

S-(карбтетрагидрофурфурилокси)алкил-N,N-диэтилдитиокарбаматы – пластификаторы поливинилхлоридной композиции

S-(carbtetrahydrofurfuryloxy)alkyl-N,N-diethyldithiocarbamates – plasticizers of polyvinyl chloride composition

Н.А. АЛЕКПЕРОВ, А.Т. ОРУДЖЕВА, И.А. ИСМАИЛОВ, Х.А. МАМЕДОВА, А.Х. КЕРИМОВ

N.A. ALEKPEROV, A.T. ORUDZHEVA, I.A. ISMAILOV, KH.A. MAMEDOVA, A.KH. KERIMOV

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, г. Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait
ipoma@science.az

Взаимодействием тетрагидрофурфурилового эфира монохлоруксусной и 3-хлор-пропионовой кислоты с тригидратом N,N-диэтилдитиокарбамата натрия синтезированы соответствующие s-(карбтетрагидрофурфурилокси)алкил-N,N-диэтилдитиокарбаматы. Изучена эффективность последних в качестве пластификаторов полимерных композиций на основе поливинилхлорида.

Ключевые слова: композиция, пластификация, эфиры N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты, предел прочности, относительное удлинение

By interaction of tetrahydrofurfuryl ether of monochloroacetic and 3-chloropropionic acid with trihydrate of N,N-diethyldithiocarbamate sodium there have been synthesized the corresponding s-(carbtetrahydrofurfuryloxy)alkyl-N,N-diethyldithiocarbamates. The efficiency of the latter ones as plasticizers of the polymer compositions on the basis of polyvinyl chloride has been studied.

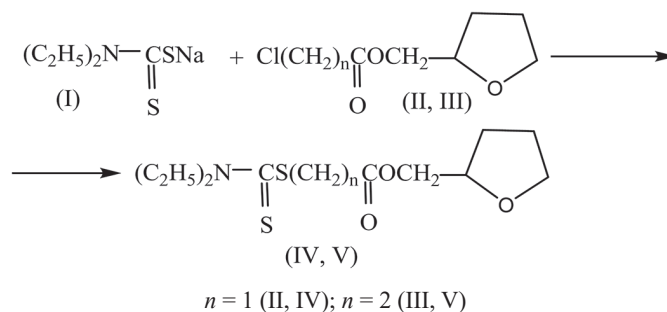
Keywords: composition, plasticization, ethers of N,N-diethyldithiocarbamic acid, ultimate strength, specific elongation

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-12-14

Известно, что производные диэтилдитиокарбаминовых кислот составляют основу довольно обширного и многообразного класса азот-, серосодержащих органических соединений. Следует отметить, что за последние 15–20 лет наблюдается бурное развитие исследований в области синтеза и изучения свойств функционально замещенных эфиров дитиокарбаминовых кислот. В этом разделе органического синтеза функционально замещенные эфиры N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты доминируют в качестве промежуточных соединений как по масштабам применения, так и по значимости. Они находят применение в качестве «иниертера» [1] радикальной полимеризации, полифункциональных присадок к смазочным маслам [2, 3], модификаторов-пластификаторов при изготовлении антирадиационных полимерных композиций [4], в резиновой промышленности как ускорители вулканизации [5], а также в качестве антиозонанта светлых резин [6]. Тем не менее, реакции синтеза соединений вышеназванного ряда исследованы мало, возможности использования их в качестве малых добавок к полимерам с целью создания композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами изучены недостаточно, а имеющиеся сообщения носят эпизодический характер [4, 7].

Исходя из вышеизложенного и учитывая, что производные диэтилдитиокарбаминовой кислоты хорошо совмещаются с ПВХ-смолой, а сочетание в молекуле испытуемых соединений дитиокарбаматной группы с тетрагидрофурфуриловым гетероциклом и сложноэфирной группой может играть важную роль в увеличении теплофизических свойств и стабилизации ПВХ композиций, в настоящей работе приведены результаты исследования реакции синтеза s-(карбтетрагидрофурфурилокси)алкил-N,N-диэтилдитиокарбаматов (IV, V) взаимодействием тетрагидрофурфурилового эфира монохлоруксусной и 3-хлорпропионовой кислоты с тригидратом N,N-диэтилдитиокарбамата натрия и показана эффективность полученных соединений (IV, V) в качестве пластификатора ПВХ композиций.

Синтез упомянутых дитиокарбаматов (IV, V) осуществлен по методике [8] согласно схеме:



Использованный в качестве исходного соединения диэтилдитиокарбамат натрия (I) является общедоступным реагентом, производимым химической промышленностью [9]. Соединения (II, III) получены по известной методике [10] взаимодействием хлорацетилхлорида и 3-хлорпропионилхлорида с тетрагидрофурфуриловым спиртом.

Состав синтезированных соединений (IV, V) доказан элементарным анализом, строение – определением молекулярной рефракции, интерпретацией ИК и ЯМР ^1H спектров. В ИК-спектрах соединений (IV, V), снятых на спектрометре Bruker, наличие группировки $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ характеризуется двумя полосами поглощения средней интенсивности при 935–925 и 1490–1470 cm^{-1} , наличие интенсивной полосы поглощения при 1732 cm^{-1} вызвано, главным образом, валентным колебанием ($\text{C}=\text{O}$ сложноэфирная). Обнаружены характеристические частоты поглощения при 1203, 1139 и 1068 cm^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям связи ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), а также полосы поглощения при 2973, 2871 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям CH_2 , CH_3 группы, что подтверждает литературные данные [11–13].

В спектрах ПМР ^1H дитиокарбаматов (IV, V), зарегистрированных на спектрометре Bruker (300 МГц), сигналы протонов O, S и N-заместителей наблюдаются в следующих областях (δ , м.д.): NEt_2 : 1,30 т (6H, 2CH_3), 3,80 м (4H, 2CH_2). 1,50 м (4H, CH_2CH_2), 3,22 т (2H, SCH_2).

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	$T_{\text{кип.}}^{\circ\text{C}}$ (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, n_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) сложнотетраэдрической 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). Климочкин 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. Чалай 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).