

На правах рукописи



ВИХАРЕВА ИРИНА НИКОЛАЕВНА

**СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ
ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Челябинск 2026

Работа выполнена в НИЛ «Гетерогенные катализаторы этерификации дикарбоновых кислот для получения пластификаторов ПВХ» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный консультант: Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, директор НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Официальные оппоненты:

Зырянов Григорий Васильевич, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории координационных соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук», г. Екатеринбург.

Маскаева Лариса Николаевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии химико-технологического института федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Ширшин Константин Викторович, доктор химических наук, доцент, заместитель начальника научно-исследовательского отделения «Функциональные материалы и технологии синтеза» федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург.

Защита состоится « **23** » **декабря 2026 г. в 13.00** на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/vihareva_i.n._-dissertaciya.pdf

Отзывы на автореферат, заверенные печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел.: +7(904)8103571, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Производство полимерных материалов и изделий на их основе является стратегически важным направлением для развития национальной экономики. Данная отрасль не только определяет уровень промышленного потенциала страны, но и существенно укрепляет её конкурентоспособность на мировом рынке.

Поливинилхлорид занимает важное место в ряду промышленных полимеров. Объем его мирового производства превышает 40 миллионов тонн в год, а спектр применения охватывает строительство, медицину, упаковку, электротехнику. Столь широкие эксплуатационные возможности материала достигаются за счет направленной модификации его полимерной матрицы, ключевым методом которой является введение пластификаторов.

В последние годы вопросы экологической безопасности при использовании пластификаторов приобрели критическое значение. Ужесточение экологических стандартов привело к жестким ограничениям в использовании классических фталатов из-за их потенциального вреда для здоровья человека. Поэтому существует острая необходимость замены фталатных пластификаторов, что формирует направленность исследований по поиску альтернативных высокоэффективных и экологически безопасных аналогов.

Современное производство полимеров требует создания материалов с зачастую противоречивыми свойствами: сочетания эластичности и прочности, износостойкости и биоразлагаемости, термостабильности и морозостойкости. Однако, несмотря на масштабы применения, между технологической практикой и научным пониманием процессов модификации ПВХ существует значительный разрыв.

С одной стороны, на практике успешно создают сложные композиции, эмпирически подбирая пластификаторы и их смеси. С другой стороны, в настоящее время отсутствует единая теория пластификации, позволяющая прогнозировать свойства композиции на основе химического строения компонентов. Не существует полного понимания влияния модификаторов на кинетику формирования макромолекулярной и надмолекулярной организации полимера в процессе переработки. Не раскрыты полностью механизмы синергизма в многокомпонентных системах, без которых невозможно создание материалов с заданным комплексом свойств.

Эффективная замена традиционных пластификаторов на альтернативные соединения требует глубокого понимания механизмов его взаимодействия с полимерной матрицей и целенаправленного управления организацией на уровне макромолекул и их надмолекулярных ансамблей.

Основная проблема, на решение которой направлено данное исследование, – отсутствие системного подхода, связывающего химическое строение пластификаторов ПВХ, их влияние на кинетику формирования макромолекулярной и надмолекулярной организации полимера на всех этапах переработки и конечные эксплуатационные свойства материала, что не позволяет

перейти от трудоемкого эмпирического подбора композиций к научно обоснованному прогностическому дизайну.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 «Физическая химия»: п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»; п. 6. «Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах»; п. 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»; п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Степень разработанности темы

Проблема модификации поливинилхлорида методами пластификации относится к числу классических направлений в химии и технологии полимерных материалов, однако сохраняет высокую научную и практическую актуальность в связи с появлением новых требований, связанных с экологическими ограничениями, расширением областей применения и необходимостью создания материалов с заданным комплексом свойств.

Теоретические и практические основы модификации полимерных материалов, включая ПВХ, были заложены в трудах выдающихся отечественных и зарубежных ученых. Фундаментальный вклад в понимание физико-химических основ процессов модификации и принципов разработки ПВХ-материалов внесли исследования Тагер А.А., Гуль В.Е., Кулезнев В.Н., Гузеев В.В., Штаркман Б.П., Минскер К.С., Папков С.В., Козлов П.В., Заиков Г.Е., а также работы зарубежных специалистов Гроссмана Ф., Саммерса Дж., Уилки Ч., Даниэлса Ч. Особое значение имеют разработки в области реологии полимерных систем, представленные в работах Володиной В.П., Баранова А.Г., Минакова С.А., Шрагера Г.Р., Армстронга Р., Гиезекуса Н., Виноградова Г.В., Малкина А.Я., Прокудина В.Г.

К настоящему времени в области пластификации ПВХ накоплен значительный объем знаний. Определены теоретические основы пластификации: установлены общие принципы совместимости пластификаторов с ПВХ; разработаны термодинамические подходы; детально изучены механизмы пластифицирующего действия.

Создан обширный ассортимент промышленных пластификаторов и проведена их классификация по химической природе, совместимости (первичные/вторичные) и технологическому назначению. Сформирован комплексный методологический аппарат исследований пластифицированных систем, включающий реологические, термические, диэлектрические и механические методы, а также методы изучения надмолекулярной организации.

Однако, несмотря на значительный прогресс, системный анализ современного состояния проблемы выявил наличие фундаментальных пробелов, препятствующих

созданию целостной теории управления макро- и надмолекулярной организацией и свойствами ПВХ.

Нерешенной проблемой остается отсутствие единой прогностической теории, позволяющей априорно проектировать свойства ПВХ-композиций на основе химического строения модификатора. Существенным ограничением является недостаточное понимание кинетики структурообразования и механизмов влияния пластификаторов на формирование макро- и надмолекулярной организации в процессе переработки. Недостаточно изучены синергетические эффекты в многокомпонентных пластифицирующих системах, что затрудняет создание материалов со сложным набором свойств. Существующие данные о взаимосвязи молекулярной структуры пластификаторов с релаксационными процессами носят фрагментарный характер и не позволяют построить комплексную прогностическую модель. Отсутствуют систематические исследования термодинамических параметров активации вязкого течения пластифицированных ПВХ-расплавов в зависимости от структуры модификатора.

Критический анализ современного состояния исследований позволяет констатировать, что проблема управления макромолекулярной и надмолекулярной организацией ПВХ вступила в качественно новую фазу, требующую применения системного междисциплинарного подхода. Современный этап развития науки о модификации полимеров характеризуется переходом от изучения отдельных аспектов взаимодействия "модификатор-полимер" к созданию целостной физико-химической концепции, связывающей молекулярное строение модификатора, процессы структурообразования на разных уровнях организации и комплекс конечных эксплуатационных свойств материала.

Особую актуальность приобретают исследования, направленные на установление количественных связей между химическим строением модификаторов, параметрами макромолекулярной и надмолекулярной организации ПВХ и функциональными характеристиками ПВХ-композиций. Диссертационное исследование направлено на восполнение указанных пробелов через разработку физико-химических основ целенаправленного управления макромолекулярной и надмолекулярной организацией ПВХ и создание прогностической физико-химической основы для проектирования материалов с программируемыми свойствами, что открывает новые возможности для импортозамещения и разработки экологичных пластификаторов ПВХ.

Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы. Работа выполнена в соответствии с дорожной картой развития Южно-Уральского государственного университета. Разделы работы и её отдельные этапы выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FENU-2020-0019).

Цель работы – разработать физико-химическую концепцию управления макромолекулярной и надмолекулярной организацией поливинилхлорида как основу для создания материалов с заданным комплексом свойств.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**.

1. Установить количественные взаимосвязи между молекулярной структурой симметричных эфиров дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой,

азелаиновой, себаценовой) и оксиэтилированных спиртов (бутоксизтанола, феноксизтанола), а также несимметричных эфиров с использованием алифатических спиртов нормального и изостроения С4-С10, с-гексильового и бензильового спиртов, с характеристиками, определяющими их применение в качестве пластификаторов ПВХ (критическая температура растворения ПВХ в эфире, температура плавления и кристаллизации эфира, термическая стабильность эфира).

2. Исследовать влияние синтезированных эфиров на комплекс свойств ПВХ-композиций: реологических (показатель текучести расплава, энергия активации вязкого течения), релаксационных (температура стеклования, модуль упругости, ширина α -релаксационного перехода и мультиплетность пика механических потерь), физико-механических (прочность и относительное удлинение при разрыве), термостабильность, УФ-стойкость.

3. Изучить влияние бинарных пластификаторов ДОФ/синтезированный эфир на комплекс свойств ПВХ-композиций: показатель текучести расплава, температура стеклования, модуль упругости, ширина α -релаксационного перехода, мультиплетность пика механических потерь, термостабильность, миграционная стойкость, водопоглощение, физико-механические характеристики.

4. Установить закономерности влияния молекулярной структуры эфиров и их бинарных смесей с ДОФ на молекулярную подвижность и надмолекулярную организацию ПВХ и раскрыть молекулярные механизмы, определяющие релаксационное и реологическое поведение пластифицированных систем.

5. Изучить стабилизирующее действие разработанных эфиров, в том числе в составе бинарных систем с ДОФ, на термо- и УФ-стабильность ПВХ-композиций, раскрыть молекулярные механизмы, дать комплексную оценку эксплуатационной долговечности ПВХ-материалов на их основе.

6. Разработать научные основы и практические рекомендации для целенаправленного создания рецептур ПВХ-материалов с заданным комплексом свойств.

Научная новизна

1. Впервые установлены фундаментальные закономерности влияния молекулярной структуры симметричных эфиров дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой) и оксиэтилированных спиртов (бутоксизтанола, феноксизтанола), а также несимметричных эфиров с использованием алифатических спиртов нормального и изостроения С4-С10, с-гексильового и бензильового спиртов на эффективность пластификации ПВХ, выражаемую в депрессии температуры стеклования. Для несимметричных эфиров выявлен экстремальный характер пластифицирующего действия с оптимумом эффективности на С8, обусловленный оптимальным соотношением длины алкильного радикала, обеспечивающей максимальный разрыхляющий эффект, и сохранением способности к эффективному внедрению в межцепное пространство ПВХ.

2. Впервые определены количественные критерии влияния молекулярной структуры симметричных эфиров дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой) и оксиэтилированных спиртов (бутоксизтанола,

феноксиэтанола), а также несимметричных эфиров с использованием алифатических спиртов нормального и изостроения C4-C10, *c*-гексилового и бензилового спиртов на совместимость с ПВХ и комплекс свойств ПВХ-композиций. Установлена взаимосвязь между структурой эфира и свойствами композиции, определяющая функциональную специализацию пластификаторов.

3. Впервые установлены и объяснены принципиально различные механизмы пластифицирующего действия на поливинилхлорид для феноксиэтиловых и бутоксиэтиловых производных дикарбоновых кислот: энтропийный механизм для бутоксиэтилэфиров, связанный с увеличением свободного объёма и конформационной подвижности цепей; энергетический механизм для феноксиэтилэфиров, обусловленный донорно-акцепторным взаимодействием π -электронов ароматического кольца с атомами хлора ПВХ.

4. Впервые для ПВХ-композиций с феноксиэтилэфирами и бутоксиэтилэфирами дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой) в широком диапазоне температур (160–205 °C) и концентраций (39–100 масс. ч. эфира) количественно изучено влияние молекулярной структуры эфиров на реологические свойства расплава ПВХ. Установлено единство активированного комплекса для всех исследуемых композиций и единый кооперативный механизм течения во всём исследуемом диапазоне концентраций и температур. Доказано, что различия в кинетических параметрах вязкого течения между бутокси- и феноксиэтилэфирами обусловлены разными механизмами пластификации, однако природа активированного процесса остаётся неизменной.

5. Впервые количественно определено влияние молекулярной структуры симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой) и оксиэтилированных спиртов на макромолекулярную динамику (релаксационные переходы) и параметры надмолекулярной организации. Установлено, что различия в механизмах пластификации – энтропийный для бутоксиэтилэфиров, энергетический для феноксиэтилэфиров – обуславливают формирование разных типов надмолекулярной структуры: гомогенной с низкой температурой стеклования (до –61 °C) и широким релаксационным интервалом для бутоксипроизводных; микрогетерогенной с повышенным модулем упругости для феноксипроизводных.

6. Впервые установлены закономерности комплементарного действия бинарных систем «ДОФ – эфир оксиэтилированного спирта и алифатической дикарбоновой кислоты (на примере адипиновой и азелаиновой)». Показано, что варьирование длины метиленового кислотного мостика эфира позволяет направленно регулировать баланс вкладов и формировать комплекс свойств материала: в системе ДОФ/ДФЭАз (C9) – оптимум для достижения высоких деформационно-прочностных свойств ПВХ-композиций, включая низкотемпературный модуль упругости и температуру стеклования; энергетический вклад при оптимальной длине кислотного мостика в системе ДОФ/ДФЭА (C6) – для повышения комплексной стабильности; доминирование энтропийного вклада в системе ДОФ/ДБЭАз (C9) – для повышения термостабильности.

Теоретическая значимость работы

- 1.** Разработана классификация пластификаторов по механизму доминирующего вклада в свободную энергию смешения с ПВХ на основе комплексного исследования симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себадиновой) и оксиэтилированных спиртов (бутоксизанола, феноксизанола): энтропийный тип – бутоксиэтилэфиры с преобладающим увеличением свободного объема и конформационной подвижности цепей полимера; энергетический тип – феноксиэтилэфиры с преобладанием донорно-акцепторных взаимодействий с ПВХ. Классификация позволяет прогнозировать свойства ПВХ-материалов на основе молекулярной структуры пластификатора, что открывает возможность целенаправленного проектирования рецептур.
- 2.** На основе классификации сформулирована целостная физико-химическая концепция управления макро- и надмолекулярной организацией и свойствами пластифицированного ПВХ. Концепция верифицирована на трёх уровнях формирования свойств пластифицированного ПВХ: термодинамическом, реологическом и структурно-морфологическом.
- 3.** Разработана комплексная методология оценки перспективности пластификаторов и оптимизации рецептур ПВХ-композиций, включающая последовательный анализ совместимости, теплофизических характеристик, реологических и релаксационных параметров. Методология обеспечивает научно обоснованный выбор пластификатора, сокращает время разработки новых материалов с заданным комплексом свойств и снижает материальные затраты на оптимизацию рецептур ПВХ-композиций.
- 4.** Разработан подход к созданию бинарных систем «ДОФ – эфир оксиэтилированного спирта и алифатической дикарбоновой кислоты (на примере адипиновой и азелаиновой)». Подход основан на направленном регулировании баланса энтропийного и энергетического вкладов за счёт варьирования типа спиртового фрагмента и длины метиленового кислотного мостика эфира.
- 5.** Созданы количественные модели, устанавливающие корреляционные связи между параметрами молекулярной структуры симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себадиновой) и оксиэтилированных спиртов (бутоксизанола, феноксизанола), их комплексной совместимостью с ПВХ и совокупностью свойств ПВХ-композиций. Модели служат инструментом для определения молекулярных механизмов пластификации.
- 6.** Разработана реологическая модель вязкого течения ПВХ, пластифицированного эфирами дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себадиновой) и оксиэтилированных спиртов (бутоксизанола, феноксизанола), устанавливающая связь между молекулярным строением, концентрацией пластификатора и реологическим поведением расплава. Модель доказывает, что вязкое течение всех исследованных ПВХ-композиций подчиняется единому кооперативному механизму. Влияние разных типов эфиров ограничивается кинетическими параметрами вязкого течения без изменения природы активированного процесса.

7. Полученные результаты формируют новую концептуальную основу для междисциплинарных исследований в области физической химии полимеров и открывают перспективы создания материалов с заданным комплексом технологических, физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Практическая значимость работы

1. Разработан новый класс экологичных пластификаторов на основе эфиров дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себациновой) и оксиэтилированных спиртов. Бутоксидилэфиры обеспечивают повышенную текучесть расплавов ПВХ и позволяют создавать эластичные и морозостойкие ПВХ-композиции. Феноксидилэфиры являются эффективными комплексными добавками, обеспечивающими пластификацию и существенное улучшение УФ-стойкости, прочностных характеристик композиций и миграционной стойкости.
2. Предложена эффективная стратегия частичной замены фталатных пластификаторов до 50% эфирами оксиэтилированных спиртов и дикарбоновых кислот. Система ДОФ/ДФЭАз обеспечивает улучшение деформационно-прочностных характеристик ПВХ-композиций, включая низкотемпературные; система ДОФ/ДФЭА способствует повышению комплексной стабильности, система ДОФ/ДБЭАз – повышению термостабильности, что позволяет целенаправленно выбирать состав в зависимости от требуемых эксплуатационных свойств.
3. Решена актуальная задача использования труднодиспергируемых (твёрдых) пластификаторов в ПВХ-композиции. Метод заключается в предварительном диспергировании твёрдого пластификатора в ДОФ с последующим введением полученной смеси в полимерную матрицу, что обеспечивает эффективное введение и равномерное распределение компонента и позволяет реализовать потенциал новых соединений для создания материалов с улучшенным комплексом свойств без модификации стандартного оборудования.
4. Установлено, что алкилфеноксидиладипинаты и бутоксидилэфиры (дибутоксидил-, алкилбутоксидил- и изоалкилбутоксидилпроизводные) дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себациновой) обеспечивают повышенную текучесть расплава ПВХ в сравнении с промышленным ДОФ, что позволяет оптимизировать температурные режимы переработки, снизить энергозатраты, термическую нагрузку на материал, повысить экологичность производства и долговечность продукции.
5. На основе установленных корреляций между молекулярной структурой пластификатора и свойствами ПВХ-композиций разработаны рецептуры пластифицированного ПВХ для целевых применений: эластичные и морозостойкие композиции на основе бутоксидилэфиров; низкомигрирующие, светостабильные, повышенной прочности материалы на основе феноксидилэфиров. Технические решения защищены 7 патентами РФ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Система количественных закономерностей влияния молекулярной структуры эфиров (длина и разветвленность алкильной цепи, тип спиртового фрагмента) на комплекс свойств ПВХ-композиций определяет релаксационные (температура стеклования, модуль упругости, ширина α -перехода и мультиплетность пика

механических потерь), реологические (показатель текучести расплава, энергия активации вязкого течения), физико-механические (прочность при разрыве, относительное удлинение) и эксплуатационные (миграционную стойкость, водопоглощение, термостабильность, УФ-стойкость) характеристики.

2. Модели надмолекулярной организации пластифицированного ПВХ, описывающие роль структуры пластификатора, устанавливают фундаментальное различие механизмов пластификации: для феноксипропанэфилов реализуется энергетический за счёт донорно-акцепторных взаимодействий π -электронов ароматического кольца с атомами хлора ПВХ, для бутоксиэфилов – энтропийный за счёт увеличения свободного объёма и конформационной подвижности системы.

3. Классификация пластификаторов по механизмам действия на ПВХ на основе доминирующего вклада в энергию смещения позволяет целенаправленно разрабатывать ПВХ-композиции с заданным комплексом свойств: морозостойкие (до -61°C), эластичные, термостабильные, УФ-стойкие, повышенной прочности.

4. Единый кооперативный механизм вязкого течения ПВХ, пластифицированного эфирами дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себацовой) и оксипропанэтиловых спиртов, выявленный на основе анализа компенсационного эффекта для всех изученных составов в широком интервале температур, устанавливает различия в кинетических параметрах вязкого течения между пластификаторами с разными механизмами действия без изменения природы активированного процесса и позволяет прогнозировать реологическое поведение композиций.

5. Подход к созданию бинарных систем «ДОФ – эфир оксипропанэтилового спирта и алифатической дикарбоновой кислоты», основанный на регулировании баланса энтропийного и энергетического вкладов за счёт варьирования типа спиртового фрагмента и длины метиленового кислотного мостика эфира, позволяет направленно формировать комплекс свойств ПВХ-композиций: энергетический вклад при оптимальной длине кислотного мостика – для комплексной стабильности; доминирование энтропийного вклада – для термостабильности; оптимум вкладов – для улучшенных деформационно-прочностных характеристик, включая низкотемпературные показатели.

6. Прогностическая модель, описывающая причинно-следственную взаимосвязь между молекулярной структурой и совместимостью пластификатора, релаксационным спектром ПВХ-композиции, реологическим поведением расплава, физико-механическими и эксплуатационными свойствами ПВХ-материала, служит инструментом для комплексной оценки эффективности пластификатора.

7. Практические решения, включающие методики ускоренной оценки пластификаторов и введения твёрдых феноксипропанэфилов в состав композиции через предварительное диспергирование в ДОФ, оптимизируют параметры переработки, позволяют частично замещать ДОФ и расширять ассортимент целевых добавок при их реализации на существующем оборудовании.

Методология и методы исследования

Методология диссертационного исследования основана на комплексном подходе, интегрирующем современные экспериментальные и расчётные методы в области физико-химии полимеров. Экспериментальная часть включала взаимодополняющие методы, позволяющие всесторонне охарактеризовать систему на разных структурных уровнях, с использованием стандартизированных и аттестованных методик, регламентированных национальными (ГОСТ) и международными (ИСО) стандартами. Для изучения технологической текучести и реологического поведения ПВХ-композиций – капиллярную вискозиметрию на пластомере ИИРТ-АМ (определение показателя текучести расплава). В качестве ключевого аспекта методологии избран сравнительно-корреляционный подход, что обусловлено спецификой объекта исследования – гетерогенной и неравновесной системы пластифицированного ПВХ, для которой классическое определение «истинных» термодинамических констант малоприменимо. В рамках исследования выявлены статистически достоверные тренды, количественные корреляции и построены предсказательные ряды на основе единого контролируемого протокола. Для исследования термического поведения эфиров – термический анализ (ТГ–ДСК) на приборах TGA/DSC-1 «Mettler Toledo» и Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Для анализа релаксационного поведения и молекулярной подвижности пластифицированного ПВХ – динамический механический анализ (ДМА) на приборе NETZSCH 70 DMA-242. Для определения комплекса физико-механических и эксплуатационных характеристик ПВХ-композиций – современное оборудование мирового уровня: разрывная машина модели SUBRAMAX PM BC-5-A-1-2-1, твердомер ТВР-АМ, термостаты КРИО-Т-05-01 Мастер и марки HLC-108R. Комплекс взаимодополняющих методов обеспечил получение воспроизводимых и статистически достоверных результатов, позволивших установить количественные закономерности влияния молекулярной структуры эфиров на свойства ПВХ-композиций и решить поставленные исследовательские задачи, а также всесторонне охарактеризовать процессы пластификации. Исследования выполнены с использованием оборудования НОЦ «Нанотехнологии» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», ФГБОУ ВО «УГНТУ», ФГБОУ ВО «УУНиТ», ООО ПКФ «Полипласт».

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность полученных научных результатов и выводов обеспечивается применением комплекса современных методов физико-химического анализа, статистической обработкой экспериментальных данных с использованием современных математических методов, применением сертифицированных реактивов и паспортизированного оборудования с лицензионным программным обеспечением, а также теоретическим обоснованием предлагаемых моделей в рамках установленных закономерностей реологии полимерных систем, термодинамики растворов и физико-химии полимеров.

Подтверждением достоверности могут служить многократная научная экспертиза результатов в ходе рецензирования статей, экспертизы проектов на

гранты и научных отчётов, апробация результатов на конференциях различного уровня.

Основные результаты исследований докладывались автором на следующих конференциях и форумах: 70-я и 71-я научно-технические конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2019, 2020); Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (Уфа, 2019); The First International Conference on «Green» Polymer Materials 2020 (Basel, Switzerland, 2020); VII и VIII Международные молодежные научно-практические школы-конференции «Актуальные вопросы современного материаловедения» (Уфа, 2020, 2021); Международная конференция OrgChemBioTech2020 «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург, 2020); XXV Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы строительного комплекса России» (Уфа, 2021); 3rd International scientific and practical conference «Efficient waste treatment» (Прага, 2021); III Международная научно-практическая конференция «Развитие химической науки и области их применения» (Душанбе, Таджикистан, 2021); F-EIR CONFERENCE 2021 «Environment Concerns and its Remediation» (Chandigarh, India, 2021); The 3rd international conference on Efficient production and processing "ICEPP-2022" (Санкт-Петербург, 2021); Республиканская научно-теоретическая конференция преподавателей, сотрудников НИИ ТНУ, посвященной «Годам развития промышленности (2022-2026)» и «Чествованию Мавлоно Джалолиддина Балхи» (Душанбе, Таджикистан, 2022); 80-я Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2022); 2nd Edition of CHEMISTRY WORLD CONFERENCE (Chicago, IL USA, 2022); The 3rd International Online Conference on Polymer Science (Basel, Switzerland, 2025); Международная научно-практическая конференция «Инженерные технологии: традиции, инновации, векторы развития» (г. Абакан, 2025); IV Китайско-Российский научно-технический форум «Наукоёмкие технологии: от исследований к внедрению» (г. Харбин, КНР, 2025); The 1st International Online Conference on Inventions (Basel, Switzerland, 2026); V Международная научная конференция «Новые материалы и технологии для устойчивого развития» (Москва, 2026).

Вклад автора. Основу диссертации составляют результаты экспериментальных исследований и теоретических обобщений, выполненных под руководством и/или при непосредственном участии автора. Выбор направлений, постановка и обоснование цели и задач исследования, разработка экспериментальных подходов, интерпретация, обсуждение, обобщение результатов и написание научных статей осуществлены непосредственно автором. Часть результатов получена в ходе выполнения работ в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 37 статей в рецензируемых отечественных (входящих в перечень ВАК) и зарубежных журналах, включённых в международные реферативные базы данных и системы

цитирования, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора наук, 7 патентов и 21 тезис докладов на конференциях разного уровня. Результаты диссертации включены в отчеты о НИР по проекту, указанному в разделе «Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 488 источников, приложения. Диссертация изложена на 329 страницах, содержит 47 рисунков и 53 таблицы.

Благодарность. Автор выражает благодарность д.х.н. Большакову О.И. за поддержку, содействие и консультирование по широкому кругу вопросов в ходе подготовки работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту, а также указан личный вклад автора и приведены сведения об апробации работы.

В первой главе систематизированы научные представления о модификации полимеров, в том числе поливинилхлорида. Проанализированы основные теории пластификации (смазывающего действия, гелеобразования, свободного объема, механистическая) и показана их эволюция. Приведены существующие классификации пластификаторов по химической структуре, совместимости (первичные/вторичные), молекулярной массе и функциональному назначению. Перечислены основные типы пластификаторов. Рассмотрены критерии эффективности пластификаторов, включая совместимость, снижение температуры стеклования и повышение эластичности. Описаны современные методы исследования пластифицированных ПВХ-систем.

Проанализирована проблема миграции пластификаторов и стратегии ее минимизации. Охарактеризованы современные вызовы в области разработки пластификаторов и аналитический инструментарий для оценки ПВХ-систем. На основе анализа нерешенных проблем обоснована необходимость создания системного подхода, связывающего химическое строение пластификатора с организацией ПВХ и свойствами ПВХ-материалов, что определило цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе изложены основные методологические подходы к проведению исследования, описаны методы синтеза эфиров и методы исследований пластификаторов согласно ГОСТ 8728-88. Термическое поведение эфиров изучали методами ТГ и ДСК на приборах TG/DSC-1 «Mettler Toledo» и Netzsch STA 449 F1 Jupiter: термостабильность оценивали по температуре начала снижения массы эфира, фазовые переходы эфиров – по ГОСТ Р 56724-2015.

Экспериментальным критерием совместимости пластификаторов с ПВХ служила критическая температура растворения полимера в эфире. Теоретическая

оценка совместимости выполнена по модели Хансена с расчётом параметров растворимости методом групповых вкладов.

ПВХ-композиции готовили смешением ингредиентов в лабораторном двухстадийном смесителе ТГНК-5. Образцы плёнок получали термопластикацией на двухвалковых вальцах «SCAMEX» с последующим прессованием на гидравлическом прессе.

Реологические свойства расплавов пластифицированного ПВХ исследовали методом капиллярной вискозиметрии на пластометре ИИРТ-АМ (ГОСТ 11645-73) с расчётом эффективной энергии активации вязкого течения. Динамический механический анализ пластифицированных ПВХ-плёнок проводили на приборе NETZSCH DMA 242 в режиме растяжения (частота 1 Гц, интервал от -100 до $+100$ °C). Физико-механические испытания образцов ПВХ-плёнок (прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве) определяли согласно ГОСТ 11262-2017, твёрдость по Шор А – по ГОСТ 24621-2015, плотность – по ГОСТ 15139-69. Оценка эксплуатационных характеристик ПВХ-плёнок включала определение водопоглощения (ГОСТ 4650-80), миграции пластификаторов (ГОСТ 14926-81), цветостабильности при термическом старении, термостабильности (ГОСТ 14041-91) и светостойкости (ГОСТ Р ИСО 4892-2 (ISO 4892-2)).

В третьей главе описан метод получения эфиров дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себадиновой) и оксиэтилированных спиртов (бутоксизтанол, феноксизтанол со степень оксиэтилирования $n = 1; 2$), а также несимметричных эфиров с алифатическими спиртами C4–C10 нормального и изостроения, циклогексанола и бензилового спирта, синтезированных в качестве модельных пластификаторов. Для решения поставленных задач синтезировано 36 соединений (Рисунок 1).

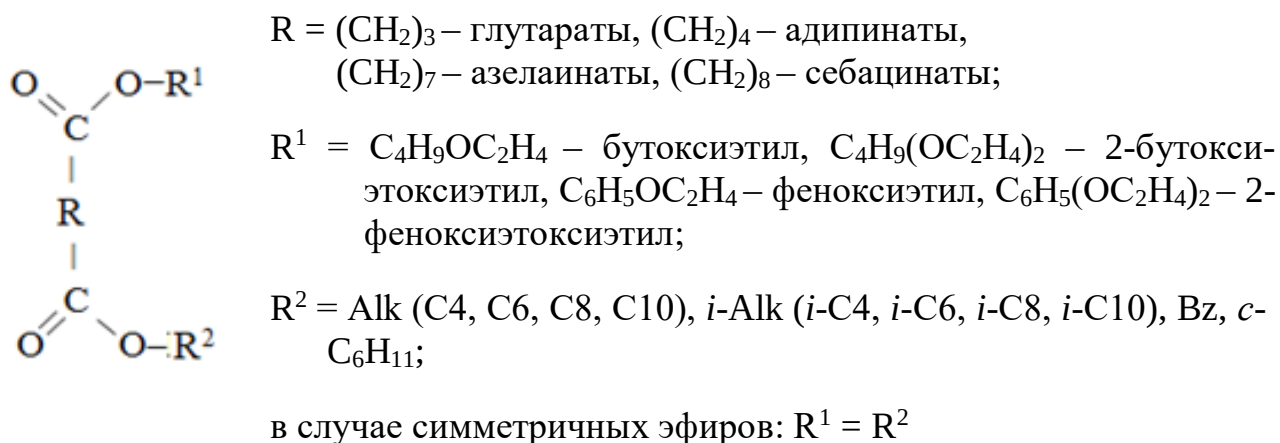


Рисунок 1 – Общая формула модельных пластификаторов

Группы эфиров по структуре. Дибутоксиэтилэфиры (ДБЭЭ): ди(бутоксиэтил)глутарат – **1**, ди(2-бутоксиэтоксизтанол)глутарат – **2**; ди(бутоксиэтил)адипинат – **5**, ди(2-бутоксиэтоксизтанол)адипинат – **6**; ди(бутоксиэтил)азелаинат – **29**, ди(2-бутоксиэтоксизтанол)азелаинат – **30**; ди(бутоксиэтил)себадинат – **33**, ди(2-бутоксиэтоксизтанол)себадинат – **34**;

Дифеноксиэтилэфиры (ДФЭЭ): ди(феноксиэтил)глутарат – **3**, ди(2-феноксиэтоксиэтил)глутарат – **4**; ди(феноксиэтил)адипинат – **7**, ди(2-феноксиэтоксиэтил)адипинат – **8**; ди(феноксиэтил)азелаинат – **31**, ди(2-феноксиэтоксиэтил)азелаинат – **32**; ди(феноксиэтил)себацинат – **35**, ди(2-феноксиэтоксиэтил)себацинат – **36**;

Несимметричные производные: алкилбутоксипирилатадипинаты – **9-12**, *i*-алкилбутоксипирилатадипинаты – **13-16**, алкилфеноксиэтилэфиры – **17-20**, *i*-алкилфеноксиэтилэфиры – **21-24**, *c*-гексилбутоксипирилатадипинат – **25**, бензилбутоксипирилатадипинат – **26**, *c*-гексилфеноксиэтилэфиры – **27**, бензилфеноксиэтилэфиры – **28**.

Первоначально исследованы характеристики эфиров согласно ГОСТ 8728-88, определяющие потенциальную эффективность их применения в качестве пластификаторов ПВХ: низкое кислотное число (<0,2 мг КОН/г) и малая доля летучих веществ (<1,0%) благоприятны для переработки и термической стабильности ПВХ-композиций; эфирное число (235–369 мг КОН/г) соответствует уровню промышленных аналогов (ДОО – 300 мг КОН/г); плотность и показатель преломления находятся в типичных для сложных эфиров пределах. Полученные характеристики эфиров подтверждают перспективность их использования в ПВХ-композициях и создают основу для установления закономерностей влияния молекулярной структуры на свойства материалов.

Совместимость эфиров с ПВХ оценивали с использованием двух взаимодополняющих подходов: расчётного – по параметрам растворимости Хансена (δ_D , δ_P , δ_H) и критерию RED; экспериментального – по критической температуре растворения ПВХ в эфире ($T_{кр}$), определяющей применимость соединений в качестве пластификаторов (Таблица 1).

Расчет параметров растворимости Хансена проводили по аддитивной схеме с использованием групповых вкладов по следующим формулам (1-2):

$$R_a^2 = 4(\delta_{D,2} - \delta_{D,1})^2 + (\delta_{P,2} - \delta_{P,1})^2 + (\delta_{H,2} - \delta_{H,1})^2 \quad (1)$$

где $\delta_{D,1}$, $\delta_{P,1}$, $\delta_{H,1}$ – параметры растворимости ПВХ; $\delta_{D,2}$, $\delta_{P,2}$, $\delta_{H,2}$ – параметры растворимости пластификатора; R_a – параметр взаимодействия Хансена (расстояние между точками пластификатора и ПВХ в пространстве Хансена).

$$RED = R_a / R_0, \quad (2)$$

где R_0 – радиус сферы взаимодействия для ПВХ; RED – критерий совместимости.

Показано, что 34 из 36 эфиров термодинамически совместимы с ПВХ ($RED < 1$). Дифеноксиэтилэфиры имеют минимальные значения RED (0,41–0,49), существенно ниже, чем у промышленных стандартов ДОО (0,86) и ДОО (0,91), что свидетельствует о более высоком термодинамическом сродстве и позволяет предположить потенциально меньший риск миграции эфира из композиции.

Экспериментальная оценка совместимости по критической температуре растворения ПВХ в эфирах выявила противоречие: феноксиэтилэфиры обладают высокой расчётной совместимостью (низкий RED), и при этом относительно

высокой критической температурой ($T_{кр}$) растворения ПВХ в эфире (155–162 °С), что указывает на кинетические затруднения при внедрении в полимерную матрицу из-за объемных ароматических фрагментов.

Таблица 1 – Оценка совместимости эфиров оксиэтилированных спиртов с ПВХ

Соединение	Номер	δ_D , МПа ^{1/2}	δ_P , МПа ^{1/2}	δ_H , МПа ^{1/2}	RED	$T_{кр}$, °С
Дибутоксиэтилглютараты (ДБЭГ)	1	15,17	8,33	4,93	0,90	150
	2	15,43	8,20	5,43	0,81	152
Дифеноксиэтилглютараты (ДФЭГ)	3	17,93	7,56	4,55	0,45	155
	4	17,73	7,57	5,06	0,41	157
Дибутоксиэтиладипинаты (ДБЭА)	5	15,29	8,12	4,81	0,87	155
	6	15,52	8,04	5,32	0,79	158
Дифеноксиэтиладипинаты (ДФЭА)	7	17,91	7,41	4,46	0,46	158
	8	17,86	6,89	4,15	0,49	160
Алкилбуксоксиэтиладипинаты (АБЭА)	9	15,13	8,18	4,43	0,93	135
	10	15,38	7,78	4,21	0,88	142
	11	15,58	7,42	4,02	0,85	150
	12	15,74	7,12	3,86	0,82	158
<i>i</i> -Алкилбуксоксиэтиладипинаты (<i>i</i> -АБЭА)	13	14,70	8,19	4,44	1,02	128
	14	15,20	7,77	4,21	0,92	133
	15	15,42	7,42	4,02	0,88	138
	16	15,60	7,11	3,86	0,85	143
Алкилфеноксиэтиладипинаты (АФЭА)	17	16,69	8,37	4,59	0,63	124
	18	16,77	7,94	4,36	0,62	137
	19	16,84	7,57	4,15	0,62	150
	20	16,90	7,25	3,98	0,62	162
<i>i</i> -Алкилфеноксиэтиладипинаты (<i>i</i> -АФЭА)	21	16,29	8,38	4,60	0,70	132
	22	16,60	7,94	4,36	0,65	133
	23	16,69	7,57	4,15	0,64	134
	24	16,76	7,25	3,98	0,64	136
<i>c</i> -Гексилбуксоксиэтиладипинат	25	14,64	9,26	5,02	1,04	111
Бензилбуксоксиэтиладипинат	26	16,73	8,15	4,47	0,62	134
<i>c</i> -Гексилфеноксиэтиладипинат	27	16,82	8,64	4,74	0,61	110
Бензилфеноксиэтиладипинат	28	18,09	7,72	4,29	0,48	137
Дибуксоксиэтилазелаинаты (ДБЭАз)	29	15,59	7,60	4,50	0,82	156
	30	15,74	7,60	5,03	0,75	159
Дифеноксиэтилазелаинаты (ДФЭАз)	31	17,87	7,01	4,22	0,48	159
	32	17,70	7,09	4,74	0,44	161
Дибуксоксиэтилсебагинаты (ДБЭС)	33	15,67	7,44	4,41	0,80	158
	34	15,81	7,47	4,95	0,74	160
Дифеноксиэтилсебагинаты (ДФЭС)	35	17,86	6,89	4,15	0,49	160
	36	17,69	6,99	4,67	0,44	162
Диоктиладипинат (ДОА)		15,52	6,76	3,20	0,91	–
Диоктилсебагинат (ДОС)		16,04	5,87	2,77	0,78	–
Диоктилфталат (ДОФ)		16,21	7,03	3,39	0,86	120
ПВХ		18,40	6,60	8,00	–	–

Буксоксиэтилэфиры, напротив, демонстрируют более низкую $T_{кр}$ растворения ПВХ (128–158 °С), т.е. высокую кинетическую подвижность, при

несколько худших параметрах RED. Для разветвлённых и циклических производных обнаружено, что низкая расчётная совместимость (RED близок к 1) не коррелирует с низкой $T_{кр}$ (хорошей кинетикой). Несмотря на термодинамическую несовместимость, эти соединения характеризуются относительно высокой кинетической подвижностью. Стерические эффекты объёмных заместителей, с одной стороны, ослабляют межмолекулярные взаимодействия в самом эфире, облегчая его проникновение в полимерную матрицу, а с другой – способствуют усилению специфических взаимодействий с макроцепями ПВХ, улучшая смачивание и ускоряя растворение.

Практической и экологической задачей работы являлась частичная замена токсичного ДОФ в ПВХ-композициях, что представляет фундаментальный научный интерес – изучение эффектов совместного действия компонентов с разными механизмами пластификации: феноксипропан (ФЭЭ) обеспечивает термодинамическую стабильность, а ДОФ – более высокую кинетическую подвижность и, как следствие, эффективность переработки.

Расчёт параметров растворимости Хансена для бинарных систем «ДОФ : ФЭЭ» (5 : 1) показал их высокую термодинамическую совместимость с ПВХ (Таблица 2, приведён номер феноксипропана в составе бинарной системы, ДОФ является общим для всех систем).

Таблица 2 – Оценка совместимости бинарных пластификаторов с ПВХ

ДОФ : эфир (5 : 1)	δ_D , МПа ^{1/2}	δ_P , МПа ^{1/2}	δ_H , МПа ^{1/2}	RED _{см}	$T_{кр\text{ см}}$, °C
3	16,53	7,13	3,60	0,71	125
4	17,11	7,35	4,38	0,55	127
7	17,24	7,26	4,04	0,57	131
8	16,94	7,23	4,16	0,59	133
17	16,44	7,69	3,98	0,70	108
18	16,50	7,50	3,89	0,69	117
19	16,55	7,32	3,80	0,69	124
20	16,59	7,15	3,71	0,69	126
21	16,25	7,69	3,98	0,73	112
22	16,41	7,50	3,89	0,71	115
23	16,46	7,32	3,80	0,70	118
24	16,51	7,15	3,71	0,70	120
27	16,50	7,78	4,02	0,69	110
28	17,19	7,39	3,86	0,59	137
31	17,19	7,02	3,88	0,58	128
32	17,13	7,07	4,23	0,56	134
35	17,20	6,95	3,85	0,59	130
36	17,14	7,00	4,20	0,59	136

Экспериментальная оценка по критической температуре растворения выявила, что совместимость смесей с ПВХ во всех случаях выше, чем у индивидуальных феноксипропанов. Механизм этого эффекта имеет комплементарную природу: ДОФ, обладая высокой подвижностью алифатических цепей, эффективно увеличивает свободный объём и способствует пластифицирующему действию феноксипропана, который стабилизирует

разрыхлённую структуру за счёт специфических взаимодействий ароматических фрагментов с атомами хлора полимера. Наблюдается структурно-зависимый характер комплементарного действия ДОФ и феноксиэтилэфира, определяемый длиной метиленового мостика и типом заместителя.

Важную роль в выборе пластификаторов играют их теплофизические свойства, определяющие энергоэффективность переработки и эксплуатационные характеристики ПВХ-композиций. ТГ анализ показал, что все исследованные эфиры характеризуются низкими потерями массы при 180 °С (не более 0,9 %), что подтверждает их пригодность для переработки с ПВХ. При этом феноксиэтилэфиры значительно превосходят ДОФ (132 °С) и бутоксиэтилэфиры по термостабильности, что расширяет температурное окно переработки композиций с их содержанием. Так, бутоксиэтилэфиры имеют температуру начала снижения массы 120–162 °С, максимум 241–278 °С. Дифеноксиэтилэфиры проявляют более высокую стабильность: температура начала снижения массы 185–228 °С, максимум 304–391 °С. Несимметричные феноксиэтилэфиры демонстрируют наивысшую термостабильность: температура начала снижения массы 230–255 °С, максимум 321–330 °С.

Методом ДСК изучены фазовые переходы эфиров. Бутоксиэтилэфиры являются низкоплавкими соединениями (Тпл от –42 до –18 °С) с незначительным гистерезисом параметров фазовых переходов эфиров (ΔT от 18,5 до 21,8; $\Delta H_{\text{гист}}$ ~0–4,7 Дж/г), что указывает на лёгкую обратимость переходов. Феноксиэтилэфиры – тугоплавкие соединения (Тпл 70–99 °С) с высокой энтальпией плавления (65–185 Дж/г) и выраженным, структурно-зависимым гистерезисом параметров (ΔT до 76 °С, $\Delta H_{\text{гист}}$ от –63 до +79 Дж/г) (Таблица 3).

Знак и величина гистерезиса определяют поведение пластификатора в ПВХ-материале. Умеренный положительный гистерезис ($\Delta H_{\text{гист}}$ ~ 5–15 Дж/г), как у эфиров **32**, **35**, **36**, **27**,

28 указывает на кинетическую затруднённость кристаллизации, что способствует сохранению стабильного аморфного состояния и благоприятно для совместимости с аморфным ПВХ. Для данных эфиров ожидается низкая миграция, что обусловлено их высокой термодинамической совместимостью с ПВХ.

Высокий положительный гистерезис энтальпии эфиров **3**, **4**, **7**, **8** указывает на кинетическую затруднённость кристаллизации, медленную релаксацию и склонность к микрорасслоению, что в конечном счёте повышает риск миграции пластификатора. Отрицательный гистерезис параметров фазовых переходов

Таблица 3 – Гистерезис параметров фазовых переходов феноксиэтилэфиров

Эфир	№	ΔT , °С	$\Delta H_{\text{гист}}$, Дж/г
ДФЭГ	3	64,8	79,3
	4	62,2	75,0
ДФЭА	7	59,0	74,5
	8	58,9	69,6
АлкилФЭА	17	75,0	1,9
	18	75,2	-17,6
	19	75,5	-40,4
	20	76,0	-63,4
i-АлкилФЭА	21	74,3	3,0
	22	75,5	-17,1
	23	75,0	-37,5
	24	74,7	-57,3
с-ГексилФЭА	27	29,2	15,3
БензилФЭА	28	28,6	13,6
ДФЭАз	31	60,8	25,2
	32	61,9	14,4
ДФЭС	35	41,7	7,7
	36	41,7	4,7

алкилФЭА и *i*-алкилФЭА создаёт риск самопроизвольной кристаллизации эфира в полимерной матрице, его миграции и выпотевания.

Таким образом, в Главе 3 выполнено комплексное обоснование выбора новых эфиров в качестве пластификаторов ПВХ. Установлено фундаментальное различие свойств эфиров: феноксиэтилпроизводные обеспечивают высокую термодинамическую совместимость и реализуют преимущественно энергетический механизм пластификации, обусловленный донорно-акцепторными взаимодействиями ароматических колец с полярными группами ПВХ; бутоксиэтилпроизводные с гибкими алифатическими цепями действуют по энтропийному механизму, связанному с увеличением свободного объёма и конформационной подвижности макромолекул, и обеспечивают высокую кинетическую подвижность. Для бинарных систем «ДОФ : ФЭЭ» (5:1) показано сохранение уровня термодинамической совместимости с ПВХ ($RED < 1$) и снижение критической температуры растворения по сравнению с чистыми феноксиэтилэфирами. Это указывает на улучшение кинетической доступности пластифицирующей системы.

В четвертой главе представлены результаты исследования реологического поведения расплавов ПВХ, пластифицированных синтезированными эфирами, методом капиллярной вискозиметрии. Показатель текучести расплава (ПТР) коррелирует с производительностью оборудования и энергозатратами при переработке и является чувствительным индикатором эффективности пластификатора: высокая текучесть расплава указывает на лучшее пластифицирующее действие эфира за счёт ослабления межмолекулярных взаимодействий и увеличения свободного объёма при введении эфира.

Показатель текучести расплава ПВХ-композиций определяли в широком диапазоне составов в интервале температур 160–205 °С при двух значениях нагрузки (49 и 98 Н). Для сравнительного анализа использовали серийно выпускаемые пластификаторы ДОФ, ДОА и диизононилфталат (ДИНА).

Первоначально дана оценка влияния эфиров на реологию расплавов ПВХ при $T=190^{\circ}\text{C}$ для композиций следующего состава (массовые части): ПВХ С-7058М – 100; пластификатор – 60; трехосновной сульфат свинца (ТОСС) – 2; стеарат кальция – 1,5; дифенилолпропан – 0,2. Используемая нагрузка – 98 Н.

Установлено, что при полной замене ДОФ в ПВХ-композиции наибольший ПТР обеспечивают линейные алкилФЭА С8–С10. Значения ПТР с их содержанием, а также для составов с бутоксиэтилэфирами, за исключением бензил- (26) и *c*-гексилпроизводных (25), превышают показатели композиций с промышленными стандартами ДОА (109 г/10 мин) и ДИНА (100 г/10 мин) (Рисунок 2).

Более высокая текучесть расплавов ПВХ с бутоксиэтилэфирами обусловлена гибкостью их алифатических цепей, а также отсутствием дополнительных донорно-акцепторных взаимодействий с атомами хлора ПВХ, что характерно для энтропийного механизма пластификации, обеспечивающего увеличение свободного объёма и подвижности цепей.

Дифеноксиэтилэфиры реализуют энергетический механизм пластификации и характеризуются более низким ПТР. Сочетание энтропийного и

энергетического механизмов в одной молекуле усиливает пластифицирующий эффект, что проявляется в максимальном ПТР для алкилфеноксиэтилэфиров.

Исследовано влияние структуры эфиров оксиэтилированных спиртов на реологию расплавов ПВХ при частичной замене ДОФ в интервале температур 160–175 °С для композиции следующего состава (массовые части): ПВХ – 100; пластификатор (ДОФ : ФЭЭ = 5 : 1) – 100; ТОСС – 1. Используемая нагрузка – 49Н (Рисунок 3).

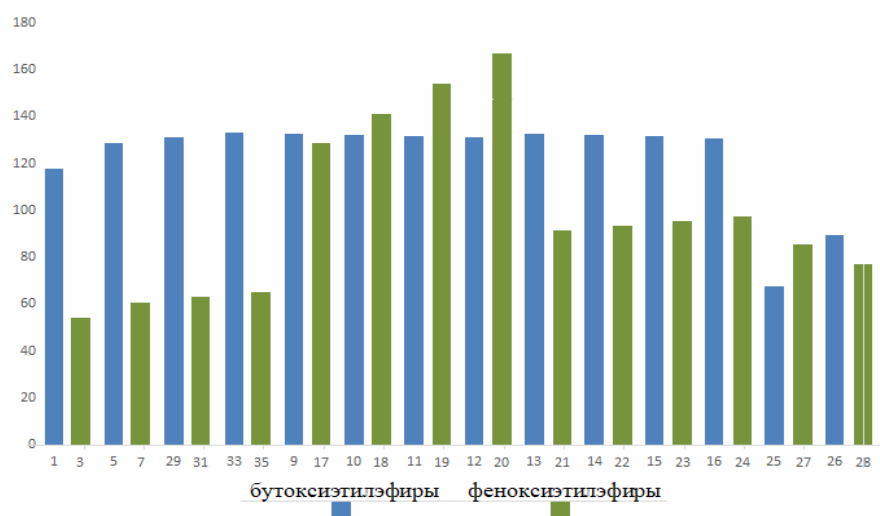


Рисунок 2 – Сравнение показателей текучести расплавов пластифицированного ПВХ

Выбор соотношения 5 : 1 (ДОФ – 83,3; ФЭЭ – 16,7) обусловлен: 1) достаточностью количества эфира для проявления эффекта; 2) исключением риска расслоения и сохранением свойств базовой рецептуры; 3) соответствием практике замены 15–20% дорогого пластификатора на альтернативный.

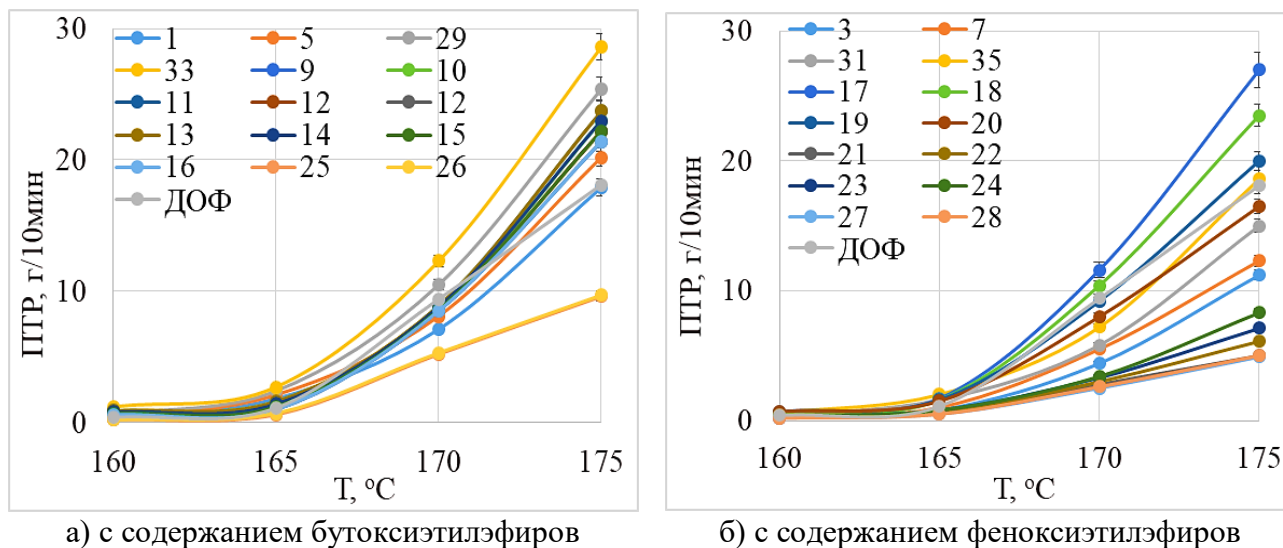


Рисунок 3 – Зависимость ПТР ПВХ-композиций от температуры

Для всех композиций наблюдается характерный экспоненциальный рост ПТР с повышением температуры, однако величина роста и абсолютные значения ПТР непосредственно определяются структурой используемого эфира.

Измерение ПТР на капиллярном пластометре при всей технологической значимости и стандартизации, предоставляет условные (эффективные) реологические параметры. В работе применён сравнительно-корреляционный подход к анализу реологических свойств пластифицированного ПВХ, что обусловлено гетерогенной, неравновесной природой исследуемых систем и ярко

выраженной зависимостью их свойств от предыстории. На данном этапе работы важным было выявление статистически достоверных трендов и количественных корреляций между молекулярной структурой пластификатора и эффективными параметрами течения.

ПТР определяли в трёх параллельных опытах; погрешность не превышала 1,5 %. На Рисунке 3 показаны базовые точки с шагом 5°C, промежуточные измерения (шаг 1–2°C) подтвердили характер зависимости и не приведены, поскольку не вносят дополнительной информации.

Для количественной оценки температурной зависимости текучести расплавов ПВХ с содержанием эфиров использовано формально-кинетическое уравнение Аррениуса. Зависимость ПТР от температуры в экспоненциальной и логарифмической формах имеет вид (3-4):

$$\text{ПТР} = A \cdot \exp(-E_a / (R \cdot T)) \quad (3) \quad \ln(\text{ПТР}) = \ln(A) - E_a / (R \cdot T) \quad (4)$$

где E_a – эффективная энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; A – предэкспоненциальный множитель.

Расчёт эффективной энергии активации для каждого температурного интервала проводили по формуле, вытекающей из дифференциальной формы закона Аррениуса (5):

$$E_a = R \cdot \frac{\ln \left(\frac{\text{ПТР}_2}{\text{ПТР}_1} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (5)$$

Для анализа термореологического поведения использован интервальный метод Аррениуса, основанный на значениях ПТР в фиксированных температурных точках. Шаг в 5°C равномерно покрывает исследуемый интервал, обеспечивает статистически значимое изменение ПТР и позволяет выявить немонотонность изменения E_a как ключевой индикатор смены механизма течения. Повышение плотности экспериментальных точек не увеличивает точность расчёта, а лишь подтверждает воспроизводимость.

Предэкспоненциальный множитель $\ln A$ в реологии полимерных расплавов является параметром, чувствительным к надмолекулярной структуре и характеру межмолекулярных взаимодействий. Его рост связан с увеличением числа конформаций, благоприятствующих акту сдвига, или с уменьшением стерических ограничений. Рассчитанные значения $\ln A$ (от 30 до 190) характерны для кооперативных процессов в конденсированных средах, где элементарный акт связан с кооперативной перестройкой значительных ансамблей макромолекул. Установлено, что значения E_a и $\ln A$ закономерно изменяются в зависимости от строения эфира и температурной области (Таблица 4).

Анализ зависимостей в координатах Аррениуса « $\ln \text{ПТР} - 1/T$ » для расплавов ПВХ с содержанием эфиров показал, что в исследованном интервале 160–175 °C изменение эффективной энергии активации вязкого течения носит многостадийный характер. Согласно литературным данным, для ПВХ выделяют

три реологических области, характеризующиеся разными значениями энергии активации. Наблюдаемая температурная зависимость может быть интерпретирована в рамках последовательной структурной перестройки расплава: при 160–165 °С – деформация сетки зацеплений при сохранённой надмолекулярной организации; при 165–170 °С – кооперативный распад упорядоченных ассоциатов; при 170–175 °С – течение гомогенизированного аморфного расплава.

Таблица 4 – Значения эффективных параметров вязкого течения ПВХ-композиций с содержанием модельных пластификаторов

№	Эфир	160–165 °С		165–170 °С		170–175 °С	
		Еа, кДж/моль	lnA	Еа, кДж/моль	lnA	Еа, кДж/моль	lnA
Бутоксидилэфирь							
1	ДБЭГ	693,39	190,93	443,06	122,22	305,36	84,84
5	ДБЭА	614,08	169,32	435,84	120,39	301,77	84,00
29	ДБЭАз	437,48	120,97	476,51	131,69	291,71	81,53
33	ДБЭС	255,91	71,74	489,57	135,39	278,65	78,14
9	БутилБЭА	161,20	44,66	574,88	158,22	323,43	89,30
10	ГексилБЭА	176,60	48,82	589,82	162,25	321,04	89,30
11	ОктилБЭА	170,09	46,88	635,85	174,73	313,17	87,15
12	ДецилБЭА	112,56	30,90	690,94	189,67	304,91	84,90
13	<i>i</i> -БутилБЭА	181,57	50,31	554,04	152,36	323,43	89,92
14	<i>i</i> -ГексилБЭА	176,60	48,82	593,51	163,26	317,26	88,29
15	<i>i</i> -ОктилБЭА	170,09	48,82	635,85	174,73	313,17	87,15
16	<i>i</i> -ДецилБЭА	161,20	44,25	690,94	189,67	304,91	84,90
25	<i>c</i> -ГексилБЭА	346,69	94,66	697,21	190,88	202,46	56,60
26	БензилБЭА	395,34	108,17	653,59	179,06	199,60	55,84
Феноксидилэфирь							
3	ДФЭГ	437,48	119,87	550,39	150,87	308,54	85,22
7	ДФЭА	379,94	104,30	550,39	151,09	265,78	73,84
31	ДФЭАз	437,48	120,56	415,80	114,61	313,78	86,92
35	ДФЭС	379,94	104,99	413,56	114,22	313,41	87,04
17	БутилФЭА	328,66	90,75	620,01	170,73	278,99	78,17
18	ГексилФЭА	309,52	85,44	604,33	166,37	269,20	75,41
19	ОктилФЭА	260,88	72,09	564,75	155,50	256,43	71,82
20	ДецилФЭА	240,51	66,43	540,46	148,77	239,06	66,96
21	<i>i</i> -БутилФЭА	176,60	48,12	447,58	122,51	191,47	53,00
22	<i>i</i> -ГексилФЭА	176,60	48,12	469,85	128,63	234,36	64,71
23	<i>i</i> -ОктилФЭА	309,52	84,75	457,51	125,37	253,01	69,87
24	<i>i</i> -ДецилФЭА	309,52	84,75	467,15	128,62	294,72	81,22
27	<i>c</i> -ГексилФЭА	289,16	78,69	519,62	141,35	222,23	61,23
28	БензилФЭА	289,16	78,69	532,29	145,43	215,94	59,57

Бутоксидилэфиры (энтропийный механизм): в интервале 160–165 °С низкие энергии активации (112–181 кДж/моль) для алкилзамещенных указывают на высокую разрыхляющую способность; дибутоксиэтилэфиры обеспечивают более высокие значения энергии активации (255–693 кДж/моль) в силу более интенсивного межмолекулярного взаимодействия с ПВХ-матрицей; при 165–

170°C резкий рост значений E_a до 554–693 кДж/моль и $\ln A$ (до 190) отражает кооперативное разрушение надмолекулярных ассоциатов ПВХ; в интервале 170–175 °C значения энергии активации снижаются (278–323 кДж/моль), что может быть связано с переходом к течению гомогенного аморфного расплава, а высокие $\ln A$ (78–90) подтверждают сохранение повышенной конформационной подвижности в гомогенизированном расплаве.

Феноксипропанэфиры (энергетический механизм): в интервале 160–165°C высокие значения энергий активации (240–440 кДж/моль) обусловлены дополнительными затратами энергии на разрушение стабилизированной структуры, формируемой за счёт специфических взаимодействий ароматических фрагментов с ПВХ; при 165–170°C – рост значений энергии активации и $\ln A$ отражает кооперативное разрушение надмолекулярных ассоциатов ПВХ; в области 170–175°C значения E_a снижаются и варьируются (191–313 кДж/моль), что отражает сохранение влияния индивидуальной структуры эфира даже после завершения основных структурных перестроек, а низкие параметры $\ln A$ подтверждают более упорядоченный характер расплава и ограниченную конформационную подвижность, свойственную феноксипропанэфирам.

Известно, что для родственных полимерных систем наблюдается компенсационный эффект, который проявляется в линейной корреляции (уравнение 6):

$$\ln A = a \cdot E_a + b \quad (6)$$

где a и b – постоянные коэффициенты для данного ряда родственных систем.

Для всех исследованных пластификаторов (бутокси- и феноксипропанэфиров) и для всех трёх температурных интервалов (160–165, 165–170, 170–175 °C) построена единая компенсационная прямая (Рисунок 4), которая описывается уравнением с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9998$: $\ln A = 0,2733 \cdot E_a + 0,9066$.

Таким образом, полученная единая компенсационная прямая для всех эфиров доказывает, что: 1) кооперативный механизм вязкого течения расплава ПВХ един для всех изученных композиций; 2) различия между типами эфиров проявляются только в абсолютных величинах E_a и $\ln A$ (положение точек на единой прямой), но не в фундаментальной природе активированного процесса.

Полученные результаты согласуются с предложенной структурно-энергетической концепцией. На молекулярном уровне (термодинамическая совместимость) установлено различие механизмов пластификации –

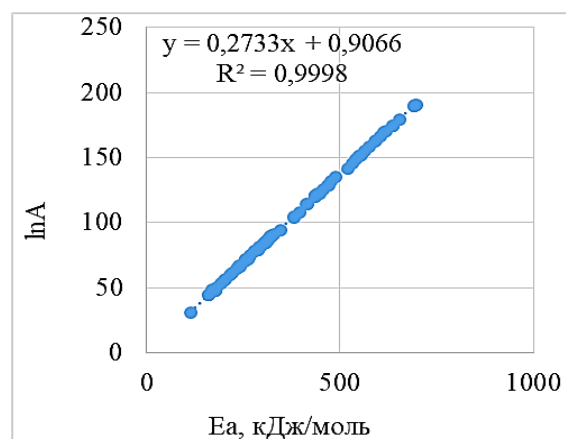
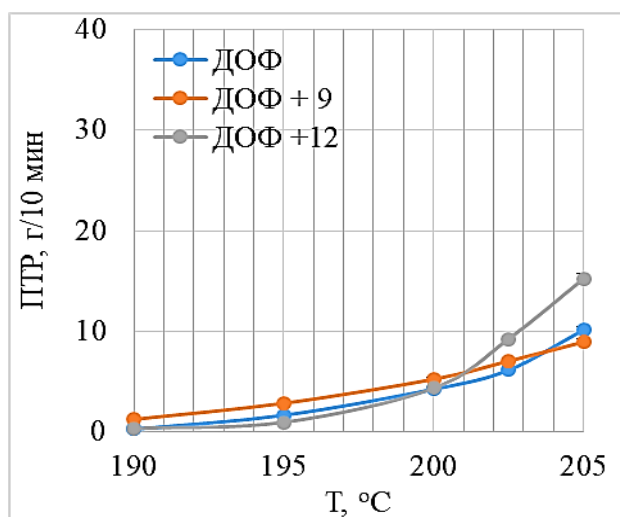


Рисунок 4 – Компенсационный эффект параметров вязкого течения ПВХ-композиций с содержанием модельных пластификаторов

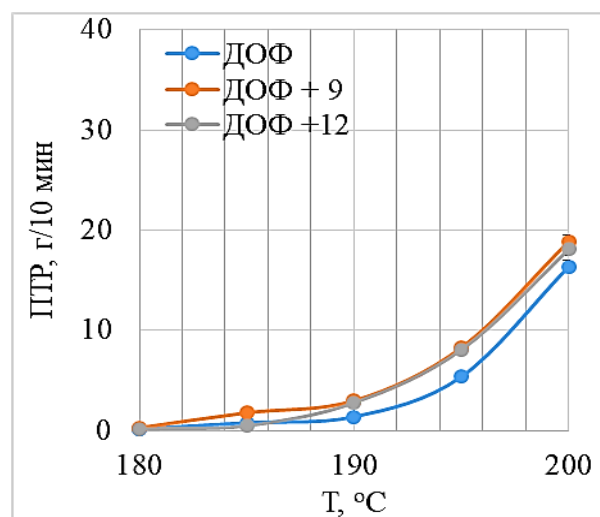
энтропийный для бутоксиэтилэфиров и энергетический для феноксиэтилэфиров, однако на макроскопическом реологическом уровне (вязкое течение расплава) различия проявляются только в кинетических параметрах (энергия активации, ПТР) при едином кооперативном механизме течения.

При высоких температурах переработки (160–175 °С) донорно-акцепторные взаимодействия, характерные для феноксиэтилэфиров, ослабевают, и на первый план выходит универсальный процесс – кооперативная перестройка сегментов ПВХ, определяемая свободным объёмом. Пластификатор в данных условиях выступает преимущественно как модификатор свободного объёма.

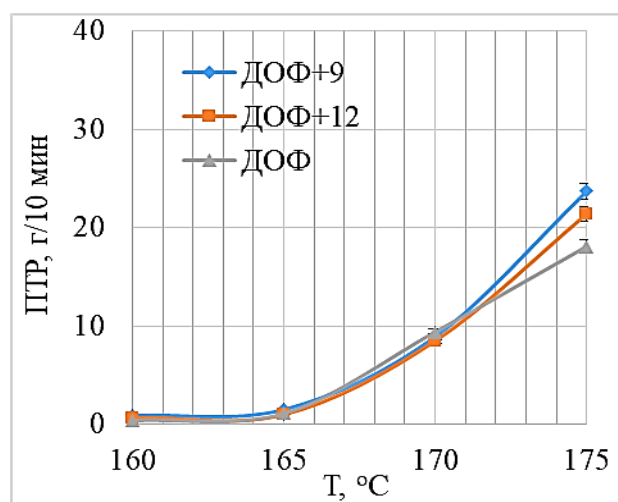
Исследовано влияние длины алкильной цепи эфиров на примере бутил- (ББЭА, **9**) и децилбутоксиэтиладипинатов (ДБЭА, **12**) на реологическое поведение ПВХ-композиций при различном содержании пластификатора (39–100 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ) или частичной замене ДОФ в интервале температур 160–205 °С. Используемая нагрузка – 49Н (Рисунок 5-6).



а) 39 массовых частей пластификатора
(ДОФ : эфир = 5 : 1)

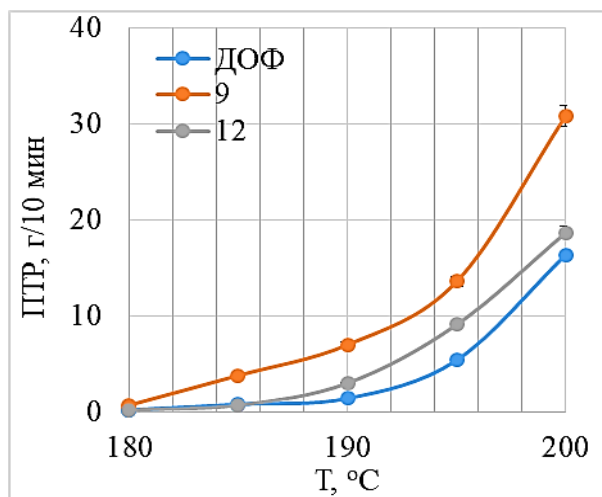


б) 50 массовых частей пластификатора
(ДОФ : эфир = 5 : 1)

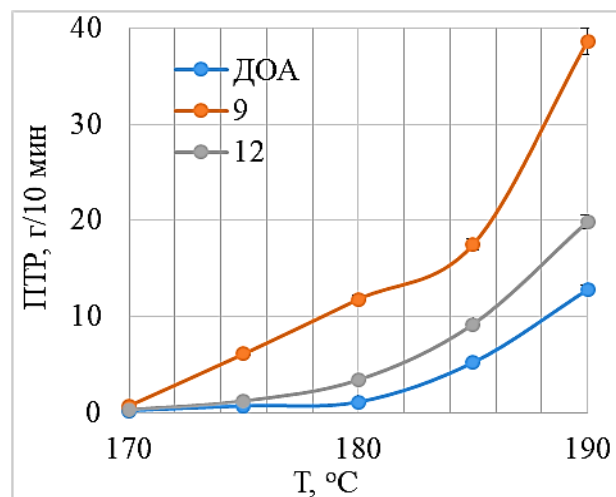


в) 100 массовых частей пластификатора (ДОФ : эфир = 5 : 1)

Рисунок 5 – Зависимость ПТР ПВХ-композиций, содержащих смеси ДОФ и ББЭА/ДБЭА, от температуры



а) 50 массовых частей пластификатора



б) 70 массовых частей пластификатора

Рисунок 6 – Зависимость ПТР ПВХ-композиций, содержащих ББЭА/ДБЭА, от температуры

В интервале температур до 200 °С ДБЭА проявляет меньшую пластифицирующую эффективность по сравнению с ББЭА и ДОФ, что выражается в низких значениях ПТР. Причина – удлинение алкильной цепи приводит к росту стерических затруднений, ухудшению конформационной подвижности и снижению способности эфира эффективно внедряться в межцепное пространство ПВХ и разрыхлять полимер. С увеличением количества эфира в композиции превосходство ББЭА возрастает, особенно наглядно отличие при полной замене ДОФ на эфир в количестве 70 масс.ч. В интервале 200-205 °С ДБЭА обеспечивает несколько более высокую текучесть, что объясняется более эффективным увеличением свободного объема в системе.

Таким образом, ББЭА в данных условиях выступает как более активный деструктурирующий агент, снижающий упорядоченность надмолекулярной организации ПВХ. Количественным подтверждением повышения эффективности пластификатора служит снижение эффективной энергии активации течения ПВХ-расплава с ростом концентрации эфиров, что непосредственно указывает на облегчение переработки за счёт более эффективного разрыхления полимерной матрицы (Рисунок 7).

Сложный, многостадийный характер изменения эффективной энергии активации вязкого течения обусловлен природой ПВХ как многофазной системы, в которой при нагреве последовательно сменяются стадии, что проявляется в существовании нескольких (обычно трёх) значений энергии активации вязкого течения в разных температурных интервалах.

Пластификатор вносит коррективы в процесс течения, наиболее выражено его влияние на вторую стадию (кооперативный распад), где его структура и концентрация могут как повышать, так и понижать энергетический барьер.

На величину энергии активации вязкого течения влияют: температура (рост в гомогенной области снижает энергию активации), количество пластификатора (увеличение концентрации снижает энергию активации), состав (чистый эфир или смесь с ДОФ, причём смеси дают более сложную, немонотонную зависимость) и

тип пластификатора (длина цепи, строение). Таким образом, введение пластификатора модифицирует отдельные стадии вязкого течения ПВХ-расплава, не изменяя их последовательности.

Для количественного обобщения влияния концентрации и строения эфира на текучесть расплава проведён компенсационный анализ. Для композиций с исследуемыми эфирами для всех температурных интервалов (160–205 °С) построена зависимость в координатах $\ln A = f(E_a)$ (Рисунок 8). Подтвержден компенсационный эффект вязкого течения, описываемый уравнением $\ln A = 0,2644 \cdot E_a + 0,6131$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9964$.

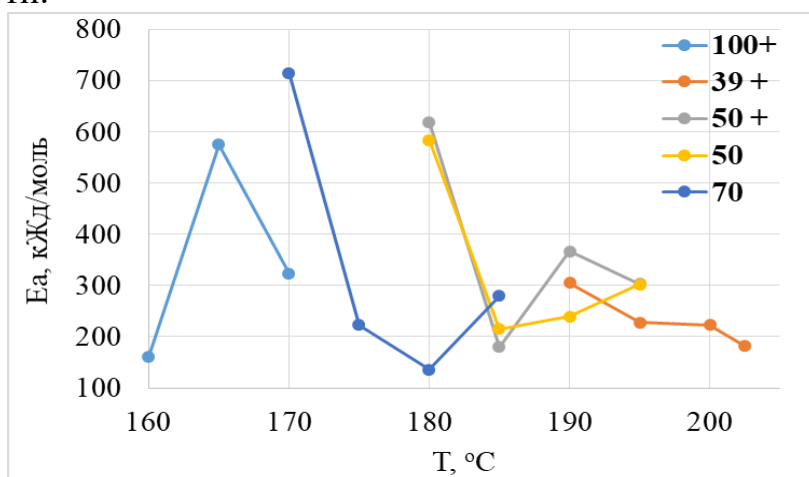
Выявленные закономерности позволяют сделать следующие выводы:

1. Длина алкильной цепи эфира влияет на кинетические параметры вязкого течения расплава ПВХ, но не изменяет природу активации.

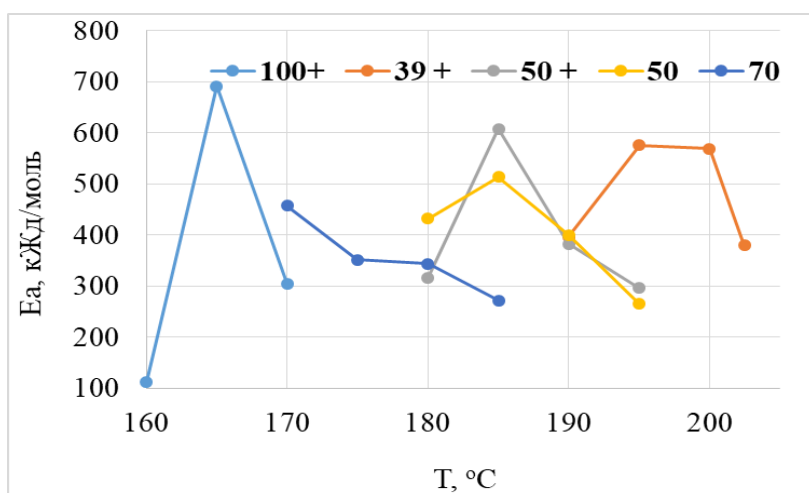
2. Компенсационная прямая остаётся единой в исследованном диапазоне концентраций пластификатора. Увеличение количества пластификатора не вносит новых типов активированных процессов, а лишь усиливает разрыхление полимерной матрицы, снижая E_a и увеличивая $\ln A$ в строгом соответствии с компенсационным соотношением.

3. Единая компенсационная прямая во всём исследованном интервале температур 160–205 °С подтверждает, что активированный комплекс и механизм вязкого течения для всех композиций остаются неизменными; с повышением температуры меняются только эффективные кинетические параметры.

4. Влияние пластификатора на эффективные параметры течения (ПТР, E_a) коррелирует с его термодинамическим сродством к ПВХ: соединения с более высоким сродством повышают энергию активации, что указывает на большую



с содержанием эфира ББЭА



с содержанием эфира ДБЭА

Рисунок 7 – Сравнительные зависимости кажущейся энергии активации вязкого течения ПВХ-расплавов с различным содержанием пластификаторов от температуры (смеси с ДОФ отмечены «+»)

стабильность надмолекулярной структуры в их присутствии, тогда как пластификаторы с более низким сродством облегчают течение.

5. На молекулярном уровне установлены разные механизмы пластифицирующего действия эфиров на ПВХ для бутокси- и феноксипропиловых эфиров. На макроскопическом реологическом уровне тип пластификатора определяет только кинетические параметры вязкого течения при единой природе активированного комплекса. При высоких температурах переработки (160–205 °С) и сдвиговых напряжениях энергия механического воздействия значительно превышает энергетический вклад межмолекулярных взаимодействий. Время

жизни специфических связей становится меньше времени релаксации сегментов. Определяющим фактором течения становится свободный объём, лимитирующий кооперативную перестройку цепей ПВХ. Различия в структуре пластификатора проявляются в величине свободного объёма и конформационной подвижности цепей, что определяет энергию активации вязкого течения.

Установлена единая компенсационная прямая для всей серии эфиров, что позволяет прогнозировать реологическое поведение ПВХ-композиций в широком диапазоне концентраций (39–100 масс.ч.) и температур (160–205 °С) по параметрам E_a и $\ln A$, определённым для одного представителя, и существенно сокращать объём дорогостоящих реологических измерений при разработке новых рецептов.

В пятой главе методами динамического механического анализа (ДМА) исследовано влияние синтезированных эфиров на сегментальную подвижность, релаксационные переходы и надмолекулярную организацию пластифицированного ПВХ. Выявлены причины различного влияния эфиров на α -переход (стеклование), определяющий сегментальную подвижность полимера.

Исследовано влияние эфиров на релаксационные свойства ПВХ-композиций состава (масс.ч.): ПВХ – 100; пластификатор – 50; ТОСС – 2; стеарат кальция – 1,5; дифенилолпропан – 0,2.

Подтверждены два принципиально разных молекулярных механизма действия эфиров, определяемые структурой спиртового фрагмента (Таблица 5).

Бутоксиэтилэфиры реализуют энтропийный механизм: максимально снижают температуру стеклования ПВХ (с –26,2 °С для ДОФ до –61,3 °С для октилБЭА **11**) и расширяют интервал релаксационного перехода (с 52,6 °С для ДОФ до 113,3 °С для октилБЭА **11**) ПВХ-композиции. Феноксипропиловые эфиры действуют по энергетическому механизму: повышают модуль упругости (с 5800 МПа для ДОФ до 8400 МПа для ДФЭС, **35**) ПВХ-композиции, обеспечивают

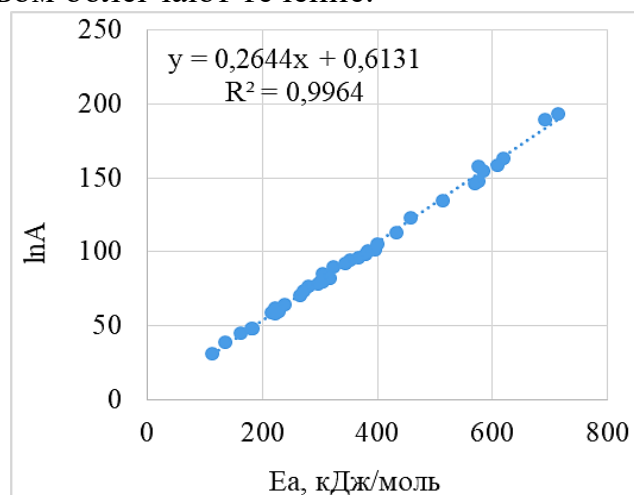


Рисунок 8 – Компенсационный эффект параметров вязкого течения ПВХ-композиций с содержанием эфиров ББЭА, ДБЭА

более высокие температуры стеклования (выше $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$). Наличие двух пиков на кривых $\text{tg}\delta$ для несимметричных феноксипропиладипинатов (**17**, **19**, **21**, **23**) указывает на формирование микрогетерогенной структуры с областями различной плотности упаковки цепей ПВХ.

Таблица 5 – Результаты динамического механического анализа ПВХ-пластиков

№	Эфир	E , МПа ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$)	T_n , $^{\circ}\text{C}$	T_c , $^{\circ}\text{C}$	T_k , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{tg}\delta \text{ max}}$, $^{\circ}\text{C}$	$\text{tg}\delta \text{ max}$	$T_k - T_n$, $^{\circ}\text{C}$
Дибутоксиэтилэфиры								
1	Глутарат	3040	-68,1	-44,5	11,7	17,2	0,325	79,8
5	Адипинат	8180	-62,1	-35,7	13,8	19,5	0,290	75,9
29	Азелаинат	5200	-66,3	-47,5	-2,0	4,0	0,360	64,3
33	Себацинат	4450	-81,5	-43,0	0,2	16,9	0,310	81,7
Несимметричные бутоксиэтилэфиры								
11	ОктилБЭА	6000	-73,3	-61,3	40,0	20,0	0,300	113,3
25	<i>c</i> -ГексилБЭА	5950	-54,1	-34,6	-10,2	1,0	0,454	43,9
26	БензилБЭА	7250	-51,0	-35,2	-6,9	-	0,600	44,1
Дифеноксипропиладипины								
3	Глутарат	7550	-22,1	6,9	21,6	27,5	0,470	43,7
7	Адипинат	5350	-22,0	4,5	19,8	26,1	0,415	41,8
31	Азелаинат	8350	-31,5	-22,1	3,8	11,8	0,370	35,3
35	Себацинат	8400	-38,5	-26,9	-2,0	9,6	0,290	36,5
Несимметричные феноксипропиладипины								
17	БутилФЭА	7250	-47,8	-20,5	8,4	11,1 / 69,9	0,238 / 0,552	56,2
19	ОктилФЭА	5000	-50,7	-31,1	11,5	9,7 / 65,6	0,212 / 0,510	62,2
21	<i>i</i> -БутилФЭА	7000	-31,2	-12,4	9,3	11,4 / 67,4	0,265 / 0,480	40,5
23	<i>i</i> -ОктилФЭА	7800	-35,9	-22,6	5,9	14,1 / 65,0	0,350 / 0,406	41,8
28	БензилФЭА	5460	-27,6	3,3	22,0	29,1	0,400	49,6
	ДОФ	5800	-29,4	-26,2	23,2	30,0	0,410	52,6
	ДОА	3350	-78,4	-65,7	3,2	24,0	0,338	81,6
	ДИНА	3800	-73,0	-62,7	-33,5	-3,9	0,302	39,5

где T_n – температура начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; T_c – температура стеклования; T_k – температура конца перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; $T_k - T_n$ – интервал температур, в котором наблюдается область α -релаксации; E – модуль упругости.

Ароматическое ядро и повышенная полярность феноксигруппы усиливают донорно-акцепторные взаимодействия с цепями ПВХ, обусловленные высокой поляризуемостью π -электронной системы, что ограничивает конформационную подвижность и способность пластификатора к разрыхлению полимерной матрицы. Феноксипропиладипины выступают не как классические пластификаторы-«разрыхлители», а как структурирующие агенты, повышающие модуль упругости ПВХ-композиций в стеклообразном состоянии за счёт энергетического механизма взаимодействия.

Выявлены закономерности влияния структуры эфиров на α -релаксационный переход (стеклование) ПВХ, определяющий сегментальную подвижность. Увеличение длины линейной алкильной цепи в спиртовом фрагменте снижает температуру стеклования и расширяет релаксационный

спектр за счёт энтропийного эффекта, тогда как разветвление и циклические фрагменты ограничивают подвижность, сужают спектр и повышают диссипативные потери; несимметричные эфиры оказывают более выраженное влияние на сегментальную подвижность полимера по сравнению с симметричными.

Впервые обнаружена немонотонная зависимость релаксационных свойств ПВХ от числа метиленовых звеньев в кислотном остатке. Для ДБЭА (С6) характерно повышение температуры стеклования и модуля упругости ПВХ-композиции вследствие оптимального геометрического соответствия молекулы эфира полярным центрам ПВХ и усиления межмолекулярных взаимодействий. Удлинение цепи до С9–С10 (ДБЭАз, ДБЭС) приводит к увеличению энтропийного вклада, что проявляется в снижении температуры стеклования и модуля упругости ПВХ-композиции. Таким образом, немонотонность отражает переход к преобладанию энтропийного разрыхления надмолекулярной структуры полимера.

Установлено, что алкилбутоксипропиладипинаты обеспечивают максимальную пластифицирующую способность, превосходящую промышленный ДОФ, и эффект, сопоставимый с ДОА и ДИНА.

Исследовано влияние бинарных смесей эфиров с ДОФ (1:1) на свойства ПВХ-композиций состава (масс.ч.): ПВХ – 100; пластификатор (ФЭЭ : ДОФ = 1:1) – 50; ТОСС – 2; стеарат кальция – 1,5; дифенилолпропан – 0,2. Показано, что переход к бинарным пластификаторам в таком соотношении приводит к появлению двух пиков механических потерь на кривых ДМА, что свидетельствует о формировании микрогетерогенной структуры композиции (Таблица 6).

Таблица 6 – Результаты испытаний ПВХ-пластиков методом ДМА

Пластификатор	Е, МПа (-100 °С)	T _н , °С	T _с , °С	T _к , °С	T _{tgδ max} , °С	T _к -T _н , °С
ДОФ + ДБЭА (5)	5000	-36,4	-14,2	11,1	20,9 / 78	47,5
ДОФ + ДФЭА (7)	4500	-41,2	-20,2	10,5	18,7 / 73	51,7
ДОФ + ДБЭАз (29)	5000	-38,5	-21,0	10,1	17,8 / 73	48,6
ДОФ + ДФЭАз (31)	6800	-48,9	-29,0	4,8	14,6 / 72	53,7

Несмотря на микрофазовое расслоение, бинарная смесь ДОФ/ДФЭАз обеспечивает максимальный модуль упругости (6800 МПа) при минимальной температуре стеклования (-29 °С), недостижимой для компонентов в отдельности, что обусловлено оптимальным сочетанием энтропийного и энергетического вкладов в механизм пластификации. Таким образом, микрофазовое расслоение, выявленное при использовании несимметричных феноксиэтилэфиров и бинарных смесей, является структурной особенностью данных систем, которая позволяет целенаправленно регулировать баланс свойств ПВХ-композиций.

Для синтезированных эфиров установлена корреляция между реологическими и релаксационными свойствами ПВХ-композиций. Показано, что в ряду исследованных пластификаторов рост эффективной энергии активации вязкого течения ПВХ-расплава систематически сопровождается повышением модуля в стеклообразном состоянии ($E_a \uparrow \rightarrow E' \uparrow$). Данный факт является экспериментальным подтверждением единства молекулярных механизмов,

определяющих как технологические (реология расплава), так и эксплуатационные (модуль упругости в стеклообразном состоянии) свойства, и впервые продемонстрирован для данного класса соединений. Дифеноксипропилен (высокие значения E_a и E' ~ 7550 – 8400 МПа) противопоставлены дибутоксипропилену (низкие значения E_a и E' ~ 3040 – 5200 МПа). Отклонение от этой тенденции наблюдается для ДБЭА (5) – аномально высокий модуль упругости (8180 МПа) при умеренном (по сравнению с другими дибутоксипропиленами) значении энергии активации, что объясняется оптимальной длиной и конформационной предпочтительностью адипинатного мостика (С6), обеспечивающими максимальное межмолекулярное взаимодействие с ПВХ. Ширина релаксационного перехода (T_k – T_n) отражает распределение времён релаксации сегментов ПВХ. В случае индивидуальных эфиров широкий интервал (например, для дибутоксипропиленсебацата, $\Delta T = 81,9$ °C) свидетельствует о широком спектре подвижности цепей в гомогенной системе. В композициях с бинарными системами появляются два пика механических потерь, увеличение ширины перехода (до $53,7$ °C для ДОФ/ДФЭАз) обусловлено наложением двух релаксационных областей, что подтверждает формирование микрогетерогенной структуры.

На основе интеграции данных ДМА и реологических исследований установлены взаимосвязи между структурными дескрипторами пластификатора и реологическими и релаксационными свойствами композиций. Так, энтропийный механизм бутоксиэтиленэфиров обеспечивает высокую текучесть расплава (низкие E_a), низкую температуру стеклования (до $-61,3$ °C) и широкий интервал релаксации (до $81,7$ °C); энергетический механизм феноксиэтиленэфиров определяет повышенный модуль упругости (до 8400 МПа), умеренную текучесть. Микрогетерогенность структуры (два пика $\tan \delta$) характерна для несимметричных феноксиэтиленэфиров, где сочетание механизмов в одной молекуле приводит к формированию областей с разной подвижностью. Усиление энтропийного вклада в алкилбутоксиэтиленадипинатах позволяет достигать рекордной пластифицирующей способности, сопоставимой с ДОА и ДИНА; немонотонность свойств в ряду кислотных остатков (С6 $\rightarrow$ С9–С10) отражает переход от энергетического контроля к энтропийному разрыхлению.

Выявленные закономерности подтверждают классификацию исследованных эфиров по доминирующему механизму действия: энтропийный, реализуемый бутоксиэтиленэфирами, и энергетический для феноксиэтиленэфиров.

В шестой главе на примере комплекса свойств ПВХ-композиций получила дальнейшее развитие и экспериментальное подтверждение концепция двух механизмов пластификации, сформулированная в Главе 3 на основе комплексной оценки совместимости. Концепция устанавливает, что доминирование энтропийного (бутоксиэтиленэфиры) или энергетического (феноксиэтиленэфиры) механизма предопределяет весь комплекс свойств ПВХ-материала.

Установлено, что зависимость эффективности пластификации от длины алкильного радикала в несимметричных эфирах имеет оптимум при С8 (октил), обусловленный балансом между разрыхляющим действием, возрастающим с удлинением цепи, и сохранением способности к эффективному внедрению в

межцепное пространство ПВХ. Наибольшая депрессия температуры стеклования ($\Delta T_g = 148,8$ °C) достигнута для октилБЭА (11), что сопоставимо с эталонным ДОА и подтверждает максимальную реализацию энтропийного механизма в структурах с оптимальной длиной гибкого фрагмента.

Исследовано влияние синтезированных эфиров на время термостабильности ПВХ-композиций при 185°C. Установлено, что синтезированные соединения значительно превосходят промышленные аналоги ДОА и ДИНА (70 и 80 мин соответственно). Бутоксипропиленовые эфиры обеспечивают термостабильность ПВХ – 126-149 мин. Феноксипропиленовые эфиры – 121-137 мин. Для дибутоксипропиленов наблюдается чёткий рост термостабильности в гомологическом ряду, для феноксипропиленов зависимость выражена слабее. Различие в термостабильности эфиров и ПВХ-композиций с их содержанием обусловлено разной природой процессов. Для эфиров температура начала снижения массы отражает летучесть и стабильность молекулы. Феноксипропиленовые эфиры характеризуются высокой температурой (185–255 °C) благодаря межмолекулярным взаимодействиям, повышающим устойчивость молекулы: энергия резонансной стабилизации – 150–160 кДж/моль. В ПВХ-композициях важным фактором является подвижность сегментов макромолекул и свободный объём системы, облегчающие диффузию HCl и подавление автокатализа. К тому же донорно-акцепторное взаимодействие феноксигруппы и ПВХ способствует поляризации связи C–Cl и снижает энергетический барьер отрыва HCl. При термоллизе феноксигруппа выступает как электрофильный катализатор, ускоряет рост полиена через поляронный механизм.

Именно поэтому, несмотря на более низкую температуру начала снижения массы (120-162 °C), бутоксипропиленовые эфиры эффективнее облегчают диффузию HCl и замедляют автокатализ за счёт гибких длинных цепей (энтропийный механизм).

Исследована термостабильность композиций с бинарными пластификаторами следующего состава, масс. ч.: ПВХ – 100; пластификатор (эфир : ДОФ = 1:1) – 50; ТОСС – 2; стеарат кальция – 1,5; дифенилолпропан – 0,2 (Таблица 7).

Таблица 7 – Термическая стабильность ПВХ-композиций

Пластификатор	Потери при 160°C, 6 ч, %	Термостабильность при 185°C, мин	Изменение цвета, ΔE 30 мин/60мин
ДОФ + ДБЭА (5)	1,18	140	23,6 / 30,25
ДОФ + ДФЭА (7)	0,76	151	18,78 / 24,73
ДОФ + ДБЭАз (29)	0,90	150	18,83 / 24,24
ДОФ + ДФЭАз (31)	1,08	138	28,73 / 30,79
ДОФ	<1,0	140	25,00 / 33,00

Показано, что эффективность бинарных систем ДОФ/эфир определяется структурно-зависимым балансом энтропийного и энергетического вкладов, который регулируется сочетанием длины метиленового

мостика эфира и спиртового фрагмента. Для системы ДОФ/ДБЭАз (С9) механизм пластификации усиливается энтропийным вкладом, улучшение свойств системы достигается за счёт эффективного увеличения свободного объёма и высокой подвижности, облегчающих диффузию HCl и подавление автокатализа.

Для смеси ДОФ/ДФЭА (С6) эффективность обусловлена оптимальным балансом вкладов. ДОФ увеличивает свободный объём и подвижность цепей, облегчая диффузию HCl и замедляя автокатализ. Чётная цепь ДФЭА (С6) обеспечивает более плотную и симметричную упаковку молекул, что в сочетании с энергетическим вкладом феноксигруппы обеспечивает оптимальную структуру и высокую термостабильность (151 мин).

Нечётная цепь ДФЭАз (С9) нарушает упаковку, и наличие феноксигруппы приводит к микрогетерогенности и снижению термостабильности (138 мин) ПВХ-композиции, что подтверждается данными ДМА для системы ДОФ/ДФЭАз (максимум интервала α -релаксации – 53,7 °С). Межфазные границы, возникающие в микрогетерогенной структуре, выступают как дефекты, ускоряющие образование полиенов; для системы ДОФ/ДФЭАз этот эффект наиболее выражен из-за максимальной ширины релаксационного перехода. Таким образом, корреляция между свойствами композиций с эфирами и смесями с ДОФ определяется не только индивидуальными характеристиками, но и изменением структурной организации системы при смешении, где ключевую роль играет баланс энтропийного и энергетического вкладов.

Феноксиэтилэфиры (энергетический механизм пластификации) обеспечивают повышение УФ-стойкости ПВХ-композиций за счёт высокой термодинамической совместимости с ПВХ (параметр RED < 0,7); резонансной стабилизации ароматической π -системы, способной эффективно поглощать и диссипировать энергию УФ-излучения; антиоксидантной способности, ингибирующей радикальные процессы окисления ПВХ (Рисунки 9 и 10).

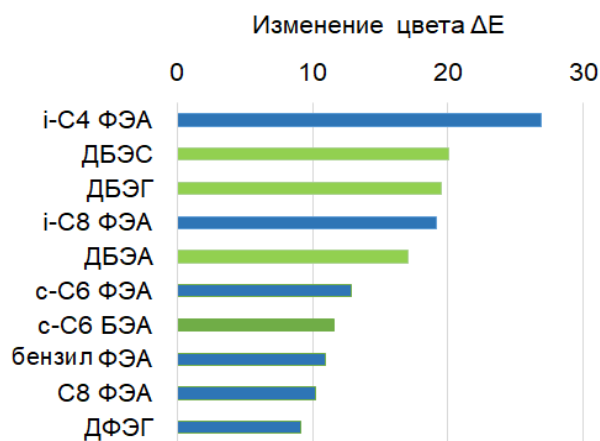


Рисунок 9 – УФ-стойкость ПВХ-плёнок с эфирами (5 лучших и 5 худших)

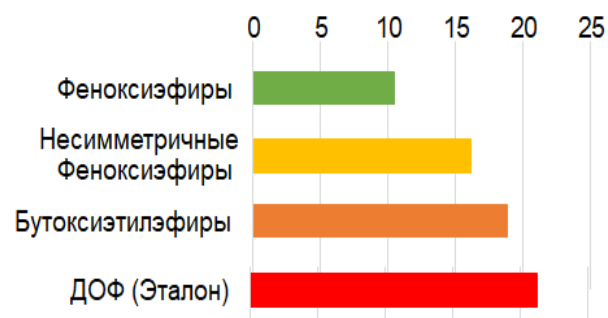


Рисунок 10 – УФ-стойкость ПВХ-плёнок по группам эфиров (значения ΔE – средние по группе)

*ΔE – изменение цвета при интенсивности излучения 500 Вт/м² и температуре 70 °С после 700 ч УФ-облучения

Различное влияние феноксиэтилэфиров на термо- и фотостабильность ПВХ-композиций обусловлено разной природой процессов: термостабильность лимитируется диффузией HCl, тогда как фотостабильность определяется электронными взаимодействиями ароматической π -системы.

Выявленные закономерности влияния структуры эфиров на механические свойства ПВХ-плёнок полностью согласуются со структурно-энергетической концепцией пластификации ПВХ (Рисунки 11, 12).

Ароматические фрагменты феноксиэтилэфиров повышают прочность при разрыве (до 25,2 МПа, бензилФЭА 28) ПВХ-пленок, тогда как длинные линейные алкильные цепи (энтропийный механизм) бутоксиэтилэфиров обеспечивают максимальное относительное удлинение (до 360%, ДБЭС 33) ПВХ-пленок. Несимметричные ФЭЭ обеспечивают

оптимальный баланс прочности и эластичности, достигаемый за счёт сочетания механизмов в одной молекуле.

Подтверждение концепции получено при исследовании бинарных смесей эфиров с ДОФ (1:1). ПВХ-композиция с бинарной системой ДОФ/ДФЭАз (31) сочетает наилучшие показатели прочности (23,2 МПа) и эластичности (276%), что обусловлено комплементарностью энтропийного (ДОФ) и энергетического (феноксиэтилэфир) механизмов пластификации (Рисунок 13, 14). При этом бинарные системы с феноксиэтилэфирами обладают большей плотностью, чем составы с бутоксиэтилэфирами, поскольку ароматические фрагменты эффективнее взаимодействуют с ПВХ.

Оценка эксплуатационной стабильности и долговечности ПВХ-пленок показала высокую миграционную стойкость бинарных систем: в 2-3 раза выше, чем у стандартного ДОФ, ДОА и ДИНА, что коррелирует с улучшением термодинамической совместимости смеси (Рисунок 15). Преимущество системы ДОФ/ДФЭА обусловлено оптимальным параметром совместимости ($RED=0,69$) и

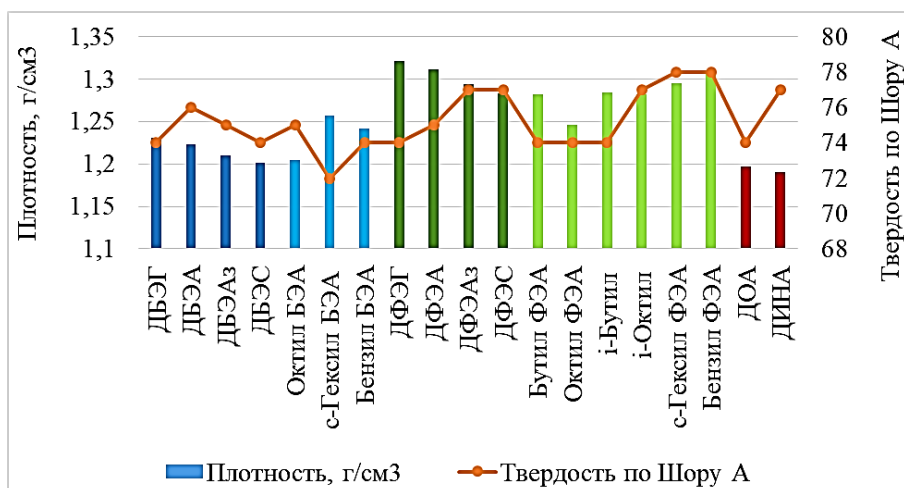


Рисунок 11 – Плотность и твердость по Шору А ПВХ-плёнок

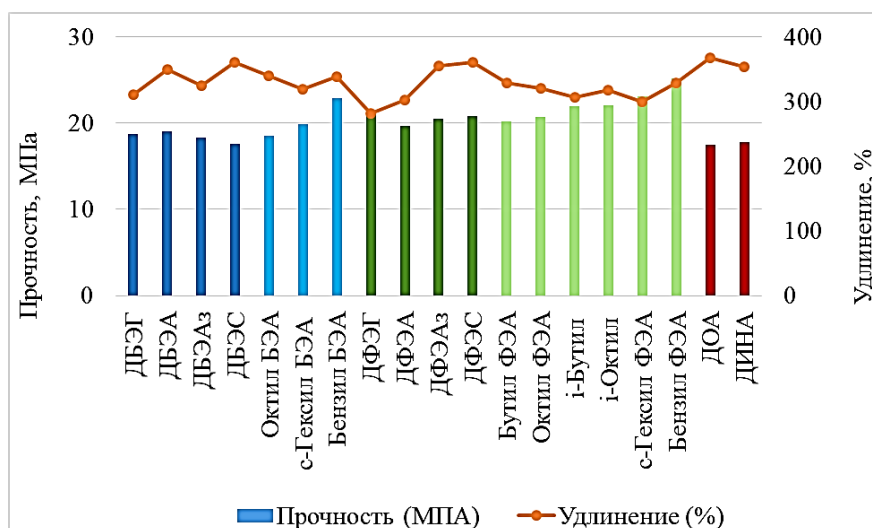


Рисунок 12 – Прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве ПВХ-плёнок

сбалансированной длиной кислотного мостика, который обеспечивает необходимую гибкость для формирования стабильной морфологии в смеси с ДОФ. Более длинный метиленовый мостик ДФЭАз (С9) привносит избыточную подвижность и снижает стабильность. Что подтверждает разработанную концепцию, основанную на учете термодинамических и кинетических (структурных) факторов.

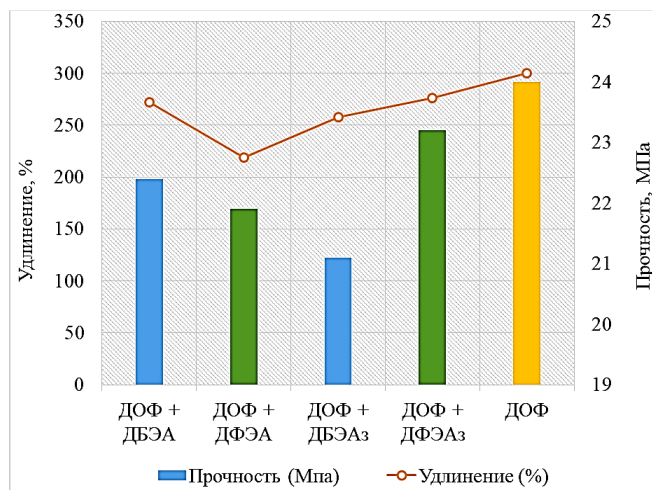


Рисунок 13 – Прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве

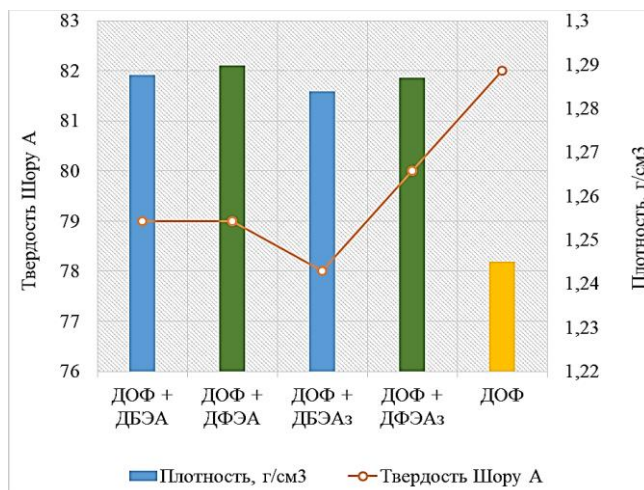


Рисунок 14 – Плотность и твердость по Шору А ПВХ-плёнок

Водопоглощение для исследованных бинарных систем остаётся на уровне, удовлетворяющем требованиям для эксплуатации во влажных условиях (Рис. 16).

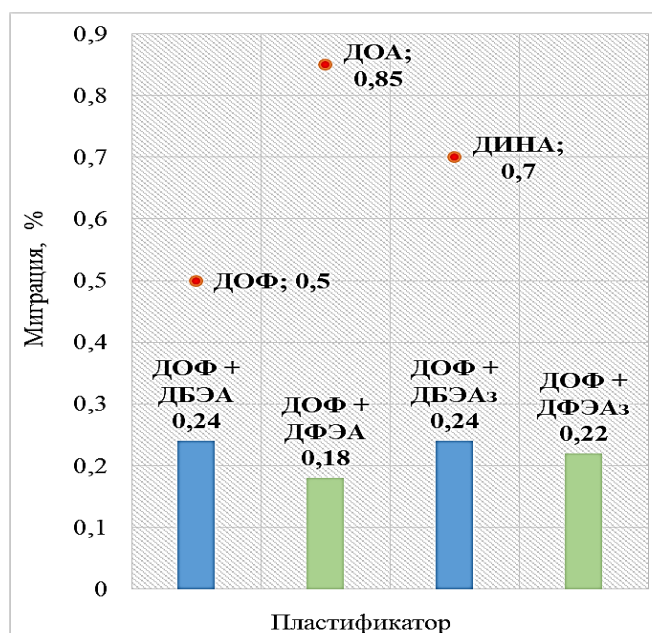


Рисунок 15 – Миграционная стойкость ПВХ-пластиков

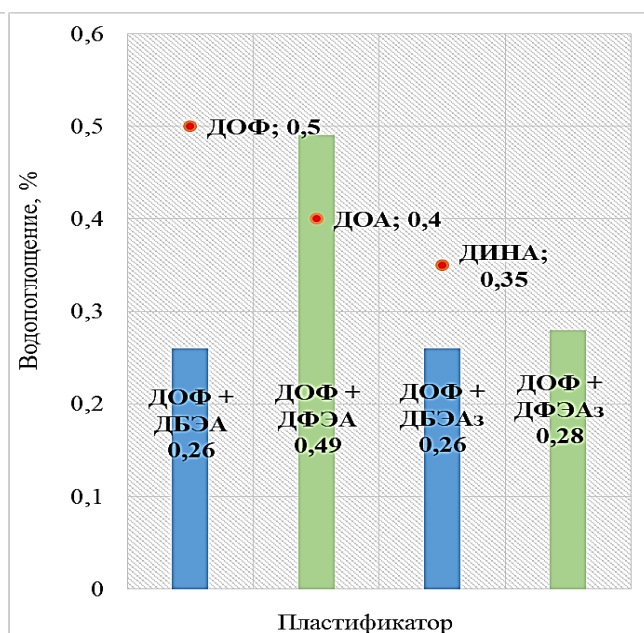


Рисунок 16 – Водопоглощение ПВХ-пластиков

Водопоглощение ПВХ-пленок непосредственно определяется полярностью эфира: наличие полярных фенокси групп повышает гидрофильность материала,

тогда как протяжённые алифатические фрагменты бутоксиэтилэфиров и азелаинатов способствуют гидрофобности

Исследование бинарных систем «ДОФ – диэфир оксиэтилированного спирта» (1:1) показало, что спиртовая группа и длина метиленового кислотного мостика эфира являются основными параметрами для направленного регулирования баланса энтропийного и энергетического вкладов в механизм действия, что формирует комплекс свойств ПВХ-материалов. Использование системы ДОФ/ДФЭА обеспечивает лучшее сочетание комплексной термостабильности и миграционной стойкости, что обусловлено оптимальной длиной адипинатного мостика и энергетическим взаимодействием ароматических колец с полимерной матрицей. Использование системы ДОФ/ДБЭАз (С9) с преобладанием энтропийного вклада обеспечивает высокую термостабильность ПВХ-композиции благодаря увеличенному свободному объёму и высокой подвижности. Использование системы ДОФ/ДФЭАз (С9) за счет баланса вкладов обеспечивает лучшие деформационно-прочностные характеристики, минимальную температуру стеклования и высокий модуль упругости ПВХ-композиции.

Весь комплекс исследованных свойств служит экспериментальным подтверждением сформулированной концепции двух различных молекулярных механизмов пластификации ПВХ.

На основе установленных закономерностей впервые сформулированы принципы целенаправленного дизайна пластификаторов, основанные на разделении энтропийного и энергетического механизмов действия: ароматические фрагменты для обеспечения стабильности и прочности (энергетический механизм) и длинные алкильные цепи для достижения эластичности и морозостойкости (энтропийный механизм), что способствует созданию гибридных молекул или бинарных композиций с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложена и апробирована методология комплексной оценки совместимости пластификаторов с ПВХ, основанная на последовательном анализе термодинамических, структурных, теплофизических, реологических и релаксационных характеристик. Установлено, что для соединений с увеличенным молекулярным и стерическим объемом высокая расчетная термодинамическая совместимость не подтверждается экспериментально, что выражается в росте критической температуры растворения ПВХ, проявлении микрогетерогенности в релаксационных спектрах композиций и свидетельствует о существенной роли кинетических ограничений для достижения молекулярной дисперсности в полимерной матрице. Разработанный подход составляет методологическую основу для прогностической оценки совместимости других классов пластификаторов с ПВХ.

2. Разработана новая группа экологичных пластификаторов для ПВХ на основе симметричных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов и

несимметричных эфиров с использованием алифатических спиртов нормального и изостроения C4-C10, *s*-гексилового и бензилового спиртов. Установлено, что для несимметричных эфиров зависимость эффективности пластификации от длины алкильного радикала имеет оптимум при C8 (октил), обусловленный достижением оптимального баланса между длиной алкильного радикала, обеспечивающего максимальное разрыхление полимерной матрицы, и сохранением конформационной подвижности для эффективного внедрения в межцепное пространство ПВХ.

3. Установлены количественные закономерности связи между строением эфира и свойствами ПВХ-композиций, определяющие влияние молекулярных параметров пластификаторов (полярность, молекулярный объем, структура заместителей) на комплекс реологических, релаксационных, физико-механических, эксплуатационных характеристик ПВХ-композиций. Количественно показано, что феноксипропиловый эфир повышает УФ-стойкость композиций на 40-50% и прочность при разрыве на 15-25%, миграционная стойкость существенно повышается в 2–2,8 раза при использовании бинарных смесей феноксипропиловых эфиров с ДОФ; бутоксиэтиловый эфир обеспечивают более высокую эластичность, низкотемпературную гибкость, текучесть расплава. Разработаны модели, позволяющие прогнозировать свойства ПВХ-композиций на основе молекулярной структуры пластификатора.

4. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены принципиально разные механизмы пластифицирующего действия на поливинилхлорид для феноксипропиловых кислот и бутоксиэтиловых аналогов. Для феноксипропиловых эфиров реализуется энергетический механизм, обусловленный донорно-акцепторным взаимодействием π -электронов ароматического кольца с атомами хлора ПВХ. Для бутоксиэтиловых эфиров – энтропийный механизм, связанный с увеличением конформационной подвижности алифатических цепей и свободного объема системы. Механизм действия исследованных эфиров в ПВХ-матрице определяет их специализацию: для эффективности пластификации – линейная алкильная цепь C8, обеспечивающая низкую температуру стеклования, высокую текучесть расплава, эластичность композиций; для высокой стабильности и прочности – наличие ароматического фрагмента и высокая термодинамическая совместимость с ПВХ-матрицей; для УФ-стойкости – способность пластификатора формировать гомогенную систему.

5. Развита двухфакторная модель механизма пластификации ПВХ, объединяющая энергетический (образование донорно-акцепторных взаимодействий ПВХ–пластификатор) и энтропийный (увеличение свободного объема, конформационной подвижности) факторы. Показано, что оптимальный баланс свойств композиции достигается при их комплементарном сочетании, что реализовано на примере несимметричных феноксипропиловых эфиров.

6. Доказано, что вязкое течение пластифицированного ПВХ с эфирами дикарбоновых кислот и оксипропиловых спиртов подчиняется единому кооперативному механизму, выявленному на основании компенсационного эффекта и единства активированного комплекса для всех изученных соединений. Механизм сохраняется в широкой области составов ПВХ-композиций (39–100

масс.ч. пластификатора на 100 масс.ч. ПВХ) и интервале температур 160–205 °С. Различия между типами пластификаторов – бутоксиэтилэфиры (энтропийные) и феноксиэтилэфиры (энергетические) – заключаются в абсолютных значениях кинетических параметров активации вязкого течения без изменения механизма.

7. Разработана концепция целенаправленного управления макро- и надмолекулярной организацией ПВХ и свойствами ПВХ-материалов. В рамках данной концепции обоснован принцип комплементарного сочетания энтропийного и энергетического вкладов в механизм пластификации, реализуемый в бинарных пластификаторах ДОФ/эфир оксиэтилированного спирта. Показано влияние типа спиртового фрагмента и длины метиленового кислотного мостика эфира на баланс вкладов и формирование комплекса свойств ПВХ-материалов. Баланс вкладов в системе ДОФ/ДФЭАз (С9) обеспечивает лучшие деформационно-прочностные характеристики, включая минимальную температуру стеклования и высокий низкотемпературный модуль упругости ПВХ-композиций. Энергетический вклад при оптимальной длине кислотного мостика в системе ДОФ/ДФЭА (С6) повышает комплексную стабильность, доминирование энтропийного в системе ДОФ/ДБЭАз (С9) – термостабильность ПВХ-композиций, однако механизмы термостабилизирующего действия различны: при доминирующем энергетическом – за счёт высокой совместимости и стабилизации полиеновых последовательностей, при доминирующем энтропийном – за счёт интенсификации диффузии хлороводорода и подавления автокатализа. Показана принципиальная возможность частичной (до 50 масс.%) замены токсичного ДОФ на феноксиэтилэфиры с улучшением комплекса эксплуатационных свойств.

8. Разработаны практические решения для промышленного внедрения, включающие методологию оценки новых пластификаторов, технологию введения твердых феноксиэтилэфиров через предварительное диспергирование в ДОФ, а также рецептуры для создания материалов с заданным комплексом свойств.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Вихарева И.Н.**, Буйлова Е.А., Гатиятуллина Д.Р. и др. Синтез и свойства сложных эфиров адипиновой кислоты // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26, № 2. – С. 33-36. (ВАК, 2 с./4 с.)
2. Мазитова А.К., **Вихарева И.Н.**, Аминова Г.К. и др. Исследование влияния количества добавок на свойства эфиров адипиновой кислоты // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 437-446. (Scopus Q3, 5 с./10 с.)
3. **Вихарева И.Н.**, Ильясова А.Д., Лихачёва О.Г. и др. Ди-(2-этилгексилокси)этиладипинаты // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26, № 2. – С. 90-91. (ВАК, 1 с./2 с.)
4. Мазитова А.К., **Вихарева И.Н.**, Зарипов И.И. и др. Разработка новой ПВХ-композиции с пониженной горючестью // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Т. 11, № 6. – С. 696-705. (Scopus Q3, 6 с./10 с.)
5. Мазитова А.К., **Вихарева И.Н.**, Маскова А.Р. и др. Исследование влияния добавок на биodeградацию ПВХ-материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 94-99. (Scopus Q3, 3 с./6 с.)

6. **Вихарева И.Н.**, Зарипов И.И., Буйлова Е.А. и др. Разработка рецептуры ПВХ-композиций с улучшенными свойствами // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27, № 1. – С. 44-47. (BAK, 2 с./4 с.)
7. Mazitova A.K., **Vikhareva I.N.**, Aminova G.K. и др. Application of Zinc Oxide to Obtain and Modify Properties of Adipate Plasticizer of Polyvinyl Chloride // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – 1728. (Scopus, WoS Q1, 10 с./12 с.)
8. **Вихарева И.Н.**, Аминова Г.К., Буйлова Е.А. и др. Синтез и исследование свойств пластификатора на основе нефтехимического сырья // Нефтегазовое дело. – 2020. – № 4. – С. 57-73. (BAK, 14 с./17 с.)
9. **Вихарева И.Н.**, Зарипов И.И., Кинзябулатова Д.Ф. и др. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Т. 12, № 6. – С. 320-325. (Scopus Q3, 3 с./6 с.)
10. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Зарипов И.И., **Вихарева И.Н.** Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 32-38. (Scopus Q1, 4 с./7 с.)
11. **Vikhareva I.N.**, Aminova G.K., Moguchev A.I. etc. The effect of a zinc-containing additive on the properties of PVC compounds // *Advances in Polymer Technology*. – 2021. – V. 2021. – Article ID 5593184. (Scopus, WoS Q2, 10 с./14 с.)
12. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Буйлова Е.А., Зарипов И.И., **Вихарева И.Н.** Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Часть III // Нанотехнологии в строительстве. – 2021. – Т. 13, № 2. – С. 73-78. (Scopus Q1, 3 с./6 с.)
13. Mazitova A.K., Aminova G.K., **Vikhareva I.N.** Designing of green plasticizers and assessment of the effectiveness of their use // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – 1761. (Scopus, WoS Q1, 10 с./17 с.)
14. **Vikhareva I.N.**, Buylova E.A., Yarmuhametova G.U. etc. An overview of the main trends in the creation of biodegradable polymer materials // *Journal of chemistry*. – 2021. – V. 2021. – Article ID 5099705. (Scopus, WoS Q2, 11 с./15 с.)
15. **Vikhareva I.N.**, Aminova G.K., Mazitova A.K. Ecotoxicity of the adipate plasticizers: Influence of the structure of the alcohol substituent // *Molecules*. – 2021. – V. 26(16). – 4833. (Scopus, WoS Q2, 12 с./15 с.)
16. **Vikhareva I.N.**, Aminova G.K., Abdrakhmanova L.K. etc. Biodegradation chemistry of new adipate plasticizers // *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*. – 2021. – V. 2094 (5). – 052032. (Scopus, WoS Q4, 4 с./7 с.)
17. **Vikhareva I.N.**, Aminova G.K., Mazitova A.K. Study of the rheological properties of PVC composites plasticized with butoxyethyl adipates // *ChemEngineering*. – 2021. – V. 5. – 85. (Scopus, WoS Q2, 10 с./13 с.)
18. Mazitova A.K., Bulatasov Zh.F., Zarirov I.I., Sapozhnikov Yu.E., **Vikhareva I.N.** Evaluation of the efficiency of using new environmentally friendly PVC additives based on adipic acid // *Nanotechnologies in Construction*. – 2021. – V. 13, no. 6. – Pp. 358-364. (Scopus Q1, 4 с./7 с.)
19. Mazitova A.K., Aminova G.K., Zarirov I.I., Klyavlin M.S., **Vikhareva I.N.** Obtaining environmentally friendly cable PVC composites // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (EES)*. – 2021. – V. 937. – 022089. (WoS, Scopus Q4, 5 с./9 с.)
20. Мазитова А.К., Аминова Г.К., **Вихарева И.Н.** Моделирование кинетики получения дибутоксиэтиладипинатов // *SOCAR Proceedings Special Issue*. – 2021. – No. 2. – 001-009. (Scopus Q2, 7 с./9 с.)
21. Mazitova A.K., **Vikhareva I.N.**, Udalova E.A. etc. Obtaining biodegradable plasticizer // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – 2390. – 020050. (WoS, Scopus Q4, 2 с./5 с.)
22. **Vikhareva I.N.**, Aminova G.K., Mazitova A.K. Development of a highly efficient environmentally friendly plasticizer // *Polymers*. – 2022. – V. 14(9). – 1888. (WoS, Scopus Q1, 12 с./16 с.)

23. Zaripov I.I., **Vikhareva I.N.**, Mazitova K.A. etc. Influence of nanoadditives on PVC composition properties // *Nanotechnologies in Construction*. – 2022. – V. 14, no. 3. – Pp. 205-210. (Scopus Q1, 1 c./6 c.)
24. **Vikhareva I.N.**, Aminova G.K., Mazitova A.K. Modeling the formulation of the PVC cable composition // *Transportation Research Procedia, ELSEVIER*. – 2022. – V. 63. – Pp. 140-148. (WoS, Scopus Q2, 6 c./9 c.)
25. Мазитова А.К., Аминова Г.К., **Вихарева И.Н.** Разработка новых экологически безопасных пластификаторов // *Socar Proceedings*. – 2022. – V. 3. – Pp. 114-119. (Scopus Q2, 4 c./6 c.)
26. **Vikhareva I.**, Mazitova A. Evaluation of Ecotoxicity of New Adipate Plasticizers // *Lecture Notes in Networks and Systems*. – 2023. – V. 574. – Pp. 2859–2866. (Scopus Q4, 5 c./8 c.)
27. **Вихарева И.Н.**, Антипин В.Е. Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть 1 // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2024. – Т. 16, № 1. – С. 32–43. – EDN: RHAZRH. (Scopus Q2, ВАК K1, 10 c./12 c.)
28. **Вихарева И.Н.**, Антипин В.Е., Еникеева Д.В. и др. Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть II // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2024. – Т. 16, № 2. – С. 109–124. – EDN: OIQCUA. (Scopus Q2, ВАК K1, 11 c./16 c.)
29. **Вихарева И.Н.**, Антипин В.Е. Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть III // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2024. – Т. 16, № 3. – С. 218–226. – EDN: CYSLIB. (Scopus Q2, ВАК K1, 7 c./9 c.)
30. **Vikhareva I.N.**, Kruchinina P.A., Enikeeva D.V. etc. Kinetic patterns of obtaining of dibutoxyethyl adipates // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2024. – Т. 16, № 4. – С. 144-153. (ВАК K2, 6 c./10 c.)
31. **Vikhareva I.N.**, Manojlović D. The effect of the structure of the alcohol component on the plasticizing ability of the ester of aliphatic dicarboxylic acid // *Applied Sciences*. – 2024. – V. 14 (23). – 10953. (WoS, Scopus Q1, 13 c./16 c.)
32. **Vikhareva I.N.**, Kruchinina P.A., Manojlović D. The effect of dicarboxylic acid structure on the plasticizing ability of its ester // *Polymers*. – 2024. – V. 16(23). – 3372. (WoS, Scopus Q1, 14 c./17 c.)
33. **Вихарева И.Н.**, Кручинина П.А., Николаев Д.В. и др. Исследование пластифицирующей способности адипинатов оксиалкилированных спиртов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2025. – Т. 17, № 3. – С. 171–181. (ВАК K2, 7 c./11 c.)
34. **Вихарева И.Н.**, Кручинина П.А., Николаев Д.В. и др. Влияние физико-химических характеристик эфиров дикарбоновых кислот на их пластифицирующую способность // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2025. – Т. 17, № 4. – С. 149-159. (ВАК K2, 7 c./11 c.)
35. **Вихарева И.Н.**, Тарасова Н.М. Влияние адипинатов оксиэтилированных спиртов на реологию расплавов ПВХ-компаундов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2026. – Т. 18, № 1. – С. 154-161. (ВАК K2, 6 c./8 c.)
36. **Вихарева И.Н.** Синергизм бинарных систем пластификаторов для создания миграционно-стойких композиций ПВХ // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2026. – Т. 18, № 1. – С. 177-184. (ВАК K2)
37. **Вихарева И.Н.** Влияние молекулярной структуры эфиров азелаиновой и себациновой кислот на реологию и термодинамику вязкого течения расплавов ПВХ // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2026. – Т. 18, № 2. – С. 136-149. (ВАК K2)

Патенты:

38. Пат. 2716691 РФ, МПК C08L 27/00. Пластификатор для композиций на основе поливинилхлорида / Мазитова А.К., Аминова Г.К. **Вихарева И.Н.** и др. – № 2019131313; заявл. 02.10.2019; опубл. 13.03.2020, Бюл. № 8.
39. Пат. 2762325 РФ, МПК C08K5/11 C07C67/08 C08G63/02 C08G63/82. Пластифицирующая композиция полифункционального действия для хлорсодержащих полимеров и способ её получения / Мазитова А.К., **Вихарева И.Н.**, Аминова Г.К. – № 2020126361; заявл. 04.08.2020; опубл. 17.12.2021, Бюл. № 35.

40. Пат. 2776848 РФ, МПК C08K 5/11, C08K 5/12, C07C 67/08. Сложноэфирное соединение, пластифицирующая композиция на его основе, способ получения пластифицирующей композиции и ПВХ-композиция, содержащая сложноэфирное соединение или пластифицирующую композицию / Мазитова А.К., **Вихарева И.Н.**, Аминова Г.К. и др. – № 2020122041; заявл. 29.06.2020; опубл. 27.07.2022, Бюл. № 21.
41. Пат. 2798935 Российская Федерация, МПК C08K 5/10, C08K 5/11, C08K 5/12, C08L 9/06. Пластификатор для резин и каучуков / Мазитова А.К., **Вихарева И.Н.**, Аминова Г.К. – № 2022113270; заявл. 17.05.2022; опубл. 29.06.2023, Бюл. № 19.
42. Пат. 2843676 РФ, МПК C07C 67/08 (2006.01), C07B 41/12 (2006.01), C07C 69/34 (2006.01). Способ получения эфиров алифатических дикарбоновых кислот / **Вихарева И.Н.**, Шарапова И.Т., Николаев Д.В. – № 2024132137; заявл. 25.10.2024; опубл. 17.07.2025, Бюл. № 20.
43. Пат. 2850572 РФ, СПК C07C 67/08 (2025.08) Способ получения эфиров алифатических дикарбоновых кислот и феноксиэтанола / **Вихарева И.Н.**, Кручинина П.А. – № 2025109201; заявл. 14.04.2025; опубл. 12.11.2025 Бюл. № 32.
44. Пат. 2856627 РФ, СПК C07C 67/08 (2006.01), C07C 69/347 (2006.01) Способ получения пластификаторов / **Вихарева И.Н.**, Кручинина П.А. – № 2025109206; заявл. 14.04.2025; опубл. 24.02.2026 Бюл. № 6.

Вихарева Ирина Николаевна

**СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ
ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

1.4.4. Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

**Подписано в печать 16.09.2026. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 2,09. Уч.-изд. л. 2. Тираж 100 экз. Заказ 198/222.**

**Отпечатано с оригинал-макета заказчика в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.**