

Polymery a plasty v praxi

POLYAMIDY

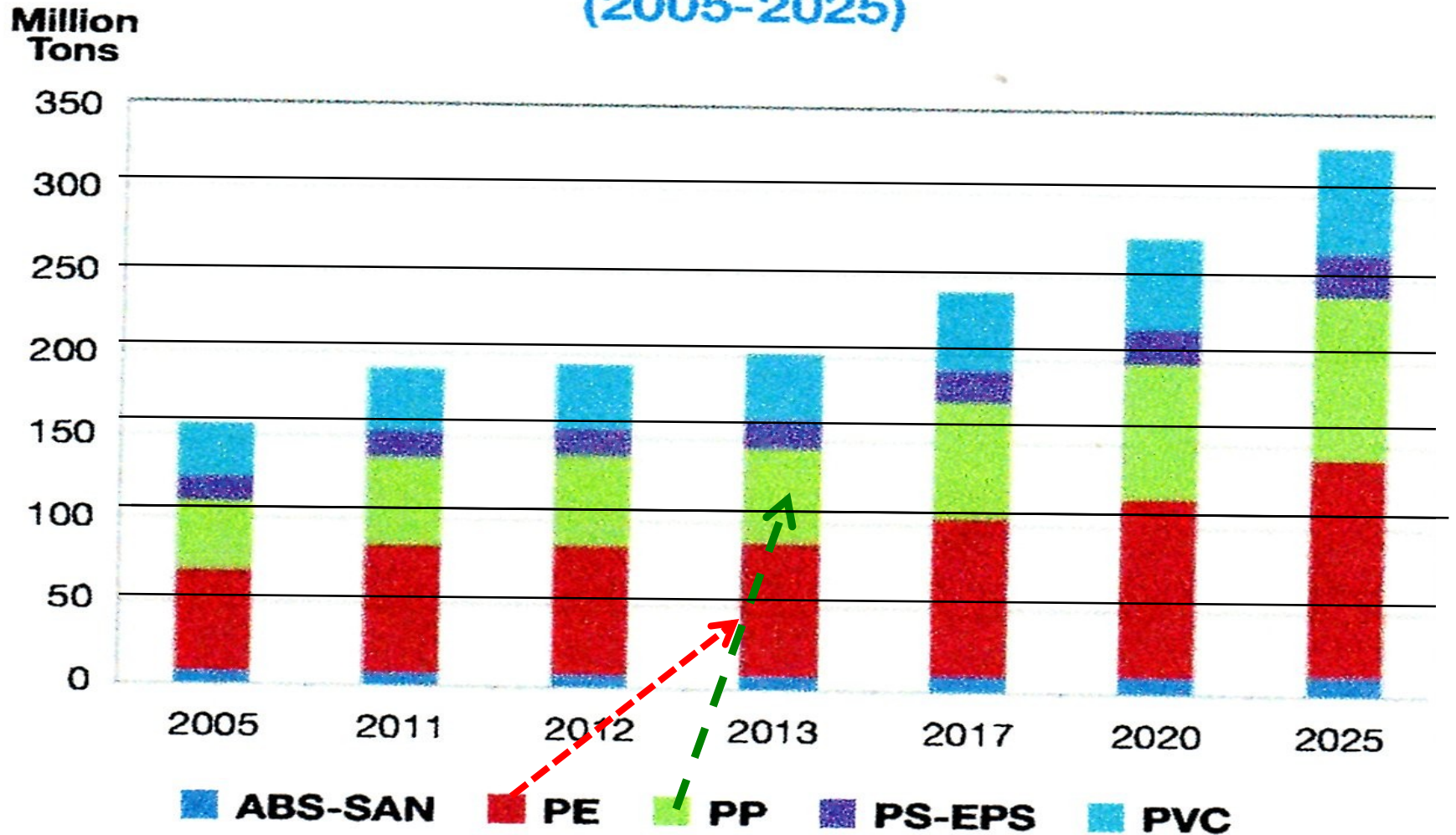
RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

LEKCE	datum	téma
1	16.II.	Úvod do předmětu - Základy syntézy polymerů. Struktura a názvosloví polymerů
2	23.II.	Polyetylén a kopolymery etylénu
3	2.III.	Polypropylén a kopolymery propylénu
4	9.III.	Polyvinylchlorid, měkčené a neměkčené PVC
5	16.III.	Styrénové termoplasty
6	23.III.	Polyamidy
7	30.III.	Polyestery
8	6.IV.	VELIKONOCE
9	13.IV.	Fenolformaldehydové pryskyřice
10	20.IV.	Epoxidové pryskyřice, Polyuretany
11	27.IV.	Polyesterové pryskyřice, Degradace polymerů – základní informace
12	4.V.	Silikony, Síťované elastomerní materiály
13	11.V.	KOLOKVIUM

Major Thermoplastics – World Demand Distribution, by Polymer (2005-2025)



POLYAMIDY versus „VELKÁ ČTYŘKA“

POLYAMIDY

- Jednotky až desítky 10^6 t/rok
- Velký podíl vláken
- Hygroskopické
- Obsahují heteroatomy N a O
- Všechny jsou SEMIKRYSTALICKÉ

„VELKÁ ČTYŘKA“

- Desítky až stovky 10^6 t/rok
- Malý až žádný podíl vláken
- Hydrofobní až na výjimky
- Neobsahují heteroatomy N a O, až na výjimky
- Některé jsou AMORFNÍ, některé SEMIKRYSTALICKÉ

POLYAMIDY – trochu chemie

- Na rozdíl od PE, PP, PVC a PS vznikají **POLYKONDENZACÍ** (co to je, rozdíl od např. radikálově iniciované polymerace) nebo **POLYADICÍ** (co to je, rozdíl mezi polykondenzací a polyadicí)
- **POLYKONDENZACE – zde funkční skupiny $-NH_2$ a $-COOH$**
- **POLYADICE – zde otvírání cyklu**

POLYAMIDY - trochu chemie

- TECHNICKÝ NÁZEV: **POLYAMID 66**
- TRIVIÁLNÍ NÁZEV:
polyhexamethylenadipamid
- IUPAC název:
poly(iminohexamethyleniminoadipoyl)

POLYAMIDY - trochu chemie

- TECHNICKÝ NÁZEV: **POLYAMID 6**
- TRIVIÁLNÍ NÁZEV: poly-6-kaprolaktam
- IUPAC název: poly[imino(1-oxohexamethylen)]

POLYAMIDY

Carothers, Du Pont, USA, 1937

- **Čeština > POLYAMID**
- Český obchodní název SILON byl zaveden pro vlákna (autorem je básník Vítěslav Nezval)
- **Angličtina > NYLON**
- **Zkratka > PA ...**

POLYAMIDY

- **POLYAMID 6**
- **POLYAMID 6,6 (66)**
- **POLYAMID 11**
- **POLYAMID 12**
- **POLYAMID**

POLYAMIDY a Československo

OTTO WICHTERLE byl od roku 1940 zaměstnán u firmy BAŘA ve Zlíně

Zaměřil se proto na prověření Carothersových patentů o [Nylonu](#) 66. Tento nylon však měl jeden základní problém, nedala se z něj spřádat vlákna. Wichterlovi velmi pomohlo, že mohl vycházet z prací s [monosacharidy](#) u Votočka, které měly s [polyamidovými](#) vlákny společné rysy. Hned při jednom z prvních pokusů se podařilo připravit makromolekulární polyamid, jehož tavenina se dala táhnout na dlouhá pevná vlákna. Díky tomuto úspěchu byli Wichterlovi přiděleni další pracovníci a vzniklo oddělení nových hmot. V tomto novém oddělení se připravila metoda průmyslové výroby této nové látky – bylo třeba zajistit co nejlevnější způsob výroby potřebných surovin, především [kaprolaktamu](#) (základní látky potřebné k výrobě Nylonu 6). V červnu dalšího roku se už spřádala příze a v tzv. jednotkovém provozu vznikly dokonce první ponožky a dámské punčochy. Punčochářští odborníci byli přesvědčeni, že paty a špičky se musí zesílit bavlnou a syntetickou přízi pokládali za méně hodnotnou náhražku hedvábí. Po půlroce nošení se však bavlna ze „zesílených“ pat a špiček vydrolila a samotný polyamid zůstal nedotčen. Přes tyto úspěchy čeští představitelé firmy naléhali, aby se tento výzkum udržel před Němci v tajnosti, ale aby se intenzivně pokračovalo ve sbírání technologických podkladů k jejich aplikaci hned po válce. Nemohl proto vzniknout větší poloprovoz a další výzkum probíhal v poměrně stísněných podmínkách. Nylon se začal průmyslově vyrábět až po válce pod názvem [Silon](#), nejprve jen malé objemy, ale zanedlouho byla v provozu linka vyrábějící desítky tisíc tun nylonu ročně.

Toto se udělalo v podniku SILON v Plané nad Lužnicí.

POLYAMIDY – rozdělení podle typů & POUŽITÍ

Typ polyamidu	%
PA 6	46,9
PA 66	45,0
PA 11, PA 12	6,2
Ostatní (PA 46, 610, 612 aj.)	1,9

Tab. I2.2. Rozdělení spotřeby jednotlivých typů PA používaných jako plasty (1997)

TYPY

Vlákna & monofily – 70 % **Plasty – 30 %**

Vstřikování – 74 %, vytlačování – 22 %, OSTATNÍ (lití atd.) – 4 %

POLYAMIDY – Vstřikování – 74 %

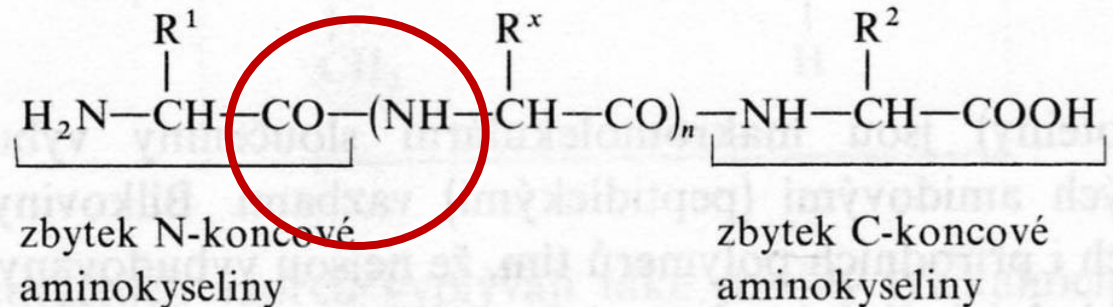
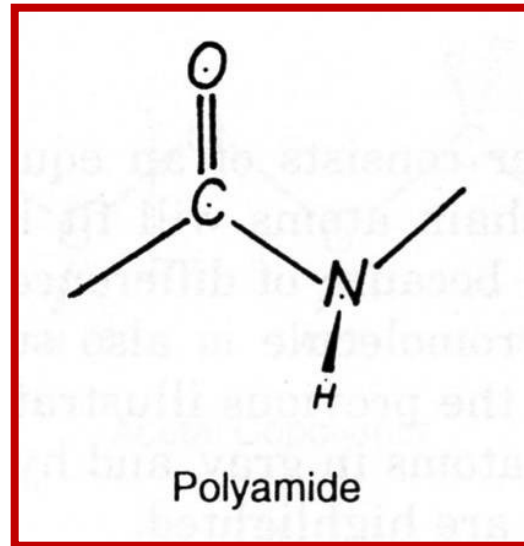
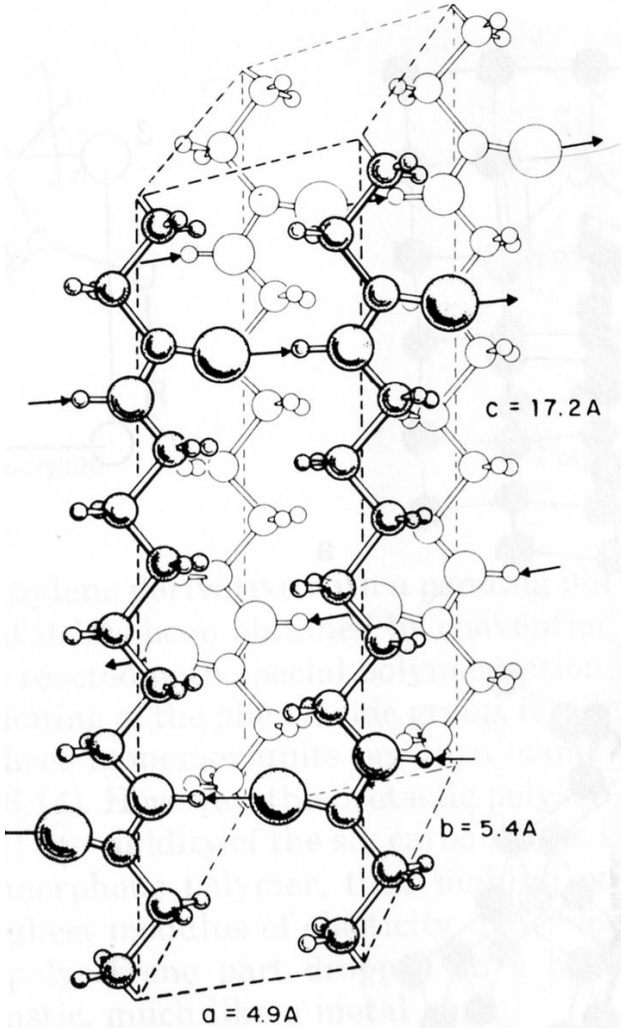
- **Vozidla (hlavně automobily) – 30 %**
- **Elektrotechnika – 21 %**
- **Strojírenství jiné – 10 %**
- **Stavebnictví – 5 %**
- **Jiné – zbytek 8 %**
- **Vozidla – elektrotechnika – strojírenství
SE MOHOU PŘEKRÝVAT**

POLYAMIDY – vytlačování – 22 %

(MIMO VLÁKNA)

- **Monofily – 4 % ($d_{\text{vlákna}} > 0,5 \text{ mm}$ > MONOFIL)**
 - Smetáky, kartáčky na zuby, atd.
- **Fólie – 11 %**
 - Potravinářství
 - Koextruze > kyslíková bariéra
- **Ostatní – 7 %**

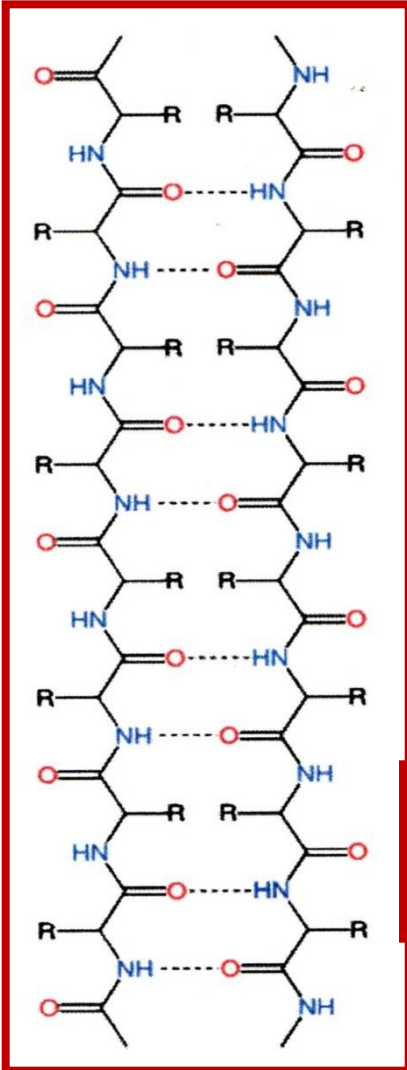
POLYAMIDY – zpět k materiálu



Řetězec molekuly bílkovin

POLYAMIDY & bílkovinná vlákna

- Vlna
- Hedvábí (SILK eng.) z bource morušového
- Hedvábí (BYSSUS eng.) z mořských muší



Vodíková vazba v bílkovinách a polyamidech (tam je R = H)

POLYAMIDY & bílkovinná vlákna & bílkoviny

- **Stejný typ vazby v hlavním řetězci**
- **Stejné vodíkové můstky**
- **Podobná krystalická struktura**
- **Podobné chemické vlastnosti (některé)**

Souvislost biosyntézy a chemické syntézy!

POLYAMID 6 - základní informace 1

- PA 6 je typickým příkladem **SEMIKRYSTALICKÉHO TERMOPLASTU**
- **SEMIKRYSTALICKÝ TERMOPLAST** charakterizuje **TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU A TEPLOTA TÁNÍ**
- **TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU PA 6 (SUCHÉ amorfni část) je cca. 70 °C**
- **TEPLOTA TÁNÍ PA 6 (krystalická část) je cca. 216 °C**

POLYAMID 6 - základní informace 2

- PA 6 je **NASÁKAVÝ**
- **VŠECHNY POLYAMIDY JSOU NASÁKAVÉ**
- **NASÁKAVOST SOUVISÍ S POMĚREM POLÁRNÍ ČÁSTI (- CONH-) a nepolární části (-CH₂-)**
- **Nasákavost vody ovlivňuje fyzikální vlastnosti polyamidů**
- **Voda snižuje T_g a zvyšuje houževnatost polyamidů**

POLYAMIDY

Tab. 12.1. Vliv poměru skupin —CONH— a —CH₂— na vlastnosti polyamidů

Typ	Poměr —CONH— —CH ₂ —	Bod tání °C	T _g /°C		Nasákavost/%		Rozpustnost v HCOOH %
			zasucha	zamokra	při 23 °C	po uložení ve vodě	
PA 6	1:5	220	70	20	3	10	70
PA 66	1:5	264	80	35	2,8	9	80
PA 610	1:7	215	70	40	1,4	3,3	90
PA 612	1:8	210	60	40	1,2	3	90
PA 11	1:10	190	55	—	0,8	1,8	nerozpustný
PA 12	1:11	180	55	—	0,7	1,5	nerozpustný

POLYAMIDY – základní vlastnosti 1

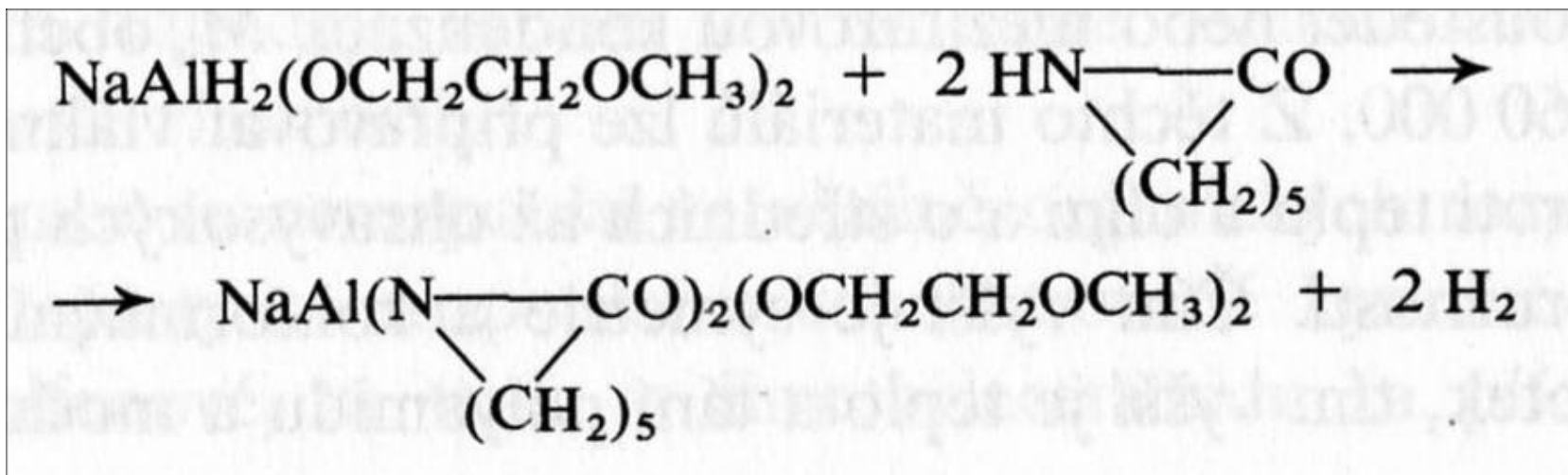
- **Krystalinita jen 30 – 50 % hmot. (HDPE a POM až přes 90 % hmot.)**
- **Vliv vody na fyzikální vlastnosti, největší u PA 6**
- **Polyamidy jsou tvrdé, houževnaté, odolné proti otěru, dobré elektroizolanty – vše ale závisí na obsahu vody**
- **Vlastnosti PA se měří zasucha a zamokra!**
- **Vliv má i obsah zbytkových monomerů – jsou hlavně v PA 6**

POLYAMIDY – základní vlastnosti 2

- **Odolnost** proti pohonným hmotám, olejům a mazivům, alkáliím
- **NEODOLÁVAJÍ** kyselinám a fenolům
- **ÚZKÝ ROZSAH TEPLOT TÁNÍ A TUHNUTÍ**
- **NÍZKÁ VISKOZITA TAVENINY**
- **SKLON KE ŽLOUTNUTÍ VLIVEM UV ZÁŘENÍ**

POLYAMIDY – Odlévání PA 6

- Polyadice 6-kaprolaktamu



- **Polotovary X hotové výrobky**
- **Modifikace aditivity**
- **Touto technologií se nyní zabývá na VŠCHT Praha prof. RODA**

Odlévání PA 6 – Polotovary: s nimi se asi nejčastěji setkáte

- Tyče
- Desky

Zpracování třískovým obráběním

- Kladem je tvrdost a vysoký a ostrý bod tání
- Soustružení např. koleček
- Frézování – kluzné plochy atd.
- Vrtání

Odlévání PA 6 - hotové výrobky

- Hlavně kolečka, např. vozík na palety.
- Ozubená kola až do průměru 2,5 m!
- Vačky
- **Kanálové mříže a poklopy** – neberou ve sběrně
- **Sloupky** – neberou ve sběrně
-

Odlévání PA 6 - Modifikace aditivity

- **Maziva**

- **Oleje a vazelíny, hlavně silikonové**

- **Částicová**

- Grafit

- Sirník molybdeničitý („Molyka“) MoS_2

- **Plniva**

- **Vláknitá – hlavně skleněná vlákna**

- **Částicová – mastek, vápenec,**

Polyamidy – technologie zpracování

- **ZVLÁKŇOVÁNÍ** (druhé nejrozšířenější syntetické vlákno po PETP)
- **Vstřikování** (nejrozšířenější termoplast pro technické výlisky)
- **Monofily** – vlákno s průměrem nad 0,5 mm
- **Vytlačování (extruze)** – hlavně PA 6 a PA 66
- **Odlévání** – hlavně PA 6
- **POVRCHOVÉ ÚPRAVY PRÁŠKOVÝM PA** – hlavně PA 11

Polyamidy – VLÁKNA 1

Tab. 24.12. Světová výroba textilních vláken v roce 1997

Druh vlákna	Celkem, mil. t	Stříž, mil. t	Hedvábí, mil. t
Chemická vlákna			
polyesterová	14,68	6,77	7,91
polyamidová	4,02	0,56	3,46
polypropylenová	4,59	1,00	3,59
polyakrylonitrilová	2,70	2,70	–
celulosová	2,31	1,69	0,62
celkem	28,30	12,72	15,58
Přírodní vlákna			
bavlna	19,453	–	–
vlna	1,429	–	–
hedvábí	0,086	–	–
celkem	20,968	–	–

Čísla berte jako RELATIVNÍ HODNOTY, protože od roku 1997 se výroba zvýšila. Např. POLYESTER už je cca. 35 milionů t/rok.

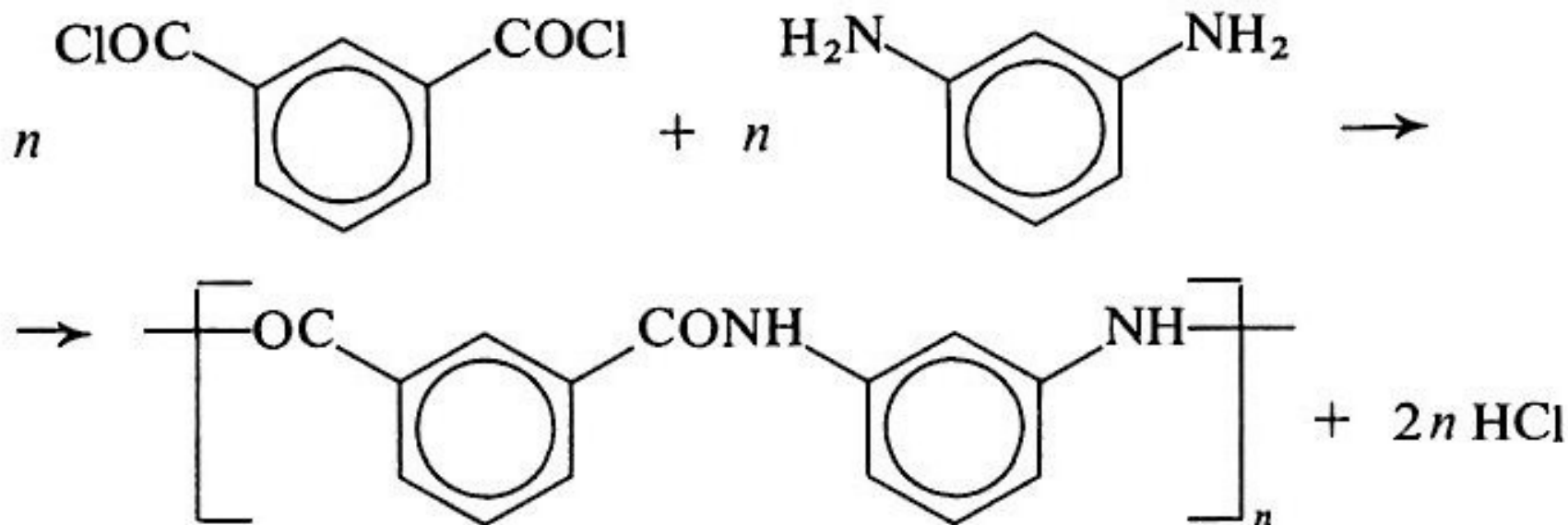
Polyamidy – VLÁKNA 2

Polyamidová vlákna. Z různých druhů polyamidů se pro výrobu vláken prosadily hlavně PA 6 a PA 66. Mají vhodnou surovinovou bázi a jejich teploty tání jsou přiměřené pro výrobu, zpracování i použití vláken. Z jejich nejdůležitějších vlastností lze uvést vysokou pevnost, velmi dobrou odolnost proti otěru a ohybu, v širokých mezích nastavitelné protažení, dobrou barvitelnost a vyhovující tvarovou stálost. Tyto vlastnosti způsobují, že jsou polyamidová vlákna používána tam, kde se vyžaduje vysoká odolnost proti opotřebení; vyrábějí se z nich punčochy, ponožky, prádlo, sportovní oblečení, bytový textil, koberce, technické tkaniny, lana aj.

Polyamidy – VLÁKNA 3

AROMATICKÉ POLYAMIDY

NOMEX: poly (m-fenylisoflalamid)

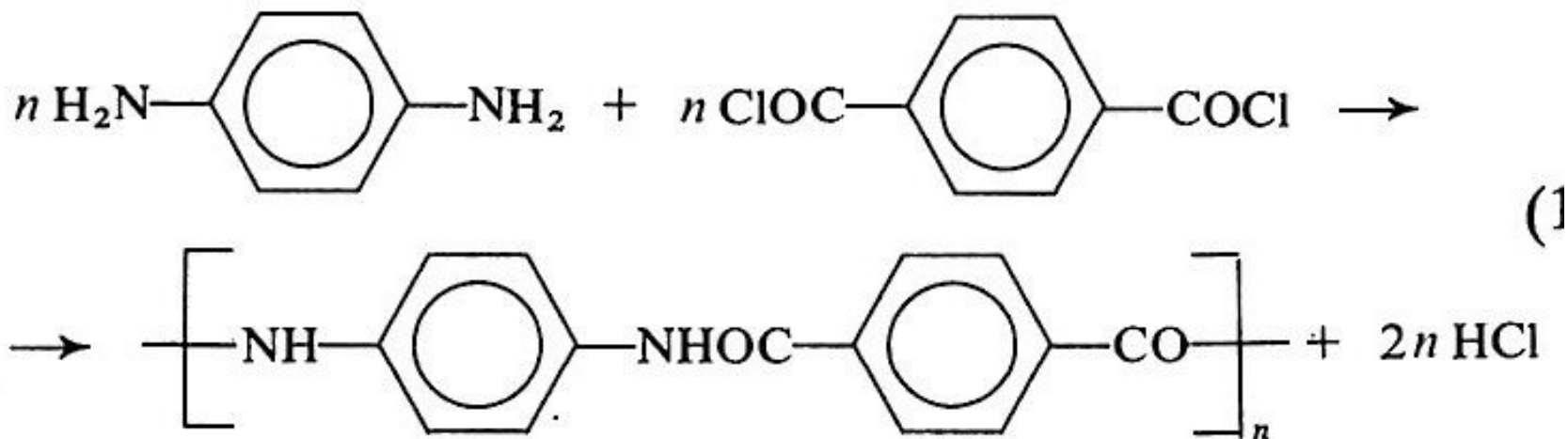


Extrémní chemická a tepelná odolnost, vlákna Z ROZTOKU nebo lisování

Polyamidy – VLÁKNA 4

AROMATICKÉ POLYAMIDY

KEVLAR: poly (p-fenylisoflalamid)



Extrémní chemická a tepelná odolnost, vlákna Z ROZTOKU nebo lisování, **JEŠTĚ LEPŠÍ NEŽ NOMEX**

Polyamidy – **ZVLÁKŇOVÁNÍ**

- **Technické i oděvní vlákno**
- **Používají se PA 6 a PA 66**
- **U oděvního vlákna je nasákavost i výhodou > plavky**
- **Popruhy pro práce ve výškách - zkoušení**
- **Horolezecká lana**
 - **Záchranné > velká tažnost PROČ?**
 - **Zátěžové > malá tažnost PROČ?**
- **Nutná stabilizace proti UV záření, jinak žloutne**

Polyamidy – Vstřikování

- **Používají se PA 6 a PA 66**
- Většinou vyztužení skleněnými vlákny, obvykle 30 % hmot.
- Automobilový průmysl – díly v motorovém prostoru **PROČ?**
- **PA 11 a PA 12 - boty atd.**

Polyamidy – Monofily

- Používají se PA 6 a PA 66
- Struny do sekaček na trávu
- Rybářské vlasce
- Výplety tenisových raket

–MĚKČENÍ PA!

- **N-alkyl sulfoamid od kyseliny p-toluensulfonové**
- ***N-alkyl sulfoamid od kyseliny o-toluensulfonové***

Polyamidy – Vytlačování (extruze)

- **Vytlačování (extruze) – hlavně PA 6 a PA 66 fólie**
- **Koextruze – bariérové vlastnosti**
- **Fólie na masné vařené výrobky**

Polyamidové fólie 1

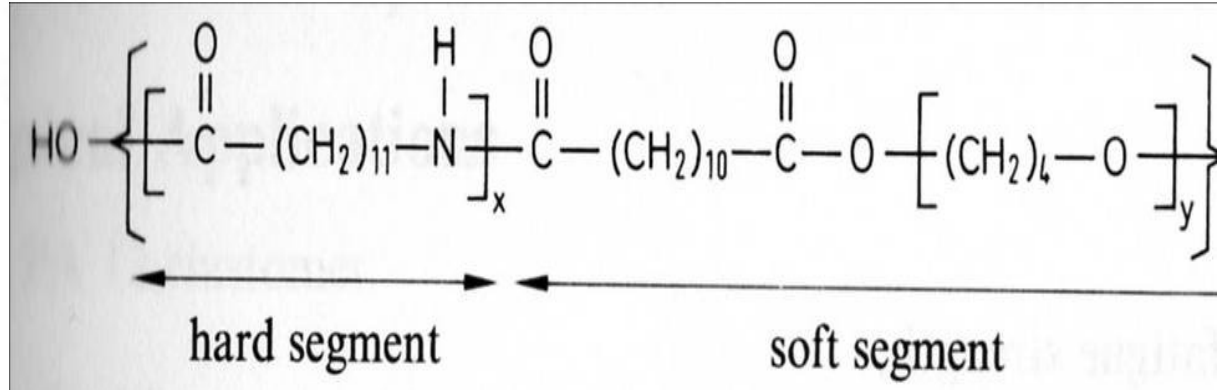
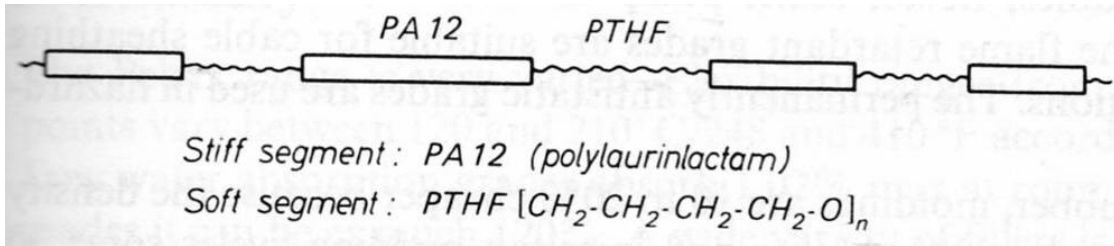
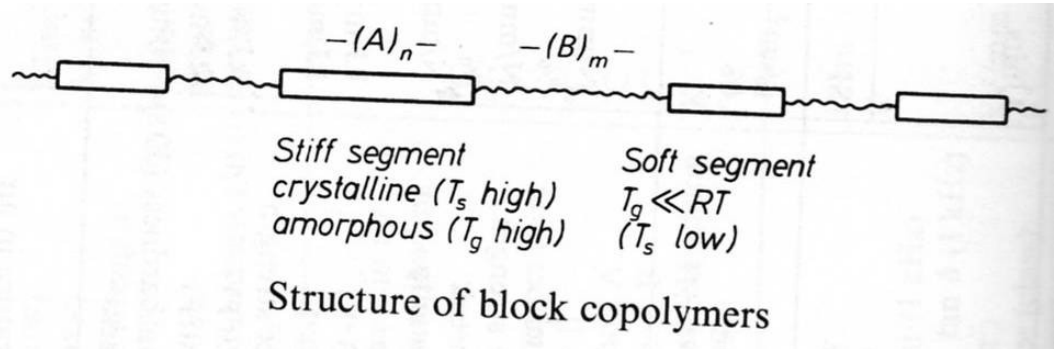
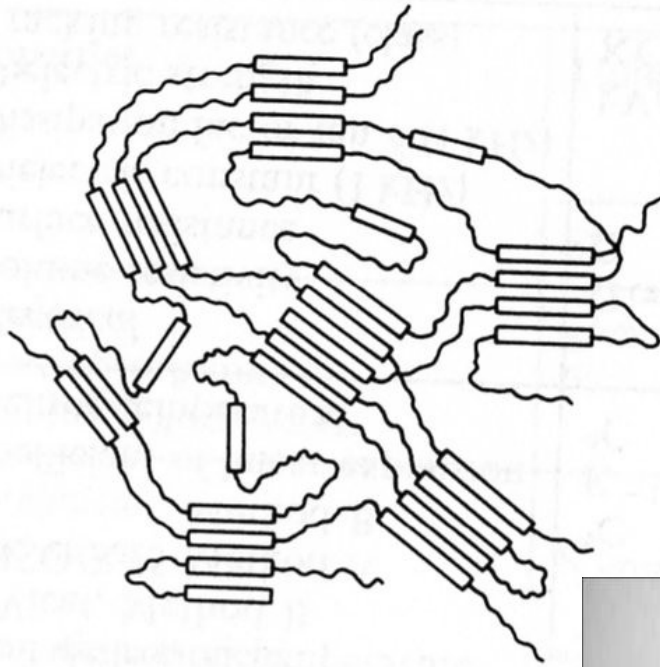
Tab. 23.43. Koeficient permeability P (10^{-16} mol m s⁻¹ N⁻¹) jednoduchých plynů pro různé polymery za teploty místnosti [56]

Plyn	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
PAN	0,001	—	0,006	1 010
PVDC	0,018	0,003	0,097	3,36
PVC	0,15	0,04	0,54	924
PC	4,7	0,84	26,9	4 700
PS	8,8	2,7	35,3	4 300
PEMA	4,3	0,74	17	—
PMMA	—	—	—	4 420
CA	2,7	—	8,1	22 800
PA 6	0,124	—	0,54	2 342
PE (hustota 0,964 g cm ⁻³)	1,34	3,3	6,1	40,3
PE (hustota 0,922 g cm ⁻³)	23	—	94	302
PP (hustota 0,907 g cm ⁻³)	7,4	1,5	31	218
PTFE	16,5	—	42,7	110
PETP	0,12	—	0,57	588
PVAC	—	—	—	33 600
NR	78	32	514	8 740
BR	64	22	464	17 000
IR	4,4	—	17,4	403
SI-pryž	2 030	940	10 900	134 000
celofán	—	—	—	614 500

Polyamidové fólie 2

- **DEVRO** (dříve **CUTISIN**) – závod Slavkov u Brna
 - **plastové fólie na balení masných výrobků**
 - **PA 6,6**
- **Vícevrstvá fólie na inkoustové kazety**
 - PA 6 > kyslíková bariéra
 - LDPE > svařovací vrstva
 - *Mezivrstvy pro propojení PA 6 s LDPE*

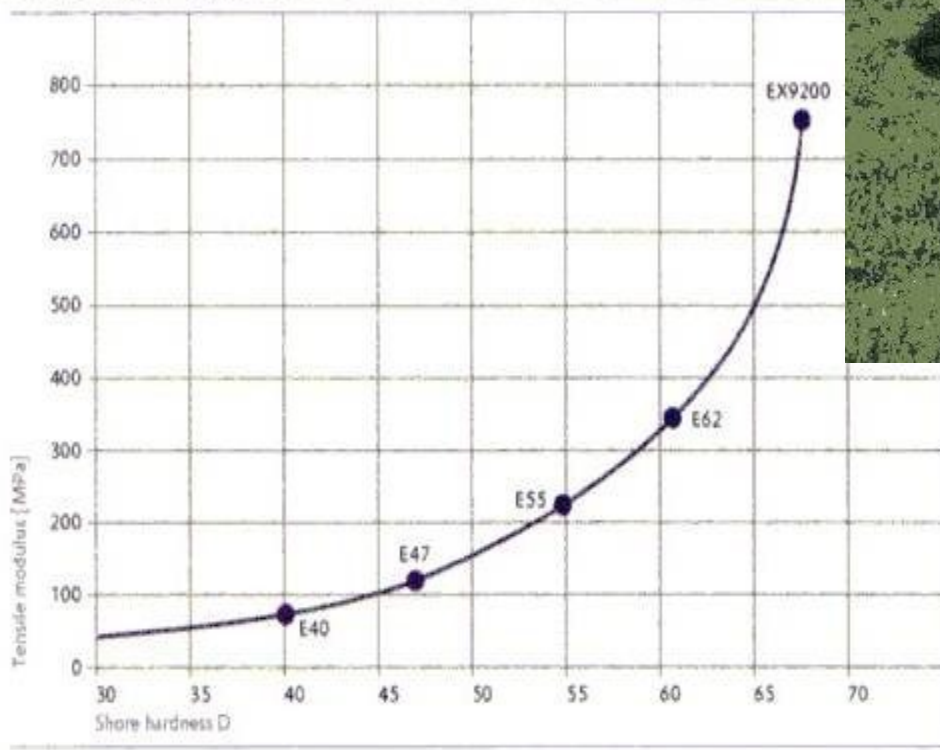
Polyamidové elastomery na bázi PA 12



Polyamidové elastomery na bázi PA 12

- **VESTAMID E** - příklad takového materiálu

Figure 6: Relationship between tensile modulus and Shore hardness of VESTAMID® elastomers



Polyamidové NANOKOMPOZITY na bázi PA 6

BIO – NANO – EKO ZAKLÍNADLA DNEŠKA!

- VRSTEVNATÝ JÍLOVITÝ MINERÁL
MONTMORILONIT
- Chemická úprava > ITERKALACE
- Monomer se dostane mezi vrstvy
- Polymerace > EXFOLIACE

NANOKOMPOZIT

Lepení PA a jeho kopolymerů 1

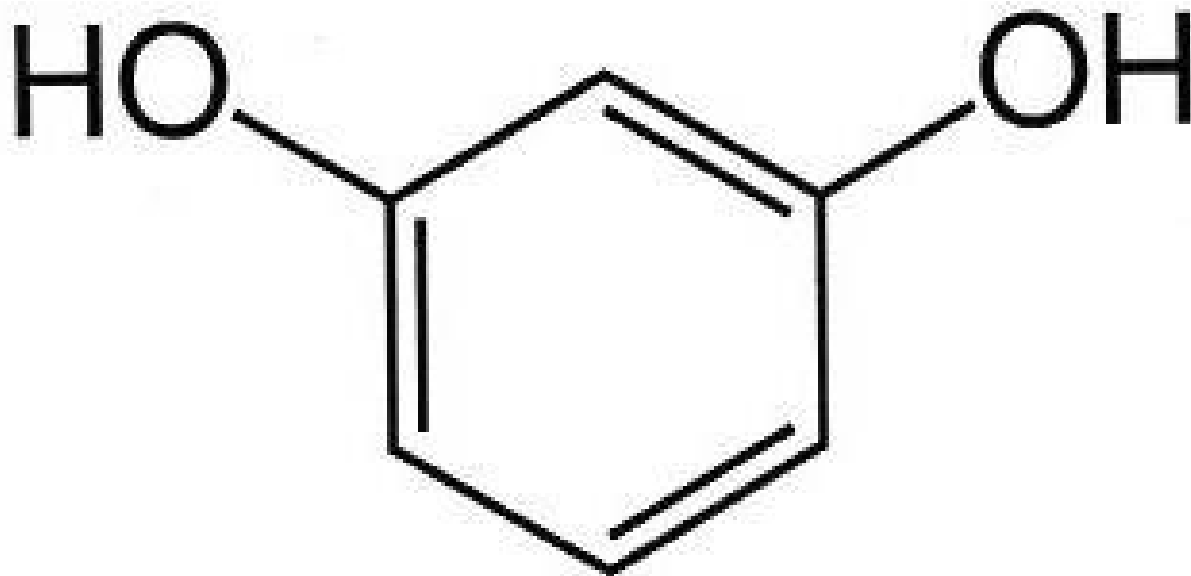
- **Rozpouštědla pro PA:**
 - PA je rozpustný v kyselině mravenčí, kyselině octové, kyselině sírové, fenolech
- **Předběžné úpravy**
 - Odmaštění
 - Oxidace kyselinou chromsírovou při lepení s kovy (nyní je „chromsírovka“ zakázaná >)
- **Lepení rozpouštědly PA + PA:**
 - kyselina mravenčí

Spojování a povrchové úpravy PA

- **Lepení**
- **Svařování**
- **Potiskování**
- **POKOVOVÁNÍ**

Lepení PA a jeho kopolymerů 2

- Lepení lepidly PA + PA:
 - Roztoky PA a jeho kopolymerů v alkoholickém roztoku RESORCINOLU



Lepení PA S JINÝMI MATERIÁLY

- **EPOXIDOVÁ LEPIDLA**
- Chlorprénopvá lepidla (Alkaprén, Chemoprén,
- Polyurethanocá lepidla
- Fenolformaldehydová lepidla
- Fenol-resorcinolformaldehydová lepidla