

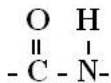
POLYAMIDIT (PA)

Tampereen teknillinen yliopisto- Sanna Nykänen

Yleistä

Polyamidit ovat eniten käytettyjä teknisiä muoveja. Esimerkkinä yleisesti tunnettu nylon luokitellaan kemiallisesti polyamidiksi (PA66). Polyamideja on erityyppisiä ja ne voidaankin jaotella kahteen ryhmään niiden rakenteen perusteella. PA 6, PA 11 ja PA 12 ovat polyamideja, joiden molekyyliketjut muodostuvat vain yhden tyyppisestä monomeeristä. Vastaavasti PA 66:n, PA 69:n ja PA 610:n molekyyliketjut sisältävät kahta erilaista monomeeriä. Numero polyamidi- lyhenteen jäljessä ilmaisee kuinka monta hiiliatomia molekyyliketjussa sijaitseva(t) monomeeri(t) sisältää.

Polyamidien ominaisuudet johtuvat polyamideista löytyvästä amidiryhmästä (kuva1.)



Kuva 1: Amidiryhmä.

Valmistus

Polyamidien lähtöaineet voivat olla alifaattisia, alisyklisiä tai aromaattisia. Tavallisesti polyamidit ovat alifaattisia ja niitä voidaan valmistaa joko kahdesta lähtöaineesta; diamiinista ja dikarboksyylihaposta tai yhdestä lähtöaineesta; esimerkiksi aminohaposta tai laktaamista.

Kolme lineaaristen polyamidien valmistusmenetelmistä on kaupallisesti merkittäviä:

- Dikarboksyylihappojen ja diamiinien polykondensaatio Ah-suolan välityksellä nestemäisessä väliaineessa
- ω – aminohappojen polykondensaatio
- Syklisten aminohappojen renkaanavautumispolymeraatio (esim. kaprolaktaami)

Polyamidityypit

Alifaattiset polyamidit. Amidiryhmällä on suuri vaikutus polyamidien ominaisuuksiin, koska ne muodostavat vetysidoksia molekyylien välille. Vetysidosten johdosta sekä amorfiset että kiteiset osat polymeerissä vahvistuvat. Mitä pidemmät vety-hiiliketjut amidiryhmien välissä on, sitä matalampia ovat sulamislämpötila, vetolujuus, kimmomoduuli sekä veden absorptio. Vastaavasti iskulujuus ja venymä kasvavat hiili-vetyketjujen pituuden kasvaessa.

Alisyklisiä ja aromaattisia rakenneosia sisältävät polyamidit. Sellaisten polyamidilaatujen valmistus on mahdollista, jotka eivät kiteydy sekä ovat läpinäkyviä, mutta omaavat silti suhteellisen korkean T_g - lämpötilan sekä normaaleja polyamidilaatua vastaavan kemiallisen kestävyuden ja lujuusominaisuudet. Sekä aromaattinen rengasrakenne että diamiini-isomeerien väliset erot estävät näiden polyamidien kiteytymistä. Aromaattisia ryhmiä sisältävät polyamidit kilpailevat muiden muovien sekä lasin kanssa sovelluksissa, joissa läpinäkyvyys sekä kemiallinen kestävyys ovat oleellisia ominaisuuksia.

Aromaattiset polyamidit. Aromaattisten polyamidien jokainen rakenneyksikkö sisältää aromaattisen renkaan. Tämän vuoksi aromaattisten polyamidien rakenne on vankka. Aromaattisista polyamideista tehdään paljon kuituja, joita kutsutaan aramidikuiduiksi. Niillä on erinomainen kemiallinen kestävyys ja vain muutama vahva happo vaikuttaa niihin. Aramidikuitujen käyttökohteet perustuvat niiden tärkeimpiin ominaisuuksiin; mekaaniseen lujuuteen sekä lämmönkestävyyteen.

Ominaisuudet

Polyamidien tyypillisiä ominaisuuksia ovat

- korkea lujuus, jäykkyys ja kovuus
- korkea taipumislämpötila (HDT-lämpötila)
- hyvä kulutuksenkestävyys
- hyvä vaimennuskyky
- hyvä liuottimien, liukastusaineiden ja polttoaineiden kesto
- ei- toksisuus
- hyvä prosessoitavuus
- aromaattiset polyamidit ovat kirkkaita
- alifaattiset polyamidit ovat osittain kiteisiä ja läpinäkymättömiä
- kosteuspitoisuus heikentää mekaanisia ominaisuuksia sekä vaikuttaa ruiskuvalukappaleen dimensioihin

Eri polyamidityyppien ominaisuuksia:

- **PA 6:** Erittäin kova ja sitkeä materiaali (myös matalissa lämpötiloissa). Joitakin laatuja voidaan käyttää kalvon valmistukseen.
- **PA 66:** Paras kovuus, jäykkyys, kulumiskestävyys ja taipumislämpötila kaikista polyamideista.
- **PA 69:** Kova, sitkeä ja kulumiskestävä materiaali. Matala kosteuden absorptio, mitanpitävät ruiskuvalukappaleet sekä sopiva materiaali kalvon valmistukseen.
- **PA 610, 612:** Pieni veden absorptio sekä sopiva materiaali ruiskuvalukappaleisiin, joissa tarvitaan mittapysyvyyttä
- **PA 11:** Erittäin pieni veden absorptio ja erinomainen mittapysyvyys muihin polyamidityyppeihin verrattuna (poislukien PA 12), alempi kovuus ja jäykkyys kuin PA 6:lla. Paras iskulujuus kaikista polyamidityypeistä.
- **PA 12:** Pienempi veden absorptio kuin PA 11:lla ja paremmat iskuominaisuudet kuin PA 6:lla mutta huonommat kuin PA 11:lla. Paras jännityskorroosion kesto kaikista polyamidityypeistä.

Modifioitavuus

Polyamideja voidaan modifioida lähes kaikilla tunnetuilla modifiointikeinoilla. Kaupallisesti on saatavilla eri materiaaleilla seostettuja ja lujitettuja polyamidilaatuja. Kopolymerisaation avulla voidaan vähentää polyamideilla kuivana esiintyvää haurautta ja se on myös mahdollistanut termoplastisten elastomeerien valmistamisen polyamideista.

Kaikki polyamidilaadut ovat lujia ja enemmän tai vähemmän hauraita kuivana ja juuri ruiskuvalettuina. Niistä tulee sitkeitä ja kulumiskestäviä kosteuskäsittelyn jälkeen. Polyamidien ominaisuuksia voidaan muuttaa mm. seuraavin keinoin:

- muuttamalla molekyyli­massaa
- käyttämällä pehmittimiä
- käyttämällä voituaineita
- käyttämällä ydintäjiä
- stabiloinnilla
- käyttämällä jauhe- tai kuitumaisia lujitteita

Muita muokkaustapoja ovat mm. kopolymerisaatio tai yhteiskondensaatio.

Mekaaniset ominaisuudet

Ruiskuvalettujen polyamidimateriaalien mekaaniset ominaisuudet riippuvat mm. molekyyli­massasta, kiteisyydestä, kosteuspitoisuudesta sekä prosessoinnista (taulukko 1.).

Taulukko 1. Polyamidien mekaanisia ominaisuuksia.

Mekaaninen ominaisuus	PA 6	PA 66	PA 11	PA 12
Myötölujuus/ Murtovetolujuus (N/mm²)	40	65	50	45
Murtovenymä (%)	200	150	500	300
Kimmokerroin (N/mm²)	1400	2000	1000	1600
Iskulujuus (kJ/m²)	Ei murru	Ei murru	Ei murru	Ei murru

Muut ominaisuudet

Polyamidien erikoisominaisuus on niiden käyttäytyminen lämpötilan noustessa. Ne pysyvät taipuisina ja sitkeinä materiaaleina lähellä sulamispistettään. Tämän mahdollistavat polymeeriketjujen väliset vetysidokset. Polyamidien muita ominaisuuksia on lueteltu taulukossa 2.

Taulukko 2. Polyamidien muita ominaisuuksia.

Ominaisuus	PA 6	PA 66	PA 12
Tiheys (g/cm ³)	1,13	1,13	1,02
Sulamispiste (°C)	215–220	255	172–180
Veden absorptio vedessä (%)	9-10	8-9	1,5
Lämmönjohtavuus (W/Km)	0,23	0,23	-

Veden absorptio

Polyamidit imevät vettä melko paljon verrattuna muihin muoveihin. Niiden suuri veden absorptio vaikuttaa mm. ruiskuvalukappaleen dimensioidiin. Suhteellisen lyhyitä hiiliketjuja sisältävät polyamidit, kuten PA 6 ja PA 66, absorboivat vettä ilmasta 2- 3 %. Pidempiä hiiliketjuja sisältävät polyamidit, kuten PA 11 ja PA 12, absorboivat vettä huomattavasti vähemmän.

Kemiallinen kestävyys

Polyamidit kestävät liuottimia hyvin. Niillä on kuitenkin huono fenolien, kresoli- en ja vahvojen happojen kesto.

Prosessointi

Polyamideja voidaan prosessoida kaikilla kestopuovien prosessointimenetelmillä kuten ruiskuvalulla, ekstruusiolla, puhallusmuovauksella, lämpömuovauksella, rotaatiovalulla ja RIM:llä. Polyamidit on muistettava kuivata huolellisesti ennen prosessointia ja prosessoinnin jälkeen ne on kosteuskäsiteltävä. Polyamideista n. 75 % prosessoidaan ruiskuvalamalla ja loput pääasiassa ekstruusiolla.

Ruiskuvalu. Polyamidit (PA 6, PA 66, PA 610) ovat keskenään yhteensopivia, joten niitä voidaan sekoittaa keskenään joissain määrin ruiskuvaltaessa. Muiden muovien kanssa polyamidit ovat erittäin heikosti yhteensopivia tai eivät ollenkaan yhteensopivia.

Seuraavassa on esimerkkejä ruiskuvalulämpötilasuosituksista joillekin polyamidityypeille:

- PA 6: massalämpötila 250 – 290 °C, muotin lämpötila 40 – 60 °C
 - Kuitulujitettu PA 6: massalämpötila 270 – 290 °C, muotin lämpötila 80 – 90 °C
- PA 66: massalämpötila 280 – 300 °C, muotin lämpötila 40 – 60 °C
 - Kuitulujitettu PA 66: massan lämpötila 290 – 310 °C, muotin lämpötila 80 – 90 °C
- Kopolymeerit 66/6: massalämpötila 270 – 290 °C, muotin lämpötila 80 – 90 °C

Mekaaniseen ja termiseen rasitukseen joutuviin ruiskuvalukappaleisiin sähkö-, mekaniikka-, auto- ja kemianteollisuudessa suositeltavin polyamidityyppi on PA 66.

Käyttökohteita

- pakkaukset, kalvo
- kuidut
- putket, letkut
- ruuvit
- autojen osat
- sähköteollisuus

Kauppanimiä

PA 6

- Akulon (DSM, NL)
- Amilan (Toray Ind., JP)
- Capron (BASF, DE)
- Durethan B (Bayer, DE)
- Grilon (EMS-GRIVORY, CH)
- Ultramid B (BASF, DE)

PA66

- Akulon (DSM, NL)
- Ultramid A (BASF, DE)
- Durethan A (Bayer, DE)
- Leona (Asahi Chemical Ind., JP)
- Maranyl A (ICI, GB)

PA11

- Rilsan (Arkema, USA)

PA12

- Rilsan (Arkema, USA)
- Grilamid (EMS-GRIVORY, CH)

Lähteet

Järvelä P. et al., Ruiskuvalu, Plastdata, Tampere, 2000.

Dominghaus H., Plastics for engineers, Hanser 1993.

Seppälä J., Polymeeriteknologian perusteet, Valopaino Oy, 2003.