

Синтезированные соединения (IV, V) являются прозрачными жидкостями почти без запаха. В воде нерастворимы, хорошо растворяются в органических соединениях (эфир, CCl_4 , CCl_3 и т.д.). Степень чистоты определяли с использованием ТСХ (sorbfil-бензол-дихлорэтан-этанол, 6:2:2). R_f (IV, V) составляет 0,78 и 0,9. Некоторые показатели приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства N,N-диэтилдитиокарбаматов (IV, V).

№	Наименования показателей	Соединения	
		IV	V
1	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$ (P, мм.рт.ст.)	228–230/0,5	238–240/0,5
2	Удельный вес, г/см ³	1,1614	1,1590
3	Коэффициент преломления, η_D^{20}	1,5550	1,5510
4	Содержание, %: S N	21,88 (теор. 22,00) 4,72 (теор. 4,80)	20,88 (теор. 20,99) 4,54 (теор. 4,58)
5	Температура разложения, $^\circ\text{C}$	188,0	170,0
6	Цвет	Слабо соломен.	Слабо соломен.
7	Летучесть, % за 6 ч. при 100 $^\circ\text{C}$	0,06	0,05

Следует заметить, что модифицирование полимеров полифункциональными малыми добавками с целью создания композиционных материалов с новыми или улучшенными физико-механическими свойствами является актуальной проблемой не только химии полимеров, но и органического синтеза [14]. Известно, что среди общей массы добавок к полимерам более 60% составляют пластификаторы, причем 78% этих добавок используются в полимерных материалах на основе ПВХ [15], а последний занимает значительное место среди промышленных полимеров как по объему производства, так и по многогранности области применения [16–17]. Причем при наличии обширного ассортимента соединений, обладающих только пластифицирующими [18] или только стабилизирующими [17] свойствами, крайне мало работ относительно поиска веществ, способных выполнять обе указанные функции [19].

Установлено, что используемые нами в качестве пластификаторов дитиокарбаматы (IV, V) хорошо совмещаются с ПВХ, и при длительном хранении пластинок, изготовленных из ПВХ с добавкой соответствующего соединения (IV, V), выпотевания пластификатора не наблюдается.

Таблица 2. Свойства ПВХ композиций, пластифицированных соединениями (IV, V) (масс. ч.). В композициях ПВХ составляет 100 масс.ч. Zn-стеарат – 2 масс.ч.

№	Показатели	Тип пластификатора											
		ДОФ				Соедин. IV				Соедин. V			
		20	30	40	50	20	30	40	50	20	30	40	50
1	Предел прочности, МПа до старения после старения	22,09 23,82	18,01 19,64	12,40 13,76	14,78 15,96	22,15 26,18	21,12 24,26	17,48 21,01	19,20 20,80	47,66 42,88	28,21 29,04	23,42 26,29	12,86 15,57
2	Относительное удлинение, % до старения после старения	150,0 131,3	260,0 241,0	390,0 324,0	453,0 340,0	270,0 258,0	424,0 398,0	506,0 476,0	510,0 480,0	57,33 64,00	300,0 269,0	460,0 430,0	726,0 700,0
3	Остаточная деформация, мм до старения после старения	15,2 12,3	18,0 18,9	19,1 16,2	–	15,8 14,6	18,8 15,2	19,2 16,4	–	16,9 14,8	18,5 17,6	19,3 17,8	–
4	Самозатухаемость, сек	–	горит	горит	горит	2,0	горит	горит	горит	3,0	горит	горит	горит
5	Потеря веса при горении, %	–	–	–	–	3,3	–	–	–	3,6	–	–	–
6	* Температура разложения, $^\circ\text{C}$	–	–	150,0	–	200,0	198,0	200,0	–	200,0	198,0	200,0	–
7	Водопоглощение за 24 ч, %	–	–	0,22	–	0,19	0,22	0,17	–	0,17	0,19	0,17	–

* Определяли на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрден.

Процесс пластификации проводили следующим образом. ПВХ марки С-66, предварительно высушенный в вакуумной печи при 90 $^\circ\text{C}$, смешивали в течение 30 минут при комнатной температуре в пластографе Брабендера с соединениями (IV, V) и стеаратом свинца. Аналогично была приготовлена композиция с участием промышленного пластификатора (ДОФ). Приготовленные смеси тщательно перемешивали и желатинизировали выдерживанием их в сушильном шкафу при 90 $^\circ\text{C}$ в течение 100–120 мин. После чего полученные композиции вальцевали при 140 $^\circ\text{C}$ в течение 10 минут, прессовали при той же температуре и давлении 10 МПа в течение 10 минут с последующим водяным охлаждением [20] до 40 $^\circ\text{C}$.

Механические свойства пластика определяли после кондиционирования пластин при 20 $^\circ\text{C}$ в течение суток на образцах в форме лопатки на разрывной машине Instron при скорости растяжения 20 мм/мин. Определяли прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве. По результатам испытания пяти образцов вычисляли среднее значение [21].

Результаты физико-механических испытаний опытных пластинок, изготовленных с участием соответствующего соединения (IV или V) и ДОФ, представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 следует, что введение в состав композиции из ПВХ дитиокарбаматов (IV, V) приводит к повышению физико-механических свойств композиций, т.е. по показателям предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве образцы, изготовленные из ПВХ с использованием дитиокарбаматов (IV, V), имеют близкие между собой значения, которые во всех случаях несколько превосходят те же показатели образцов, изготовленных из ПВХ с участием ДОФ.

Следовательно, сочетание в молекуле дитиокарбаматов (IV, V) сложноэфирной группы, третичного атома азота, а также пятичленного гетероцикла с эфирной связью в совокупности придает им высокую пластифицирующую способность, и отмеченные две последние группы, являясь потенциальными акцепторами хлористого водорода [22], обеспечивают высокую термостабильность композиции (таблица 2).

Таким образом, выявление пластифицирующих-стабилизирующих свойств испытуемых функционально замещенных эфиров N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (IV, V) позволяет расширить ассортимент эффективных пластификаторов ПВХ смолы, а полученные результаты свидетельствуют о том, что созданные композиционные материалы могут быть рекомендованы для практического применения в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К. Технология полимерных материалов. С-Пб.: Профессия. 2008. 533 с.
2. А.с. 1759837 (СССР). Климович Ю.Н., Моисеев И.К. Б.И. 1992. №33.
3. Мустафаев Н.П., Гаджиева И.Б., Алиев А.В. и др. // Азерб.хим.ж. 2007. № 3. с. 147–151.
4. А.с. 386936 (СССР). Шостаковский М.Ф., Атавин А.С., Трофимов Б.А. и др. Б.И. 1973. № 27.
5. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Л.: Химия. 1972. 559 с.
6. А.с. 1085975 (СССР). Тархов Г.В., Симоненкова Л.Б., Трофимов Б.А. и др. Б.И. 1984. № 14.
7. А.с. 538009 (СССР). Белов П.С., Голубенкова Л.И., Коренев К.Д. и др. Б.И. 1976. № 45.
8. А.с. 612670 (СССР). Джалилов Т.Н., Гасанов А.Г., Исаева Г.А. Б.И. 1978. № 24.
9. Мустафаев Н.П., Кулиева М.А., Мустафаев К.Н. и др. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 2. с. 210–214.
10. Талипов Р.Ф., Гайсин А.М., Сабирова Г.И. и др. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 7. с. 1449–1451.
11. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука. 1984. 341 с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИИЛ. 1963. с. 55, 97, 498.
13. Мустафаев Н.П., Кулиева М.А., Рамазанова Ю.Б. и др. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 9. с. 1442–1448.
14. Чалая Н.М. // Пласт. массы. 2010. № 5. с. 3–6.
15. Полимерные добавки-2012 // Полимерные материалы. 2012. № 10. с. 46–47.
16. Хрулев М.В. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1964, 264 с.
17. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия. 1975. 248 с.
18. Мечетович С.Б., Штопорова Т.И., Кирилович В.И., Апановская Т.Л. // Пласт. массы. 1987. № 7. с. 6, 7.
19. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Минскер К.С. // Высокомол. соединения. Серия Б. 2000. т. 42. № 5. с. 869–871.
20. Практикум по полимерному материаловедению. Под. ред. Бабаевского П.Г. М.: Химия. 1980. 256 с.
21. Практикум по химии и физике полимеров. Под.ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия. 1990. 130 с.
22. Исаакс Н. Практикум по физической органической химии. М.: Мир. 1972. 290 с. (с. 74).