



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50420 (13) U
(51) МПК (2009)
C08L 77/00
C08G 73/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

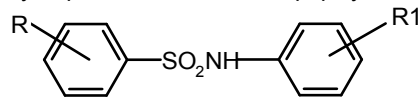
(54) ПЛАСТИФІКОВАНА ПОЛІАМІДНА КОМПОЗИЦІЯ

1

(21) u200912520
(22) 03.12.2009
(24) 10.06.2010
(46) 10.06.2010, Бюл. № 11, 2010 р.
(72) РОГАЛЬСЬКИЙ СЕРГІЙ ПЕТРОВИЧ, ТАРА-
СЮК ОКСАНА ПЕТРІВНА
(73) ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТО-
ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ
(57) Пластифікована поліамідна композиція на
основі поліаміду ПА6 або ПА66, або ПА11, або

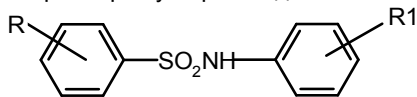
2

ПА12, що містить як пластифікатор ароматичні
сульфонаміди загальної формули



де $R = C_{12}-C_{16}$ -алкіл, OR, $R_1 = H$, C_1-C_{16} -алкіл,
COOR₁, Hal (F, Cl, Br),
яка **відрізняється** тим, що як пластифікатор за-
стосовують 4-додецилбензолсульфанід з масо-
вою часткою 10-25 %.

Корисна модель відноситься до загальної ор-
ганічної та полімерної хімії та стосується пласти-
фікованих поліамідних композицій, що містять як
пластифікатори сульфонаміди загальної формули



де $R = C_{12}-C_{16}$ -алкіл, OR, $R_1 = H$, C_1-C_{16} -алкіл,
COOR₁, Hal (F, Cl, Br), що можуть бути використані
як пластифікатори для поліамідів ПА6, ПА66,
ПА11, ПА12.

Широке застосування поліамідів (ПА) у техніці
зумовлено поєднанням в них високої розривної та
ударної міцності, гнучкості, стійкості до стирання
та дії нафтопродуктів. Однак при використанні ПА
11 та ПА 12 як матеріалу для виготовлення труб
для транспортування води та нафтопродуктів,
шлангів у паливних системах автомобілів, ізоляції
електричних кабелів власна гнучкість полімеру
часто буває недостатньою [1]. Для зниження жорст-
кості ПА до їх складу вводять пластифікатори,
зокрема, ароматичні сульфонаміди, серед яких
найбільш поширеним є N-бутилбензолсульфамід
(ББСА) [2-4]. Такі сполуки ефективно підвищують
еластичність та ударну міцність поліамідних виро-
бів, особливо при низьких температурах [5, 6]. Од-
нак, при температурах переробки ПА (240-260°C)
сульфонамідні пластифікатори мають помітну лет-
кість, що обмежує їх вміст в готових виробах та
створює технологічні проблеми. Крім цього, про-

мислові пластифікатори недостатню стійкі до ви-
потівання з полімерної матриці, особливо при під-
вищеній температурі [6]. Це приводить до втрати
еластичності ПА та підвищення ризику їх руйну-
вання під дією механічних навантажень.

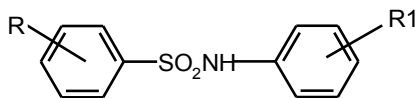
Описано ряд пластифікованих композицій ПА,
що мають підвищену стійкість до міграції пласти-
фікаторів. Зокрема, було знайдено, що N-
гідроксиалкіларилсульфонати [6] мають значно
нижчу леткість у порівнянні з ББСА. Однак дослі-
дження проведено для чистих пластифікаторів, в
той час як відсутні дані для їх міграції з ПА при
підвищених температурах. Крім цього, N-
гідроксиалкіларилсульфонати мають вищу гідро-
фільність порівняно з ББСА, що є небажаною ха-
рактеристикою. Описано ПА композиції, що міс-
тять термостабільні пластифікатори на основі
аліфатичних ефірів 4-гідроксibenзойної кислоти
[7]. Однак 4-гідроксibenзоати мають значно вищу
вартість у порівнянні з ББСА, що обмежує їх коме-
рційне застосування.

Таким чином, усі відомі пластифіковані компо-
зиції ПА мають один або декілька наступних недо-
ліків: недостатня стійкість до тривалої дії високих
температур, поступова міграція пластифікаторів з
ПА навіть при кімнатній температурі.

Завданням даної корисної моделі є подолання
наведених недоліків, тобто одержання пластифі-
каторів для ПА на основі ароматичних сульфона-
мідів, що мають низьку леткість та високу стійкість
до міграції з полімерних виробів.

(13) U
(11) 50420
(19) UA

Поставлене завдання вирішується тим, що пластифіковані поліамідні композиції на основі ПА6, ПА66, ПА11 та ПА12 містять як пластифікатори ароматичні сульфонаміди загальної формули:



де $R = C_{12}-C_{16}$ -алкіл, OR, $R_1 = H$, $C_{12}-C_{16}$ -алкіл, COOR, Hal (F, Cl, Br),

де в якості пластифікатора застосовують 4-додецилсульфанід з масовою часткою 10-25%.

Переважним втіленням корисної моделі є полімерні композиції на основі ПА11 та ПА12, що містять як пластифікатор 4-додецил-

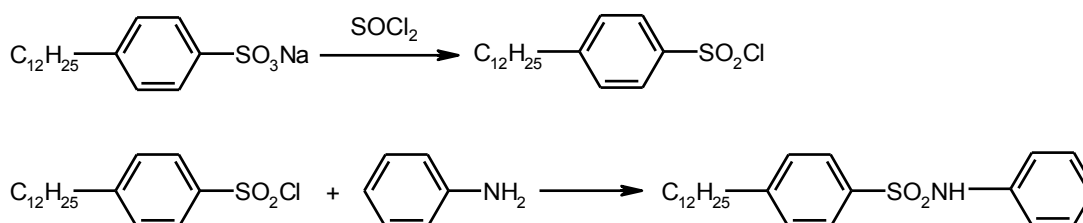
бензолсульфанід при вмісті останнього 10-25% (див. приклади 1-3).

4-додецилбензолсульфанід у порівнянні з найближчим аналогом (ББСА), схожим чином впливає на механічні властивості ПА11 та ПА12, при цьому маючи значно вищу стійкість до випотівання з полімерної матриці при підвищених температурах (див. приклади 2, 3).

4-додецилбензолсульфанід може бути використаний як пластифікатор для ПА, що підвищує еластичність та ударну міцність полімерних виробів і має високу термостабільність.

Нижче наведено приклади конкретної реалізації корисної моделі.

Приклад 1. Одержання 4-додецилбензолсульфаніду.



50г додецилбензолсульфонату натрію (технічний продукт) змішують з 50мл тіонілхлориду, додають 0,2мл диметилформаміду і нагрівають суміш при перемішуванні до кипіння протягом 12 годин. Тіонілхлорид відганяють від реакційної суміші, маслорозчинний залишок розчиняють в 100мл хлороформу. Розчин фільтрують і відганяють хлороформ. Залишки розчинника видаляють при зниженому тискові. Одержаний 4-додецилбензолсульфохлорид використовують без очищення.

4-додецилбензолсульфохлорид (30г, 0,08 моль) додають при перемішуванні до розчину 16,7г (0,18 моль) аніліну в 100мл бензолу. Через 3 години розчин фільтрують і відганяють бензол при зниженому тискові. Одержують продукт у вигляді масла світло-жовтого кольору.

Знайдено, %: С 71,4, 71,5; Н 8,5, 8,8; N 3,6, 3,8; S 8,1, 8,3

$C_{24}H_{35}NO_2S$

Обчислено, %: С 71,7, 71,6; Н 8,7, 8,5; N 3,5, 3,7; S 7,9, 8,2

Приклад 2. Механічні та термофізичні властивості пластифікованих зразків ПА 11.

Для виготовлення пластифікованих поліамідних композицій розчиняють 1,5г пластифікатора (4-додецилбензолсульфаніду, або ББСА (найближчий аналог) в 100мл ізопропанолу. До розчину пластифікатора додають 10г порошку ПА 11 (Rilsan 11 BMNO, ARKEMA), після чого відганяють ізопропанол. Суміш ПА 11 та пластифікатора витримують протягом 8 годин при температурі 80°C.

Температури склування (T_g) пластифікованих композицій ПА 11 визначають методом диференційної скануючої калориметрії за допомогою приладу DSC 2920 TA Instruments. Результати досліджень наведено у таблиці.

Для механічних тестувань виготовляють зразки ПА 11 (80×10×1мм), що містять 13% (мас.) пластифікатора: 4-додецилбензолсульфаніду (ДБСА) та ББСА (найближчий аналог) за допомогою гарячого пресування при температурі 240°C. Перед випробуваннями зразки витримують при температурі 23°C та відносній вологості 50% протягом 14 діб. Механічні тестування пластифікованих зразків ПА11 виконують за допомогою приладу micro-DSM. Результати тестувань наведено у таблиці.

Таблица

Термофізичні та механічні властивості зразків ПА 11

Композиція	Модуль пружності, МПа (ISO 527-2:93 1BA)	Міцність на розрив, МПа (ISO 527-2:93 1BA)	Видовження при розриві, % (ISO 527-2:93 1BA)	T_g , °C
ПА 11	1045	64	295	46
ПА 11-ДБСА (13%)	490	58	290	9
ПА11-ББСА (13%) аналог	360	56	310	5

Таким чином, результати термофізичних та механічних досліджень пластифікованих зразків

ПА11 вказують на те, що пластифікатор ДБСА ефективно знижує температуру склування та мо-

дуль пружності ПА 11, значно збільшуючи його еластичність.

Приклад 3. Термостабільність пластифікованих зразків ПА 11.

Для встановлення стійкості пластифікаторів до випотівання з ПА 11 пластифіковані полімерні зразки, що містять 15% (мас.) ДБСА та ББСА (найближчий аналог) витримують протягом 15 діб при температурі 120°C, після чого визначають втрату маси пластифікатора. Було встановлено, що втрата маси композиції ПА 11 та ДБСА становила 2,6%, що становить 20% маси введенного пластифікатора. В той же час втрата маси композиції ПА 11 та ББСА становила 13%, або 100% від маси введенного пластифікатора.

Таким чином, пластифікатор 4-додецилбензолсульфанілід має суттєво вищу стійкість до міграції з ПА 11 у порівнянні з найближчим аналогом ББСА.

Перелік посилань:

1. M.I. Kohan (Ed.). Nylon Plastics Handbook, Hanser: Munich. - 1995. - 631p.

2. H. Armbrust, R. Selberdinger. Process for the preparation of thermostable N-alkyl-arylsulphonamides and their use as plasticizers for polyamides // EP0007623. - 1982. - BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

3. T. Matsumura, N. Isobe, K. Tabata, S. Kotera. Polyamide resin composition and tubular molding comprising the same // US5789529. - 1998. - UBE Industries.

4. R. Fish, S. Mestemacher. Process for efficiently producing highly plasticized polyamide blends // US20050038146. - 2005. - Du Pont.

5. W. Schossler. N-alkyl-benzenesulphonamide compositions // US4891156. - 1990. - Bayer AG.

6. A. Van Gysel, J.-C. Van Overvelt, A. Nannan, P. Godard, J.-J. Biebuyck, P. De Groote. Plasticized polymer compositions // US6624218 B2. - 2003. - UCB, S.A.

7. H. Fukuda, Y. Fujitani, R. Kohzu. p-hydroxybenzoic esters, plasticizer containing the same, polyamide resin composition and molded articles // US6348563. - 2002. - New Japan Chemical Co.