エーテル結合を持つ二価アルコールの研究 (第 5 報)
ポリ塩化ビニル用可塑剤としてのトリエステルを検討

河田和雄・渡辺昭一郎

北里大学衛生学部（相模原市麻溝台1）

Study on Dihydric Alcohols containing Ether Linkage. V.
Triesters as Plasticizers for Poly(vinyl chloride)

Kazuo KAWADA and Shōichirō WATANABE

Department of Chemistry, Faculty of Hygienic Sciences, Kitasato University

(1, Asamizodai, Sagamihara-shi)

Triesters containing two ether linkages were prepared by the acylation of triol, which was synthesized by the reaction of ethylene glycol with epichlorohydrin. These triesters were evaluated as plasticizers for poly(vinyl chloride) (PVC) by comparison with dioctyl phthalate (DOP) or dioctyl adipate (DOA). They were superior to DOP in low temperature flexibility, and equal to or superior to it in tensile properties. Particularly the low temperature properties of trihexanoate and trioctanoate were better than those of DOA.

1 緒 言

著者はエピクロロヒドリンとエチレングリコールまたはジエチレングリコールから得られるクロロヒドリンエーテルを原料として、エーテル結合を一つあるいは二つ持つ長鎖トリエステルを合成し、それらの利用の一つとして、ポリ塩化ビニル樹脂の可塑剤としての利用を検討した結果についてすでに報告した^{1), 2)}。これらの可塑剤としての性能は樹脂に対する相溶性がいくらか悪いことを除いて、ほとんど DOP と同等ないしはやや優れたものであり、このうちのいくつかは特に耐寒性に優れていた。今回はエピクロロヒドリンにエチレングリコールを2分子縮合させることにより、今まで得ていた塩素原子を1個有する二価アルコールの塩素をヒドロキシエトキシル基で置換し、トリオールを得た。さらにこれを原料として、先に報告したトリエステルとは異なっており、アシルオキシル基が隣接炭素原子ではなく、はなれた炭素原子に結合した型のエーテル結合を二つ持つトリエステルを合成し、前報と同様にポリ塩化ビニルに対する可塑剤としての性能を検討した。なお、以上のトリエステルの合成経路は次の通りである。

2 実験および結果

2.1 実験材料

エピクロヒドリン，エチレングリコールは GLC 分析による純度が99%以上であったので市販品をそのまま用いた。塩化アシルは相当する酸，すなわち，プロピオン酸，酪酸，吉草酸，ヘキサン酸，オクタン酸もしくは2-エチルヘキサン酸から常法により合成し，蒸留して精製したものを使用した。

2.2 実験

2.2.1 トリオールの合成

2 mol のエチレングリコール中に 0.22 mol の粉末水酸化ナトリウムを加え、溶解するまで激しくかくはんし、次に 10°C 以下に保って 0.2 mol のエピクロロヒドリンを徐々に滴下して加えたのち 100°C で 4 h 反応を行った。反応終了後、生じた塩を汫過して除き、硫酸ナトリウム

(無水物)で乾燥後、減圧蒸留を行って bp 170~175°C /0.8mmHg の留分を得た。このものは GLC 分析で純度 99% 以上であり、IR スペクトルの測定、元素分析およびヒドロキシル価の測定から目的の生成物トリオールであることを確認した。なお収率は 55% であった。

2・2・2 トリオールのアシル化 (トリエステルの合成)

150~200 ml のクロロホルムに 0.2 mol のトリオールを溶かし、0.2 mol のピリジンを加え、10°C 以下に保って激しくかくはんしながら 0.8 mol のプロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸もしくは 2-エチルヘキサン酸の各塩化物を約 2 h かけて徐々に滴下して加えたのち、さらに室温で 1 h かくはんを続けた。クロロホルム溶液を炭酸水素ナトリウム飽和水溶液、つぎに塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄したのち、硫酸ナトリウム(無水物)で乾燥し、クロロホルムを留去して粗生成物を得た。この粗生成物のうち、オクタノイル=クロリドおよび 2-エチルヘキサノイル=クロリドから得られたトリエステルについては 0.1 mmHg の減圧下で蒸留し、bp 110°C 以下の留分を除き、残留分を目的とする生成物とした。またその他のトリエステルについては、クロロホルム留去後の残留を減圧下に蒸留して **Table-1** に示したような沸点の留分を得た [P₃ はトリプロピオン酸エステルを表し、以下三酪酸、三吉草酸、トリヘキサン酸、トリオクタン酸、トリ (2-エチルヘキサン酸) エステルを B₃, V₃, H₃, O₃, E₃ と略す]。また、各トリエステル

Table-1 Boiling point and yield of triester.

R	Abbr.	bp (°C/mmHg)	Yield (%)
C ₂ H ₅	P ₃	162~163/0.3	75
C ₃ H ₇	B ₃	167~169/0.2	61
C ₄ H ₉	V ₃	193~195/0.45	64
C ₅ H ₁₁	H ₃	190~193/0.15	60
C ₇ H ₁₅	O ₃	—	60
C ₄ H ₉ CH C ₂ H ₅	E ₃	—	71

Table-2 Elementary analysis and molecular weight of triester.

Triester	Elementary analysis (%)				Molecular weight (calcd.)
	Found		Calcd.		
	C	H	C	H	
P ₃	55.43	7.97	55.15	8.12	349(348)
B ₃	58.08	8.52	58.43	8.79	385(390)
V ₃	61.05	9.20	61.07	9.34	437(432)
H ₃	63.54	9.57	63.25	9.79	474(474)
O ₃	66.79	10.30	66.62	10.48	564(558)
E ₃	66.46	10.29	66.62	10.48	566(558)

の収率も同時に **Table-1** に示した。

このようにして得たトリエステルの純度が 95% 以上であることを GLC 分析で確認したのち、IR スペクトルの測定、元素分析およびけん化価の測定を行った。元素分析の結果とけん化価から求めた分子量を **Table-2** に示す。

2・3 可塑性試験

トリエステルの PVC に対する可塑剤としての混練性能試験を日本工業規格-軟質塩化ビニルコンパウンド K-6723 に従って行った。なお、耐寒性の評価は、Clash and Berg の装置を用いて測定した柔軟温度から行った。試験片の配合割合は次のとおりである。

PVC (Geon 103 EP)	100 部
DOP	30 部
Triester	20 部
Stabilizer	3 部

また、対照として DOP と DOA のみの試験もあわせて行った。

3 考 察

Table-3 の可塑性試験の結果からわかるように、各トリエステルを含む試験片の熱安定性は 175°C の場合、い

Table-3 Properties of PVC containing triester and DOP.

Triester		P ₃	B ₃	V ₃	H ₃	O ₃	E ₃	DOP	DOA
Stability at elevated temp., 175°C (190°C), min.		90(45)	105(45)	105(45)	75(45)	75(45)	105(60)	120(60)	120(60)
Volume resistivity, 30°C, Ω·cm		2.1×10 ¹⁰	1.7×10 ¹⁰	2.9×10 ¹⁰	2.9×10 ¹⁰	4.1×10 ¹⁰	1.4×10 ¹¹	6.4×10 ¹¹	1.0×10 ¹¹
Tensile test	100% modulus, kg/cm ²	74	75	78	81	90	92	88	76
	Tensile strength, kg/cm ²	194	192	195	202	208	206	195	185
	Elongation, %	375	374	370	385	386	371	345	371
Hot aging test	Volatile loss, %	10.7	6.7	4.2	3.7	3.4	3.3	5.2	9.0
	100% modulus, kg/cm ²	125	98	90	89	97	103	103	110
	Residual tensile strength, %	107	108	102	100	101	102	102	110
	Residual elongation, %	81	88	93	94	97	96	91	86
Torsional stiffness temp.*, °C		-28.6	-30.8	-31.0	-32.2	-33.4	-31.0	-27.4	-36.7

* JIS K-6745 (Clash and Berg method)

ずれも対照の DOP, DOA よりも多少劣っていたが, 190°C の場合, 側鎖を持つ E₃ の熱安定性は対照のそれと同等であった。電気絶縁性はこれらの体積抵抗率からわかるように, 一般に悪いものとなっている。機械的性質は対照の DOP, DOA と同等かあるいは優れており, 特に P₃, B₃, V₃, H₃ の可塑化効率は DOP よりも良好であった。また, 一般にいわれているようなメチレン基の数が増加するにつれて可塑化効率は悪くなる傾向を示した。抗張力の点では, H₃, O₃, E₃ が DOP よりも優れていた。伸びでは, 合成したすべての試料が DOA と同等ないしは優れており, 特に H₃ と O₃ は抗張力でも良好であることから, PVC により柔軟性を与えることが認められた。加熱後の機械的性質もほぼ DOP と同程度であり, 揮発損失は分子量が大きくなるにつれて次第に減じている。耐寒性はいずれも対照の DOP よりも優れており, 特に H₃, O₃ の柔軟温度が低いことから, これらを DOP と併用しないで単独に使用した場合には恐ら

く DOA 以上の耐寒性を有するものと思われる。

以上, 前報と異なった型の二つのエーテル結合を持つトリエステルを種々合成し, これらを DOP と併用して PVC に対する可塑剤としての性能を検討したが, 適当なアルキル鎖長を有するトリエステルは良好な耐寒性, 機械的性質を有しており, また体積抵抗率が低いことから, 無滴性が要求される農業用フィルムなどの特殊な用途向けの耐寒性可塑剤として充分実用になるものと思われる。

終わりにのぞみ, 元素分析をお願いした 慶応義塾大学工学部講師仲田三郎氏および可塑剤の混練性能試験をお願いした アデカーガス化学株式会社ならびに 同社の皆川源信博士に 深甚なる謝意を表する。

(昭和51年12月21日受理)

文 献

- 1) 河田和雄, 磯部次男, 渡辺昭一郎, 油化学, **24**, 253 (1975)
- 2) 河田和雄, 渡辺昭一郎, 油化学, **25**, 414 (1976)