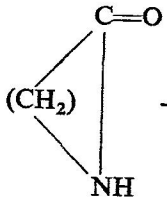
Rozdział XVI

POLIAMIDY

Poliamidy są to polimery heterołańcuchowe, zawierające w głównym łańcuchu makrocząsteczki powtarzające się grupy amidowe $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-$.

Pierwszy poliamid syntetyczny został otrzymany w 1862 r. przez polikondensację kwasu *m*-aminobenzoesowego, wobec kwasu solnego jako katalizatora, w temp. 200°C. W latach 1936—1938 prowadzono intensywne badania (Carothers USA) nad poliamidami, opracowano różne metody ich otrzymywania i uruchamiano produkcję włókien, a później folii i tworzyw wtryskowych. W przemyśle poliamidy otrzymuje się następującymi metodami:

1) przez polimeryzację laktamów



$$\rightarrow [-NH(CH_2)_5CO-]_n$$

2) przez polikondensację dwuamin z kwasami dwukarboksylowymi

$$n\,H_2N-R-NH_2 + n\,HOOC-R'-COOH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [-NH-R-NHCO-R'-CO-]_n + 2n\,H_2O$$

3) przez polikondensację dwuamin z chlorkami kwasów dwukarboksylowych

$$n\,H_2N-R-NH_2 + n\,ClOC-R'-COCl \rightarrow$$
$$\rightarrow [-HN-R-NHCO-R'-CO-]_n + 2n\,HCl$$

4) przez homopolikondensację ω-aminokwasów

$$n\,H_2N-R-COOH \rightleftarrows [-NH-R-CO-]_n + n\,H_2O$$

Obecnie są przyjęte liczbowe oznaczenia poliamidów, określające ich budowę chemiczną. Alifatyczne poliamidy po wyrazie „poliamid" są

oznaczone jedną lub dwiema liczbami. Jeśli poliamid jest syntetyzowany z jednego monomeru — aminokwasu lub laktamu, określa się go jedną liczbą, odpowiadającą liczbie atomów węgla w monomerze. Jeśli poliamid jest otrzymany przez polikondensację dwuaminy z kwasem dwukarboksylowym lub jego pochodnymi oznacza się go dwiema liczbami, z których pierwsza określa liczbę atomów węgla w dwuaminie, a druga — liczbę atomów węgla w kwasie dwukarboksylowym lub jego pochodnych. Np. poliamidem 6 nazywa się poli-ε-kaprolaktam, a poliamidem 6,8 — poliamid otrzymany z sześciometylenodwuaminy i kwasu sebacynowego.

W poliamidach aromatycznych ogniwo aminy cyklicznej lub kwasu dwukarboksylowego oznacza się pierwszą literą ich nazwy; poliamid otrzymany przez polikondensację sześciometylenodwuaminy i kwasu tereftalowego nazywa się poliamidem 6, T.

Nazwy kopoliamidów składa się z nazw polimerów z podaniem składu procentowego. Pierwszy wymienia się ten poliamid, którego jest więcej w kopolimerze. Np. nazwa „poliamid 6,10/6,6 (65:35)" oznacza, że kopolimer składa się z 65% poliamidu 6,10 i 35% poliamidu 6,6.

Opracowano wiele typów poliamidów, jednak praktyczne znaczenie mają tylko niektóre z nich, a mianowicie:

1) poli-ε-kaprolaktam, lub poliamid 6 (inne nazwy: kapron, nylon 6, stilon),
2) polisześciometylenoadypoamid lub poliamid 6,6 (anid, nylon 6,6),
3) polisześciometylenosebacynamid lub poliamid 6,10,
4) poli-ω-undekanamid lub poliamid 11 (rylsan),
5) poli-ω-dodekanamid lub poliamid 12,
6) poli-*m*-fenylenizoftalamid (fenylon),
7) kopoliamidy (poliamidy P-54, P-548 i inne).

Poli-ε-kaprolaktam (kapron, nylon 6, poliamid 6, stilon)

Poliamid 6, znany w ZSRR pod nazwą *kapron*, w Polsce — *stilon* (przyp. tłum.), po raz pierwszy został zsyntetyzowany w 1899 r. Produkcję przemysłową tego poliamidu opanowano w latach 1941—1942.

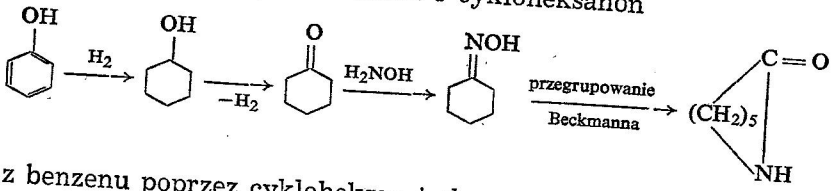
Surowiec do otrzymywania poliamidu 6

Surowcem do produkcji poliamidu 6 jest ε-kaprolaktam, którego syntezę w skali przemysłowej przeprowadza się kilkoma metodami, wychodząc z fenolu, benzenu lub cykloheksanu. Do lat 60-tych fenol był podstawo-

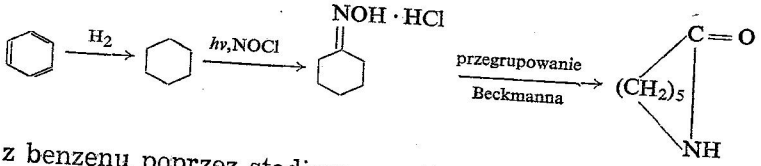
wym surowcem w produkcji ε-kaprolaktamu, ale w ostatnim czasie duże znaczenie zyskał surowiec tańszy — benzen.

ε-Kaprolaktam otrzymuje się następującymi metodami:

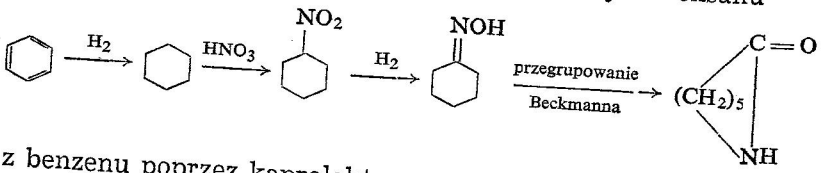
z fenolu poprzez cykloheksanol i cykloheksanon



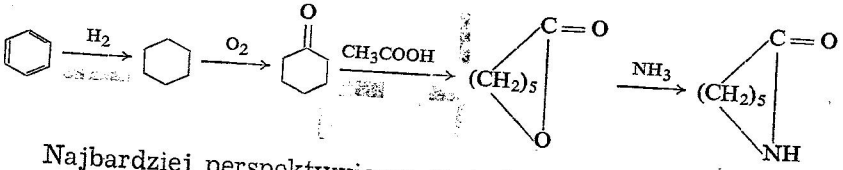
z benzenu poprzez cykloheksan i oksym



z benzenu poprzez stadium przejściowe nitrocykloheksanu



z benzenu poprzez kaprolakton



Najbardziej perspektywiczną metodą jest proste fotochemiczne oksymowanie cykloheksanu, z którego powstaje ε-kaprolaktam o wysokiej czystości.

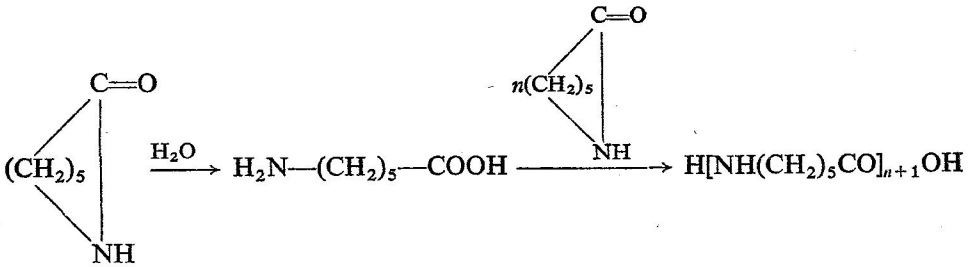
W przemyśle stosuje się i inne metody otrzymywania cykloheksanu np. wydzielanie przez rektyfikację z produktów naftowych.

Polimeryzacja ε-kaprolaktamu

Polimeryzacja ε-kaprolaktamu zachodzi pod wpływem wody, alkoholi, kwasów, zasad i innych substancji zdolnych do otwarcia pierścienia. W przypadku zastosowania wody proces ten nazywa się polimeryzacją hydrolityczną, chociaż katalizatorem reakcji jest kwas ε-aminokapronowy, tworzący się w wyniku hydrolizy laktamu. W obecności katalizatorów alkalicznych zachodzi anionowa polimeryzacja ε-kaprolaktamu.

Hydrolityczna polimeryzacja ε-kaprolaktamu

Hydrolityczna polimeryzacja ε-kaprolaktamu zachodzi według schematu



Pierwszy etap procesu hydroliza ε-kaprolaktamu do kwasu ε-aminokapronowego — jest najwolniejszą reakcją, która limituje ogólną szybkość procesu. Dlatego w praktyce polimeryzację ε-kaprolaktamu prowadzi się z dodatkiem już gotowego kwasu ε-aminokapronowego lub soli AH — produktu reakcji równomolowych ilości kwasu adypinowego i sześciometylenodwuaminy (w postaci roztworów wodnych).

W procesie otrzymywania poliamidu należy w sposób ciągły usuwać wodę ze środowiska reakcji, aby powstawał produkt o dużej masie cząsteczkowej.

Szybkość hydrolitycznej polimeryzacji ε-kaprolaktamu wzrasta ze wzrostem temperatury, ale jednocześnie zmniejsza się masa cząsteczkowa tworzącego się poliamidu. Z tego względu wybiera się temperaturę optymalną, w której powstaje polimer o wymaganej masie cząsteczkowej przy dostatecznej szybkości reakcji. Dla hydrolitycznej polimeryzacji ε-kaprolaktamu temperatura ta leży w granicach 220—300°C.

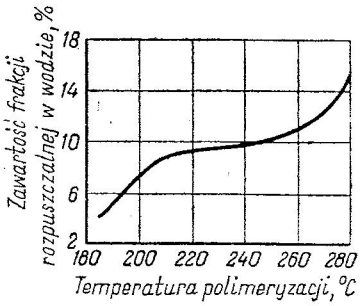
Hydrolityczna polimeryzacja ε-kaprolaktamu jest procesem równowagowym i w otrzymanym poliamidzie zawsze znajduje się pewna ilość monomeru i oligomerów. Stan równowagi zależy od temperatury reakcji. Zatem, wybierając temperaturę procesu, należy od razu uwzględnić wszystkie zależne od niej parametry: szybkość reakcji, masę cząsteczkową polimeru i zawartość w nim monomeru.

Rys. XVI.1 ilustruje wpływ temperatury reakcji na zawartość w polimerze frakcji rozpuszczalnej w wodzie (monomer i rozpuszczalne w wodzie oligomery). Jak widać z wykresu, w przedziale temperatur 220—260°C z podwyższeniem temperatury reakcji zawartość monomeru wzrasta nieznacznie. Dlatego hydrolityczną polimeryzację ε-kaprolaktamu wygodniej jest prowadzić w temperaturze 250—260°C; w tym przypadku polimer zawiera około 10% frakcji rozpuszczalnej w wodzie.

Monomer i oligomery, zawarte w surowym poliamidzie pogarszają jego własności użytkowe. Dlatego polimer przemywa się gorącą wodą lub

utrzymuje pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia monomeru i oligomerów o najmniejszej masie cząsteczkowej.

Hydrolityczną polimeryzację ε-kaprolaktamu prowadzi się w temperaturach przewyższających temperaturę topnienia tworzącego się poli-ε-kaprolaktamu. Stopiony poliamid ulega utlenieniu pod wpływem tlenu powietrza i dlatego proces polimeryzacji prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, stosując azot o dużej czystości. Stopiony poliamid przetłacza się z jednego aparatu do drugiego pod ciśnieniem azotu.



Rys. XVI.1. Wpływ temperatury polimeryzacji na zawartość w polimerze frakcji rozpuszczalnej w wodzie

Poliamid, otrzymywany metodą hydrolitycznej polimeryzacji ε-kaprolaktamu zawiera na końcach cząsteczki wolne grupy karboksylowe i aminowe. Polimer taki może ulegać destrukcyjnym reakcjom acidolizy i aminolizy. W celu otrzymania bardziej stabilnego termicznie poliamidu 6 jego końcowe grupy blokuje się przez wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej substancji jednofunkcyjnych — kwasów, alkoholi lub amin. Związki jednofunkcyjne reagują z grupami końcowymi i w ten sposób stabilizują polimer, uniemożliwiając jego dalsze przereagowanie. W praktyce jako stabilizator stosuje się jeden z najbardziej dostępnych związków — kwas octowy.

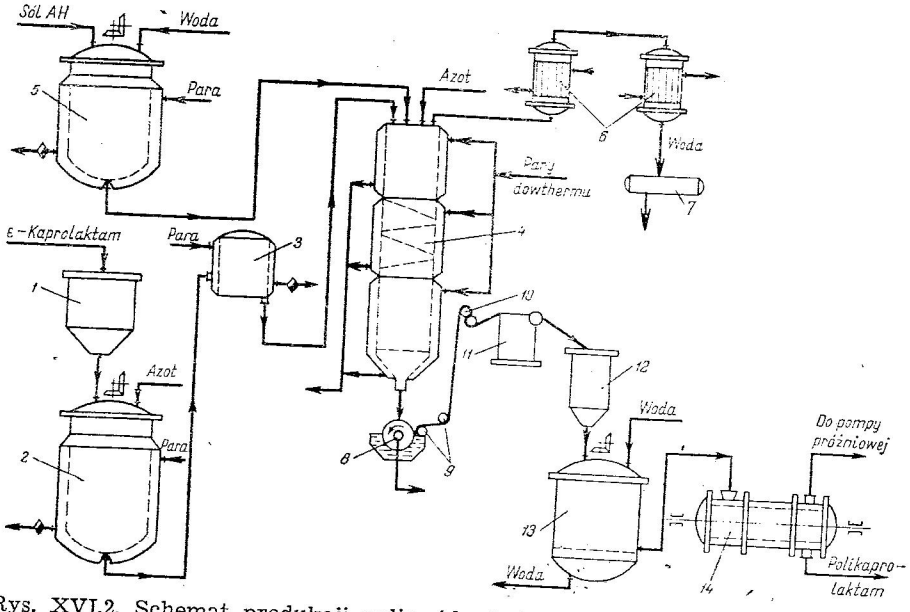
Proces hydrolitycznej polimeryzacji ε-kaprolaktamu obecnie przeprowadza się w aparatach pracujących metodą ciągłą.

Proces produkcji poliamidu 6 metodą ciągłą składa się z następujących etapów: przygotowania surowców, polimeryzacji ε-kaprolaktamu, chłodzenia, rozdrabniania, przemywania i suszenia polimeru.

Jedną z najczęściej stosowanych metod otrzymywania poliamidu 6 jest hydrolityczna polimeryzacja ε-kaprolaktamu w stopie z dodatkiem wodnego roztworu soli AH (rys. XVI-2).

Krystaliczny ε-kaprolaktam umieszcza się w zbiorniku *1*, z którego zasilaczem ślimakowym podaje się go do aparatu *2*. Tu ε-kaprolaktam topi się i następnie mieszając ogrzewa go do temp. 90—100°C w atmosferze azotu. Do stopionego ε-kaprolaktamu dodaje się stabilizator. Dalej ε-kaprolaktam, pod ciśnieniem azotu lub za pomocą pompy, przez filtr *3* w

sposób ciągły podaje się do kolumny polimeryzacyjnej *4*. Wszystkie rurociągi i filtr ogrzewa się parą wodną, aby zapobiec krystalizacji ε-kaprolaktamu. W aparacie *5* przygotowuje się (mieszanie składników i ogrzewanie) roztwór aktywatora polimeryzacji — 40-proc. roztwór soli kwasu adypinowego i sześciometylenodwuaminy (sól AH) lub roztwór kwasu ε-aminokapronowego. Roztwór aktywatora podaje się metodą ciągłą pompami dozującymi do kolumny polimeryzacyjnej *4*. Polimeryzację prowadzi się w temp. 250—270°C; maksymalną temperaturę utrzymuje się w środkowej części kolumny.



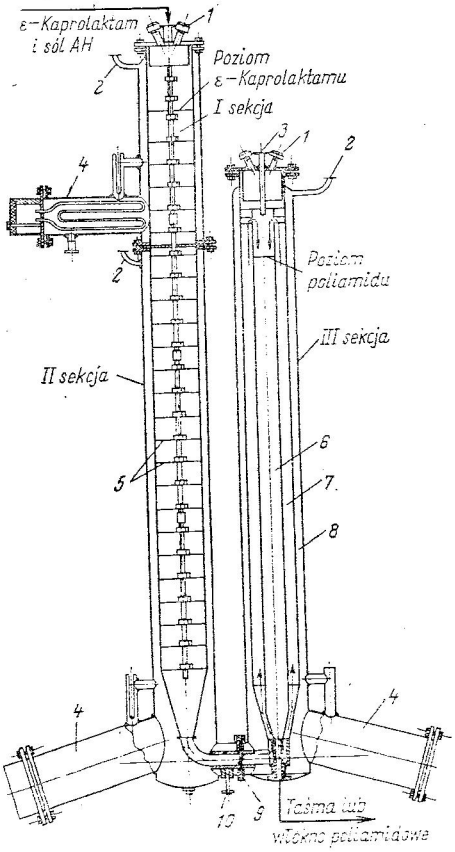
Rys. XVI.2. Schemat produkcji poliamidu 6 (polikaprolaktanu) metodą ciągłą: *1* — zbiornik kaprolaktamu, *2* — aparat do topienia kaprolaktamu, *3* — filtr, *4* — kolumna polimeryzacyjna, *5* — aparat do rozpuszczania soli AH, *6* — płaszczowo-rurowe wymienniki ciepła, *7* — zbiornik wody, *8* — bęben chłodzący, *9* — walce kierujące, *10* — walce ciągnące, *11* — stanowisko do cięcia, *12* — zbiornik granulatu, *13* — aparat ekstrakcyjny, *14* — suszarka próżniowa

W procesie polimeryzacji wydziela się woda, której pary wychodząc z kolumny porywają ze sobą pary ε-kaprolaktamu. W celu zawrócenia ε-kaprolaktamu do środowiska reakcji, pary kieruje się do wymienników ciepła *6*, w których ε-kaprolaktam skrapla się i ścieka powtórnie do kolumny, a woda zbiera się w zbiorniku *7*.

Stopiony polimer przechodzi z kolumny reakcyjnej przez filierę (pod ciśnieniem) na bęben chłodzący *8*, znajdujący się w wannie z wodą chłodzącą. Ochłodzony polimer w postaci taśmy lub prętów przechodzi za

pomocą walców kierujących *9* i ciągnących *10* do stanowiska tnącego *11*. Granulat polimeru zbiera się w zbiorniku *12*, a następnie przemywa w ekstraktorze *13*. Przemyty produkt suszy się w suszarce próżniowej *14*, w temperaturze nie wyższej niż 125—130°C.

Konstrukcja reaktora kolumnowego do ciągłej polimeryzacji ε-kaprolaktamu może być różna: w postaci kolumny pionowej, w kształcie litery „U" lub „Γ". Schemat jednej z takich kolumn podano na rys. XVI.3.

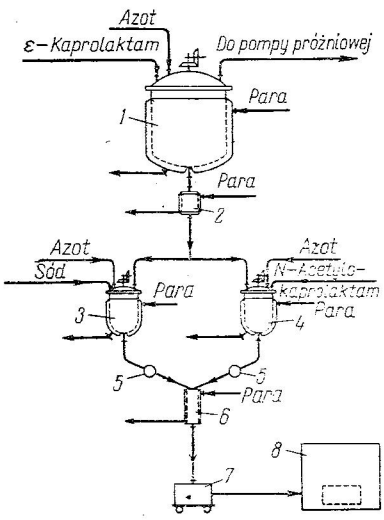


Rys. XVI.3. Kolumna do polimeryzacji ε-kaprolaktamu metodą ciągłą:
1 — wzierniki, *2* — odpowietrzniki, *3* — regulator poziomu, *4* — komory elektrycznych układów ogrzewczych, *5* — płytki perforowane, *6* — rura wewnętrzna, *7* — rura zewnętrzna, *8* — płaszcz parowy, *9* — regulacyjny zawór zwrotny, *10* — śruba regulacyjna

ε-Kaprolaktam i roztwór soli AH przechodzi do górnej części pierwszej sekcji kolumny w kształcie litery "U", w której utrzymuje się temperaturę 250—260°C. Maksymalną temperaturę 260—275° utrzymuje się w drugiej sekcji kolumny. Aby zapobiec mieszaniu się polimeru z przechodzącym w dół monomerem kolumna jest podzielona perforowanymi aluminiowymi przegrodami znajdującymi się w odległości 25—30 cm jedna od drugiej. Przy przeciętnej wysokości kolumny 10—12 m i średnicy 0,25—0,50 m wydajność poliamidu wynosi 5—6 kg/dobę.

Anionowa polimeryzacja ε-kaprolaktamu

Anionową polimeryzację ε-kaprolaktamu można prowadzić w roztworze lub w stopie w temp. 160—220°C w obecności katalizatorów zasadowych — metalicznego sodu, potasu, litu, wodorotlenku sodu i innych.
Taki sposób polimeryzacji anionowej ε-kaprolaktamu jest mniej korzystny od polimeryzacji hydrolitycznej i nie znalazł zastosowania w przemyśle. Jeżeli jednak zamiast wymienionych katalizatorów zasadowych zastosuje się katalityczne układy złożone z soli sodowej ε-kaprolaktamu i aktywatora (acyloamidy, izocyjaniany), w zasadniczy sposób zmienia się przebieg procesu. Przede wszystkim wzrasta wyraźnie szybkość reakcji i polimeryzację można prowadzić w odpowiednich formach w temperaturze niższej niż temperatura topnienia polimeru; proces przebiega do końca w ciągu 1—1,5 h; wydajność poliamidu wynosi 97—98%.
Metoda anionowej polimeryzacji ε-kaprolaktamu w obecności soli sodowej ε-kaprolaktamu i aktywatora została nazwana polimeryzacją szybką. Otrzymany tą metodą poliamid 6 jest znany pod nazwą *kaprolit* lub *kaprolon* w ZSRR, *tarnamid B* — w Polsce (przyp. tłum.).



Rys. XVI.4. Schemat produkcji kaprolitu:
1 — aparat do topienia i suszenia kaprolaktamu, *2* — filtr, *3* — reaktor do przygotowywania soli sodowej kaprolaktamu, *4* — aparat do przygotowywania roztworu N-acetylokaprolaktamu w kaprolaktamie, *5* — pompy dozujące, *6* — mieszalnik, *7* — forma, *8* — komora polimeryzacyjna

W praktyce jako układ katalityczny stosuje się sól sodową ε-kaprolaktamu i N-acetylokaprolaktamu.
Przemysłowy schemat produkcji kaprolitu w obecności tego układu katalitycznego podano na rys. XVI.4.
Umieszczony w aparacie *1* ε-kaprolaktam topi się w temp. 85—90°C i odwadnia dokładnie metodą azeotropowej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze azotu. Przy tym, z aparatu razem z wodą od-

destylowuje 10—15% monomeru, który następnie poddaje się regeneracji. Odwodniony ε-kaprolaktam przez filtr *2* wlewa się w równej ilości do reaktorów *3* i *4*. Do reaktora *3* dodaje się 0,6% mol metalicznego sodu (sól sodową ε-kaprolaktamu otrzymuje się także przez dodanie ługu sodowego i usunięcie dokładne wody) i energicznie mieszając w temp. 95—100°C otrzymuje się roztwór soli sodowej ε-kaprolaktamu w kaprolaktamie. Do reaktora *4* wprowadza się 0,6% mol N-acetylokaprolaktamu. Potem temperaturę w reaktorach *3* i *4* podwyższa się do 135—140°C i przy pomocy pomp dozujących *5* równe objętości obu roztworów kieruje się do mieszalnika *6*, w którym następuje szybkie zmieszanie. Ilość dozowanych do mieszalnika roztworów zależy od objętości stosowanej formy, w której przeprowadza się polimeryzację. Przygotowaną mieszaniną napełnia się formę, umieszcza w komorze grzejnej *8* i utrzymuje w niej przez 1 h, stopniowo podwyższając temperaturę od 140 do 180°C. W ciągu tego czasu zachodzi polimeryzacja ε-kaprolaktamu i krystalizacja tworzącego się poliamidu. Po tym formę powoli chłodzi się i wyjmuje wyrób. Polimer nie wymaga odmywania i suszenia, ponieważ zawartość w nim monomeru jest bardzo mała.

Szybką polimeryzację ε-kaprolaktamu stosuje się w przemyśle do otrzymywania przede wszystkim grubościennych wyrobów o dużych gabarytach. Fizykomechaniczne własności wyrobów z kaprolitu są lepsze niż z poliamidu 6, otrzymanego metodą hydrolitycznej polimeryzacji ε-kaprolaktamu.

Własności i zastosowanie poliamidów

Masa cząsteczkowa technicznych poliamidów waha się w granicach 8 000—25 000. Są one twardymi, podobnymi do rogu produktami, o barwie od białej do jasnokremowej. Niektóre z nich, przede wszystkim kopolimery są prawie przezroczyste. Temperatura topnienia krystalicznych, alifatycznych poliamidów leży w granicach 180—280°C. Ze wzrostem liczby grup amidowych w makrocząsteczce poliamidu wzrasta jego temperatura topnienia, sztywność i twardość. Poliamidy z nieparzystą ilością grup metylenowych między wiązaniami amidowymi topią się w niższej temperaturze niż poliamidy z o jeden mniejszą, parzystą, ilością grup metylenowych.

Poliamidy charakteryzują się dużą odpornością na uderzenie i elastycznością; ulegają wyciąganiu w temperaturze pokojowej, przebiegającemu ze zmniejszeniem średnicy próbki i tworzeniem się tzw. „szyjki". W wyniku wyciągania długość włókna lub folii z poliamidu można zwiększyć 4—6 razy.

Homopoliamidy dobrze rozpuszczają się tylko w rozpuszczalnikach silnie polarnych, takich jak stężone kwasy (siarkowy, solny, azotowy, mrówkowy itd.), fenole i amidy; nie rozpuszczają się w wodzie, węglowodorach i niższych alkoholach. Roztwory zasad rozkładają poliamidy nieco aktywniej niż woda.

Podczas ogrzewania poliamidów w atmosferze powietrza następuje ich destrukcja oksydacyjna, wzrastająca znacznie pod wpływem promieniowania nadfioletowego i światła słonecznego. W stanie stopionym przy kontakcie z powietrzem utlenienie zachodzi tak szybko, że w ciągu kilku minut następuje ich ciemnienie.

Utlenieniu poliamidów towarzyszy znaczne pogorszenie własności fizykomechanicznych.

Fizykomechaniczne własności poliamidów bez napełniaczy podano w tabl. XVI.1.

Tablica XVI.1. Własności fizykomechaniczne poliamidów

Własności	Poliamid 6,6/6	Poliamid 6,10	Poliamid 6	Poliamid 6,6	Kaprolit	Fenilon	Poliamid 12
Gęstość, g/cm^3	1,12	1,10	1,13	1,14	1,16	1,30—1,40	1,02
Wytrzymałość, MN/m^2							
na rozciąganie	44,1—49,0	44,1—49,0	54,0—68,7	78,5—107,9	88,3—93,2	78,5	49,0
na ściskanie	68,6—83,4	83,1—98,1	83,1—98,1	98,1—117,7	17,7—122,6	—	58,9
na zginanie statyczne	27,5—29,4	98,1—117,7	88,3—98,1	98,1—107,9	117,7—147,2	107,9	63,8
na ścinanie	—	54,0	58,9	—	—	—	—
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MN/m^2	549	1079—1177	785—981	1570	2021—2266	—	1570
Udarność, kJ/m^2	196—245	98—118	98—128	98—157	98—157	98	88—98
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	300—350	100	100—150	100	120	50	250
Twardość wg Brinella, MN/m^2	40—45	100—150	100—120	80—100	200—250	do 340	75
Temperatura topnienia, °C	168—176	213—221	210—215	—	220	430	180
Temperatura mięknienia wg Vicata, °C	115	205—210	200	230	220—230	270	140
Temperatura ugięcia wg Martensa, °C	65	60	55	65	—	—	—
Współczynnik przewodzenia ciepła, $W/(m \cdot K)$	0,23	0,24	0,24	0,24—0,29	0,24—0,29	0,19	0,24
Ciepło właściwe, $kJ/(kg \cdot K)$	—	—	—	0,08	—	1,42	2,60
Współcz. rozsz. cieplnej, liniowej, $\alpha \cdot 10^5$, $°C^{-1}$	13—13,5	11—12	11	5—6	10	34	10
Opór elektr. właściwy							
powierzchniowy, Ω	—	—	$1 \cdot 10^{13}$—$1 \cdot 10^{14}$	—	—	$1 \cdot 10^{14}$	$6{,}8 \cdot 10^{15}$
skrośny, $\Omega \cdot cm$	—	$\geqslant 10^{14}$	10^{14}	10^{14}	—	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$
Współcz. strat dielektrycznych przy 10^6 Hz	—	$\geqslant 0{,}03$	0,02—0,03	0,02	—	—	0,02—0,025
Przenikalność elektryczna przy 10^6 Hz	—	—	4,2	4,0	—	—	3 · 3,5
Wytrzymałość elektryczna, kV/mm	—	$\geqslant 20$	25	20—25	—	22	28—30
Chłonność wody, %	6—8	$\leqslant 0{,}4$	8—12	7—8	2	2,7	—
Odporność na benzynę, %	0,2	—	—	0,4	—	—	—

Tablica XVI.2. Własności fizykomechaniczne niektórych poliamidów z napełniaczami

Własności	Poliamid 6				Poliamid 6,10			
	z talkiem (10%)	z grafitem (10%)	z dwusiarczkiem molibdenu (1,5%)	z siarczanem baru (10%)	z talkiem (10%)	z grafitem (10%)	z dwusiarczkiem molibdenu (10%)	z siarczanem baru (5%)
Gęstość, g/cm³	1,16	1,14	1,14	—	1,14	1,14	—	1,15
Wytrzymałość, MN/m²								
na rozciąganie	68,6—78,5	63,8—78,5	49,0—54,0	44,1—49,0	49,0—58,8	49,0—58,9	49,0—58,8	49,0—58,8
na ściskanie	—	78,5—98,1	—	83,4—88,3	78,5—98,1	78,5—88,3	78,5—98,1	78,5—98,1
na zginanie	98,1—107,9	96,1—98,1	—	83,4—88,3	98,1—107,9	88,3—98,1	83,4—88,3	78,5—83,4
Moduł sprężystości przy ściskaniu, MN/m²	—	3 335	—	—	3 531	—	—	—
Udarność, kJ/m²	58,8—78,5	58,8—78,5	88,3—98,0	78,5—98,0	49,0—78,5	49,0—78,5	49,0—98,0	49,0—98,0

Można znacznie polepszyć własności poliamidów przez wprowadzenie różnych napełniaczy — grafitu, talku, dwusiarczku molibdenu, włókna szklanego itp.

Fizykomechaniczne własności niektórych poliamidów z napełniaczami podano w tabl. XVI.2.

Napełniacze nieco obniżają elastyczność materiału, ale zmniejszają także chłonność wody, współczynnik tarcia i współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej. Wyroby z poliamidów z napełniaczami mają bardziej stabilne własności fizykomechaniczne, podwyższoną odporność na deformację i bardziej stabilne wymiary, mało zmieniające się pod wpływem wilgoci i temperatury. Umożliwia to stosowanie poliamidów, zawierających dużą ilość napełniaczy, w radioeletronice i budowie przyrządów, do wyrobu części o małej tolerancji wymiarów, pracujących w temperaturach od −60 do 120°C.

Poliamidy mają dobre własności antyfrykcyjne. Określając je wartościami współczynnika tarcia ustępują tylko polimerom fluorowym. Natomiast ich odporność na zużycie i obciążenie jest znacznie większa niż polimerów fluorowych. Wprowadzenie antyfrykcyjnych napełniaczy, np. grafitu i dwusiarczku molibdenu jeszcze bardziej podwyższa odporność na zużycie poliamidów i zmniejsza ich współczynnik tarcia w przybliżeniu 1,5 razy.

Połączenie dużej wytrzymałości mechanicznej z dobrymi własnościami antyfrykcyjnymi i elektroizolacyjnymi, odpornością na chemikalia i korozję stawia poliamidy w szeregu ważniejszych materiałów konstrukcyjnych. Z poliamidów wyrabia się koła zębate, panewki łożyskowe, tuleje, rolki, mufy, krzyżulce, łopatki śrub napędowych i wentylatorów, części izolacji elektrycznej, instrumenty medyczne.

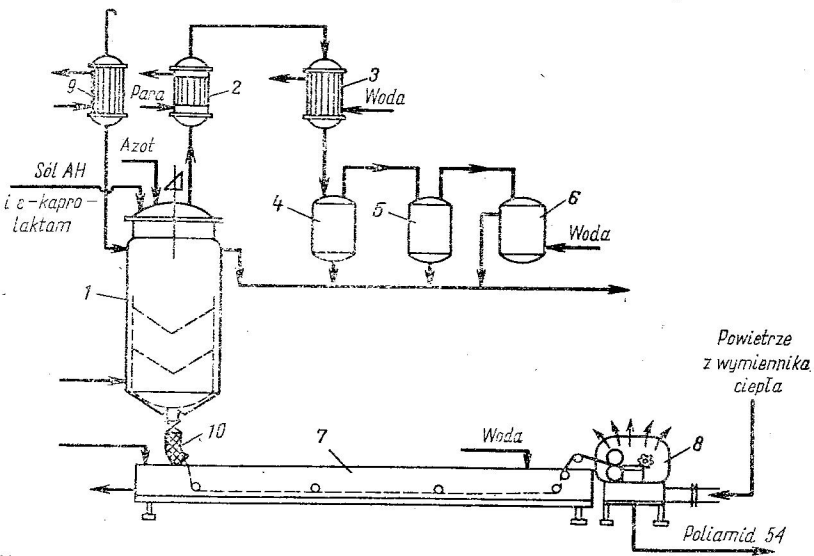
Łożyska i inne ulegające tarciu części z poliamidów mogą pracować bez smarowania lub smarowane wodą. Wyroby z poliamidów z napełniaczem — grafitem, talkiem i dwusiarczkiem molibdenu są samosmarujące. Z tego względu stosowanie poliamidów szczególnie jest celowe w przemyśle tekstylnym i spożywczym, gdzie smarowanie części ulegających tarciu jest utrudnione lub niepożądane.

Poliamidy znajdują szerokie zastosowanie do wyrobu folii, powłok lakierniczych, materiałów impregnacyjnych i klejów. Folie poliamidowe są stosowane jako przezroczyste osłony przy uprawie roślin szklarniowych oraz jako materiał opakowaniowy; otrzymuje się z nich filmy fotograficzne, sztuczną skórę i inne materiały. Dużą wytrzymałość mają folie poliamidowe wzmocnione słabo skręconymi nićmi z poliamidu 6,6 lub z politereftalanu etylenowego. Folie poliamidowe otrzymuje się zwykle przez formowanie w stanie stopionym.

Duży efekt ekonomiczny osiąga się stosując powłoki poliamidowe. Nanosi się je metodą natryskiwania, a pokrycia na tkaniny, folie i powierzchnie niemetaliczne — metodą nanoszenia z roztworu. Najlepszą metodą nanoszenia powłok jest metoda fluidyzacji, polegająca na zanurzaniu ogrzanych części w warstwie zawieszonego w strumieniu gazu obojętnego proszku poliamidowego, który stapia się na powierzchni przedmiotu w jednorodną powłokę.
Powłoki poliamidowe wykazują dużą wytrzymałość mechaniczną i odporność na chemikalia. Stosuje się je do zabezpieczania rur i zbiorników, izolacji przewodów elektrycznych, wyrobu materiałów warstwowych, wykończenia tkanin, skóry itd.

Poliamidy modyfikowane

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych sposobów modyfikacji własności poliamidów jest synteza kopolimerów. Produkuje się szeroki asortyment kopoliamidów (poliamidy 54, 548, 54/10 i inne prod. ZSRR) łączących zespół takich cennych własności jak elastyczność, odporność na zużycie, wytrzymałość mechaniczna, własności adhezyjne itp.
Na rys. XVI.10 podano schemat technologiczny otrzymywania jednego z najbardziej rozpowszechnionych kopolimerów — poliamidu 54.



Rys. XVI.10. Schemat produkcji poliamidu 54:
1 — reaktor do polikondensacji, *2* — deflegmator rurowy, *3* — chłodnica, *4* — zbiornik wody, *5* — zbiornik wyrównawczy, *6* — zamknięcie hydrauliczne, *7* — wanna chłodząca, *8* — stanowisko do cięcia, *9* — deflegmator, *10* — filtr

Do reaktora polikondensacji *1* wprowadza się sól AH i ε-kaprolaktam i przy ciągłym mieszaniu w strumieniu azotu (zawartość tlenu nie większa niż 0,05%) ogrzewa się do temp. 240—260°C. W procesie polikondensacji wydziela się woda, której pary wychodząc z reaktora porywają pary ε-kaprolaktamu.

W deflegmatorze rurowym *2* ε-kaprolaktam skrapla się i spływa z powrotem do reaktora. Po zakończeniu polikondensacji stopiony polimer przechodzi przez filtr *10*, a następnie jest wytłaczany w postaci taśmy i chłodzony w wannie *7*. Dalej taśma przechodzi na stanowisko tnące *8*. (Na stanowisko tnące kieruje się także gorące powietrze z wymiennika ciepła w celu osuszenia granulatu).

Stopień krystaliczności kopoliamidów jest niższy niż homopolimerów; topią się one w niższych temperaturach, rozpuszczają się w słabo polarnych rozpuszczalnikach, zwłaszcza w alkoholach: metylowym, etylowym i innych.

Roztwory kopoliamidów w mieszaninach wodno-alkoholowych lub innych rozpuszczalnikach stosuje się jako kleje do folii poliamidowych lub części z poliamidów, a także do produkcji folii poliamidowych metodą wylewania.

Drugi ważny sposób modyfikacji poliamidów polega na ich obróbce formaldehydem w roztworze alkoholowym w obecności kwasu jako katalizatora. Przy tym tworzą się hydroksymetylopoliamidy

$$\cdots\!-\!NH-(CH_2)_n-NHCO-(CH_2)_m-CO-\cdots \xrightarrow{CH_2O}$$
$$\rightarrow \cdots\!-\!NH-(CH_2)_n-\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{N}CO-(CH_2)_m-CO-\cdots$$

W zależności od typu poliamidu wyjściowego i stopnia podstawienia można otrzymać hydroksymetylopoliamidy o różnych własnościach. Jednak polimery te zachowują cechy właściwe poliamidom, jak odporność na aromatyczne i chlorowane węglowodory, oleje, tłuszcze, pleśnie i bakterie oraz dobre własności mechaniczne. Jednocześnie wykazują one dużą adhezję do wielu materiałów dzięki obecności polarnych grup hydroksymetylowych.

Hydroksymetylopoliamidy — termoreaktywne oligomery, pod wpływem ogrzewania do temp. 150—200°C lub w obecności kwasów (katalizatory), w temperaturze pokojowej przechodzą w stan nietopliwy i nierozpuszczalny wskutek odszczepienia wody i połączenia sąsiednich makrocząsteczek mostkami metylenowymi. Hydroksymetylopoliamidy mogą wchodzić w reakcję z żywicami fenolowo- i mocznikowo-formaldehydowymi.

Poliamidy można także modyfikować żywicami epoksydowymi. Przy tym grupy aminowe poliamidów reagują z grupami epoksydowymi żywic epoksydowych, tworząc liniowe lub przestrzenne kopolimery blokowe. Najczęściej jednak tę reakcję stosuje się do modyfikacji żywic epoksydowych małocząsteczkowymi poliamidami, otrzymanymi z wieloamin (etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczteroamina i inne) oraz di- i trimeryzowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych oleju lnianego, sojowego i tungowego.

Zagadnienia bhp oraz ochrona środowiska

W procesie produkcji poliamidów stosuje się różne związki chemiczne — alifatyczne i aromatyczne dwuaminy, kwasy, chlorki kwasowe, laktamy, metanol itd. Wiele z nich jest toksycznych. Tak np. sześciometylenodwuamina ma silnie drażniące działanie na skórę i błony śluzowe oczu, wywołuje zmiany we krwi, a także zmiany naczyniowe w płucach, nerkach i sercu. Największe dopuszczalne stężenie sześciometylenodwuaminy w powietrzu pomieszczeń fabrycznych wynosi $1 \cdot 10^{-6}$ kg/m^3.

ε-Kaprolaktam może wywoływać mdłości, bóle głowy, a przy ostrym zatruciu — krótki oddech i drgawki. Największe dopuszczalne stężenie ε-kaprolaktamu w powietrzu pomieszczeń produkcyjnych wynosi $1 \cdot 10^{-6}$ kg/m^3.

Pomieszczenia i stanowiska do otrzymywania poliamidów powinny odpowiadać normom przyjętym dla tej kategorii produkcji.

Poliamidy produkuje się w postaci proszku lub drobnego granulatu. Dlatego podczas pracy z nimi należy stosować przeciwpyłowe opaski lub respiratory i specjalną odzież z miękkiej tkaniny bawełnianej.

Prace z poliamidami należy wykonywać w gumowych rękawicach, ponieważ przy długotrwałym kontakcie z nimi możliwe są różnego rodzaju zapalenia skóry (szczególnie wilgotnej), wywołane obecnym w polimerze monomerem.

Poliamidy są palne przy kontakcie z odkrytym ogniem. Mieszaniny pyłu poliamidowego z powietrzem są wybuchowe.

Podczas przetwarzania poliamidów w wysokich temperaturach zachodzi nieznaczne wydzielanie pozostałego monomeru i produktów lotnych powstałych wskutek częściowej destrukcji. Z tego względu pomieszczenia fabryczne, w których przetwarza się poliamidy powinny posiadać odpowiednią lokalną i ogólną wentylację, a proces przetwórstwa powinien być maksymalnie zmechanizowany i zautomatyzowany.