

Polymery a plasty v praxi

POLYAMIDY

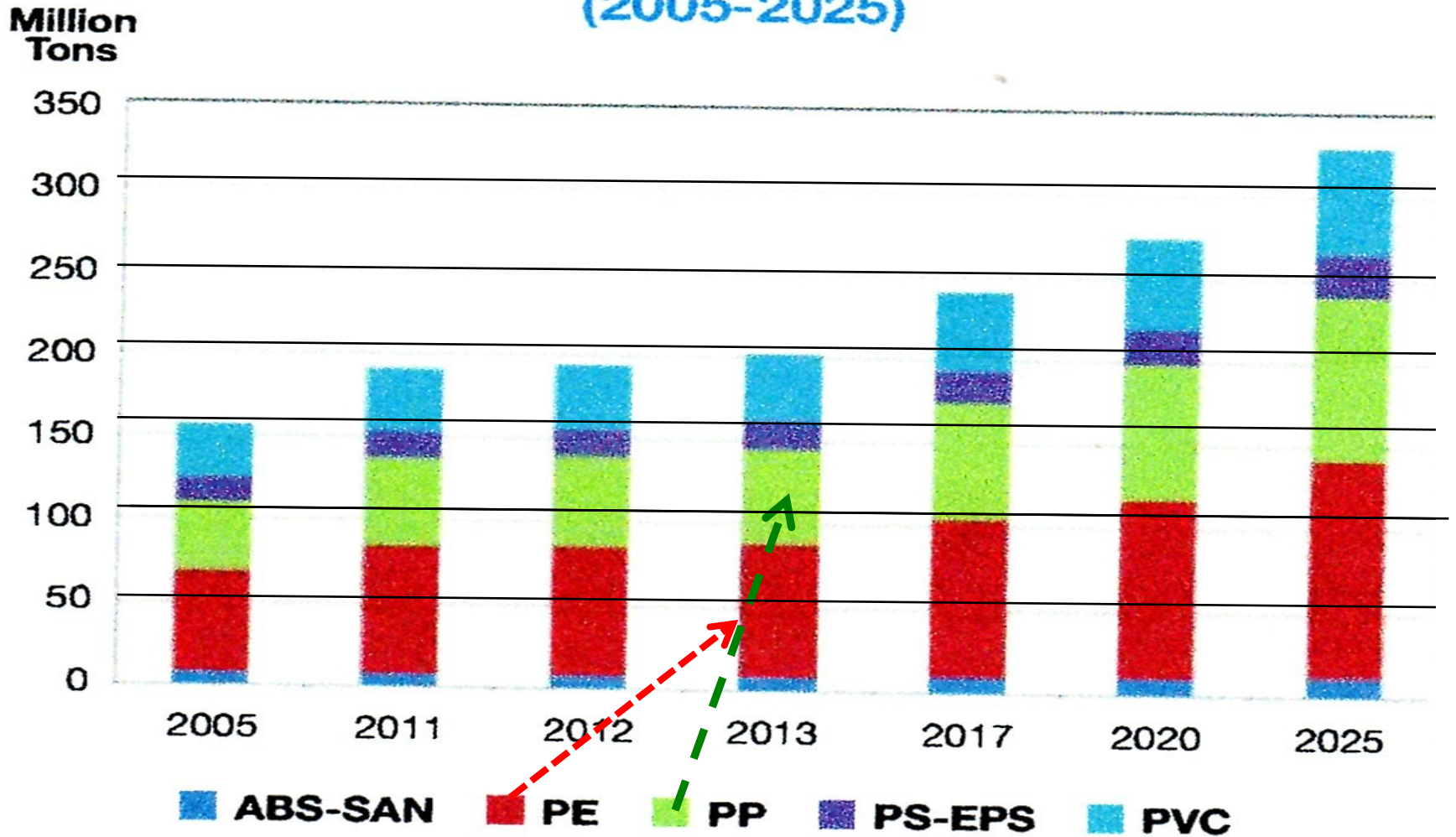
RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

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	30.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)



Engineering plastics^[1] are a group of plastic materials that have better mechanical and/or thermal properties than the more widely used commodity plastics (such as polystyrene, PVC, polypropylene and polyethylene).

Being more expensive, engineering plastics are produced in lower quantities and tend to be used for smaller objects or low-volume applications (such as mechanical parts), rather than for bulk and high-volume ends (like containers and packaging).

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

Wallace Carothers, Du Pont, USA, 1937

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



Wallace Hume Carothers

Born	(1896-04-27)April 27, 1896 Burlington, Iowa , United States
Died	April 29, 1937(1937-04-29) (aged 41) Philadelphia, Pennsylvania , United States Suicide
Nationality	American
Fields	Organic chemistry
Alma mater	University of Illinois
Doctoral advisor	Roger Adams
Known for	Invention of neoprene and nylon , polyesters

[hexamethylenediamine](#) and [adipic acid](#),

POLYAMIDY

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

POLYAMIDY a matení pojmů

„ Na rohlíky si noste svoje silonové sáčky z mikrotenu“

- 1. Polyamidy** nebyly nikdy materiálem na takové obyčejné výrobky, jako jsou sáčky na pečivo
- 2. Mikroten** je obchodní název (Granitol, Moravský Beroun) pro fólie z HDPE

POLYAMIDY a Československo 1

OTTO WICHTERLE byl od roku 1940 zaměstnán u firmy BAŤA 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).

POLYAMIDY a Československo 2

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 (1949 – 1950)

POLYAMIDY a Československo 3

MOJE POZNATKY, OD PAMĚTNÍKŮ V SILONU:

- Technologie (HYDROLYTICKÁ POLYADICE) byla celkově náročná, protože vlákno obsahovalo mnoho zbytkového monomeru.
- Hotové vlákno už na cívkách se v autoklávu (**reaktor, pracující za zvýšeného tlaku**) extrahovalo vodní párou, čímž se „vypral“ zbytkový monomer
- Monomer se z vody recykloval a dával zpět do reakce

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. 12.2. Rozdělení spotřeby jednotlivých typů PA používaných jako plasty (1997)

TYPY PA

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

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

MONOFIL = VLÁKNO O PRŮMĚRU > 0,5 mm

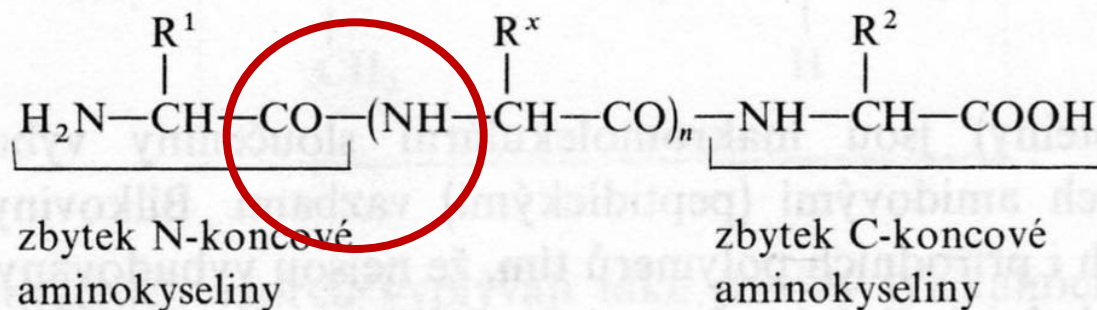
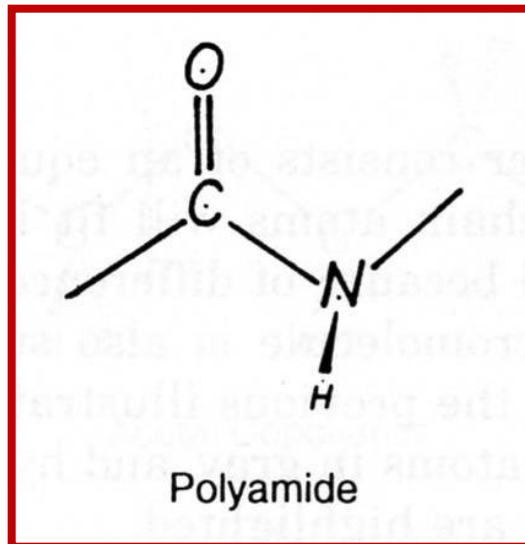
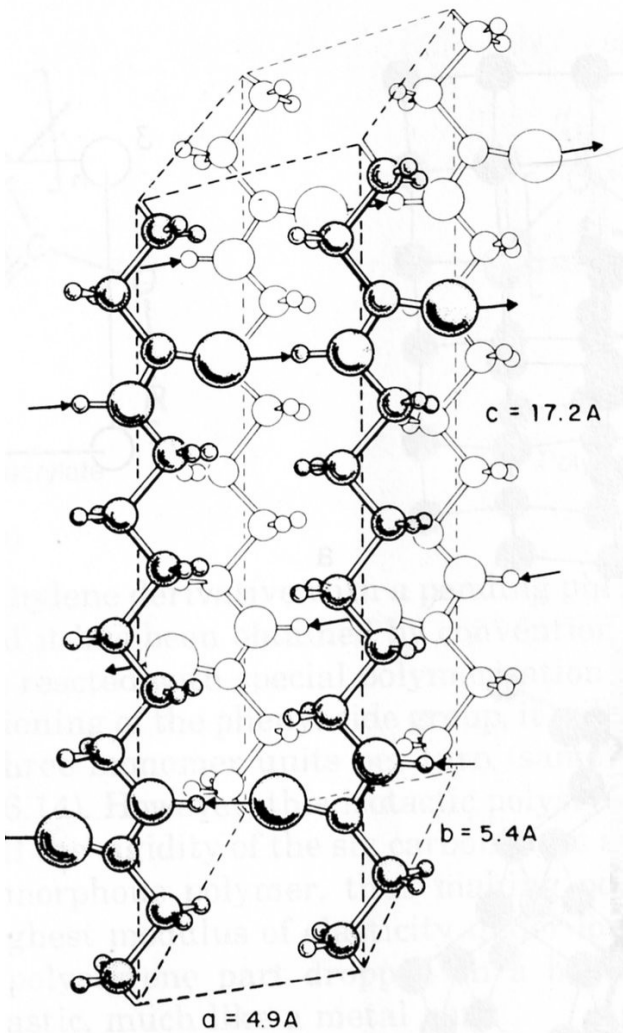
POLYAMIDY – Vstřikování – 74 %

- **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)**

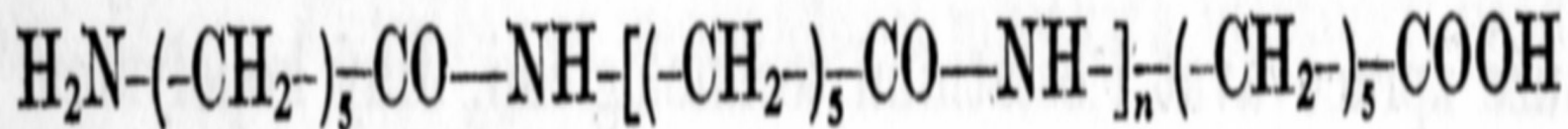
- **Monofily – 4 %** ($d_{\text{vlákna}} > 0,5 \text{ mm} >$
MONOFIL)
 - Smetáky, kartáčky na zuby, atd.
- **Fólie – 11 %**
 - Potravinářství
 - Koextruze > kyslíková bariéra
- **Ostatní – 7 %** (např. fluidní povrchové úpravy kovů atd.)

POLYAMIDY – zpět k materiálu 1

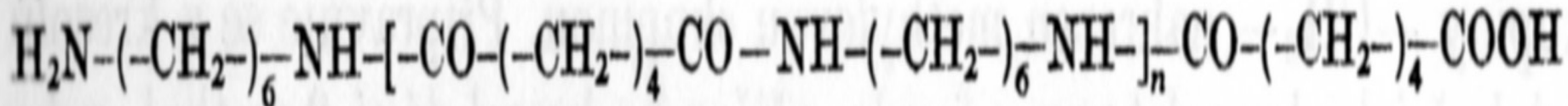


Řetězec molekuly bílkovin

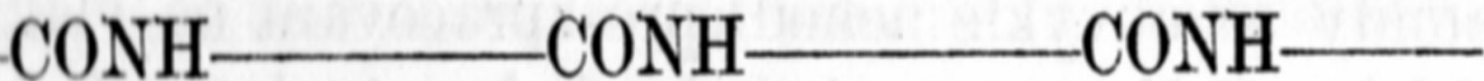
POLYAMIDY – zpět k materiálu 2



polyamid 6 (z ϵ -kaprolaktamu)



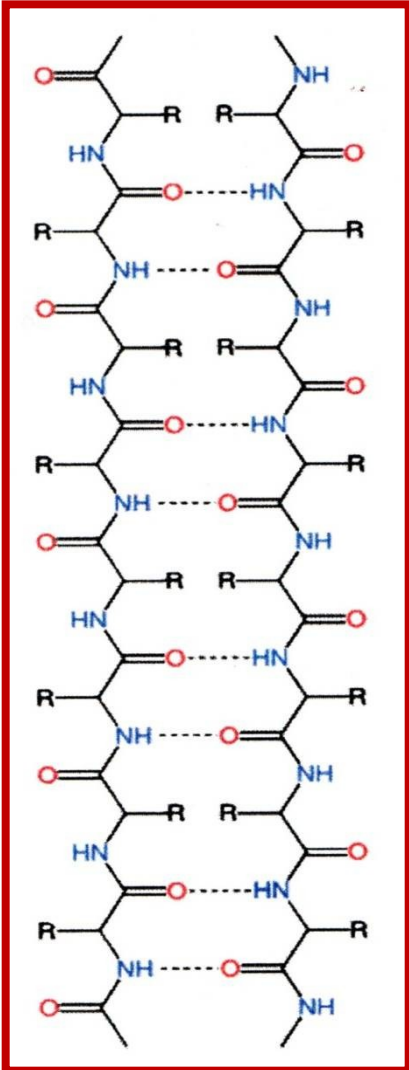
polyamid 6,6 (z hexamethyldianu a adipové kyseliny)



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)**

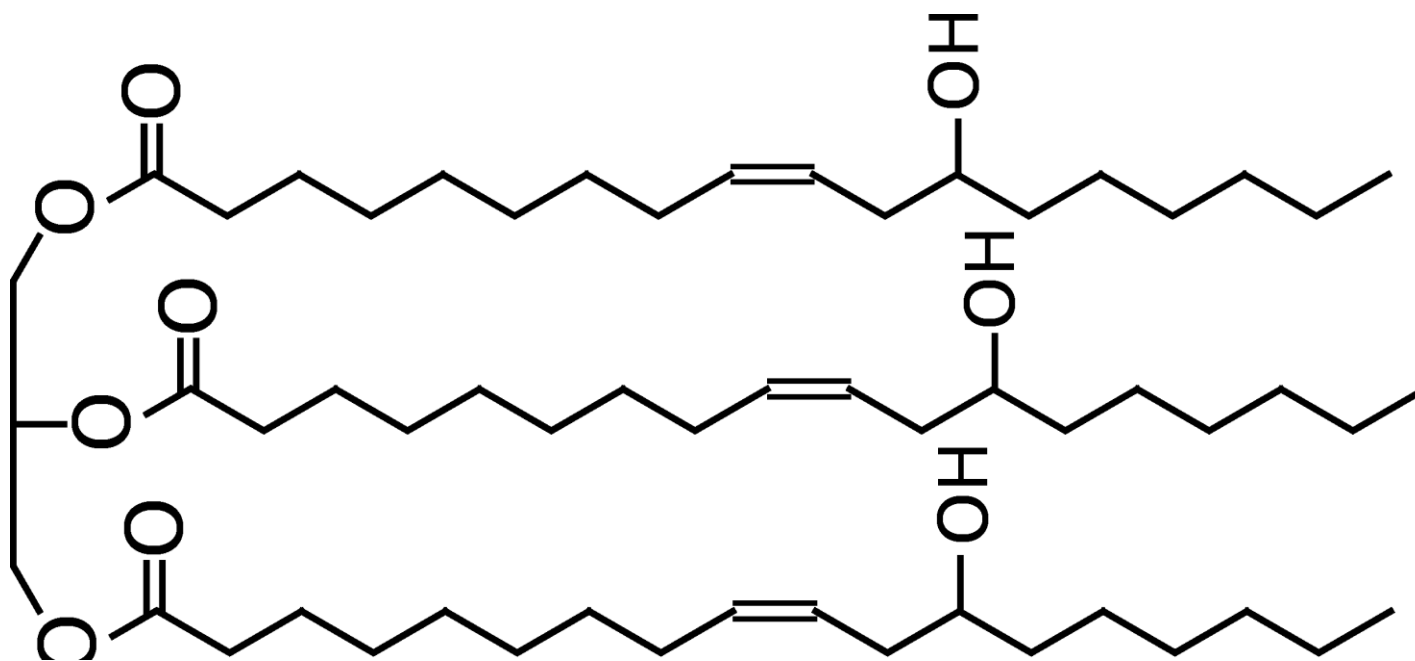
**Souvislost biosyntézy a
chemické syntézy!**

POLYAMIDY jako příklad využití OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ SUROVIN

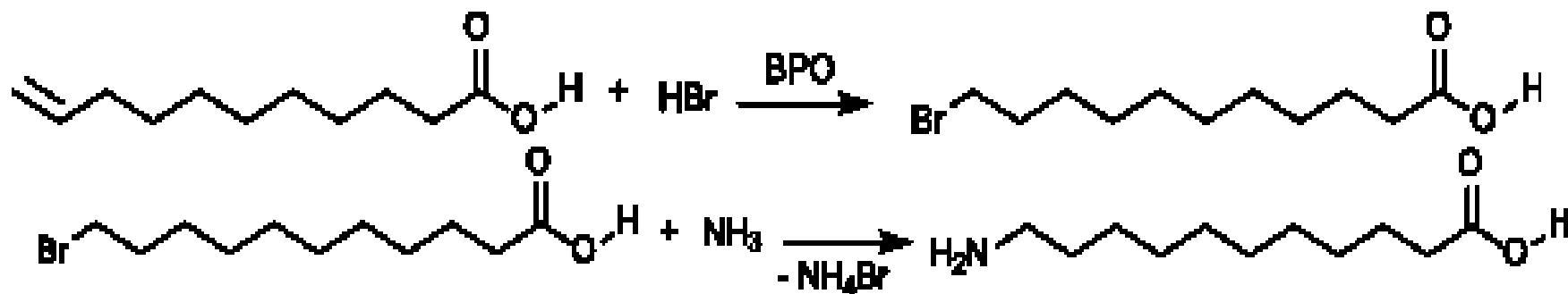
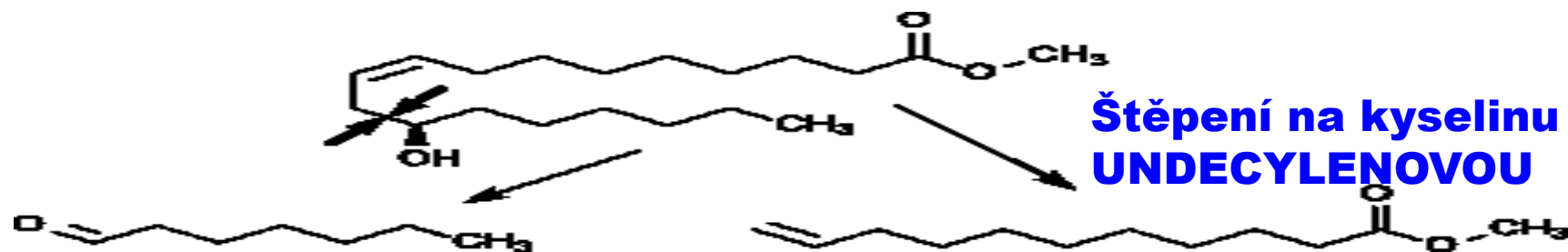
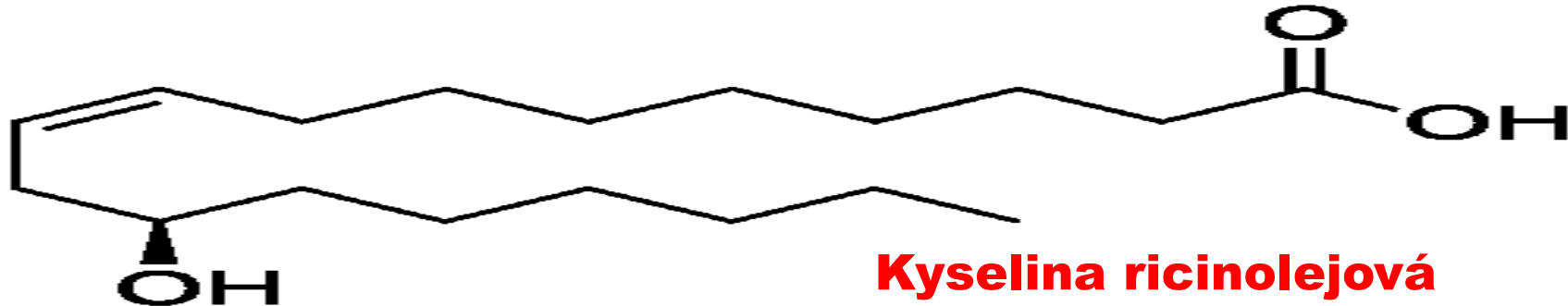
- **PA11 z ricínového oleje**
- **PA11 má 11 atomů uhlíku**
- **Je to tzv. ω aminokyselina**
- **-NH₂ skupina je na POSLEDNÍM ATOMU uhlíku – atom uhlíku se skupinou –COOH má číslo 1**

Ještě další zajímavé OLEJE

RICINOVÝ OLEJ (*eng. Castor Oil*)

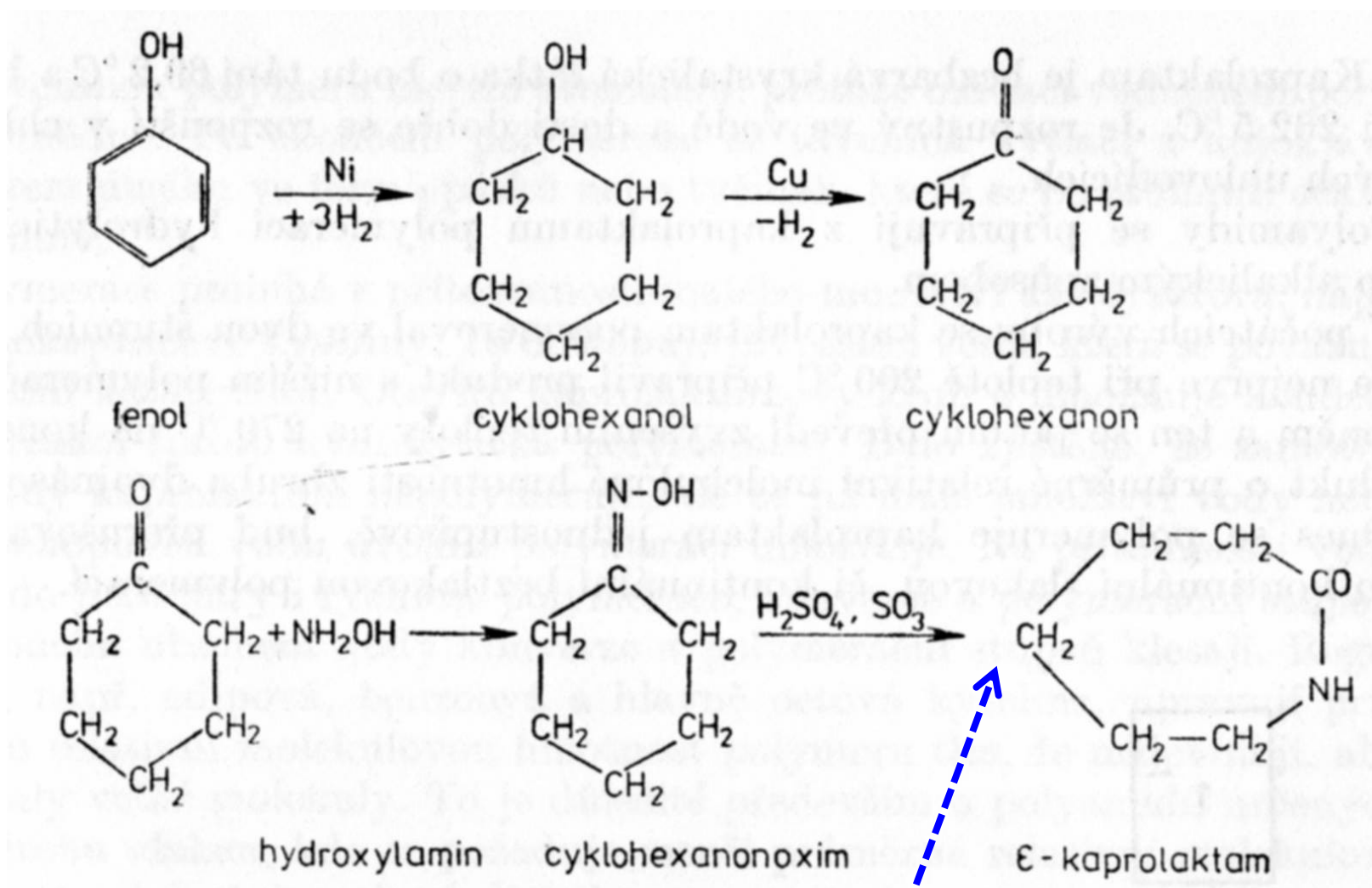


RICINOVÝ OLEJ & spojitost přírodních a svntetických polymerů



11-AMINOUNDECYLENOVÁ KYSELINA > POLYAMID 11

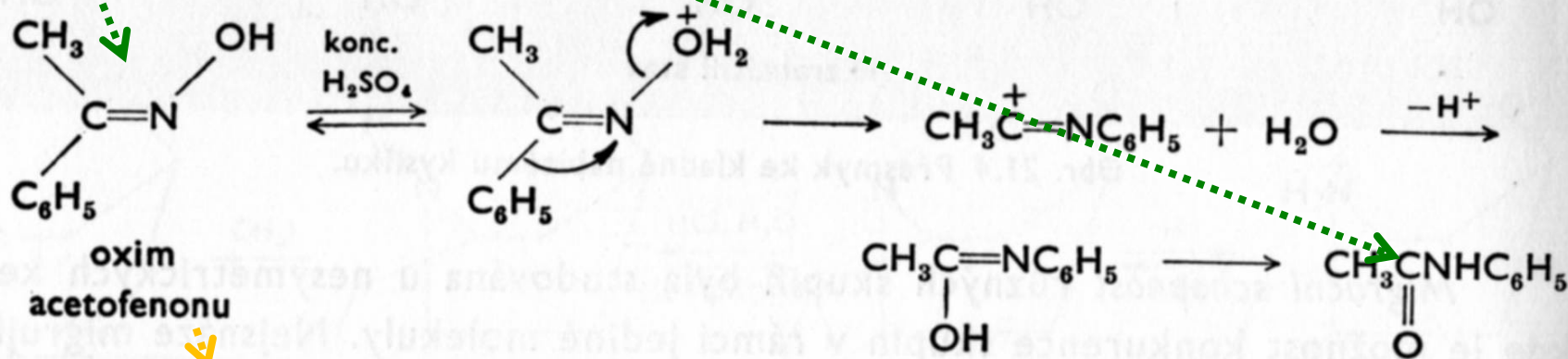
POLYAMID 6 - MONOMER



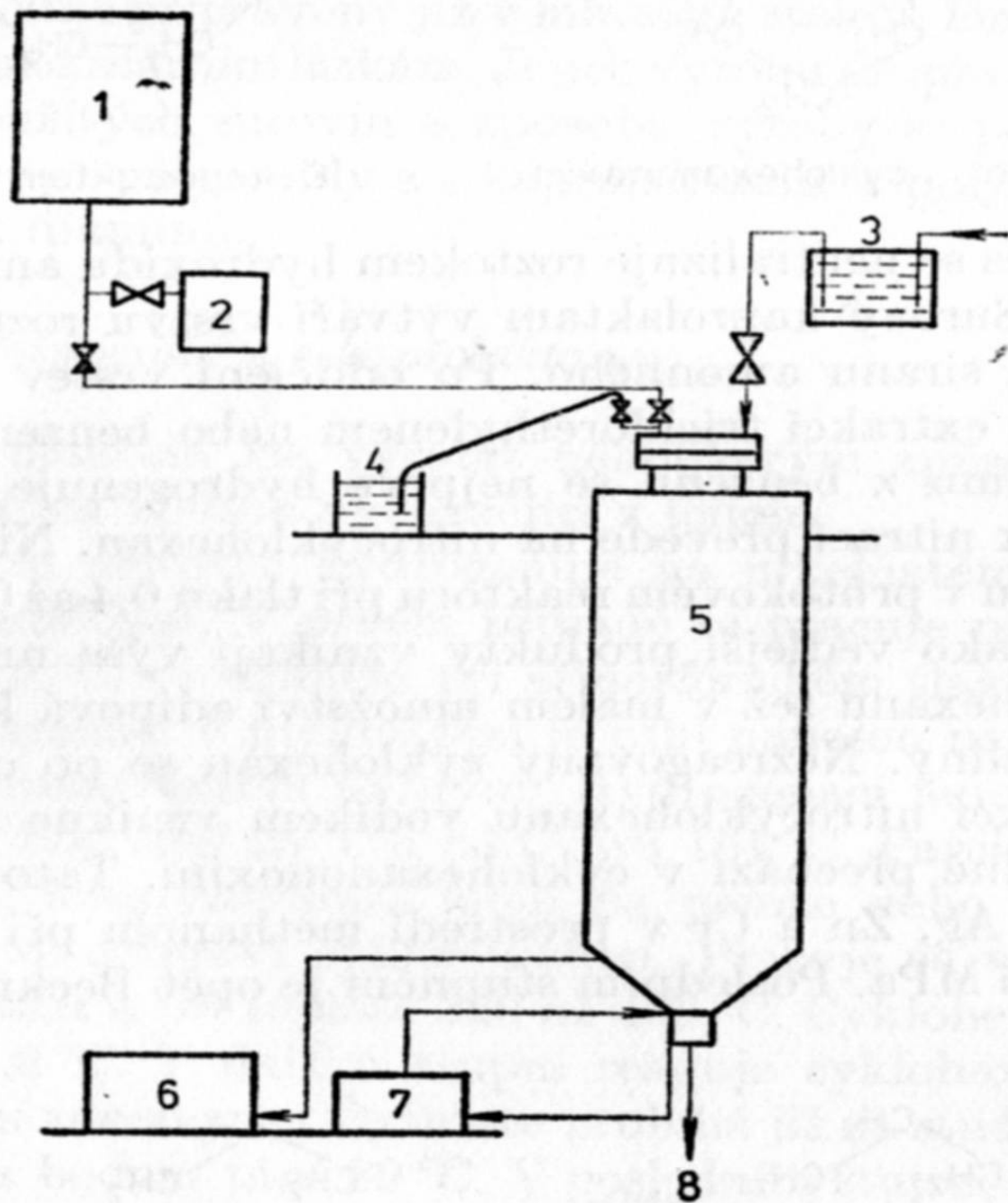
BECKMANŮV PŘESMYK

POLYAMID 6 – MONOMER 1A

Migrace k dusíku. Beckmannův přesmyk je kyselě katalysovanou přeměnou ketooximů na amidy. Reakce je vysoce stereospecifická, neboť migrují vždy skupiny v poloze *anti* (*trans*) k hydroxylové skupině.



BECKMANŮV PŘESMYK



Obr. 22. Schéma tlakové polymerace ϵ -kaprolaktamu
 1 — roztok kaprolaktamu,
 2 — filtr, 3 — přívod dusíku, 4 — vodní uzávěr,
 5 — autokláv,
 6 — vyhřívání autoklávu,
 7 — vyhřívání vylačovací hlavy,
 8 — odtah polyamidu

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 amorfní 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

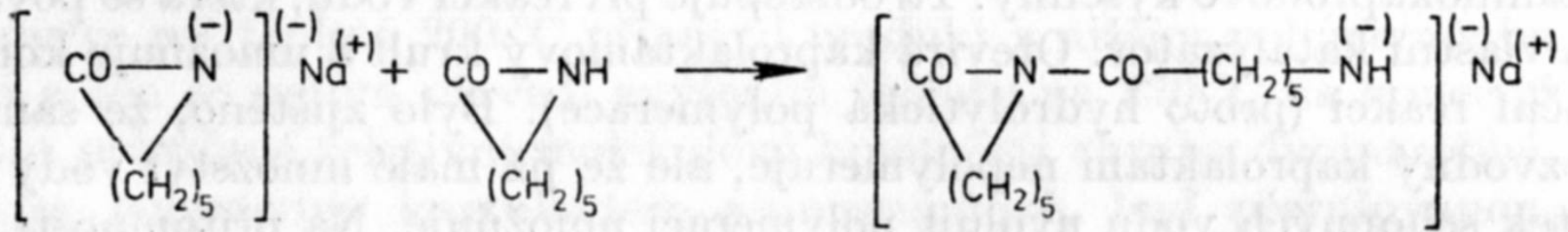
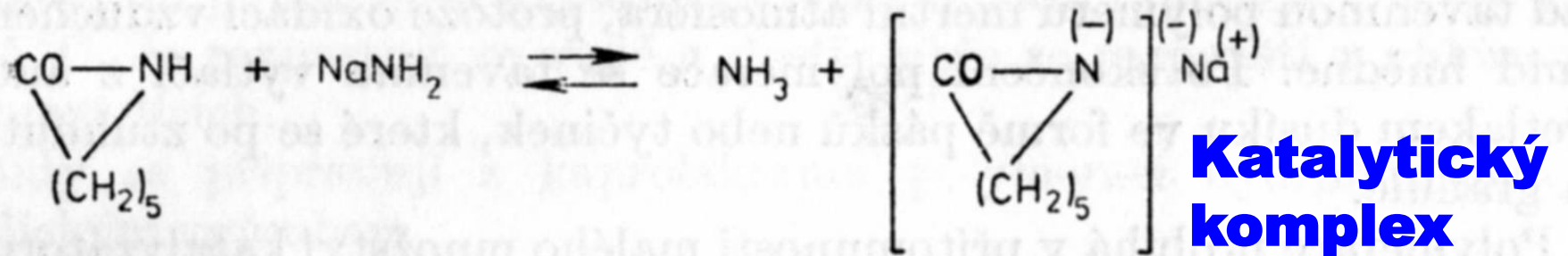
POLYAMIDY – základní vlastnosti 1

- **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/II



PŮVODNÍ POLYADIČNÍ POSTUP

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

- Tyče
- Desky

**Zpracování třískovým obráběním
(SOUSTRUŽENÍ, FRÉZOVÁNÍ,
HOBLOVÁNÍ, BROUŠENÍ, VRTÁNÍ)**

- 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	–	–

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

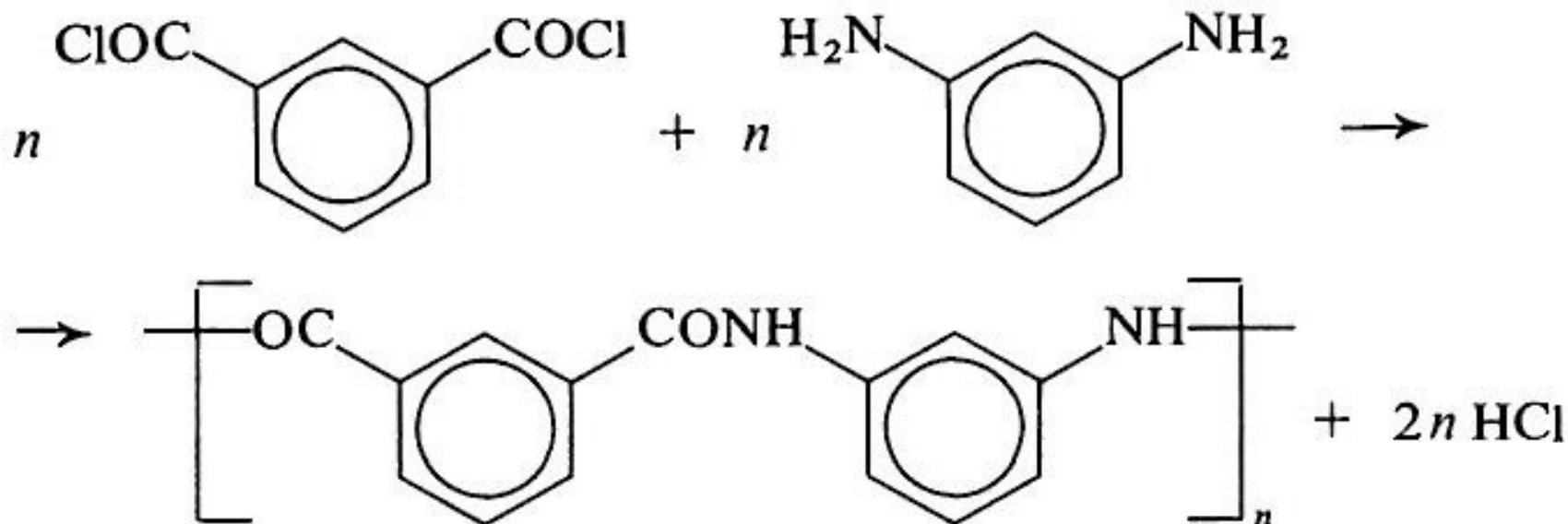
Polyamidy – VLÁKNA 2

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)

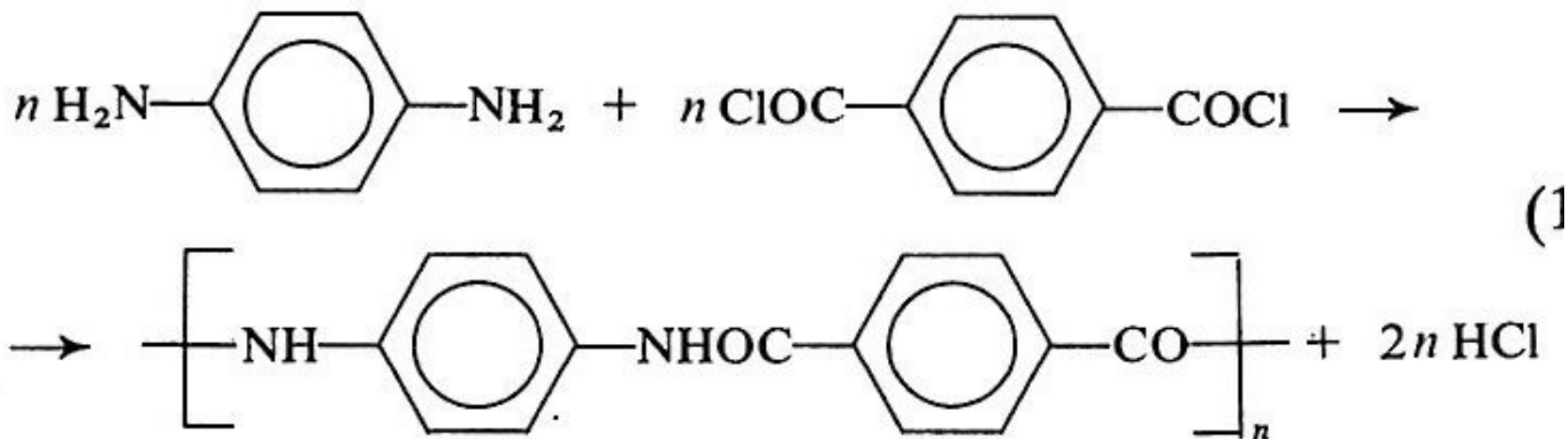


Extrémní chemická a tepelná odolnost, vlákna Z ROZTOKU nebo lisování

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*

POLYAMIDY a Československo 4

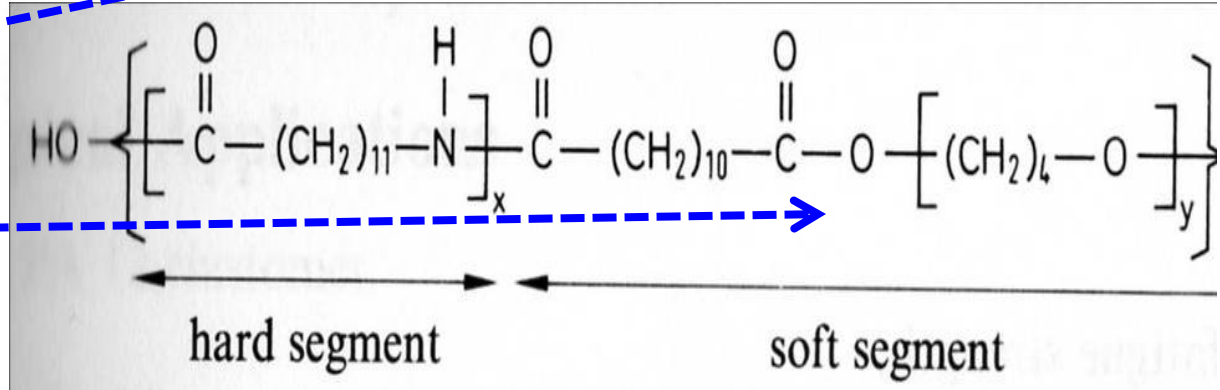
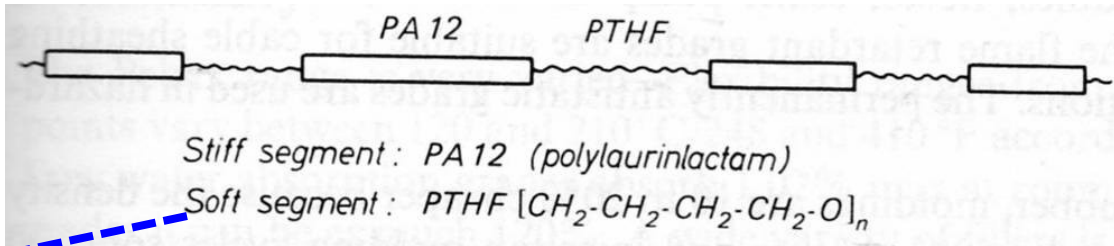
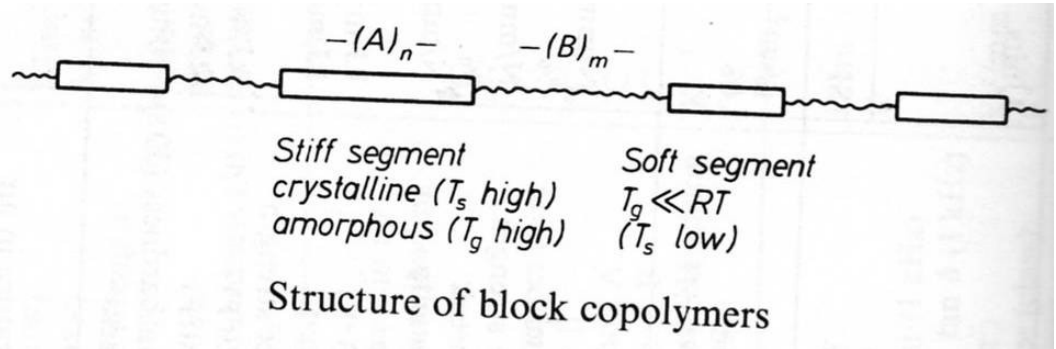
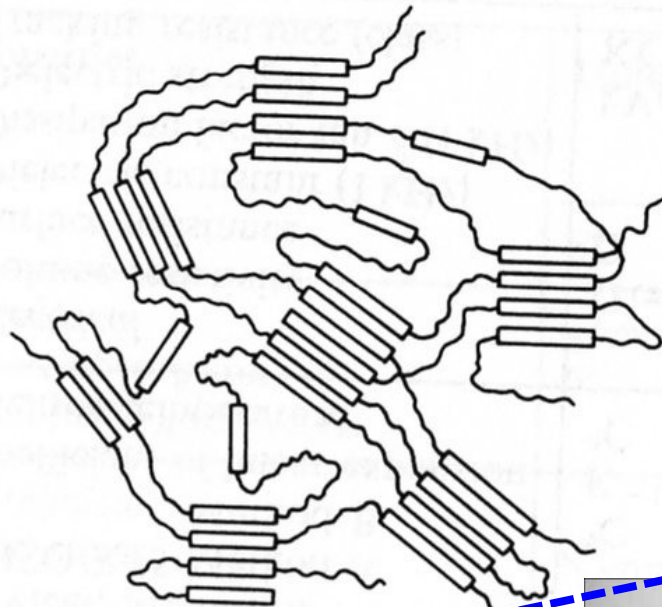
Vstřikovací typ PA6 SPOLAMID

- Výroba byla v NERATOVICÍCH v podniku SPOLANA
- Zastaveno po roce 1989, protože měl mnoho (jednotky % hmot. volného monomeru > hygienické problémy, nasákavost vody, horší elektroizolační vlastnosti, ...)

Vstřikovací typy PA6 a PA66 SLOVAMID

- Výroba v Žilině, podnik PLASTCOM
- Vyrábějí tam dodnes
- Jiná technologie než v Neratovicích,
- Dělají i typy plněné skleněným vláknem a lité desky, včetně modifikovaných, atd.

Polyamidové elastomery na bázi PA 12

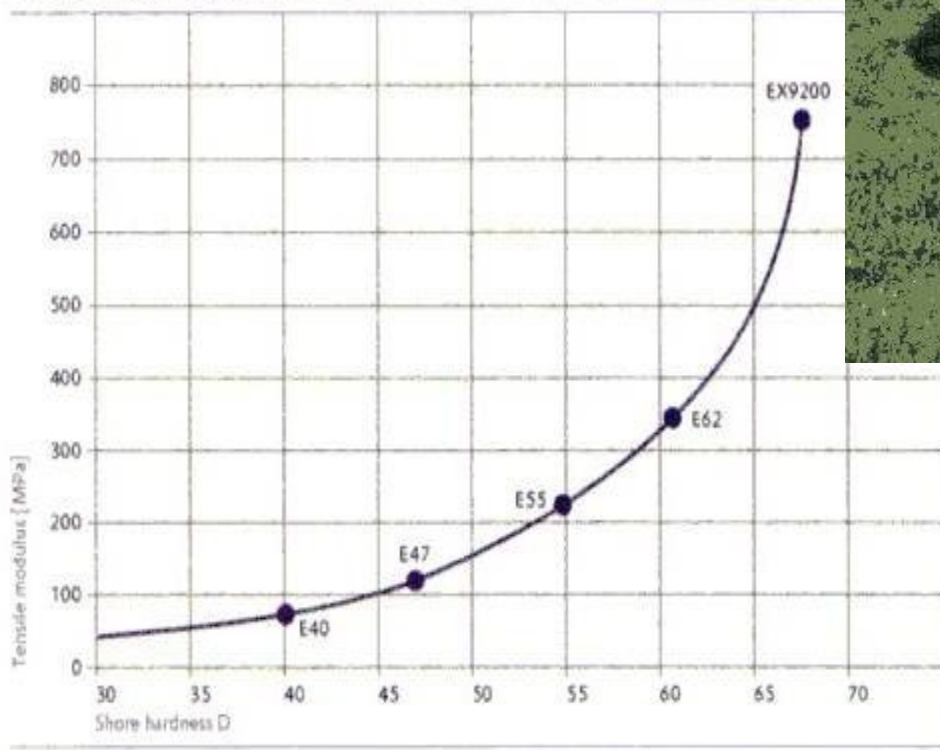


Polytetrahydrofuran
> polymerace
otevřením kruhu

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

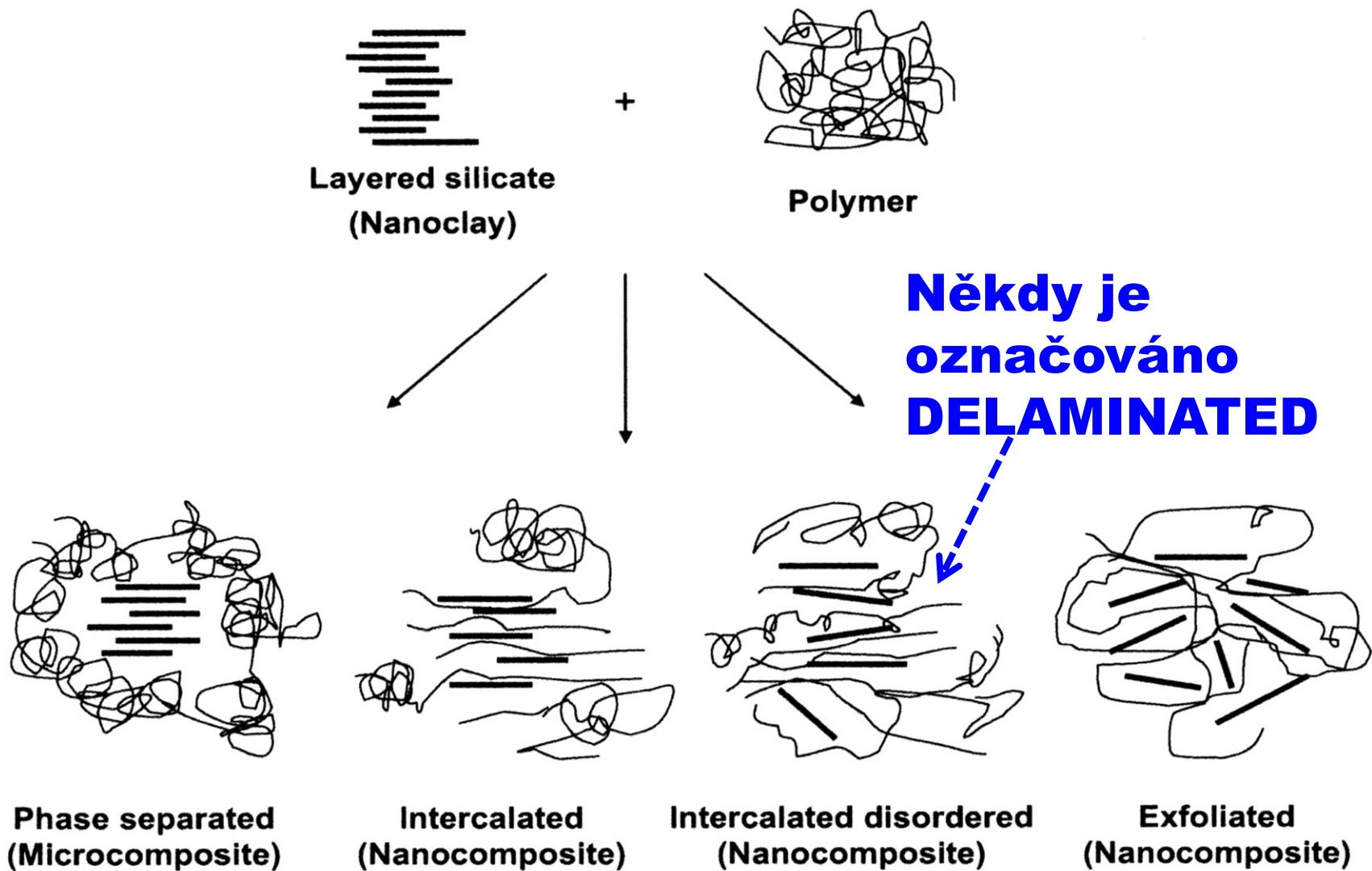
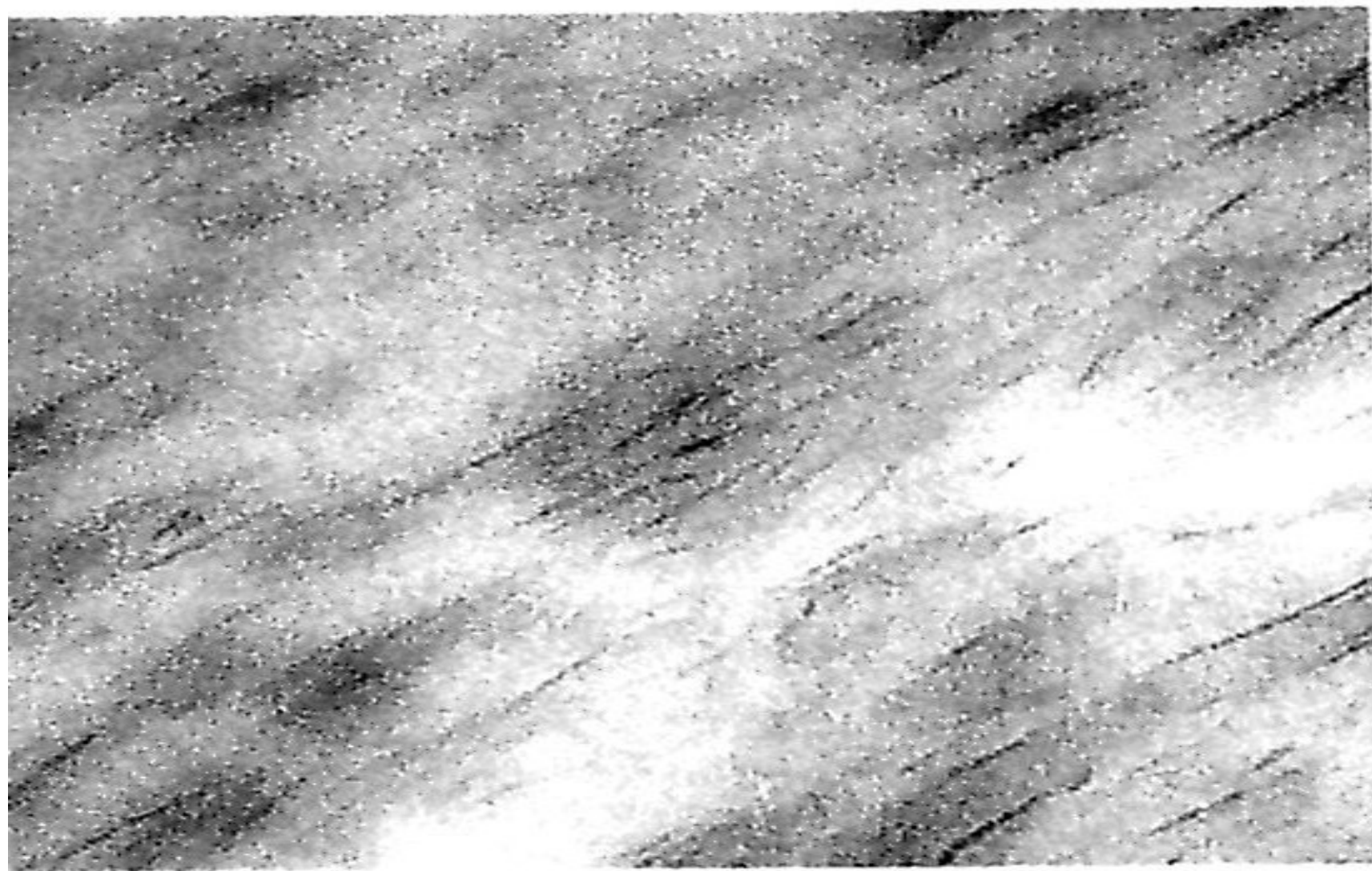


Figure 8.1 Possible structures of polymer/layered silicate nanocomposites. (Reproduced with permission of Elsevier from Tang *et al.*³)

Exfoliated



100 nm

Lepení PA a jeho kopolymerů 1

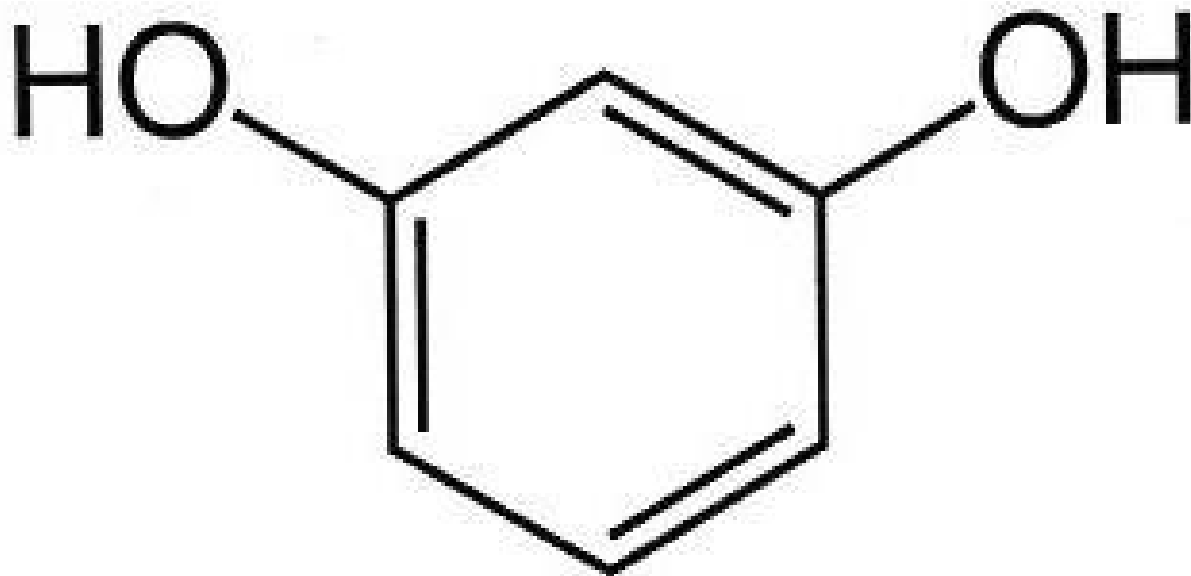
- Rozpouštědla pro PA:
 - PA je rozpustný v kyselině mravenčí, kyselině octové, kyselině sírové, fenolech
- Předběžné úpravy
 - Odmaštění
 - Oxidace kyselinou chromsírovou při lepení s kovy (nyní je „chromsírovka“ zakázaná >)
- Lepení rozpouštědly PA + PA:
 - kyselina mravenčí

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**
- Chlorprénová lepidla (Alkaprén, Chemoprén,
- Polyurethanocá lepidla
- Fenolformaldehydová lepidla
- Fenol-resorcinolformaldehydová lepidla

Co si můžete udělat v laboratorních cvičeních ohledně PA?

- **Polykondenzace na rozhraní fází > výroba vláken**
- **Polyadice 6-kaprolaktamu přes polykondenzační reakci kyseliny 6-aminokapronové > výroba vláken z taveniny a stanovení b.t. PA6 (případně DSC)**

