

Puoliaromaattiset korkealämpöpolyamidit

Ennen puoliaromaattisten polyamidien tuloa markkinoille rajoittui tietämykseni polyamideista suunnilleen siihen, että tunsin PA6 ja PA66 peruspolyamidit ja tiesin että PA12 on erikoispolyamidi joka ei ime vettä sekä PA46:lla on korkeampi lämmönkesto. Nykyään markkinoilla on edellämainittujen lisäksi suuri joukko niin kutsuttuja puoliaromaattisia polyamideja, joiden koostumuksesta tai rakenteesta minulla ei ollut tarkempaa tietoa. Valmistajien esitteissäkin kerrotaan usein hyvin rajoitetusti polymeerien koostumuksesta ja alkuperästä. Tämän artikkelin taustalla on kiinnostukseni selvittää mistä kaikki nykyaikaiset Grivoryt, Zytel HTN:t, Amodelit ja muut puoliaromaattiset, nk. korkealämpöpolyamidit, on oikeastaan tehty. Samalla otin selvää mitä uutta polyamidien kehityksessä tapahtuu.

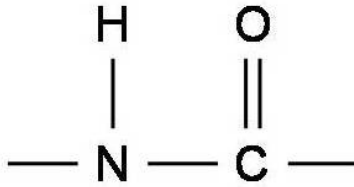
Artikkeli kirjoitettu kansantajuisella kielellä. Kemiallisten kaavojen ja taulukoiden tarkoitus ei ole sekoittaa lukijaa, vaan tukea tekstissä mainittujen asioiden ymmärtämistä. Suuri kiitos DuPontille ja EMS:ille asiaan liittyvistä tiedoista. Lähdeluettelo löytyy artikkelin lopusta.

Olkaa hyvä.

Erik Lähteenmäki

Peruspolyamidit

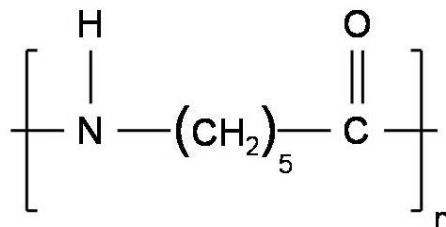
Polyamidi on muovi eli polymeeri, jonka polymeerirakenteessa aina esiintyy amidiryhmä (kuva 1), jota voi polyamidien yhteydessä kutsua myös amidisidokseksi.



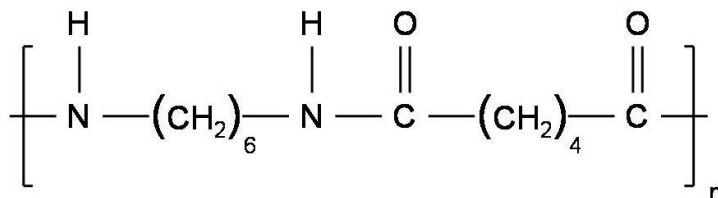
Kuva 1. Amidiryhmä

Polyamidista käytetään usein myös nimeä "Nylon", jonka alkuperä on Englannissa, jossa sen käyttäjät polyamidin historian alkuaikoina tunnistivat raaka-aineen sen rahtipakkaukseen merkitystä tekstistä "NY-LON", joka oikeastaan kertoi rahdin lähtö- ja saapumissatamat "New York" ja "London".

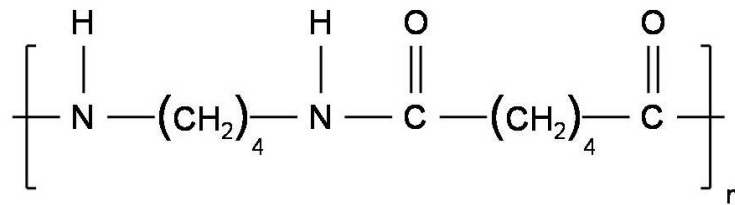
Maailmassa valmistettavasta polyamidista valtaosa on tuttuja polyamidi 6 (PA6) ja polyamidi 66 (PA66) lajikkeita. Polyamidi 6 valmistetaan polymerisoimalla kaprolaktaami, joka sisältää amidiryhmän molemmat osat. PA66 valmistetaan polymerisoimalla heksametyleenidiamiini (HMD) ja adipiinihappo. Nimitys "66" tulee sekä HMD:n että adipiinihapon kuudesta hiiliatomista. Harvinaisempi polyamidipolymeeri on diaminobutaanista ja adipiinihaposta polymerisoitu PA46. Sillä on paljon korkeampi sulamislämpötila kuin PA6:lla ja PA66:lla.



PA6



PA66



PA46

Kuva 2. Tyypillisiä polyamideja: PA6, PA66 ja PA46

Edellämainitut PA6, PA66 ja PA46 kuuluvat niisanottuihin alifaattisiin polyamideihin, kun taas tässä artikkelissa tarkemmin käsiteltävät polyftalamiidit (PPA) kuuluvat niiden rakenteessa esiintyvän aromaattisen bentseenirenkaan takia puoliaromaattisiin polyamideihin.

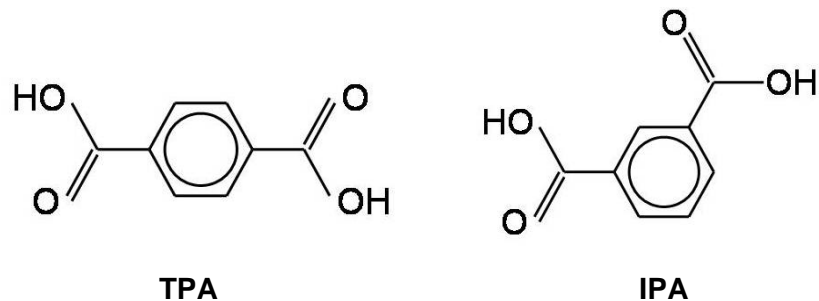
Puoliaromaattisten polyamidien ominaisuudet verrattuna aromaattisiin polyamideihin, kuten PA66 ja PA6, ovat parempi mittapitävyys (alhainen ja hitaampi kosteuden imeytyminen), liuottimien ja hydrolyysin kesto sekä mekaaninen lujuus korkeammassa lämpötiloissa.

Taulukossa on esitetty artikkelissa käsiteltyjen tyypillisten polyamidilajikkeiden ominaisuuksia. Yleisesti ottaen PPA-lajikkeilla on korkeampi lasisiirtymälämpötila, korkeampi sulamislämpötila kuin alifaattisilla PA66:lla ja PA46:lla. Lisäksi alhaisempi ja hitaampi kosteuden imeytyminen tekee PPA-lajikkeista vakaampia ominaisuuksiltaan.

Polymeeri	Lasiirtymä- lämpötila T _g (C)	Sulamis- lämpötila T _m (C)	Taipumis- lämpötila HDT A (C)	% H ₂ O 24 tuntia, 2mm
PA 6T/6I (Grivory HTV-3H1)	-	325	280	-
PA 6T/DT (Zytel HTN 51G35 HSL)	140	300	264	0,5%
PA 6T/6I/66 (33% lasikuitua)	125	312	278	0,5%
PA 6T/66 (Zytel HTN 52G35 HSL)	90	310	285	0,5%
PA 46 (30% lasikuitua)	80	295	290	1,5%
PA 66 (Zytel 33-35% lasikuitua)	65	263	252	1,2%

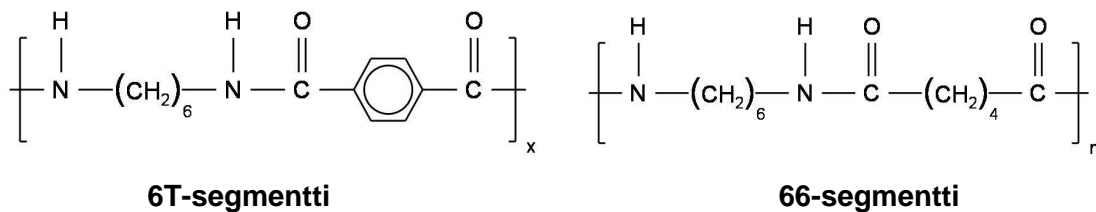
Eri PPA rakenteita

Selostettaessa puoliaromaattisten polyamidien rakennetta on hyvänä lähtökohtana PA66:n rakenne, jota eri tavoin muokkamalla saadaan erilaisia puoliaromaattisia polymeereja. Melkein kaikissa kaupallisissa PPA lajikkeissa polymeerin aromaattinen osa saadaan käyttämällä joko tereftaalihappoa (TPA) tai isoftaalihappoa (IPA)



Kuva 3. Tereftaalihappo (TPA) ja Isoftaalihappo (IPA)

Ensimmäisenä esitellään puoliaromaattisissa polyamideissa kaikkein useimmiten esiintyvä 6T/66-rakenne (kuva 4). Alkulähtökohtana on PA66:n rakenne, jossa yksinkertaisesti vaan vaihdetaan adipiinihapon tilalle tereftaalihappo. Kun vähintään 55%:ssa* molekyyleistä adipiinihappo on korvattu tereftaalihapolla voidaan tuotetta kutsua PPA:ksi, jonka tunnus on 6T/66. Tässä on huomioitava, että tuote ei ole 6T ja 66 polymeerien sekoitus (blendi) vaan aito 6T/66 kopolymeeri, jossa 6T ja 66 rakenteet vuorottelevat molekyyliketjussa.

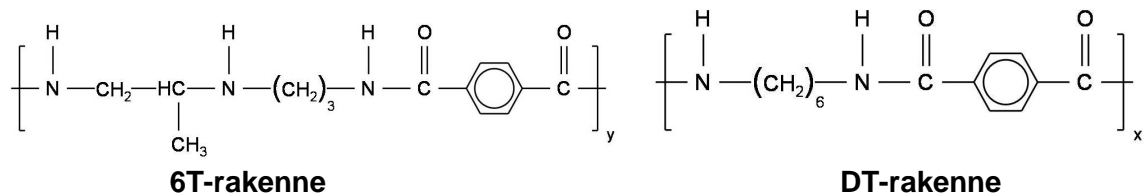


Kuva 4. PA 6T/66

Tunnettuja 6T/66 PPA tuotteita ovat Amodel 4000, DuPontin Zytel HTN52 ja EMS:in Grivory HT2 -tuotesarjat sekä Suomessa vähemmän tunnettu Mitsui valmistama Arlen.

*ASTM D5336 määrittää PPA:ksi polyamidin, jossa tereftaalihapon ja/tai isoftaalihapon yhteinen mooliprosentti on vähintään 55% polymeeriketjun rakenteessa olevista kahdenarvoisista hapoista.

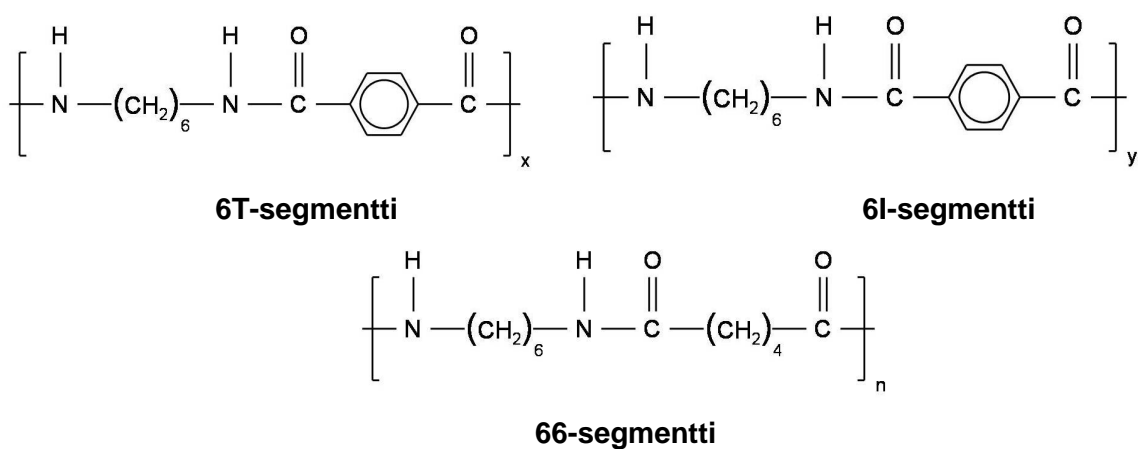
Toinen yleinen PPA rakenne on 6T/DT (kuva 5), joka tunnetaan myös nimellä 6T/MPMDT. Verrattaessa jälleen PA66:een, tässä versiossa kaikki adipiinihappo on korvattu tereftaalihapolla ja lisäksi vielä osa heksametyleenidiamiinista (HMD) on korvattu 2-metyylipentametyleenidiamiinilla (MPMD), jonka tehtävänä on muokata kiteisyyttä sen verran että muovi on sulatyöstettävää ja mahdollista ruiskuvalaa. 6T/DT- suhde voi olla mikä tahansa. Tuote luokitellaan aina PPA:ksi, koska kaikki adipiinihappo on korvattu TPA:lla



Kuva 5. PA 6T/DT (6T/MPMDT)

Tunnettuja 6T/DT (6T/MPMDT) tuotteita ovat LNP:n Thermocomp UF, sekä Zytel HTN 51

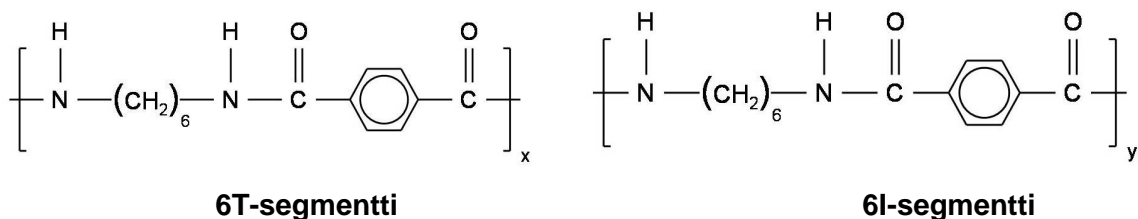
Kolmas tässä artikkelissa esitettävä PPA rakenne on 6T/6I/66 -terpolymeeri. Se on perusperiaatteltaan samanlainen kuin ensimmäisenä esitelty 6T/66 rakenne, mutta adipiinihappoa korvataan tereftaalihapon (TPA) lisäksi myös isoftaalihapolla (IPA). Jotta tuotetta voidaan kutsua PPA:ksi on 6T+6I:n osuus oltava yli 55 mooli-%.



Kuva 6. PA 6T/6I/66

Tunnettuja 6T/6I/66 tuotteita ovat Amodel 1000 AS ja HS -sarjat

Edelliseen verrattuna, kun kaikki adipiinihappo korvataan aromaattisilla dihapoklorideilla TPA ja IPA, ei 66-segmenttejä jää jäljelle ollenkaan, jolloin saadaan 6T/6I kopolymeeri.



Kuva 7. PA 6T/6I

Eräs tunnetuimpia 6T/6I tuotteita on EMS:in Grivory HT1-sarja.

Muita tunnettuja puoliaromaattisia rakenteita:

(X seoksen kaavassa merkitsee että valmistaja ei halua eritellä koostumusta tarkemmin.)

Grivory G = 6I/6T

Grivory GV = PA66 + 6I/6T

Grivory HT3 = PA60T/X

Ultramid T = 6T/6

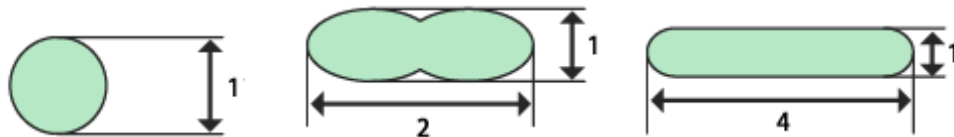
Zytel 53 = 6T/6I + PA66

Zytel 54 = 6T/XT + I

Keksintöjen aika ei ole ohi

Suurimmat polyamidivalmistajat tekevät urauurtavaa työtä jatkuvalla kehityspanostuksellaan. Kehitys ei ole pysähtynyt ja patenteja uusille keksinnöille haetaan jatkuvasti. Seuraavassa kaksi esimerkkiä mielenkiintoisista kehitystuloksista, jotka suurella todennäköisyydellä sovelletaan kaupallisiin tuotteisiin, vaikka niiden taustalla olevaa teknologiaa ei tuotteiden julkistuksessa aina erikseen mainitakaan.

Vuonna 2009 EMS on hakenut patenttia poikki-pinta-alaltaan litteiden lasikuitujen vaikutuksesta puoliaromaattisten polyamidiseosten ominaisuuksiin. Julkaisussa on vertailtu miten lasikuidun poikki-pinta-alan muoto ja mitoitus vaikuttavat matalaviskoosisten PA 6T/6I sekä PA 6T/66 -perustaisten polyamidien ominaisuuksiin. Kokeessa polyamideihin sekoitettiin kolmea poikki-pinta-alaltaan erilaista lasikuitua: 1. tavallista, halkaisijaltaan 10 mikrometrin paksuista, poikki-pinnaltaan pyöreää lasikuitua, 2. poikki-pinta-alaltaan sivujen suhteella 2:1 olevaa pyöreäreunaista litteää lasikuitua sekä 3. poikki-pinta-alaltaan sivujen suhteella 4:1 olevaa litteää lasikuitua.



Kuva 8. Lasikuidun eri poikki-pinta-aloja (Kuva: Nittobo)

Testeissä litteän lasikuidun todettiin antavan ruiskuvalukappaleessa todella suuria parannuksia varsinkin virtaus suunnasta poikittain mitatuille ominaisuuksille. Yleensä lasikuitu orientoituu voimakkaasti ruiskutus suunnan mukaisesti, josta on seurauksena sekä lujuus- että kutistumaeroja poikittaissuuntaan verrattuna. Tunnetuin ilmiö tämän seurauksena on ruiskuvalukappaleen kieroutuminen. Sekä PA 6T/66 että PA 6T/6I -polymeerillä joihin oli sekoitettu 60% 4:1 sivusuhteella olevaa litteää lasikuitua, olivat poikittaislujuudeltaan 50% lujempia verrattuna vastaaviin tuotteisiin pyöreillä lasikuiduilla. Vastaavasti poikittaisjäykkyys kasvoi 34 ja 39 prosenttia. Samassa kokeessa todettiin myös taipumislämpötilan (HDT C) kasvu 30C astetta, viskositeetin alenemisesta johtuva vähäisempi lasikuitujen katkeileminen ruiskuvalun yhteydessä, sekä alhaisempi täyttymispaine.

DuPont on tutkinut eri polyamidiseosten vaikutusta pitkäaikaislämmönkestoon ja kertoo tutkimustuloksia 2010 ilmestyneessä patenttihakemuksessaan. Lämmönkesto on muovin tärkeä ominaisuus DuPontille vahvoilla alueilla kuten autoteollisuuden sekä sähkö- ja elektroniikkateollisuuden komponenteissa. Esim. auton konepellin alla jopa yli 200 C asteen

lämpötilat ovat mahdollisia. Kokeessa vertailtiin aluksi PA66:n ja kahden PA66/6T seoksen pitkäaikaislämmönkestoa kahdella eri lämpöstabilisaattorilla. Perinteinen kuparisuolapohjainen lämpöstabilisaattori osoittautui heikommaksi kuin kokeiltu polyhydrinen alkoholi, jonka vaikutus 500 ja 1000 tunnin kokeissa 210 C asteen lämpötilassa oli melkein kaksi kertaa parempi. Kokeita jatkettaessa saatiin odottamaton ja yllättävä tulos, kun seokseen lisättiin 5% PA6 polymeeriä ja lämpöstabilisaattorina käytettiin polyhydristä alkoholia. Tuloksena 500 ja 1000 tunnin kokeessa 210 C asteen lämpötilassa koeseoksen vetolujuus säilyi miltei muuttumattomana, mikä on todellisuudessa aivan huippusaavutus. Taulukossa on vertailtu tavallisen PA66:n ja patenttihakemuksessa esitellyn seoksen pitkäaikaislämmönkesto.

Tuote	PA66 + 30% lasikuitua + Cu-pohjainen lämpöstabilisaattori	PA66/6T + PA6 + 35% lasikuitua + polyhydrinen alkoholi
Vetolujuus [MPa] 0 / 500 / 1000 tuntia 210 C asteessa	207,8 / 160,7 / 62,0	208 / 227 / 205
Murtovenymä [%] 0 / 500 / 1000 tuntia 210 C asteessa	3,8 / 2,0 / 1,1	3,4 / 3,5 / 2,7

Patenttihakemuksessa esitetyt teknisiä tuloksia ja erään Dupontin vasta julkistetun tuotteen teknisiä tietoja verrattaessa, voidaan olettaa että keksintö on jo siirtynyt kaupalliseksi tuotteeksi.

Lähdeluettelo:

- High performance polyamides fulfill demanding requirements for automotive thermal management components, DuPont Engineering Polymers, Cavid Glasscock, Walter Atolino, Gary Kozielski, Marv Martens
- United States Patent Application Publication No.: US 2009/0062452 A1, High temperature polyamide molding compounds reinforced with flat glass fibers, EMS-Patent AG, Philipp Harder, Thomas Jeltsch, Nikolai Lamberts
- United States Patent Application Publication No.: US 2010/0029820 A1, Long-term heat aging resistant polyamide compositions, E.I. Du Pont De Nemours and Company, Robert J. Palmer, Marvin M. Martens
- IDES tietokanta
- Valmistajien www-sivut, esitteet ja datalehdet
- Nittobo, Japani, www-sivut