ДОФ на 1 масс. ч. эфира.

#### *Методы*

Показатель текучести расплава (ПТР) оценивали методом капиллярной вискозиметрии на пластометре ИИРТ-АМ. Значение ПТР соответствует массе полимерной композиции в граммах, вытекающей из капилляра (длина капилляра 0,008 м, диаметр 0,00209 м) устройства за 10 минут при определенной температуре и давлении. Диаметр поршня – 0,00948 м. ПТР композиций измеряли в диапазоне температур 160–175 °С при нагрузке 49 Н. В нагретое до заданной температуры устройство добавляли 4–5 г исследуемой ПВХ-композиции, выдерживали под давлением в течение 5 минут, затем открывали капилляр. 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 формуле

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

где *T* – температура испытания, °С; *P* – приложенная нагрузка, Н (кгс); *m* – средняя масса пресованных сегментов, г; *t* – интервал времени между двумя последовательными отрезками сегментов, с.

### Результаты

В более ранних работах описано получение и исследование характеристик эфиров оксиэтилированных спиртов [7, 11]. Вкратце, дибутоксидилазелаинат (ДБЭАз), дибутоксидилсебацинат (ДБЭС), дифеноксидилазелаинат (ДФЭАз), дифеноксидилсебацинат (ДФЭС) были получены путем этерификации соответствующей кислоты в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты. Выход диэфиров превышает 86 %. Целевые бутоксиэфиры представляют собой маслянистые жидкости, феноксиэфиры – твердые сыпучие продукты бледно-желтого оттенка. Синтезированные соединения характеризуются критически важными для использования в ПВХ-композициях показателями: низким кислотным числом, препятствующим термической деградации полимера, и минимальной летучестью, предотвращающей миграцию и выпотевание пластификатора. Низкий уровень данных параметров повышает термостабильность и эксплуатационный ресурс материалов, соответствуя современным направлениям в создании высокостабильных полимерных композитов.

Исследовано влияние структуры, физико-химических характеристик синтезированных пластификаторов, их термодинамической совместимости с ПВХ на комплекс реологических свойств расплавов ПВХ при частичной замене ДОФ. В качестве образца сравнения использовали ПВХ-композиции с промышленным аналогом ДОФ. Зависимости показателя текучести расплавов ПВХ композиции от температуры исследованы для композиций следующего состава (масс. ч.): ПВХ – 100; пластификатор – 100; ТОСС – 1. Состав пластификатора, масс. ч.: ДОФ – 83,3; эфир – 16,7 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты испытаний ПВХ композиций

Пластификатор	ПТР (Т = 160 °С), г/10мин	ПТР (Т = 165 °С), г/10мин	ПТР (Т = 170 °С), г/10мин	ПТР (Т = 175 °С), г/10мин
Дибутоксидилазелаинат (ДБЭАз)	0,6	2,4	10,5	25,4
Дибутоксидилсебацинат (ДБЭС)	1,2	2,7	12,3	28,6
Дифеноксидилазелаинат (ДФЭАз)	0,4	1,6	5,8	15,0
Дифеноксидилсебацинат (ДФЭС)	0,6	2,0	7,2	18,6
ДОФ	0,4	1,1	9,4	18,1

Результаты испытаний реологических свойств ПВХ-композиций показали, что для всех исследованных компаундов наблюдается ожидаемое значительное увеличение индекса текучести расплава (ПТР) с ростом температуры от 160 до 175 °С, что свидетельствует о снижении вязкости расплава и улучшении текучести материала при нагреве.

Дибутиллоксидилсебацинат (ДБЭС) в составе ПВХ-композиций обеспечивает наибольшие значения ПТР во всем исследованном температурном диапазоне, что указывает на его наибольшую эффективность в снижении вязкости расплава ПВХ и улучшении перерабатываемости среди протестированных соединений, особенно при высоких температурах (175 °С). Несколько уступает в эффективности пластифицирующего действия дибутиллоксидилазелаинат (ДБЭАз).

Дифеноксидилсебацинат (ДФЭС) и дифеноксидилазелаинат (ДФЭАз) – эфиры, содержащие феноксильный фрагмент, по сравнению с бутоксиальными аналогами значительно снижают значения ПТР.

Сравнение параметров ПТР разработанных компаундов и базовой ПВХ-композиции с промышленным пластификатором ДОФ показало, что при низких температурах переработки (160 и 165 °С) текучесть компаундов с новыми пластификаторами незначительно выше. С увеличением температуры композиции, содержащие феноксиэфиры, проявляют текучесть аналогичную базовой композиции.

На основании полученных результатов реологических испытаний рассчитаны значения эффективной вязкости расплавов ПВХ композиций при постоянном напряжении сдвига  $\tau_{сдв} = 45472$  Па (табл. 2).

Таблица 2

Эффективная вязкость расплавов ПВХ-композиций, содержащих симметричные эфиры

Пластификатор	$\eta$ , Па·с			
	$T = 160\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 165\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 170\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 175\text{ }^\circ\text{C}$
Дибутоксиэтилазелаинат (ДБЭАз)	82,75	20,69	4,73	1,95
Дибутоксиэтилсебацинат (ДБЭС)	41,08	18,26	4,01	1,72
Дифеноксиэтилазелаинат (ДФЭАз)	132,78	33,19	9,16	3,54
Дифеноксиэтилсебацинат (ДФЭС)	87,74	26,32	7,31	2,83
ДОФ	127,70	46,44	5,43	2,82

Напряжение сдвига  $\tau_{\text{сдв}}$  (Па) определяли по формуле

$$\tau_{\text{сдв}} = \frac{P \cdot r}{2\pi \cdot R^2 \cdot l}, \quad (2)$$

где  $P$  – нагрузка на поршень, Н;  $R$  – радиус поршня, м;  $r$  – радиус капилляра, м;  $l$  – длина капилляра, м.

Скорость сдвига  $\dot{\gamma}$  ( $\text{с}^{-1}$ ) оценивали по формуле

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot r^3}, \quad (3)$$

где  $Q$  – расход полимерной жидкости ( $\text{м}^3/\text{с}$ ), вычисленный по формуле

$$Q = \frac{\pi \cdot \tau \cdot R^3}{600 \cdot \rho}, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Эффективную вязкость (Па·с) рассчитывали по формуле

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (5)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига.

Расплавы ПВХ с добавлением изучаемых эфиров обладают неньютоновским типом течения, что подтверждается нелинейностью их реологических кривых течения (рис. 1).

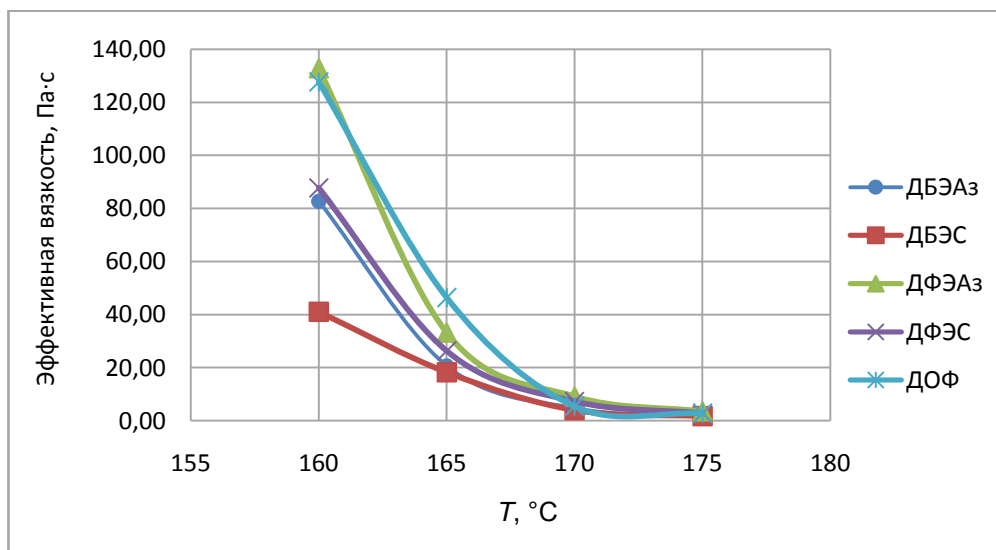


Рис. 1. Влияние температуры на эффективную вязкость расплавов ПВХ-композиций

Линеаризация зависимости вязкости от температуры в координатах « $\ln \eta - 1000/T$ » представляет собой фундаментальный реологический подход для анализа термореологической сложности полимерных расплавов и позволяет оптимизировать состав ПВХ-композиций для конкретных технологических процессов, требующих определенной вязкости расплава при рабочей температуре, а также прогнозировать их поведение при переработке. Для всех исследуемых ПВХ композиций построены зависимости логарифма эффективной вязкости от обратной температуры (рис. 2).

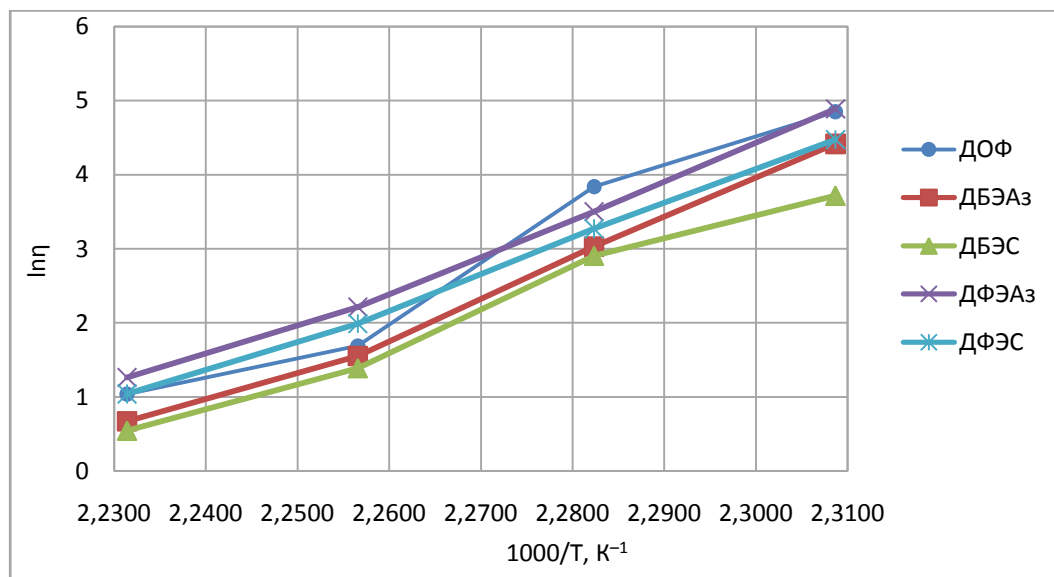


Рис. 2. Зависимости логарифма эффективной вязкости расплавов ПВХ-композиций от обратной температуры

Полученные графики зависимости (см. рис. 2) позволяют сравнить текучесть ПВХ с различными пластификаторами в диапазоне температур 160–175 °С. Кривая, характеризующая ПВХ с содержанием ДОФ, имеет вид ломаной, что указывает на изменение механизма течения, вероятно, связанного с переходом от вязкого течения к течению с разрушением структуры. Аналогичное поведение расплава в исследуемом диапазоне свойственно для ПВХ-композиций с содержанием ДБЭС и менее выразительное с содержанием ДБЭАз. Графики зависимости для ПВХ-композиций с содержанием феноксиэфиров практически прямые.

Наиболее высокой вязкостью во всем интервале обладают ПВХ-композиции с ДФЭАз, наименее – с ДБЭС. Для последней кривой свойственно изменение угла наклона и наличие изломов, что указывает на изменение механизма течения. Композиции с более крутыми наклонами проявляют более высокую чувствительность к изменению температуры, их вязкость повышается более интенсивно при охлаждении. ПВХ-композиции с исследуемыми пластификаторами в изученном диапазоне температур характеризуются меньшей чувствительностью к изменению температуры, чем промышленный ДОФ. ДБЭС наиболее интенсивно снижает вязкость ПВХ-композиции. Напротив, ДФЭАз обеспечивает наименьшее снижение вязкости ПВХ-расплава. Для области высоких температур, далёких от температуры стеклования полимера, выполняется экспоненциальная зависимость вязкости от температуры, характеризующая энергией активации вязкого течения:

$$\eta = A \cdot \exp(E_a / (R \cdot T)), \quad (6)$$

где  $E_a$  – энергия активации вязкого течения;  $A$  – предэкспоненциальный множитель – константа, связанная с характеристиками материала при бесконечно высокой температуре, Па·с;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль · К);  $T$  – термодинамическая температура, К.

Экспоненциальное снижение энергии активации вязкого течения ( $E_a$ ) с ростом температуры для всех композиций означает, что при повышении температуры уменьшается энергетический барьер, необходимый для перемещения расплава [15–21]. С ростом температуры средняя кинетическая энергия молекул возрастает, что позволяет большему числу частиц преодолевать энергетический барьер для вязкого течения и приводит к экспоненциальному уменьшению вязкости по закону Аррениуса. При повышении температуры разрушаются водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия и другие структурные элементы. Например, в полимерных расплавах уменьшение ( $E_a$ ) связано с разукрупнением комплексов и снижением упорядоченности. В результате система становится менее структурированной, что снижает энтропийный вклад в энергию активации. Это характерно для жидкостей с высокой степенью структурной организации, таких как полимерные растворы.

Таким образом, экспоненциальное снижение энергии активации вязкого течения при повышении температуры отражает фундаментальные изменения в молекулярной подвижности и структурной организации жидкостей.

Уравнение Аррениуса (6) широко применяется для моделирования вязкости полимеров в процессе их вязкого течения, например, при экструзии, литье под давлением, каландрировании. Преобразование уравнения (6) приводит к следующей формуле:

$$\ln \eta = \ln A + (E_a / (R \cdot T)). \quad (7)$$

Угол наклона прямой отражает величину энергии активации ( $E_a$ ), представляющей собой энергетический барьер. Этот барьер необходимо преодолеть молекулам (или сегментам макромолекул в случае полимеров) для возникновения необратимого течения (сдвига). Для описания течения жидкостей, в особенности структурированных (таких как полимерные расплавы), эффективно применяется теория скоростных процессов Эйринга. Согласно ей, течение – это процесс «перескока» молекул или сегментов полимеров из одного положения равновесия в соседнее через этот барьер. Как теория столкновений, так и теория переходного состояния Эйринга, трактуют такой перескок как преодоление разницы в свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) между исходным состоянием и переходным состоянием (активированным комплексом):

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G/RT} = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT}, \quad (8)$$

где  $\kappa$  – коэффициент передачи;  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К;  $T$  – термодинамическая температура, К;  $h$  – постоянная Планка,  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $\Delta G$  – энергия Гиббса активации вязкого течения, Дж/моль;  $\Delta H$  – энтальпия активации вязкого течения, Дж/моль;  $\Delta S$  – энтропия активации вязкого течения, Дж/(моль·К).

Величина, обратная вязкости ( $1/\eta$ ), характеризует скорость течения и коррелирует со скоростью перескоков сегментов. Уравнение (8), будучи сопоставленным с уравнением Аррениуса (6), определяет, что параметр  $E_a$  в последнем представляет собой энтальпийную составляющую барьера ( $E_a \equiv \Delta H$ ), а предэкспоненциальный множитель  $A$  содержит энтропийный вклад:  $A \propto \exp(-\Delta S/R)$ . Для полимеров характерна зависимость вязкости от константы скорости перескока:  $\eta \propto (1/k)$ . Получаем уравнение

$$\eta = \frac{h}{\kappa k_B T} \cdot e^{\Delta H/RT} \cdot e^{-\Delta S/R}. \quad (9)$$

Это уравнение можно выразить следующим образом

$$A \cdot e^{\Delta H/RT} = \frac{h}{\kappa k_B T} \cdot e^{\Delta H/RT} \cdot e^{-\Delta S/R}. \quad (10)$$

Упрощая уравнение (10), получаем

$$A = \frac{h}{\kappa k_B T} \cdot e^{-\Delta S/R}. \quad (11)$$

Логарифмируя выражение, получаем

$$\ln A = \ln \frac{h}{\kappa k_B T} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (12)$$

График зависимости « $\ln \eta - 1000/T$ » для полимеров дает прямую линию с наклоном  $-E_a/R$  и с отсекателем  $\ln A$ .

Теория переходных состояний требует значения коэффициента передачи  $\kappa$ . Величину  $\kappa$  принимают за единицу. Предполагают, что в условиях вязкого течения при действии сдвиговой нагрузки молекулы или сегменты полимера не возвращаются в исходное состояние. Из уравнения (12) рассчитывают значение энтропии вязкого течения

$$\Delta S = R(\ln(\frac{h}{\kappa k_B T}) - \ln A). \quad (13)$$

В современной реологии полимеров уравнения Аррениуса и Эйринга являются наиболее удобными и широко применяемыми для моделирования вязкого течения выше  $T_g$ . Для ПВХ-расплавов формально эмпирическая энергия активации Аррениуса ( $E_a$ ) имеет четкую физическую интерпретацию: величина практически равна энтальпийному барьеру течения  $\Delta H$  в модели переходного состояния Эйринга. Равенство  $E_a \approx \Delta H$  объясняется следующими причинами: движение цепей ПВХ лимитируется энтальпийно-контролируемым процессом разрыва межмолекулярных взаимодействий; температурная зависимость вязкости ПВХ в основном определяется экспонен-

циальным членом  $\exp(\Delta H/RT)$ ; наклон графика Аррениуса дает экспериментальное значение  $E_a$ , идентичное  $\Delta H$ . Таким образом, как в фундаментальных исследованиях, так и в инженерных расчетах процессов переработки ПВХ, энергию активации вязкого течения  $E_a$  отождествляют с энтальпийным барьером, который необходимо преодолеть сегментам полимерной цепи для осуществления течения.

На основании уравнений (6)–(13) для каждого температурного интервала переработки на кривых зависимости рассчитаны термодинамические критерии вязкого течения ПВХ-композиций с использованием разработанных эфиров и базовых ПВХ-композиций при постоянном напряжении сдвига. Полученные значения параметров приведены в табл. 3.

Таблице 3

Термодинамические параметры вязкого течения пластифицированного ПВХ при постоянном напряжении сдвига

Параметр	Пластификатор				
	ДБЭАз	ДБЭС	ДФЭАз	ДФЭС	ДОФ
160 °С					
$\Delta H$ , кДж/моль	434,6	263,7	479,4	424,3	319,2
$\Delta S$ , Дж/ моль	720,2	321,6	787,5	867,5	448,7
$\Delta G$ , кДж/ моль	122,2	124,2	137,0	48,5	124,8
165 °С					
$\Delta H$ , кДж/ моль	471,8	501,8	452,0	466,7	692,7
$\Delta S$ , Дж/ моль	807,0	868,3	732,8	756,6	1300,9
$\Delta G$ , кДж/ моль	118,6	122,9	132,8	136,5	122,7
170 °С					
$\Delta H$ , кДж/ моль	291,8	289,4	342,4	353,6	216,4
$\Delta S$ , Дж/ моль	397,3	379,5	479,4	502,1	226,2
$\Delta G$ , кДж/ моль	114,9	118,4	129,4	133,0	116,2

Исследование параметров активации вязкого течения (энтальпия  $\Delta H$ , энтропия  $\Delta S$ , энергия Гиббса  $\Delta G$ ) выявило различные эффекты синтезированных эфиров на молекулярно-кинетические аспекты течения ПВХ-композиций.

На рис. 3 отражены закономерности изменения энергии активации течения ПВХ расплавов с содержанием эфиров ДБЭАз, ДФЭАз, ДБЭС и ДФЭС в сравнении с базовой ПВХ-композицией с пластификатором ДОФ.

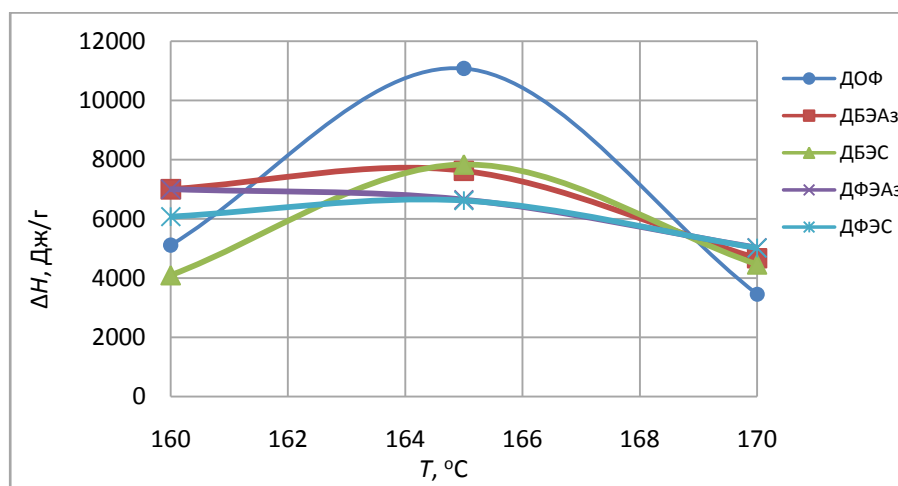


Рис. 3. Изменение энергии активации вязкого течения расплавов ПВХ от температуры

Анализ формы кривых зависимости позволяет установить реологическое поведение всех исследуемых ПВХ-композиций в условиях вязкого течения. Характерной особенностью является наличие максимума на кривых зависимости энергии активации вязкого течения ( $\Delta H$ ) от темпера-

туры, что отражает изменение молекулярного механизма течения пластифицированного ПВХ в исследуемых условиях вязкого течения. Наиболее максимальный экстремум соответствует ПВХ, пластифицированному ДОФ. При низкой температуре вязкое течение в основном обусловлено локальными перескоками сегментов полимерных цепей внутри их «трубок» (рептакционное движение), а энергетический барьер ( $\Delta H$ ) связан с локальным растяжением связей и преодолением ближнего порядка.

В области промежуточных температур (165 °С) система приближается к области более интенсивного размягчения или началу плато течения. Здесь для активации течения требуется не только локальное движение сегментов, но и кооперативная перестройка более крупных участков цепей или даже временное разрушение слабых физических узлов сетки (цепочки пластификатора, остаточные кристаллиты, запутанности). Кооперативное движение требует одновременного преодоления большего числа межмолекулярных взаимодействий, что приводит к повышению энтальпийного барьера ( $\Delta H$ ). Одновременно возрастает и энтропийный вклад ( $\Delta S$ ), так как переходное состояние при таком кооперативном движении менее упорядочено.

При дальнейшем повышении температуры (170 °С) тепловой энергии достаточно для эффективного разрыва временных связей и значительного увеличения свободного объема. Движение цепей становится более независимым и жидко-подобным. Энергетический барьер ( $\Delta H$ ) снова снижается, так как для активации элементарного акта течения требуется меньше кооперативных усилий, а тепловая энергия легко преодолевает оставшиеся локальные барьеры. Энтропийный барьер ( $\Delta S$ ) также снижается, так как разупорядоченность системы в целом выше, и переходное состояние не требует столь значительной дополнительной дезорганизации.

### Обсуждение результатов

На практике достаточно надежным и широко распространенным методом оценки технологичности служит определение показателя текучести расплава (ПТР). Этот показатель позволяет установить температурный интервал переработки полимерной композиции, обеспечить необходимые условия для ее осуществления [22–24] и определить основной технологический способ ее переработки.

Первичная оценка полимера или композиции начинается с определения границ области текучего состояния, за которой следует исследование реологических характеристик в пределах этого состояния. Расплавы термопластов проявляют свойства упруговязких тел и ведут себя как аномально вязкие (неньютоновские) жидкости, не подчиняющиеся закону Ньютона; их вязкость не является постоянной величиной, а существенно зависит от скорости деформации, температуры, давления и других факторов [25].

Поведение материалов в условиях напряженного состояния характеризуется реологическими или структурно-механическими свойствами, которые описывают связь между приложенными напряжениями и возникающей деформацией или скоростью ее изменения [26–27]. Эти свойства, проявляющиеся при механическом воздействии, определяются составом материала, его внутренним строением, характером взаимодействия между составляющими его частицами или молекулами, а также их физико-химическим состоянием, то есть типом формирующейся структуры [28–29].

В связи с этим исследовано влияние химического строения и термодинамической совместимости эфиров дибутоксиэтилазелаинат, дибутоксиэтилсебаценоат, дифеноксиэтилазелаинат, дифеноксиэтилсебаценоат на реологию расплавов ПВХ.

Для всех ПВХ-композиций с исследуемыми пластификаторами наблюдается экспоненциальный рост ПТР в интервале 160–175 °С, что типично для полимерных расплавов и связано с терморазжижением. Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию цепей ПВХ и молекул пластификатора, приводит к увеличению свободного объема системы, способствует снижению энергии активации вязкого течения. В результате наблюдается значительное снижение вязкости расплава и рост ПТР.

Данные ПТР (индекса текучести расплава) демонстрируют существенное влияние химической структуры пластификатора и температуры на текучесть ПВХ-композиций, что напрямую связано с их термодинамической совместимостью и пластифицирующей эффективностью. При температуре  $\geq 165$  °С все синтезированные пластификаторы (ДБЭАз, ДБЭС, ДФЭАз, ДФЭС) обеспечивают более высокий ПТР, чем промышленный ДОФ, что свидетельствует о более низ-

кой вязкости расплава и, соответственно, о лучшей технологической пригодности ПВХ-композиций для переработки. Эффективное проникновение молекул пластификатора между цепями ПВХ и сильное (в основном диполь-дипольное) взаимодействие их полярных групп (эфирных, карбонильных) с полярными группами ПВХ (-Cl) уменьшают межмолекулярные силы в полимере и увеличивают свободный объем. Это приводит к легкому течению расплава под нагрузкой при данных температурах. Снижение энергии активации течения для систем с этими пластификаторами подтверждает их эффективность.

Увеличение длины дикарбоновой кислоты (азилаиновая C9 – себаиновая C10) способствует повышению ПТР композиции при всех температурах независимо от структуры спиртовой группы. С точки зрения термодинамики увеличение длины алифатического «моста» между эфирными группами в молекуле пластификатора повышает гибкость молекулы, облегчая ее конформационную адаптацию между цепями ПВХ. Увеличение неполярной (гидрофобной) части молекулы улучшает взаимодействие с неполярными участками ПВХ и способствует лучшему «растворению» пластификатора в полимере, а также снижает плотность полярных групп. При этом уменьшается вероятность сильных межмолекулярных взаимодействий между самими пластификаторами, которые могли бы снизить их совместимость с ПВХ. Перечисленные факторы приводят к более эффективному пластифицирующему действию и более высокой текучести для себацинатов по сравнению с азелаинатами.

Пластификаторы на основе оксиэтилированного бутанола обеспечивают значительно более высокую текучесть расплава при всех температурах по сравнению с аналогами на основе феноксиэтанола. Объемное бензольное кольцо в пластификаторах создает значительный стерический эффект (пространственные затруднения), затрудняя проникновение молекулы пластификатора между цепями ПВХ и их эффективное разделение. Жесткость кольца фенольной группы снижает гибкость молекулы пластификатора по сравнению с линейным бутильным фрагментом. Хотя фенольная группа менее полярна, чем эфирный кислород, ее объемность и жесткость преобладают.

Фенильные группы способствуют  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиям между самими молекулами пластификатора и снижают их доступность для взаимодействия с ПВХ, ухудшая совместимость.

При 160 °C ПВХ-композиции с ДОФ и ПВХ-композиции с ДФЭАз или ДФЭС показывают схожий низкий ПТР. Использование ДБЭС или ДБЭАз в составе ПВХ компаундов способствует повышению текучести расплава.

При  $\geq 165$  °C все синтезированные эфиры более эффективно повышают ПТР в сравнении с ДОФ, причем ДБЭС демонстрирует наибольшее превосходство (почти в 1,6 раза выше при 175 °C). Это прямо указывает на более благоприятную термодинамику смешения разработанных симметричных эфиров (особенно ДБЭС) с ПВХ по сравнению с ДОФ в условиях переработки ( $T > 160$  °C), что выражается в лучшей текучести расплава.

При построении графика Аррениуса  $\ln(\eta)$  от  $1000/T$  наклон прямой определяет энергию активации  $E_a$ . В рамках модели Эйринга для вязкого течения полимеров  $E_a$  соответствует энтальпии активации  $\Delta H$ . Вклад энтропии активации  $\Delta S$  включен в предэкспоненциальный множитель  $A$  уравнения Аррениуса. Значительно повышенные значения  $E_a$  (и  $\Delta H$ ) для ПВХ обусловлены необходимостью преодоления сильных диполь-дипольных взаимодействий между полярными группами C-Cl при движении цепей. Пластификаторы снижают  $E_a$ , ослабляя эти взаимодействия и тем самым уменьшая энтальпийный барьер  $\Delta H$  элементарного акта перескока.

Уравнение Аррениуса является эмпирическим, а модель Эйринга дает ему физическую интерпретацию. Строгое равенство  $E_a = \Delta H$  выполняется в модели Эйринга для вязкого течения полимеров при нулевой вязкости ( $\eta_0$ ). В неньютоновской области (высокие скорости сдвига) кажущаяся  $E_a$  может снижаться, но ее связь с  $\Delta H$  остается основной. Вклад  $\Delta S$  (связанный с конформационными изменениями цепей) ненулевой, но для полярных полимеров типа ПВХ в типичных условиях переработки доминирует энтальпийная составляющая  $\Delta H$  полного термодинамического барьера  $\Delta G$ . Вязкое течение ПВХ, для которого характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, требует разрыва множества связей (диполь-дипольных, вандерваальсовых). Поэтому барьер  $\Delta G$  определяется в основном  $\Delta H$ , а не энтропийным членом  $T\Delta S$ . Хотя  $\exp(-\Delta S/R)$  зависит от температуры, его зависимость слабее (логарифмическая), чем экспоненциальная зависимость  $\exp(\Delta H/RT)$ . Именно  $\Delta H$  вносит основной вклад в сильную температурную зависимость вязкости, что и фиксируется параметром  $E_a$  [30–33].

Нелинейность графика  $\ln(\eta)$  от  $1/T$  указывает на изменение молекулярного механизма течения. Для ПВХ это характерно вблизи температур плавления кристаллитов или при структурных перестройках в расплаве. Анализ формы этой кривой служит важным диагностическим инструментом реологического поведения [34–35].

Таким образом, несмотря на малое количество (16,7 %) азелаинатов или себаценов в составе ПВХ компаундов данные добавки оказывают существенное влияние на структурные переходы, которое заключается в облегчении движения цепей. Максимум  $\Delta H$  (см. рис. 3) соответствует температурной области, где пластифицированная система проходит через определенный структурный переход или где влияние пластификатора на разрыхление структуры и облегчение движения наиболее выражено и требует кооперативной перестройки. Разные пластификаторы (ДБЭАз, ДБЭС и т. д.) по-разному влияют на межмолекулярные взаимодействия и структуру системы, что отражается в различиях абсолютных значений параметров, но общая тенденция максимума  $\Delta H$  наблюдается для всех.

Анализ термодинамических параметров вязкого течения пластифицированных композиций выявляет очевидную энтальпийно-энтропийную компенсацию: высоким значениям  $\Delta H$  соответствуют высокие значения  $\Delta S$ . Это характерно для процессов в конденсированных средах, где затрудненное движение (высокий  $\Delta H$ ) сопровождается большей дезорганизацией в переходном состоянии (высокий  $\Delta S$ ). Несмотря на эти изменения, энергия Гиббса активации ( $\Delta G$ ), определяющая скорость процесса ( $k \propto \exp(-\Delta G/RT)$ ), монотонно снижается с ростом температуры. Это объясняется тем, что в уравнении Гиббса – Гельмгольца ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) рост температуры более активно увеличивает «выигрыш» от энтропийного члена ( $-T\Delta S$ ), особенно в области максимума  $\Delta S$ , что и приводит к снижению  $\Delta G$ .

Влияние малых добавок азелаинатов (С9) и себаценов (С10) в смеси с ДОФ на реологию ПВХ объясняется синергетическим эффектом и молекулярными механизмами пластификации, несмотря на малое количество (16,7 %) эфира в смеси. Основными причинами влияния являются:

1. Локализация эфира в критических зонах – в областях с наибольшей жёсткостью ПВХ-матрицы (например, в зонах кристаллитов или сильных дипольных взаимодействий) способствует их разрыхлению и облегчению движения цепей.

2. Кооперативный эффект пластификаторов, эфиры раздвигают цепи ПВХ, снижая энергию активации вязкого течения для всего объёма. Даже малая добавка уменьшает барьер для кооперативных перестроек сегментов.

3. Термодинамическая синергия комбинации: ДОФ (высокая совместимость) и эфиры (гибкость) улучшают общую подвижность системы, с увеличением температуры ( $T \geq 165$  °С) тепловая энергия усиливает эффект

Роль ДОФ в смеси заключается в базовой пластификации. ДОФ обеспечивает основное снижение межмолекулярных взаимодействий в ПВХ за счёт диполь-дипольных связей с группами –Cl, а также способствует увеличению свободного объёма между цепями ПВХ, облегчая внедрение молекул азелаинатов/себаценов в матрицу. Эфиры стабилизируют систему, предотвращая расслоение композиции и миграцию добавок, сохраняя однородность расплава.

## Выводы

1. Установлена зависимость реологических свойств ПВХ от химической структуры пластификаторов. Эфиры с линейными структурами (ДБЭС, ДБЭАз) в составе ПВХ-композиций обеспечивают значительно более высокий показатель текучести расплава и снижение вязкости по сравнению с объемными ароматическими аналогами (ДФЭС, ДФЭАз) и промышленным диоктилфталатом (ДОФ). Наибольшая эффективность пластифицирующего действия достигнута при использовании ДБЭС.

2. Выявлен механизм влияния длины цепи дикарбоновой кислоты в структуре эфира на реологию расплава ПВХ. Увеличение длины алифатического моста (от азелаиновой С9 к себаценовой С10) повышает гибкость молекулы пластификатора, улучшает его совместимость с ПВХ и снижает вязкость расплава за счет уменьшения плотности полярных групп и усиления гидрофобных взаимодействий.

3. Обнаружено изменение молекулярного механизма течения расплавов ПВХ с содержанием исследуемых эфиров при  $\sim 165$  °С. Максимум энтальпии активации ( $\Delta H$ ) в этой области тем-

ператур свидетельствует о переходе от локального движения сегментов ПВХ к кооперативной перестройке с разрушением временных структур (запутанностей, кластеров пластификатора). Это подтверждается нелинейностью зависимостей  $\ln(\eta)$  от  $1/T$ .

4. Подтверждена энтальпийная природа энергетического барьера течения расплавов ПВХ с содержанием исследуемых эфиров. Для расплавов ПВХ выполняется соотношение  $E_a \approx \Delta H$ , что указывает на доминирование диполь-дипольных взаимодействий в процессе течения. Пластификаторы снижают энтальпийный барьер за счет ослабления межмолекулярных сил.

5. Доказана термодинамическая синергия пластифицирующего действия бинарных систем пластификаторов на основе ДОФ. Даже при малой доле (16,7 %) синтезированные эфиры в смеси с ДОФ значительно улучшают реологические свойства за счет локализации в критических зонах ПВХ-матрицы и кооперативного эффекта, снижающего энергию активации течения расплавов ПВХ.

6. Практическая значимость: разработанные пластификаторы (ДБЭС, ДБЭАз) сочетают высокую технологичность переработки, экологическую безопасность и улучшенные реологические характеристики, что делает их перспективными для создания ПВХ-композиций.

#### Список источников

1. Czogala J., Pankalla E., Turczyn R. // *Materials*. 2021. V. 14. № 4. P. 844. DOI: 10.3390/ma14040844.
2. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latini G. // *Progress in Polymer Science*. 2013. V. 38. № 7. P. 1067–1088. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001.
3. Linde E., Gedde U.W. // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. V. 101. P. 24–31. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.019.
4. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 11. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761.
5. Lee Y.M., Lee J.E., Choe W., Kim T., Lee J.Y., Kho Y., Choi K., Zoh K.D. // *Environment International*. 2019. V. 126. P. 635–643. DOI: 10.1016/j.envint.2019.02.061.
6. Zhang Z.M., Zhang H.H., Zou Y.W., Yang G.P. // *Environmental Pollution*. 2018. V. 240. P. 235–247. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.056.
7. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 16. P. 4833. DOI: 10.3390/molecules26164833.
8. Vikhareva I.N., Manojlović D. // *Applied Sciences*. 2024. V. 14. № 23. P. 10953. DOI: 10.3390/app142310953.
9. Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Manojlović D. // *Polymers*. 2024. V. 16. № 23. P. 3372. DOI: 10.3390/polym16233372.
10. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 11. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761.
11. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *ChemEngineering*. 2021. V. 5. № 4. P. 85. DOI: 10.3390/chemengineering5040085.
12. Alai R., Mestry S., Mohanty J.D., Mhaske S.T. // *Iranian Polymer Journal*. 2024. V. 33. № 2. P. 145–159. DOI: 10.1007/s13726-023-01242-0.
13. Najafi V., Abdollahi H. // *European Polymer Journal*. 2020. V. 128. P. 109620. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109620.
14. Song T., Ren L., Jiang Y., Liu B., Wang Y., Wang Q., Zhang M. // *Journal of Polymer Research*. 2025. V. 32. № 3. P. 1–13. DOI: 10.1007/s10965-024-03998-1.
15. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport Phenomena*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 2007. 928 p.
16. Chapman S., Cowling T.G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 1970. 423 p.
17. Hildebrand J.H. *Viscosity and Diffusivity: A Predictive Treatment*. New York: John Wiley & Sons; 1977. 190 p.
18. Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. // *The Journal of Chemical Physics*. 1972. V. 57. № 3. P. 1100–1102. DOI: 10.1063/1.1678363.

19. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill Book Company; 1987. 768 p.
20. Seeton C.J. // Tribology Letters. 2006. V. 22. № 1. P. 67–78. DOI: 10.1007/s11249-006-9071-2.
21. Viswanath D.S., Natarajan G. Data Book on the Viscosity of Liquids. New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1989. 584 p.
22. Titow W.V. PVC Technology. New York: Elsevier Applied Science Publishers; 1984. 600 p.
23. Banerjee R., Ray S.S. // ACS Omega. 2023. V. 8. № 31. P. 27969–28001. DOI: 10.1021/acsomega.3c03310.
24. Rides M. Review of melt mass flow rate and melt volume flow rate measurements for polymer melts. National Physical Laboratory; 1999. Report CMMT(A)231.
25. Osswald T., Rudolph N. Polymer Rheology: Fundamentals and Applications. Munich: Hanser Publishers; 2015. 380 p.
26. Larson R.G. The Structure and Rheology of Complex Fluids. Oxford: Oxford University Press; 1999. 663 p.
27. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd ed. New York: Wiley; 1980. 641 p.
28. Malkin A.Y., Kulichikhin V.G. Rheology of Polymers: Physics, Chemistry, and Applications. Berlin: Springer; 2005. 480 p.
29. Smith W.R. Polymer Processing and Engineering. Berlin: Springer; 1990. 320 p.
30. Wales M. // Journal of Applied Polymer Science. 1971. V. 15. № 2. P. 293–307. DOI: 10.1002/app.1971.070150202.
31. Ojovan M.I., Louzguine-Luzgin D.V. // Materials. 2024. V. 17. № 6. P. 1261. DOI: 10.3390/ma17061261.
32. Honcová P., Košťál P., Včeláková M., Svoboda R., Sádovská G., Barták J., Málek J. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2024. V. 643. P. 123188. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123188.
33. Cui X., Luo Y., Yang Y., Tang P. // Macromolecules. 2025. V. 58. № 4. P. 1898–1911. DOI: 10.1021/acs.macromol.4c02349.
34. Hernandez J., Lascano S. // Iranian Polymer Journal. 2007. V. 16. № 11. P. 753–758.
35. Ricarte R.G., Shanbhag S. // Polymer Chemistry. 2024. V. 15. № 9. P. 815–846. DOI: 10.1039/D3PY01065A.

**Вихарева Ирина Николаевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vikharevain@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 18 декабря 2025 г.  
The article was submitted 18 December 2025.*