

**А. В. Мухамадияров, И.-И. Зарипов, Г. К. Аминова,
В. В. Маркова, А. К. Мазитова**

ЭКОЛОГИЧНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ключевые слова: пластификаторы, параметры растворимости Хансена, совместимость пластификатор–полимер, эфиры себацата, оксизетилированные спирты, диэфир, поливинилхлорид (ПВХ), температура стеклования.

В настоящей статье проведён комплексный анализ современных тенденций и перспектив развития мирового и отечественного рынков пластификаторов, с акцентом на ключевые экономические и технологические факторы, определяющие их дальнейшую эволюцию. Особое внимание уделяется необходимости перехода к инновационным стратегиям синтеза и модификации пластифицирующих соединений, обеспечивающих соответствие растущим экологическим требованиям и нормативам. Выполнена систематизация и классификация промышленных пластификаторов, а также проведён критический анализ наиболее востребованных на практике соединений. На основании обширного обзора актуальных литературных источников установлено, что значительная доля традиционно используемых пластификаторов приходится на фталатные соединения, применение которых сопряжено с потенциальными экологическими и токсикологическими рисками, что объективно обуславливает необходимость разработки и внедрения более безопасных альтернатив. В качестве одного из перспективных направлений в работе исследованы пластификаторы на основе себаценовой кислоты, характеризующиеся биоразлагаемостью, низкой токсичностью и высокой степенью совместимости с поливинилхлоридом (ПВХ). Показано, что синтезированные соединения способны не только эффективно замещать традиционные промышленные аналоги, но и продемонстрировать улучшенные технологические и эксплуатационные свойства по ряду параметров. Для подтверждения данных положений проведены расчёты параметров растворимости Хансена (Hansen Solubility Parameters, HSP) с последующей визуализацией результатов в графической форме, что позволило количественно оценить совместимость исследуемых эфиров с полимерной матрицей ПВХ. Установлено, что присутствие в структуре синтезированного эфира радикала $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]\text{-C}_6\text{H}_5$, включающего ароматическое кольцо, вызывает незначительное снижение уровня совместимости с полимером, что, однако, не оказывает критического влияния на функциональные характеристики пластификатора. Полученные результаты могут быть использованы для предварительного теоретического расчёта перспективных пластифицирующих добавок и дальнейшего синтеза новых, безопасных и эффективных пластификаторов для применения в полимерной промышленности.

**A. V. Mukhamadiyarov, I. I. Zaripov, A. K. Mazitova,
G. K. Aminova, V. V. Makova**

ECO-FRIENDLY POLYVINYL CHLORIDE PLASTICIZERS

Keywords: plasticizers, Hansen solubility parameters, plasticizer-polymer compatibility, sebacate esters, ethoxylated alcohols, diester, polyvinyl chloride (PVC), glass transition temperature.

This article provides a comprehensive analysis of current trends and prospects for the development of global and domestic plasticizer markets, with an emphasis on key economic and technological factors determining their further evolution. Special attention is paid to the need to switch to innovative strategies for the synthesis and modification of plasticizing compounds that ensure compliance with growing environmental requirements and regulations. The systematization and classification of industrial plasticizers has been carried out, as well as a critical analysis of the compounds most in demand in practice. Based on an extensive review of current literature sources, it has been established that a significant proportion of traditionally used plasticizers are phthalate compounds, the use of which is associated with potential environmental and toxicological risks, which objectively necessitates the development and implementation of safer alternatives. Plasticizers based on sebacic acid, characterized by biodegradability, low toxicity and a high degree of compatibility with polyvinyl chloride (PVC), have been studied as one of the promising areas of work. It is shown that the synthesized compounds are able not only to effectively replace traditional industrial analogues, but also to demonstrate improved technological and operational properties in a number of parameters. To confirm these positions, calculations of Hansen solubility Parameters (HSP) were performed, followed by visualization of the results in graphical form, which made it possible to quantify the compatibility of the esters studied with the PVC polymer matrix. It was found that the presence of the radical $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]\text{-C}_6\text{H}_5$ in the structure of the synthesized ester, which includes an aromatic ring, causes a slight decrease in the level of compatibility with the polymer, which, however, does not have a critical effect on the functional characteristics of the plasticizer. The results obtained can be used for preliminary theoretical calculation of promising esters and further synthesis of new, safe and effective plasticizers for use in the polymer industry.

Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) представляет собой один из наиболее широко применяемых синтетических полимеров, находящий использование в различных отраслях промышленности, включая медицину, транспорт и строительство. Тем не менее, в чистом виде данный материал практически не используется ввиду его хрупкости и ограниченной устойчивости к

внешним воздействиям. Одной из принципиальных проблем, обуславливающих ограниченность эксплуатационных характеристик ПВХ, является низкая термодинамическая стабильность его макромолекулярной структуры.

Для устранения указанных недостатков в технологический процесс получения материалов на основе

ПВХ вводятся специальные модифицирующие добавки, направленные на повышение функциональных и эксплуатационных свойств полимера.

Среди всех используемых добавок особое значение имеют пластификаторы [1, 2], представляющие собой органические соединения, предназначенные для изменения физико-механических характеристик полимерных систем. Их применение обеспечивает улучшение как перерабатываемости полимера, так и характеристик готовых изделий.

Экономический потенциал

Согласно аналитическим данным, представленным компанией «СИБУР», в 2023 году на российском рынке был зафиксирован прирост спроса на базовые полимеры на уровне 10 %, что стало рекордным показателем за весь период наблюдений. Для сравнения, в предшествующие годы среднегодовые темпы роста не превышали 3 – 5 %. По прогнозам компании, в среднесрочной перспективе (до 2028 года) ожидается устойчивый рост спроса на базовые полимеры в пределах 5 – 6 % ежегодно. Предполагается, что к 2028–2029 годам объём потребления данных материалов может достичь порядка 6 млн тонн в год, что на 1,6 млн тонн превышает текущие показатели.

Кроме того, «СИБУР» прогнозирует ежегодное увеличение внутреннего спроса на полимеры на величину от нескольких сотен тысяч тонн до одного миллиона тонн в течение ближайших пяти лет. Данный тренд обусловлен активным ростом потребления в отраслях, характеризующихся высокой степенью технологической зависимости от полимерных материалов, в частности в автомобилестроении, производстве товаров повседневного спроса и медицинском секторе. Немаловажную роль в формировании указанного спроса играет процесс импортозамещения.

Принимая во внимание, что пластификаторы являются неотъемлемым компонентом при производстве широкого спектра полимерных композиций, можно с высокой степенью вероятности утверждать, что объёмы их потребления будут возрастать пропорционально общему увеличению спроса на полимерные материалы [3, 4].

Ключевая функция пластификаторов заключается в снижении температуры стеклования материала, что существенно влияет на его поведение при различных температурах. Однако их воздействие не ограничивается данной функцией. Добавление пластификаторов способствует также уменьшению модуля упругости, температуры текучести и вязкости, что в совокупности приводит к повышению эластичности и способности материала к деформациям под действием механических нагрузок. Перечисленные изменения наблюдаются во всех агрегатных состояниях полимера — стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. Помимо этого, пластификаторы способствуют повышению морозостойкости, улучшению диэлектрических свойств, а также увеличению химической устойчивости ПВХ по отношению к воздействию водных и органических сред.

Согласно аналитическому обзору, подготовленному компанией «Kings Research», объём мирового рынка пластификаторов в 2023 году был оценён на

уровне 20,79 млрд долларов США. Прогнозируется, что к 2024 году данный показатель достигнет 21,83 млрд долларов США, а к 2031 году возрастёт до 31,50 млрд долларов США при среднегодовом темпе прироста на уровне 5,38 % в течение прогнозного периода [5].

В настоящее время наблюдается значительное расширение номенклатуры применяемых пластификаторов. По актуальным данным, на сегодняшний день идентифицировано более 300 разновидностей данных соединений, из которых около 50 получили широкое промышленное распространение в силу совокупности их эксплуатационных характеристик и технологических преимуществ.

В целях обеспечения наглядности и структурированного представления информации в таблице 1 систематизированы основные типы пластификаторов, отражены их положительные и отрицательные стороны, а также приведены ключевые эксплуатационные параметры. Представленная сводная информация способствует проведению сравнительного анализа свойств различных пластификаторов и позволяет обоснованно подойти к выбору наиболее эффективных компонентов для конкретных сфер применения.

Анализ данных, представленных в таблице 1, позволяет заключить, что большинство промышленных пластификаторов относятся к классу фталатов.

Согласно информации, опубликованной информационно-аналитическим агентством *PLASTICISERS*, в настоящее время около 85% от общего объёма производимых пластификаторов используется в производстве материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) [6]. Из этого объёма порядка 90 % составляют соединения, относящиеся к классу сложных эфиров, основную долю среди которых занимают эфиры фталевой кислоты. По экспертным оценкам, на 2020 год фталаты обеспечивали около 40 % общемирового объёма производства пластификаторов. Однако их рыночная доля демонстрирует устойчивую тенденцию к снижению, что обусловлено ужесточением экологических стандартов и нормативных требований, связанных с оценкой токсичности и безопасности данных соединений.

Помимо фталатов, к сложным эфирам, применяемым в качестве пластификаторов, относятся адипинаты (адипаты), азелаты, цитраты, бензоаты, ортофталаты, терефталаты, себацинаты (себакаты) и тримеллитаты. Несмотря на то, что их доля в общем объёме применения остаётся относительно невысокой, интерес к данным альтернативам фталатам неуклонно возрастает. Это связано с необходимостью поиска менее токсичных и более экологически безопасных решений, соответствующих современным требованиям устойчивого развития [7, 8].

На российском рынке ключевым продуктом остаётся диоктилфталат (ДОФ), на который приходится значительная часть внутреннего потребления пластификаторов. Вторую по значимости позицию занимает диизононилфталат (ДИНФ), получивший особенно широкое распространение в 2021–2022 годах на фоне расширения производственных мощностей ПАО «Сибур». В соответствии с текущими прогнозами, реализация новых инвестиционных проектов и

внедрение экологически ориентированных технологических решений могут способствовать дальнейшему увеличению доли ДИНФ в структуре отечественного производства пластификаторов в ближайшей перспективе [6, 9].

Следует отметить, что в Российской Федерации осуществляется ограниченное производство ряда других типов пластификаторов, к числу которых от-

носятся три(2-этилгексил)тримеллитат, ди(2-этилгексил)себацнат, ди(2-этилгексил)адипинат, трихлорэтилфосфат, трихлорпропилфосфат, а также полиэфирные пластификаторы. Эти соединения находят применение преимущественно в узкоспециализированных сферах, включая производство термостойких материалов и материалов, устойчивых к агрессивным химическим средам.

Таблица 1 – Пластификаторы для ПВХ композиций

Table 1 – Plasticizers for PVC compositions

Рабочие характеристики	Пластификатор	Недостатки
1 Хорошее желирование	Дибутилфталат (ДБФ)	Высокая летучесть и миграция пластификатора
	Бутилбензилфталат (ББФ)	
	Трикрезилфталат (ТКФ)	Токсичность, низкая светостабильность, высокая стоимость
	Диэтилгексилфталат (ДЭГФ)	
	Фенольные и крезольные эфиры алкилсульфоновых кислот	Низкая светостабильность
2 Гибкость при низких температурах	Адипинаты, например диоктиладипинат (ДОА)	Высокая летучесть, экстрагируемость водой плохая совместимость, высокая стоимость
	Азелаты, например диоксилазелат (ДОА)	Плохая гелефикация, высокая стоимость
	Себацинаты, например диоктилсебацнат (ДОС)	
	Линейные фталаты	Эффективность повышения гибкости ниже, чем у дикарбоновых сложных эфиров
	Эфиры жирных кислот	Низкая совместимость
3 Низкая летучесть	Длинноцепные фталаты, например диизоноилфталат (ДИНФ), диизодецилфталат (ДИДФ)	Плохое гелеобразование
	Линейные фталаты	
4 Низкая горючесть	Фосфаты, например трикрезилфосфат	Низкая летучесть, токсичен
	Хлорирование парафины	Плохая совместимость
5 Устойчивость к миграции и экстракции	Полимерные пластификаторы	Высокая вязкость, плохая гелефикация
6 Устойчивость к поверхностному загрязнению	Бутилбензилфталат	См. п.1
	2,2,4-триметил-1,3-пентадиолдиизобутират	Наличие запаха
7 Хорошее вспенивание	Бутилбензилфталат	См. п.1
	Фенольные и крезольные эфиры алкилсульфоновых кислот	См. п.1
8 Низкая вязкость, стабильность при хранении	Добавки вторичных пластификаторов, например эфиров жирных кислот	Ограниченная совместимость (опасность миграции на поверхность) не способность гелефикации
	Углеводороды, полигликоли	Пожароопасность, летучесть

Результаты анализа литературных источников, посвящённых вопросам токсичности производных фталевых кислот, свидетельствуют о том, что фталаты обладают сравнительно низкой токсичностью при однократном воздействии на организм. Однако при длительном или хроническом воздействии данные соединения склонны к накоплению в тканях, оказывая политропное действие, затрагивающее различные органы и физиологические системы. Наибольшую обеспокоенность вызывает их потенциальное

влияние на репродуктивную, эндокринную и иммунную системы организма.

В свете указанных данных ужесточение нормативно-правового регулирования, касающегося применения фталатных пластификаторов, остаётся актуальным как на национальном, так и на международном уровне. Это представляется необходимым условием для минимизации рисков, связанных с их воздействием на здоровье человека и состояние окружающей среды [10].

На сегодняшний день, наряду с продолжающимся использованием фталатных пластификаторов, всё более актуальной становится проблема, связанная с повышенной токсичностью продуктов вторичной переработки поливинилхлоридных (ПВХ) материалов, содержащих данные соединения. Указанное обстоятельство обусловлено высокой химической стабильностью фталатов, а также их способностью к высвобождению вредных веществ в процессе переработки, эксплуатации и утилизации полимерных изделий.

В связи с этим наблюдается рост интереса к альтернативным, не содержащим фталатов пластификаторам, которые характеризуются пониженной токсичностью и меньшим негативным воздействием на окружающую среду. Одним из наиболее перспективных представителей данной группы является диоктилтерефталат (ДОТФ). Основным преимуществом данного соединения является использование терефталевой кислоты вместо фталевой при его синтезе, что позволяет существенно снизить вероятность образования токсичных побочных продуктов в результате гидролитических процессов.

Дополнительными достоинствами ДОТФ являются высокая термическая стабильность, пониженная склонность к миграции, а также сравнительно низкая экологическая нагрузка. Эти характеристики делают его предпочтительным выбором для промышленного применения, особенно в условиях ужесточения экологического законодательства и нормативных ограничений на использование традиционных фталатных пластификаторов.

Рост спроса на бесфталатные пластификаторы, включая ДОТФ, поддерживается как глобальной экологической повесткой, так и усиливающимся вниманием со стороны регуляторных органов к вопросам химической безопасности. По статистическим данным, среднегодовой темп роста спроса на данные соединения составляет порядка 5–6% [11]. Данный тренд отражает не только экологические и гигиенические преимущества подобных добавок, но и повышение уровня осведомлённости производителей и потребителей относительно их влияния на здоровье человека и состояние окружающей среды.

С 2019 года в Российской Федерации началось развитие собственного производства диоктилтерефталата (ДОТФ), что стало значимым этапом в реализации политики импортозамещения и перехода к более экологически ориентированным технологиям [9, 10]. Если ранее доля бесфталатных пластификаторов на внутреннем рынке не превышала 10 %, то уже по итогам 2020 года доля ДОТФ в общем объёме потребляемых пластификаторов достигла 52 %. Данный рост обусловлен как технологическим прогрессом и локализацией производственных мощностей, так и возрастающим спросом на экологически безопасные компоненты. Таким образом, наращивание отечественного производства ДОТФ оказывает двойной положительный эффект: способствует снижению зависимости от внешних поставок и одновременно способствует улучшению экологической обстановки [11, 12].

Вместе с тем, наряду с внедрением ДОТФ и других бесфталатных пластификаторов, остро встаёт за-

дача разработки новых классов модификаторов, обладающих не только токсикологической нейтральностью, но и способностью к биологическому разложению. Перспективным направлением в данном контексте является создание пластификаторов на основе сложных эфиров органических кислот, в частности адипиновой и себаценовой кислот. Эти соединения демонстрируют совокупность свойств, обеспечивающих их эффективность в различных отраслях промышленности.

Пластификаторы, синтезируемые на базе адипиновой кислоты, отличаются оптимальным сочетанием эффективности, совместимости с полимерной матрицей и хорошей эластичностью при пониженных температурах. Указанные характеристики делают их востребованными при производстве гибких поливинилхлоридных материалов и других полимерных систем, эксплуатация которых предполагает воздействие низкотемпературных условий. В свою очередь, пластификаторы на основе себаценовой кислоты обладают превосходными морозостойкими свойствами, что делает их особенно актуальными для применения в экстремальных климатических условиях [13].

Таким образом, развитие технологий, направленных на создание биоразлагаемых и экологически безопасных пластификаторов, не только отвечает нарастающему спросу на продукцию с пониженным экологическим воздействием, но и вносит существенный вклад в снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду.

В контексте пластификации поливинилхлорида (ПВХ) одним из наиболее эффективных пластификаторов является диоктилсебаценоат (ДОС), что подтверждается результатами, приведёнными в Таблице 2. Одним из ключевых преимуществ данного соединения является крайне низкая летучесть по сравнению с другими широко применяемыми пластификаторами, такими как дибутилсебаценоат (ДБС), диоктилфталат (ДОФ) и дибутилфталат (ДБФ). Благодаря этому свойству миграция пластификатора из полимерной матрицы существенно ограничена, что обеспечивает стабильность физико-механических характеристик композиционного материала в течение всего срока эксплуатации.

Таблица 2 – Эффективность пластификации ПВХ

Table 2 – PVC plasticization efficiency

Пластификатор	$\Delta T_c, ^\circ C$	$T_c, ^\circ C$
Трикрезилфосфат	9,4	-10
Диэтилфталат	9,8	-
Дибутилфталат	10,6	-20
Диоктилфталат	10,6	-20
Диоктилсебаценоат	15,1	-56
Бутоксидиэтилфеноксидиэтиладипинат	13,2	-44,9
Дифеноксидиэтиладипинат	13,1	-44,3
Алкилфеноксидиэтиладипинат	13,2	-44,7

Где ΔT_c - снижение температуры стеклования при введении 1% (мольн.) пластификатора, $^\circ C$; T_c - температура стеклования при введении 8% (мольн.) пластификатора, $^\circ C$.

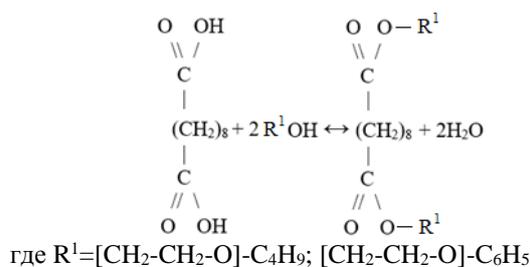
Кроме того, использование ДОС способствует повышению устойчивости ПВХ-композиций к действию растворителей и других агрессивных факторов внешней среды. Материалы, модифицированные данным пластификатором, демонстрируют улучшенные показатели стойкости к абразивному износу по сравнению с аналогичными композициями, содержащими мономерные пластификаторы. Это особенно важно при производстве изделий, предназначенных для эксплуатации в условиях повышенных механических нагрузок.

Следует также отметить низкую температуру застывания ДОС, составляющую $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14]. Такая термическая характеристика делает его особенно перспективным для применения в полимерных системах, функционирующих в условиях пониженных температур, обеспечивая сохранение эластичности и гибкости материала. Комплекс указанных свойств обуславливает высокую востребованность диоктилсебагината и определяет его конкурентные преимущества в составе пластифицированных ПВХ-композиций.

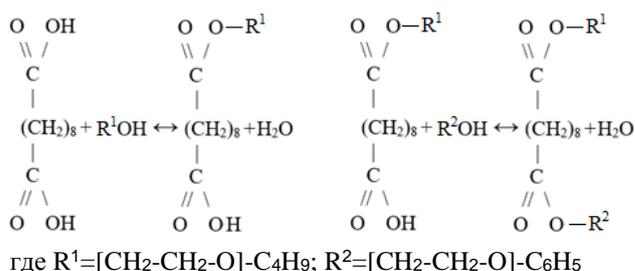
Синтез и свойства пластификаторов

В рамках проведённого исследования, ориентированного на разработку безопасных альтернатив традиционным фталатным соединениям, были теоретически рассчитаны, синтезированы и всесторонне описаны диэфирные производные себагиновой кислоты, рассматриваемые в качестве перспективных бесфталатных пластификаторов:

1. Дибутоксиэтилсебагинат, дифеноксиэтилсебагинат получали по реакции взаимодействием бутоксиэтанола в первом случае, феноксиэтанола во втором случае и себагиновой кислоты:



2. Бутоксиэтилфеноксиэтилсебагинат получали по реакции взаимодействием бутоксиэтанола, феноксиэтанола и себагиновой кислоты:



Дибутоксиэтилсебагинат, бутоксиэтилфеноксиэтилсебагинат представляет собой прозрачную, маслянистую жидкость, в то время как дифеноксиэтилсебагинат — это твёрдое кристаллическое вещество белого цвета. Оба синтезированных эфира характеризуются полным отсутствием растворимости в воде. Результаты исследования этих соединений представлены в таблице 3.

В результате серии проведённых экспериментов были синтезированы диэфирные производные оксиэтилированных спиртов и дикарбоновых кислот с выходом, превышающим 81 %. Полученные соединения

Таблица 3 – Характеристика сложных эфиров на основе себагиновой кислоты и условия синтеза

Table 3 – Characteristics of esters based on sebacic acid and synthesis conditions

Наименование показателя	Дибутоксиэтилсебагинат	Дифеноксиэтилсебагинат	Бутоксиэтилфеноксиэтилсебагинат
Плотность, d_4^{20}	0,940	–	–
Кислотное число, мг КОН / г	0,19	0,2	0,1
Показатель преломления n_D^{20}	1,4541	–	–
Эфирное число, мг КОН / г	278	253	265
Молекулярная масса, вычислено	402,63	442,59	422,61
Массовая доля летучих веществ, %	0,18	0,14	0,16
Выход, %	84	81	83
Время реакции, мин	140	250	180
Максимальная температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	120	127	127

характеризуются низкими значениями кислотного числа, а также незначительным содержанием летучих фракций. Указанные характеристики имеют

принципиальное значение при использовании данных веществ в качестве пластификаторов, особенно при производстве эластомерных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ).

Низкое кислотное число способствует повышению устойчивости полимерных композиций к деструктивным процессам, в частности к гидролизу, в то время как минимальная летучесть снижает склонность пластификатора к миграции из полимерной матрицы в окружающую среду. Совокупность этих свойств обеспечивает стабильность физико-механических характеристик готовых полимерных изделий на протяжении длительного срока эксплуатации, а также повышает их сопротивляемость внешним воздействиям.

Таким образом, синтезированные диэфиры представляют собой новые добавки для пластификации ПВХ, соответствующие современным технологическим и экологическим требованиям и способствующие улучшению эксплуатационных свойств конечной продукции. Для создания эффективного пластификатора, обеспечивающего надёжную и продолжительную работу в составе полимерной системы, необходимо достижение баланса между ключевыми параметрами: совместимостью, пластифицирующей способностью и долговечностью взаимодействия с полимерной матрицей [15].

Ключевыми критериями, определяющими пригодность вещества для использования в качестве пластификатора в полимерных материалах, являются: высокая степень совместимости с полимерной матрицей, низкая летучесть, способность эффективно снижать температуру стеклования, отсутствие выраженного запаха, токсикологическая безопасность, устойчивость к экстракции водой и органическими растворителями, а также сохранение стабильных эксплуатационных характеристик в течение длительного времени [16].

Исследование пластифицирующего потенциала методом Хансена

С целью оценки пластифицирующего потенциала синтезированных сложноэфирных соединений в отношении поливинилхлорида (ПВХ) был проведён расчёт параметров растворимости Хансена (HSP – Hansen Solubility Parameters). Методология HSP основывается на представлении о том, что каждая молекула характеризуется тремя основными компонентами:

- δ_D - энергия дисперсионных сил между молекулами;
- δ_p - энергия дипольных межмолекулярных сил между молекулами;
- δ_H - энергия водородных связей между молекулами.

Каждый из параметров Хансена вычисляется по следующей формуле (1):

$$\delta_D = \sqrt{\frac{\sum \Delta V \delta_D^2}{\sum \Delta V}} \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum \Delta V \delta_p^2}{\sum \Delta V}} \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2} \quad (1)$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\sum \Delta V \delta_H^2}{\sum \Delta V}} \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$$

Указанные три параметра растворимости Хансена — дисперсионное взаимодействие (δ_D), дипольно-дипольное взаимодействие (δ_p) и водородное связывание (δ_H) — можно интерпретировать как координаты в трёхмерном пространстве, известном как пространство Хансена. Согласно данной концепции, степень сродства между двумя веществами, в частности между пластификатором и полимером, можно оценивать по расстоянию между соответствующими точками в этом пространстве: чем меньше расстояние между ними, тем выше вероятность их взаимной растворимости и, соответственно, совместимости.

Для количественной оценки совместимости растворяемому веществу приписывается характеристика, называемая радиусом взаимодействия (R_0), определяющим область допустимого отклонения в координатах пространства Хансена. Центром этой сферы являются параметры растворяемого вещества, а все вещества, чьи координаты (параметры Хансена) находятся внутри сферы с радиусом R_0 , считаются совместимыми.

Расстояние между точками, соответствующими параметрам двух веществ в пространстве Хансена, обозначается как R_a (англ. *interaction radius*). На основании этих данных рассчитывается безразмерный параметр RED (2) (Relative Energy Difference), представляющий собой отношение R_a к R_0 :

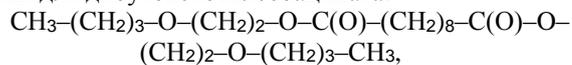
$$R_a = \sqrt{4 \cdot (\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2} \quad (2)$$

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

исходя из значения вычисленного параметра подводят итог:

- Если $RED < 1$ молекулы похожи и будут растворяться.
- Если $RED = 1$ система частично растворится.
- Если $RED > 1$ система не растворится.

Значения соответствующих функциональных групп для дибутоксиэтилсебагината:



приведены в Таблице 4.

Вычислим параметры растворимости Хансена, RED формулы (1-2), для дибутоксиэтилсебагината:

$$\delta_D = \sqrt{\frac{98347,86}{405,6}} = 15,57 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

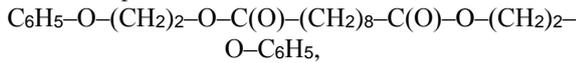
$$\delta_p = \sqrt{\frac{29819,32}{405,6}} = 8,57 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{12979,08}{405,6}} = 5,65 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$R_a = \sqrt{4 \cdot (17,6 - 15,57)^2 + (7,8 - 8,57)^2 + (3,4 - 5,67)^2} = 4,72 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$RED = \frac{4,72}{8,2} = 0,58.$$

Значения соответствующих функциональных групп для дифеноксиэтилсебагината:



приведены в Таблице 4.

Вычислим параметры растворимости Хансена, RED формулы (1-2) для дифеноксиэтилсебагината:

$$\delta_D = \sqrt{\frac{117797,9}{334,14}} = 18,78 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

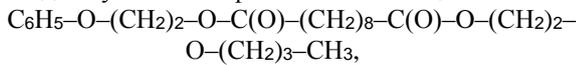
$$\delta_p = \sqrt{\frac{29819,32}{334,14}} = 9,45 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{13348,12}{334,14}} = 6,32 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$R_a = \sqrt{4 \cdot (17,6 - 18,78)^2 + (7,8 - 9,45)^2 + (3,4 - 6,32)^2} = 4,1 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$RED = \frac{4,1}{8,2} = 0,5.$$

Значения соответствующих функциональных групп для бутоксиэтилфеноксиэтилсебагината:



приведены в Таблице 4.

Таблица 4 – Значения вклада функциональных группы в параметры частичной растворимости $\Delta V\delta_p$, $\Delta V\delta_D$, $\Delta V\delta_H$, ΔV [25]

Table 4 – Values of the contribution of functional groups to the partial solubility parameters $\Delta V\delta_p$, $\Delta V\delta_D$, $\Delta V\delta_H$, ΔV [25]

Функциональная группа	n	$\Delta V \cdot 10^6$, м ³ /моль	$\Delta V\delta_D^2 \cdot 10^6$, МДж/моль	$\Delta V\delta_p^2 \cdot 10^6$, МДж/моль	$\Delta V\delta_H^2 \cdot 10^6$, МДж/моль
Дибутоксиэтилсебагинат					
–CH ₃	2	33,5	4710,15	0	0
–CH ₂	18	16,1	4940,42	0	0
–COO	2	18,0	0	13025,60	4605,48
–O	2	3,8	0	1884,06	1884,06
Итого		405,6	98347,86	29819,32	12979,08
Дифеноксиэтилсебагинат					
–C ₆ H ₅	2	48,67	29256,43	0	184,52
–CH ₂	12	16,1	4940,42	0	0
–COO	2	18,0	0	13025,60	4605,48
–O	2	3,8	0	1884,06	1884,06
Итого		334,14	117797,9	29819,32	13348,12
Бутоксиэтилфеноксиэтилсебагинат					
–C ₆ H ₅	1	48,67	29256,43	0	184,52
–CH ₂	15	16,1	4940,42	0	0
–CH ₃	1	33,5	4710,15	0	0
–COO	2	18,0	0	13025,60	4605,48
–O	2	3,8	0	1884,06	1884,06
Итого		367,27	108072,88	29819,32	13163,6

Вычислим параметры растворимости Хансена, RED формулы (1-2) для бутоксиэтилфеноксиэтилсебагината:

$$\delta_D = \sqrt{\frac{108072,88}{367,27}} = 17,15 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{29819,32}{367,27}} = 9,01 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{13163,6}{367,27}} = 5,99 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$R_a = \sqrt{4 \cdot (17,6 - 17,15)^2 + (7,8 - 9,01)^2 + (3,4 - 5,99)^2} = 2,997 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2};$$

$$RED = \frac{2,997}{8,2} = 0,37.$$

Для ПВХ растворяющая способность описывается областью радиусом $R = 8,2 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$ [26], ограниченной растворителями данного полимера. Центр этой области является параметром растворимости ПВХ.

Составляющие параметра растворимости по Хансену ПВХ [26]:

$\delta_D = 17,60 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_p = 7,80 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_H = 3,40 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$. Можно обозначить пределы величин для составляющих параметра растворимости веществ, которые будут совмещаться с ПВХ.

Пределы составляющих параметра растворимости по Хансену с учётом R_0 для ПВХ: $\delta_D = 9,40 - 25,80 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_p = 0 - 16 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_H = 0 - 11,60 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$.

Обсуждение результатов

Проведены вычисления, построен график, которые отображены на рисунке 1.

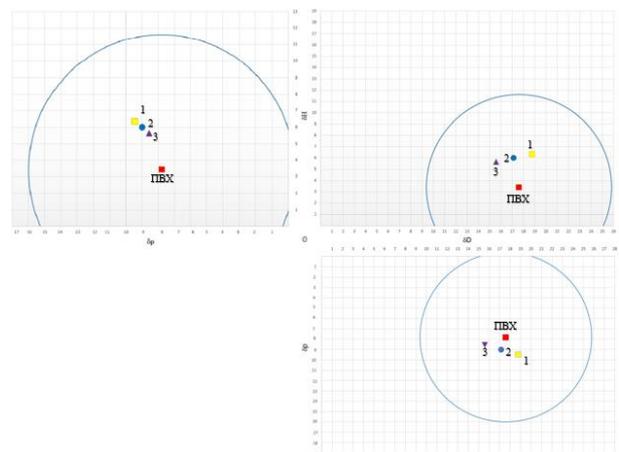


Рис. 1 – Плоскостная модель растворимости ПВХ: 1 – Дифеноксиэтилсебагинат; 2 – Бутоксиэтилфеноксиэтилсебагинат; 3 – Дибутоксиэтилсебагинат
Fig. 1 – Planar model of PVC solubility: 1 – Diphenoxyethylsebacinate; 2 – Butoxyethylphenoxyethylsebacinate; 3 – Dibutoxyethylsebacinate

Для синтезированных пластификаторов расчётный показатель RED оказался меньше единицы, что свидетельствует о высокой степени совместимости данных соединений с поливинилхлоридом (ПВХ).

Графическая интерпретация параметров растворимости демонстрирует расположение исследуемых эфиров внутри области взаимодействия в пространстве Хансена, что, в свою очередь, указывает на структурное сходство с ПВХ и подтверждает возможность эффективного растворения в его полимерной матрице. На основании полученных результатов можно сформулировать предварительное заключение о том, что традиционные фталатные пластификаторы могут быть заменены более экологически безопасными аналогами, основанными на органических кислотах. Тем не менее, для окончательной верификации данной гипотезы необходима дальнейшая экспериментальная проверка с привлечением расширенного комплекса лабораторных методов анализа.

Несмотря на выявленные положительные свойства альтернативных соединений, важным сдерживающим фактором широкого внедрения экологически ориентированных пластификаторов остаётся их более высокая себестоимость по сравнению с фталатами. Производство сложноэфирных компонентов на основе дикарбоновых кислот требует применения более ресурсоёмких технологий, что сдерживает их масштабную промышленную реализацию. Таким образом, по мнению авторов, именно экономическая составляющая на текущем этапе остаётся ключевым барьером на пути активного развития данного направления.

Заключение

Важным аспектом настоящего исследования являлось изучение совместимости дикарбоновых кислот и их производных с полимерной матрицей поливинилхлорида (ПВХ). Было установлено, что вследствие специфической химической структуры пластификаторы на основе дикарбоновых кислот характеризуются высокой аффинностью к ПВХ, что обеспечивает равномерное распределение и эффективное молекулярное взаимодействие. Данный механизм способствует значительному улучшению физико-механических свойств композиционных материалов, в частности повышению гибкости, прочности на изгиб, а также устойчивости к механическим и температурным нагрузкам.

Таким образом, результаты исследования подтверждают высокую перспективность использования пластификаторов на базе органических кислот в качестве эффективной и экологически безопасной альтернативы традиционным пластификаторам для ПВХ. Их применение позволит улучшить эксплуатационные характеристики полимерных материалов и одновременно существенно снизить негативное влияние на окружающую среду. В дальнейшем представляется целесообразным сосредоточить усилия на оптимизации методов синтеза данных пластификаторов и провести широкие практические испытания их применения в различных промышленных отраслях, включая строительную, медицинскую и пищевую промышленности.

Литература

1. И.И. Зарипов. Дисс. канд. хим. наук, УГНТУ, Уфа, 2024. 130 с.

2. Р.Ф. Гроссман, *Руководство по разработке композиций на основе ПВХ*. Научные основы и технологии, СПб., 2009. 614 с.
3. И. Климов, М. Карисалов. «СИБУР» прогнозирует рост спроса на полимеры в России в следующие 5 лет. Интерфакс, Москва. 1 с.
4. «СИБУР» отметил рекордный рост спроса на полимеры в России в 2023 году. ТАСС, Москва, 2024. 1 с.
5. Д. Сидхи. *Рынок пластификаторов*. Kings Research, Дубай, 2025. 120 с.
6. Х. Монсеф, *Европейская химическая промышленность, факты и цифры на 2024 год*. CEFIC, Брюссель, 2025. 61 с.
7. В России начал развиваться рынок экологических пластификаторов для строительства. Девон информ агентств, Казань, 2021. 3 с.
8. С.Н. Лакеев, И.О. Майданова, О.В. Ишалина, *Основы производства пластификаторов*. УГНТУ, Уфа, 2015. 162 с.
9. *Европейские цены пластификаторов в июне остаются стабильными*. MRC, Москва, 2019. 1 с.
10. «СИБУР» рассчитывает на рост потребления ДОТФ в 2020 году. MRC, Москва, 2020. 2 с.
11. И.Е. Шкаева, С.А. Солнцева, О.С. Никулина, А.И. Николаева, С.А. Дулов, А.В. Земляной, *Токсикологический вестник*, **26**, 1, 3-9 (2019). DOI: <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2019-6-3-9>
12. *Бесфталатные пластификаторы занимают 35% глобального рынка – эксперты*. RUPEC информационно-аналитический центр, Москва, 2018. 4 с.
13. R.F. Boyer, *TAPPI J*, **34**, 357-362 (1951)
14. К. Тиниус, *Пластификаторы*. Химия, Москва, 1964. 916 с.
15. *Химическая отрасль России в 2023 году*, ООО «Волгоградпромпроект», Волгоград, 2023. 2с.
16. А.В. Волкова *Рынок крупнотоннажных полимеров*. Национальный исследовательский университет, Высшая школа экономики, Москва, 2020. 74 с.
17. И.Н. Вихарева, И.И. Зарипов, Д.Ф. Кинзябулатова, Н.С. Минигазимов, Г.К. Аминова, *Нанотехнологии в строительстве*, **12**, 6, 320-325 (2020). DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-6-320-325
18. С.П. Сафронов, Е.Л. Красных, С.В. Леванова, А.А. Жабина, *Химическая промышленность сегодня*, **9**, 4-7 (2013).
19. И.Л. Глазко, С.В. Леванова, А.Б. Соколов, С.В. Липп, Е.Л. Красных, *Химическая промышленность сегодня*, **8**, 26-31 (2010).
20. Б.Б. Бобович *Переработка промышленных отходов*. «СП Интермет Инжиниринг», Москва, 1999. 445 с.
21. Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс, *Поливинилхлорид*. Профессия, СПб, 2007. 728 с.
22. Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович., Ю.Е. Носовский *Пластификаторы для полимеров*. Химия, Москва, 1982. 200 с.
23. С.М. Hansen, A. Beerbower, *Solubility parameters, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 2nd ed.* Interscience, New York, 1971. Pp. 889-910.
24. С.М. Hansen. *Hansen solubility parameters: user's handbook*. CRC Press, London, 2007. 542 p.

References

1. I.I. Zaripov. Dissertation of the Candidate of Chemical Sciences, UGNTU, Ufa, 2024. 130 p.
2. R.F. Grossman, *Guidelines for the development of PVC-based compositions*. Scientific Foundations and Technologies, St. Petersburg, 2009. 614 p.
3. I. Klimov, M. Karisalov. «SIBUR» predicts an increase in demand for polymers in Russia over the next 5 years. Interfax, Moscow. 1 p.
4. «SIBUR» noted record growth in demand for polymers in Russia in 2023. TASS, Moscow, 2024. 1 p.

5. D. Sidhi. *The plasticizer market*. Kings Research, Dubai, 2025. 120 p.
6. H. Moncef, *European Chemical Industry, facts and figures for 2024*. CEFIC, Brucel, 2025. 61 p.
7. *The market of eco-friendly plasticizers for construction has begun to develop in Russia*. Devon inform Agency, Kazan, 2021. 3 p.
8. S.N. Lakeev, I.O. Maidanova, O.V. Ishalin, *Fundamentals of plasticizer production*. UGNTU, Ufa, 2015. 162 p.
9. *European plasticizer prices remain stable in June*. MRC, Moscow, 2019. 1 p.
10. «SIBUR» expects DOTF consumption to increase in 2020. MRC, Moscow, 2020. 2 p.
11. I.E. Shkaeva, S.A. Solntseva, O.S. Nikulina, A.I. Nikolaeva, S.A. Dulov, A.V. Zemlyanoi, *Toksilogicheskiy vestnik*, 26, 1, 3-9 (2019). DOI: <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2019-6-3-9>
12. *Phthalate-free plasticizers occupy 35% of the global market - experts*. RUPEC Information and Analytical Center, Moscow, 2018. 4 p.
13. R.F. Boyer, *TAPPI J*, 34, 357-362 (1951)
14. K. Tinius, *Plasticizers*. Chemistry, Moscow, 1964. 916 p.
15. *The chemical industry of Russia in 2023*, Volgogradpromproekt LLC, Volgograd, 2023. 2c.
16. A.V. Volkova *The market of large-tonnage polymers*. National Research University, Higher School of Economics, Moscow, 2020. 74 p.
17. I.N. Vikhareva, I.I. Zaripov, D.F. Kinzyabulatova, N.S. Minigazimov, G.K. Aminova, *Nanotechnology in construction*, 12, 6, 320-325 (2020). DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-6-320-325
18. S.P. Safronov, E.L. Krasnykh, S.V. Levanova, A.A. Zhabina, *Chemical industry today*, 9, 4-7 (2013).
19. I.L. Glazko, S.V. Levanova, A.B. Sokolov, S.V. Lipp, E.L. Krasnykh, *Chemical Industry Today*, 8, 26-31 (2010).
20. B.B. Bobovich *Processing of industrial waste*. "JV Internet Engineering", Moscow, 1999. 445 p.
21. C. Wilkie, J. Summers, C. Daniels, *Polyvinyl chloride*. Profession, St. Petersburg, 2007. 728 p.
22. R.S. Barstein, V.I. Kirilovich, Yu.E. Nosovsky *Plasticizers for polymers*. Chemistry, Moscow, 1982. 200 p.
23. C.M. Hansen, A. Beerbower, *Solubility parameters, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 2nd ed.* Interscience, New York, 1971. Pp. 889-910.
24. C.M. Hansen. *Hansen solubility parameters: user's handbook*. CRC Press, London, 2007. 542 p.

© **А. В. Мухамадияров** – аспирант кафедры Общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ), Уфа, Россия, mukhamadav@yandex.ru; **И. И. Зарипов** – канд. хим. наук, доцент кафедры Прикладных и естественнонаучных дисциплины (ПЕД), УГНТУ, ilnaz.zaripov1996@mail.ru; **Г. К. Аминова** – д-р тех. наук, профессор кафедры ПЕД, УГНТУ, aminovagk@inbox.ru; **В. В. Маркова** – старший преподаватель кафедры Комплексного инжиниринга и компьютерной графики, УГНТУ, vikamark123@mail.ru; **А. К. Мазитова** – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедры ПЕД, УГНТУ, elenaasf@yandex.ru.

© **A. V. Mukhamadiyarov** – PhD-student of the Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University (USPTU), Ufa, Russia, mukhamadav@yandex.ru **I. I. Zaripov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Applied and Natural Sciences (ANS), USPTU, ilnaz.zaripov1996@mail.ru; **G. K. Aminova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the ANS department USPTU, aminovagk@inbox.ru; **V. V. Markova** – Senior Lecturer at the Department of Integrated Engineering and Computer Graphics, USPTU, vikamark123@mail.ru; **A. K. Mazitova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the ANS department USPTU, elenaasf@yandex.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 22.10.25

Дата принятия рукописи в печать – 28.01.26