エーテル結合を含む二塩基酸 (第 2 報)

ジ-, テトラ-, およびペンタエチレングリコールの酸化により
得られる二塩基酸のエステル, N-置換アミドの可塑性*

阿部 芳郎・青木 知之・宮川 久雄

慶応大学工学部 (小金井市前原町)

Dibasic Acids Containing Ethes Linkages. II.

Plasticizing Activities of Esters and N-Substituted Amides of Dibasic
Acids Derived from Di-, Tetra-, and Penta-ethylene Glycols

Yoshirō ABE, Tomoyuki AOKI and Hisao MIYAGAWA

Faculty of Engineering, Keio University
(Koganei-shi, Tokyo)

This report deals with the preparation of some esters and N-substituted amides of the following three dibasic acids, di (carboxy) methyl ether, di (carboxymethoxy) ethyl ether, di [β -(carboxymethoxy) ethoxy] ethane, which were respectively obtained from di-, tetra-, and penta-ethyleneglycols by the oxidation with nitric acid; and also deals with the study on their characteristics as plasticizers for polyvinyl chloride resins.

Esters, mentioned above, were generally excellent in low temperature performance and also gave good antistatic properties to the plastics. But the resins plasticized with those esters exhibited a poor thermal stability (Table-4).

N-substituted amides didn't seem to be good plasticizers because of the low compatibility with resins and especially in the poor thermal stability (Table-5).

1 緒 言

著者らは、さきにエチレングリコール、トリエチレングリコール、およびプロピレングリコールより容易に導くことのできる 3 種の二塩基酸、ジ (カルボキシメトキシ) エタン (I), ジ (β -カルボキシエトキシ) エタン (II), 1,2-ジ (β -カルボキシエトキシ) プロパン (III), のオクチル-, 2-エチルヘキシル-, ドデシル-, ベンジルエステル, オクチル-, ドデシル-, およびベンジルアミドを塩化ビニル用可塑剤として使用した場合の性能試験結果について報告した¹⁾。ひきつづきジ-, テトラ-, ペンタエチレングリコールの硝酸酸化によって得られるジ (カルボキシ) メチルエーテル (IV), ジ (カルボキシメトキシ) エチルエーテル (V), ジ [β -(カルボキシメトキシ) エトキシ] エタン (VI) を合成し、それらのエステルならびにアミドの塩化ビニルに対する可塑性性

を調べ、性能に及ぼす構造の影響を検討した。あわせて I, II, III のブチル-, ヘキシルエステル, ブチル-, ヘキシルアミドについて補足実験を行なった。前報の二塩基酸も含め IV, I, V, VI の比較によって鎖端の両カルボキシメチル間にエチレングリコール基を含めぬもの、1 個、2 個、および 3 個含むものの差、I と II との比較による両端がカルボキシメチル基の場合とカルボキシエチル基の場合とによるちがいが、さらに II と III とを比較することにより 2 個のカルボキシエチル基にはさまれたエチレングリコール、プロピレングリコールの差異が現われる。また、おのおの二塩基酸エステル、アミドについてみればアルコール、アミンにおける炭素数による差、分枝や芳香環の存在の影響が認められる。

2 実験および実験結果

2.1 二塩基酸の合成

原料に用いた二塩基酸、ジ (カルボキシ) メチルエー

* 昭和 44 年 11 月、油化学研究発表会 (於大阪) において一部発表

テル (IV), ジ (カルボキシメトキシ) エチルエーテル (V), ジ [β -(カルボキシメトキシ) エトキシ] エタン (VI) はそれぞれ次式に従ってジエチレングリコール, テトラエチレングリコール, ペンタエチレングリコールを硝酸酸化して得た。

原料のジエチレングリコール, テトラエチレングリコール, ペンタエチレングリコールは市販品を充てん塔を用い減圧下に精留して使用した。それぞれの沸点と屈折率はジエチレングリコール, bp 113 $\sim$ 5 $^{\circ}\text{C}$ /3.0 mmHg (文献値²⁾ 119 $\sim$ 20 $^{\circ}\text{C}$ /6.5 mmHg), n_D^{25} 1.4468 (文献値²⁾ 1.4470); テトラエチレングリコール, bp 152 $\sim$ 4 $^{\circ}\text{C}$ /1.0 mmHg (文献値²⁾ 144.5 $\sim$ 5.0 $^{\circ}\text{C}$ /0.14 mmHg), n_D^{25} 1.4590 (文献値²⁾ 1.4593); ペンタエチレングリコール, bp 178 $\sim$ 81 $^{\circ}\text{C}$ /1.0 mmHg (文献値²⁾ 174 $\sim$ 6 $^{\circ}\text{C}$ /0.14 mmHg), n_D^{25} 1.4619 (文献値²⁾ 1.4617) である。ジ-, テトラ-, または, ペンタエチレングリコールを前報に述べたようにバナジン酸アンモニウム (市販一級試薬) の接触下に濃硝酸 (市販一級試薬, 比重 1.38) と加熱かくはんして酸化させた。過剰の硝酸を除去した後, アセトンで再結晶することにより (IV) は結晶状に得られるが (V), (VI) は結晶化しないため, 常法により濃硫酸を触媒とし, 大過剰のメタノールと加熱還流させてジメチルエステルとし, 精留後ガスクロマトグラフィーで, その純度を確認してから Peppel の陽イオン交換樹脂法³⁾ により加水分解し, 分解液よりメタノール, 水を留去し, ついでデシケータ中で乾燥したものをそのままエステル化, アミド化に使用した。それら二塩基酸およびメチルエステルの特数を表-1 に示した。なお, 表の (IV) は新化合物なのでつぎに元素分析の結果を記すと遊離酸は C% 35.90 (計算値 35.81), H% 4.52 (計算値 4.48), 同メチルエステル C% 44.63 (計算値 44.46), H%

6.39 (計算値 6.18)。

また, 二塩基酸 (I) (II) (III) は, いずれも前報に記載したものを使用した。

2.2 二塩基酸ジエステルの合成

上述の二塩基酸 (I) (II) (III) を原料とし, 目的のジエステルを合成した。エステル化に用いたアルコールは市販品を注意深く精留し, ガスクロマトグラフィーで純粋であることを確認した。それぞれの bp を示すと, ブチルアルコール 116.0 $\sim$ 6.5 $^{\circ}\text{C}$, ヘキシルアルコール 154.0 $\sim$ 6.0 $^{\circ}\text{C}$, オクチルアルコール 56.5 $\sim$ 7.0 $^{\circ}\text{C}$ /1 mmHg, 2-エチルヘキシルアルコール 65.8 $\sim$ 6.2 $^{\circ}\text{C}$ /2 mmHg, ドデシルアルコール 108.0 $\sim$ 8.5 $^{\circ}\text{C}$ /2 mmHg, ベンジルアルコール 75 $\sim$ 6 $^{\circ}\text{C}$ /4.5 mmHg。

エステル化はベンジルエステルを除き, Gordon, Aronowitz⁴⁾ に従って前報で述べたように二塩基酸を当量の 10% 過剰のアルコールと全反応量の約 1% の濃硫酸とともに, 生成する水を留去しながら加熱する方法によった。精製には, 室温で液状のものは減圧下の精留を, また室温で固体のエステルはアセトンによる再結晶を用いた。つぎにジベンジルエステルの合成は Thompson, Leuck⁵⁾ にじゅんじ無触媒で行なった。表-2 に得られたジエステルの沸点 (または融点), 屈折率, 比重, ケン化価, 酸価, および元素分析の結果をまとめた。なお, これらジエステルは相当するポリエチレングリコールの奇数脂肪酸エステルとまったく同一である。

2.3 二塩基酸ジアミドの合成

ついで 2.1 に得た二塩基酸の置換ジアミドの合成を行なった。原料の高級アミンはブチルアミン, ヘキシルアミン, オクチルアミン, ドデシルアミン, およびベンジルアミンの 5 種でそれぞれ市販一級品を精留してただちに使用した。沸点はそれぞれ 76.5 $\sim$ 7.0 $^{\circ}\text{C}$, 128.5 $\sim$ 9.0 $^{\circ}\text{C}$, 56.0 $\sim$ 9.0 $^{\circ}\text{C}$ /40 mmHg, 128.0 $^{\circ}\text{C}$ /13 mmHg, 70.0 $\sim$ 3.5 $^{\circ}\text{C}$ /13 mmHg でガスクロマトグラフィーによりほぼ純粋であることを確かめた。

アミド化は Roe, Scanlan, Swern⁶⁾ に従い, 前報で述べたように二塩基酸を当量のアミンと窒素気流下に 150 $\sim$ 80 $^{\circ}\text{C}$ で加熱, 生成するメタノールを絶えず留去し

ながら反応させる方法によった。反応終了後, 放冷して析出する固体をエタノールまたはアセトンから再結晶すると表-3 に示されるような置換ジアミドが得られる。なお, (III), (V) のジブチルアミド, (VI) のジブチル-, ジヘキシルアミドは結晶状に得られなかったため, 塩化ビニル樹脂に対する可塑化実験は行なわなかった。

2.4 ポリ塩化ビニルに対する可塑化試験

Table-1 Characteristics of dibasic acids containing ether linkages and their dimethyl esters.

	Free acids		Dimethyl esters		
	mp ($^{\circ}\text{C}$)	N.V. (Calcd.)	bp, $^{\circ}\text{C}$ /mmHg (Literature)	n_D^{25}	S.V. (Calcd.)
Di (carboxy) methyl ether	143.0 $\sim$ 3.5	818.6 (836.6)	94.0 $\sim$ 4.5/1.5	1.4222 ⁴⁾	686.0 (692.0)
Di (carboxymethoxy) ethylether		491.2 (505.4)	147 $\sim$ 52/1 (147 $\sim$ 49/1) ³⁾	1.4424 ⁴⁾	448.4 (448.4)
Di [β -(carboxymethoxy) ethoxy] ethane		411.3 (421.1)	172 $\sim$ 4/1 (180 $\sim$ 4/1) ³⁾	1.4462 ⁴⁾	380.6 (381.3)

Table-2 Analyses of diesters containing ether linkages.

Dibasic acids	Diesters	bp (°C/mmHg)	S. V.		A. V.	Refractive index (n_D^{20})	Specific gravity (d_{20}^{20})	C%		H%	
			Found	Calcd.				Found	Calcd.	Fonud	Calcd.
Di (carboxy) methyl ether	Dibutyrate	132~6/1.5	456.4	456.2	0.45	1.4339 ²⁰	0.9901	59.08	58.51	9.57	9.01
	Dihexylate	159~62/1	374.4	371.6	0.80	1.4403 ²⁰	0.9517	64.26	63.58	10.47	9.96
	Diocylate	178~82/1	311.6	313.4	0.38	1.4449 ²⁰	0.9270	66.51	67.00	10.46	10.63
	Di-2-ethyl- hexylate	190~91/1	320.0	313.4	0.16	1.4463 ²⁰	0.9333	66.77	67.00	10.53	10.63
	Didodecylate	242~9/1	239.5	239.0	0.21	1.4430 ⁵⁰	0.9023	71.46	71.44	11.69	11.56
	Dibenzylate	209~11/1	364.6	357.4	0.10	1.4489 ²⁰	1.2427	68.71	68.74	5.72	5.77
Di (carboxy- methoxy) ethane	Dibutyrate	153~5/1	384.9	386.5	0.76	1.4379 ²⁵	1.0024	57.88	57.91	9.23	9.03
	Dihexylate	185~8/1	330.2	328.9	0.89	1.4425 ²⁵	0.9786	62.64	62.40	10.06	9.89
Di (β -carboxy- ethoxy) ethane	Dibutyrate	150~4/1	361.9	352.4	0.83	1.4381 ²⁵	0.9906	61.07	60.38	9.39	9.43
	Dihexylate	182~6/1	304.8	299.6	0.20	1.4427 ²⁵	0.9759	64.18	64.17	10.42	10.16
1, 2-Di(carboxy- ethoxy) propane	Dibutyrate	143~6/1	339.1	337.9	0.12	1.4382 ²⁵	0.9860	61.40	61.45	9.53	9.63
	Dihexylate	177~82/1	292.4	288.9	0.26	1.4419 ²⁵	0.9747	64.08	64.95	10.57	10.31
Di (carboxyme- thoxy)ethylether	Dibutyrate	169~70/1	346.1	336.0	0.52	1.4421 ²⁰	1.0161	57.63	57.46	9.27	9.04
	Dihexylate	205~11/1	289.4	287.7	0.17	1.4462 ²⁰	0.9799	61.28	61.51	10.24	9.81
	Diocylate	224~34/1	260.7	251.6	0.85	1.4494 ²⁰	0.9567	62.48	64.54	10.61	10.38
	Di-2-ethyl- hexylate	215~23/1	256.0	251.6	0.45	1.4505 ²⁰	0.9599	62.90	64.54	10.54	10.38
	Didodecylate	30.0~0.5*	210.1	200.9	0.26	1.4412 ⁵⁰	0.9158	69.01	68.78	11.11	11.18
	Dibenzylate	243~50/1	278.1	279.2	0.13	1.5268 ²⁰	1.1453	66.43	65.66	6.54	6.51
Di [β -(carboxy- methoxy) ethoxy] ethane	Dibutyrate	199~202/1	297.9	296.9	0.18	1.4465 ²⁰	1.0303	57.41	57.12	9.13	9.06
	Dihexylate	233~8/1	267.7	258.6	0.26	1.4490 ²⁰	0.9909	60.99	60.80	9.75	9.74
	Diocylate	245~6/0.2	229.0	228.7	0.36	1.4520 ²⁰	0.9706	63.57	63.64	10.40	10.27
	Di-2-ethyl- hexylate	229.5~32.0 /1.95 $\times 10^{-4}$	231.4	228.7	0.20	1.4526 ²⁰	0.9753	63.28	63.64	10.17	10.27
	Didodecylate	42.5~3.0*	187.0	186.1	0.16	1.4450 ⁵⁰	0.9367	68.00	67.73	11.01	11.04
	Dibenzylate	249~54 /1.6 $\times 10^{-4}$	272.5	251.6	0.46	1.5211 ²⁰	1.1424	64.65	64.56	6.92	6.77

* mp

上に得られた二塩基酸のジエステル、ジアミドの塩化ビニル樹脂に対する可塑性試験にあたっては、前報に述べたように樹脂との相溶性のよくないものが多いので DOP と併用した場合の特性について検討した。

試験片の配合は、つぎの通りである。

塩化ビニル樹脂 (日本ゼオン株式会社 Geon 103 EP)

100 部

DOP (チッソ株式会社)

30 部

試験可塑性剤

20 部

ラウリン酸カドミウム, ラウリン酸バリウム (アデカ

・アーガス株式会社 Mark W.S)

1.0 部

上述の原料を 150~60°C で 10 min よく混合してから 8 $\times$ 20 in の電熱加温ロール (40 rpm) により 170°C において 5~10 min 練り、ついで約 150°C, 200 kg で 10 min 加熱, 加圧, さらに冷却して試験用シートを得た。

これら試験用シートについてその機械的強度, 耐寒性, 熱安定性, またその 1 部では揮発損失, 電気絶縁性を測定し, 試料の可塑性剤としての特性を比較した。機械的強度, 揮発損失, 熱安定性は JIS K 6723 試験法,

耐寒性は ASTM 1043 試験法により測定し, 電気絶縁性は電極アルミハクを使用した場合の 30°C における試験片の体積固有抵抗を測定した値である。なお, 揮発損失の一部は 150°C で 3 hr 保存したとき (表-4, *印) の加熱減量による試験法を用いた。

以上の結果をまとめ, ジエステルについて表-4, ジアミドについて表-5 にその可塑性剤としての特性を示した。

(II) のジブチルアミド, (III) のジヘキシルアミド, (V) のジヘキシル-, ジベンジルアミド, (VI) のジオクチル-, ジドデシル-, ジベンジルアミドは上の配合では塩化ビニル樹脂に溶解しなかった。

3 実験結果の考察

第 1 報において述べたものも含めて二塩基酸 (I)~(VI) のエステル および N-置換アミドの塩化ビニル樹脂に対する特性についてまとめると,

1) 樹脂との相溶性はいずれも悪く, したがって DOP の添加を必要とする。とくにアミドは樹脂にきわめて溶けにくく, 両端にカルボキシメチル基をもつ (IV),

Table-3 Analyses of diamides containing ether linkages.

Dibasic acids	Diamides	mp (°C)	C%		H%		N%	
			Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.
Di (carboxy) methyl ether	Dibutyl	104.0~4.5	59.98	59.01	9.89	9.90	11.05	11.46
	Dihexyl	100.0~0.5	65.53	63.98	10.94	10.74	9.10	9.32
	Dioctyl	106.0~7.0	67.81	67.38	11.47	11.31	7.87	7.85
	Didodecyl	111.5~2.0	71.87	71.74	12.08	12.03	5.80	5.98
	Dibenzyl	124.0~4.5	69.57	69.21	6.87	6.45	9.13	8.96
Di (carboxyme- thoxy) ethane	Dibutyl	75.0~5.5	58.33	58.31	9.58	9.79	9.60	9.71
	Dihexyl	81.5~2.0	63.51	62.91	10.80	10.56	8.11	8.16
Di (β -carboxy- ethoxy) ethane	Dibutyl	96.5~7.0	60.87	60.72	10.20	10.20	8.87	8.85
	Dihexyl	104.0~4.5	64.75	64.47	10.62	10.82	7.59	7.52
1,2-Di (carboxy- ethoxy) propane	Dibutyl*	—	—	—	—	—	—	—
	Dihexyl	61.0~2.0	65.23	65.24	10.84	10.96	7.33	7.25
Di (carboxyme- thoxy) ethylether	Dibutyl*	—	—	—	—	—	—	—
	Dihexyl	35.0~5.5	63.09	61.80	10.51	10.37	7.76	7.20
	Dioctyl	50.0~1.0	65.44	64.80	11.07	10.88	6.42	6.29
	Didodecyl	70.0~1.5	69.47	69.00	11.73	11.58	5.16	5.03
	Dibenzyl	51.0~1.5	66.28	65.98	7.23	7.05	6.83	6.99
Di [β -(carboxy- methoxy)ethoxy] ethane	Dibutyl*	—	—	—	—	—	—	—
	Dihexyl*	—	—	—	—	—	—	—
	Dioctyl	75.5~6.0	64.81	63.90	10.79	10.72	5.96	5.73
	Didodecyl	85.0~5.5	69.30	67.95	11.68	11.41	4.92	4.62
	Dibenzyl	80.5~1.0	65.02	64.85	7.29	7.26	6.42	6.30

* These salts don't crystallize at room temperature

(I), (V), および (VI) のそれらの溶解性を見ると, 両カルボキシメチル間にオキシエチレン鎖が増すにしたがって急激に減少する。すなわち, 間にオキシエチレン基 1 個をもつ (I) のアミドはすべて上述の配合比で樹脂に溶解するが, オキシエチレン基 2 個の (V) のアミドの場合, プチル, ヘキシル, ベンジルの 3 アミドが相溶性を失い, 間に 3 個オキシエチレン基をはさむ (VI) のアミドはすべて樹脂との相溶性を示さない。さらに (I) のカルボキシメチル基をカルボキシエチル基に変えたり, あるいはオキシエチレン基のかわりにオキシプロピレン基を介在させると相溶性が減少し, (II) の N-プチルアミド, (III) の N-ヘキシルアミドは上述の配合比で樹脂にまざらない。

2) エステル系化合物を配合した試験片の抗張力について見ると (IV) (I) (V) (VI) の相当するエステルの比較からわかるように多くの場合, オキシエチレン基の導入によって抗張力は低下するが, オキシエチレン基 1~3 個の範囲では, その低下の程度はあまりかわらない。アルキル基の大きさの影響は $C_4 \sim C_{12}$ ではほとんど見られなかった。また, 大部分の二塩基酸エステルでは, 分枝鎖と直鎖の間にほとんど差はなかったが, 芳香環のエステルではわずかなではあるが, 抗張力が増加した。これは石井ら⁷⁾ がトリエチレングリコールのエステ

ルを用いて得た結果と一致している。つぎに (II) と (III) のエステルについて認められた実験結果から両カルボキシエチル間のオキシエチレン基のかわりにオキシプロピレン基を入ると抗張力がいくらか増すことがわかった。

つぎにアミド系のものは一般に相当するエステル型の化合物に比べ大きな抗張力をもっている。このときも N-プチルアミド, N-ヘキシルアミドを除いてオキシエチレン基の導入によりわずかなではあるが抗張力の低下が見られた。アルキル基の大きさによる差異, 芳香環の影響は著しくない。また真中のオキ

シエチレン基に結合する 2 個のカルボキシメチル基をカルボキシエチル基に変えると抗張力のいくらかの増加が現われる。オキシエチレン基をオキシプロピレン基にするとオクチルアミド, ドデシルアミドの場合には, 抗張力を減少させるが, ベンジルアミドでは大した変化を示さない。

3) (IV) (I) (V) (VI) のエステルを配合した試験片の 100% モジュラスの値が示すようにジカルボキシメチル 2 個の間にオキシエチレン鎖をいれるとモジュラスが小さくなるが, オキシエチレン基 1 個でもっとも減少し, 2 個で上昇, 3 個のときにふたたび減少するが, 1 個のそれと比較し, がいて大きい値を示す。アルキル基の大きさは大きいものほど増加する傾向を示し, 実験範囲内ではドデシルエステルがもっともよく, オクチルエステルがこれにつぐ。また, 分枝の影響は少なく, 芳香環のエステルではやや大きい値を示す。両端のカルボキシメチル基をカルボキシエチル基に変えるとそれは増加するが, 間のオキシエチレン基をオキシプロピレン基にしてもほとんど変化しない。

つぎに N-置換アミドは相当するエステルよりも大きい値を示し, エステルと同様にオキシエチレン鎖の導入によりモジュラスは減少する。ただし, このときにはその減少の割合はオキシエチレン鎖の数に並行する。置換

Table-4 Properties of molded PVC sheets containing diesters of dibasic alkoxy acids.

Dibasic acids	Diesters	Tensile properties			Torsional stiffness temperature (°C)	Volume resistibility ($\Omega \text{ cm} \times 10^{11}$)	Volatility wt. loss (%)	Heat stability (min)
		Tensile (kg/cm ²)	100% modulus (kg/cm ²)	Elongation (%)				
Di (carboxy) methyl ether	Dibutyrate	215	59	427	-27.8	—	—	60
	Dihexylate	164	53	477	-32.8	—	—	45
	Diocylate	211	84	381	-23.8	—	—	45
	Di-2-ethylhexylate	176	57	473	-23.5	—	—	60
	Didodecylate	213	102	363	-25.7	—	—	45
	Dibenzylate	201	62	470	-20.1	—	—	30
Di (carboxyme-thoxy) ethane	Dibutyrate	158	45	463	-39.0	0.86	38.5	45
	Dihexylate	160	47	447	-30.0	0.75	13.1	45
Di (β -carboxy-ethoxy) ethane	Dibutyrate	192	64	438	-36.0	0.38	8.5*	60
	Dihexylate	205	67	460	-37.0	0.18	5.5*	45
1, 2-Di (carboxy-ethoxy) propane	Dibutyrate	200	65	452	-33.0	0.40	5.2*	30
	Dihexylate	187	57	468	-39.0	0.32	8.2	30
Di (carboxy-me-thoxy) ethylether	Dibutyrate	172	54	442	-27.2	0.52	14.5	30
	Dihexylate	175	58	454	-28.0	0.47	10.6	30
	Diocylate	179	62	422	-28.9	0.77	9.4	45
	Di-2-ethylhexylate	180	63	413	-26.8	1.11	10.7	30
	Didodecylate	192	71	427	-30.6	0.78	9.3	30
	Dibenzylate	186	69	373	-19.6	2.38	9.1	30
Di [β -(carboxy-methoxy) ethoxy] ethane	Dibutyrate	166	53	451	-26.0	0.78	12.4	15
	Dihexylate	176	55	468	-28.2	0.95	9.2	45
	Diocylate	182	58	462	-28.2	0.97	9.1	45
	Di-2-ethylhexylate	185	60	460	-26.2	1.63	10.3	30
	Didodecylate	159	64	366	-30.7	0.97	8.8	30
	Dibenzylate	194	64	420	-18.1	3.31	8.5	30
D O P		181	67	367	-25.0	102.0	10.0; 3.7*	120

* Wt. loss during the heating at 150°C for 3 hr.

Table-5 Properties of molded PVC sheets containing diamides of dibasic alkoxy acids.

Dibasic acids	Diamides	Tensile properties			Torsional stiffness temperature (°C)	Volume resistibility ($\Omega \text{ cm} \times 10^{11}$)	Volatility wt. loss (%)	Heat stability (min)
		Tensile (kg/cm ²)	100% modulus (kg/cm ²)	Elongation (%)				
Di (carboxy) methyl ether	Dibutyl	211	95	387	-17.7	—	—	15
	Dihexyl	223	145	381	-10.6	—	—	15
	Diocyl	218	142	291	- 7.9	—	—	15
	Didodecyl	223	166	248	- 2.8	—	—	15
	Dibenzyl	235	118	363	- 5.7	—	—	15
Di (carboxyme-thoxy) ethane	Dibutyl	217	109	335	-15.2	0.26	—	15
	Dihexyl	225	137	296	- 9.5	3.31	—	15
Di (β -carboxy-ethoxy) ethane	Dihexyl	255	170	278	- 2.2	64.0	—	15
Di (carboxyme-thoxy) ethylether	Diocyl	192	74	416	-23.9	0.08	12.8	15
	Didodecyl	217	84	412	-21.9	—	12.3	15

アミドに芳香環はいるとそれはまた減少する一方、アルキル基が大きくなるにしたがってその値は増加する。両端カルボキシメチル基がカルボキシエチル基に変わるとエステル同様 100% モジュラスの値は増すが、それら

には含まれたオキシエチレン基をオキシプロピレン基にすると低くなる。

4) これら化合物の伸び率に及ぼす影響を見るとエステル系ではオキシエチレン基の数の増加は例外もある

が、あまり関係ないようである。アルキル基はがいして大きいものより小さなエステルの方が伸び率がよく、平均して C_6 のエステルが大きな値を示し、 C_{12} エステルがもっとも悪い。芳香環の存在は伸び率をいくぶん小さくするか、あるいはほとんど変化を与えない。また両端カルボキシメチル基をカルボキシエチル基に変えた場合、それらには含まれたオキシエチレン基をオキシプロピレン基に変えた場合、 C_{12} エステル、ベンジルエステルのような例外もあるが、一般にほとんど影響を受けない。

アミド系のものでは、オキシエチレン基の数が1個増すだけでは大きな変化は見られないが、エステル系のそれと異なり、2個増すと伸び率が大きくなる。そしてこの場合にもアルキル基の小さい方がすぐれた値を与える。ただし、芳香環が存在するとエステル系と異なり明らかに伸び率が增加する。両端カルボキシメチル基がカルボキシエチル基になるといくらか低い値を示す一方、中間のオキシエチレン基をオキシプロピレン基にすると増大する。

5) 耐寒性と構造との関係について見るとエステル系のものは一般にすぐれた値を示し、DOP より耐寒性の大きなものが多い。オキシエチレン基の影響は(IV)(I)(V)(VI)のそれが示すように基の導入により耐寒性が改良される。すなわち、ブチルエステル、ヘキシルエステルではオキシエチレン基1個、ドデシルエステルの場合には2, 3個のオキシエチレン基をいれることにより耐寒性がよくなる。ただし、オクチルエステルのそれはオキシエチレン基の存在で変わらなかった。アルキルの大きさは一定した傾向を示さず、分枝鎖の影響は見られなかったが、芳香環があると耐寒性が悪くなる。両端のカルボキシメチル基をカルボキシエチル基に変えることにより多くの場合耐寒性を増すが、間のオキシエチレン基をオキシプロピレン基に変えてもドデシルエステルを除いて耐寒性はほとんど同程度である。ドデシルエステルでは前者よりも後者が明らかにまさっている。

つぎにアミド系のものは、エステル系の化合物に比べると著しく悪い耐寒性を示し、一般にDOP自体のそれよりもさらに低く、DOPに匹敵し得るものはただ一例に過ぎなかった。(IV)(I)(V)(VI)の各種アミドが示すようにオキシエチレン基の導入により耐寒性は改良され、とくに2個いれたとき、著しく改良される。アルキル基が C_4 から C_{12} へ大きくなるにしたがって耐寒性は悪くなるが、芳香環の影響は認められない。また鎖端のカルボキシメチル基をエチル基にすると耐寒性は悪くなるが、間のオキシエチレン基をオキシプロピレン基に変えるとふたたびよくなる。

6) 耐寒性と並んでこの型の可塑剤のもつ特性は電気抵抗である。一般にエステル系のものはDOPと比べ、

はるかにすぐれた通電性を示し、ジベンジルエステルを除けば、容積抵抗が2を越えるものはなく、1を越えるものもわずかに3例である。オキシエチレン基含量、分子量の差、分枝の有無による影響は一定していないが、芳香環の存在は抵抗を上昇させる。アミド型のものはエステル型に比べると大きな電気抵抗を示し、なかでも(I)のジドデシルアミドはDOPのそれを越える値を示した。アミド型では、測定例が少ないので構造の影響は明らかでなかった。

7) 熱安定性の著しく劣ることもこの型の可塑剤の特徴である。もっともよいものでもJISの測定法で120 minで着色し、一般にエステル型はアミド型よりも熱安定性はよいが30~60 minで劣化するものが多かった。エステル型の場合、(IV)(I)(V)(VI)の測定値からわかるようにオキシエチレン基の導入により熱安定性は低下するが、ブチルエステルを除いてオキシエチレン基の数による影響は認められない。ブチルエステルではオキシエチレン基が増すと規則正しく熱安定性が悪くなる。アルキル基の大きさ、芳香環の存在によるその差は大きくなく、分枝の与える影響は一定しない。両端のカルボキシメチル基をカルボキシエチル基にすると熱安定性が改良される一方、中間のオキシエチレン基をオキシプロピレン基に変えると熱安定性の明白な低下を示す。

アミド型のものは、ほとんどが15 minで着色を呈し、構造の差による熱安定性の差は認められなかった。

8) 蒸発損失はDOPより大きい、一般にエステル型の方がアミド型よりも損失が少なく、オキシエチレン基の数が増加するにしたがい、またアルキル基が大になるほどその値は減少する。分枝基、芳香環が存在すると蒸発損失は大きくなる。また両端のカルボキシメチル基をカルボキシエチル基に変えたときの影響は小さかったが、中のオキシエチレン基をオキシプロピレン基にするとブチルエステル以外は蒸発損失が増大した。

つぎにアミド型の場合も測定範囲では、同一の傾向を示した。

終わりにのぞみ実験に御協力いただいた前原民生氏、真下幸文氏、元素分析をお願いした仲田三郎講師、可塑剤試験をお願いしたアデカ・アーガス株式会社、皆川源信氏に厚く感謝の意を表します。また原料の一部をアデカ・アーガス、花王石鹸の両社から御援助いただいた。合わせてお礼申し上げる次第です。

(昭和44年9月30日受理)

文 献

- 1) 阿部, 加藤, 肥後, 青木, 宮川, 油化学, **18**, 31 (1969)
- 2) A.F. Gallagher, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 813 (1936)
- 3) W.J. Peppel, *J. Polymer Sci.*, **51**, 864 (1961)
- 4) P.L. Gordon, R. Aronowitz, *C.A.*, **37**, 780 (1945)
- 5) T.J. Thompson, G.L. Leuck, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2894 (1922)
- 6) E.T. Roe, J.T. Scanlan, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2215 (1946)
- 7) 石井, 竹之内, 高沢, 工化, **61**, 434 (1958)