

GRZEGORZ LEWANDOWSKI, ESTERA RYTWIŃSKA, EUGENIUSZ MILCHERT

Politechnika Szczecińska  
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej  
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
e-mail: Grzegorz.Lewandowski@ps.pl

## Właściwości fizyczne i zastosowanie poliamidu 12

**Streszczenie** — W artykule referatowym przedstawiono najważniejsze właściwości i kierunki zastosowania poliamidu 12. Dużo miejsca poświęcono strukturze krystalicznej tego polimeru i jej przemianom, a także wpływowi tych zjawisk na właściwości lepkosprężyste PA 12. Obszernie omówiono też powiązanie właściwości relaksacyjnych poliamidu 12 z jego charakterystyką dielektryczną. Zwrócono też uwagę na rolę warstwy wierzchniej polimeru i na wpływ reakcji usieciowania. Szczególnie cenne cechy PA 12 z punktu widzenia jego użytkowania to mała absorpcja wody sprzyjająca trwałości wymiarów oraz dobre właściwości dielektryczne.

**Słowa kluczowe:** poliamid 12, struktura krystaliczna, charakterystyka relaksacyjna, właściwości użytkowe, zastosowanie.

### PHYSICAL PROPERTIES AND APPLICATION OF POLYAMIDE 12

**Summary** — In the review the most important properties and directions of application of polyamide 12 were presented. Special attention has been paid to crystalline structure of the polymer and its transformations as well as to the effects of these phenomena on viscoelastic properties of PA 12. The relation between relaxation properties of PA 12 and its dielectric characteristics was widely discussed. The role of surface layer of the polymer and the influence of crosslinking reaction were also marked. From the user's point of view low water absorption, promoting the dimensional stability, and good dielectric properties are especially advantageous features of PA 12.

**Key words:** polyamide 12, crystalline structure, relaxation characteristics, useful properties, application.

Liczne zalety materiałów polimerowych, takie jak mały ciężar właściwy (lekkość tworzywa), odporność na korozję oraz duża wytrzymałość mechaniczna sprawiły, że tradycyjne tworzywa metaliczne coraz częściej zastępuje się polimerami [1]. Dotyczy to przede wszystkim zastosowań w charakterze elementów budowy maszyn, rur, obudów urządzeń a także opakowań, a więc dziedzin, w których tworzywa polimerowe zajmują obecnie dominującą pozycję.

Ze względu na znakomite właściwości poliamidu 12 (PA 12) wzrasta zainteresowanie możliwościami jego wykorzystania. Pomimo stosunkowo wysokiej ceny PA 12, trzy- do pięciokrotnie przewyższającej cenę poliamidu 6,6 (PA 6,6) lub poliamidu 6 (PA 6), jest on coraz częściej wykorzystywany jako tworzywo konstrukcyjne, zwłaszcza w produkcji elementów precyzyjnych maszyn i urządzeń oraz samochodowych systemów paliwowych i hamulcowych. Cenne zalety PA 12 [2] — stałość wymiarów w środowisku o zmiennej wilgotności, duża wytrzymałość mechaniczna, elastyczność (zwłaszcza w niskiej temperaturze) i znakomite właściwości dielektryczne — z nadwyżką rekompensują wysokie koszty polimeru.

Niniejszy artykuł, przedstawiający właściwości fizykochemiczne i użytkowe PA 12 oraz możliwości jego zastosowań, stanowi kontynuację opracowania dotyczącego metod otrzymywania PA 12 [3].

### POLIMORFIZM POLIAMIDU 12

Poliamidy występują w trzech formach krystalicznych:  $\alpha$ ,  $\beta$  lub  $\gamma$ , w zależności od sposobu prowadzenia krystalizacji — z rozcieńczonego roztworu, z fazy stopionej w procesach rozciągania lub wygrzewania bądź też w wyniku oddziaływania fenolem lub jodem. Na przykład, poliamidowi 11 może odpowiadać co najmniej pięć postaci krystalicznych, mianowicie trójskośna  $\alpha$ , jednoskośna  $\beta$  oraz trzy heksagonalne i pseudoheksagonalne postaci  $\gamma$ ,  $\delta$  i  $\delta'$  o różnych sieciach przestrzennych [4].

Krystalizacja do fazy  $\alpha$  powoduje wzrost przewodności prądu stałego oraz zmniejszenie udziału polaryzacji ustawienia [5]. W materiałach użytkowych korzystne jest występowanie komórek elementarnych  $\gamma$ ; są one jednoskośne i charakteryzują się skróconymi okresami identyczności osi łańcucha [6].

Geigenfeind i Owen [7] scharakteryzowali metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM — *Transmission Electron Microscopy*) rozciągnięte i wygrzane arkusze z PA 12. Zaobserwowali oni trójskładnikową strukturę, na którą składają się krystaliczne i amorficzne obszary w mikrofibrylach oraz składnik międzyfibrylarny o gęstości pośredniej między gęstością obszarów krystalicznych i amorficznych.

Według Kyotani [8] PA 12 ma dwie formy krystaliczne —  $\alpha$  i  $\gamma$ , przy czym forma  $\gamma$  jest formą dominującą. Postać  $\alpha$  PA 12 można otrzymać na drodze krystalizacji w wyższej temperaturze z wodnego roztworu kwasu mrówkowego albo z 1-heksanolu. W niższej temperaturze (80 °C) tworzy się postać  $\gamma$ , natomiast po podwyższeniu temperatury do 120 °C jednocześnie powstają formy  $\alpha$  i  $\gamma$ . Natomiast podczas krystalizacji z roztworu w 1,6-heksanodiolu niezależnie od temperatury zawsze powstaje forma  $\gamma$ .

Warto przy tym dla porównania podać, że np. PA 6 jest trwały w postaci  $\alpha$ , ale ulega przekształceniu do formy  $\gamma$  po potraktowaniu jodem, a powraca do postaci  $\alpha$  podczas aksjalnego rozciągania w temperaturze pokojowej [9].

Przebieg ogrzewania obu form PA 12 ( $\alpha$  i  $\gamma$ ) analizowano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) [10]. Stwierdzono, że postać  $\gamma$  wykazuje na termogramie pojedynczy endotermiczny pik topnienia, podczas gdy formie  $\alpha$  odpowiadają piki podwójne. Temperatura topnienia formy  $\alpha$  PA 12 wynosi ok. 173 °C i jest niższa o 6—7 °C od temperatury topnienia postaci  $\gamma$ .

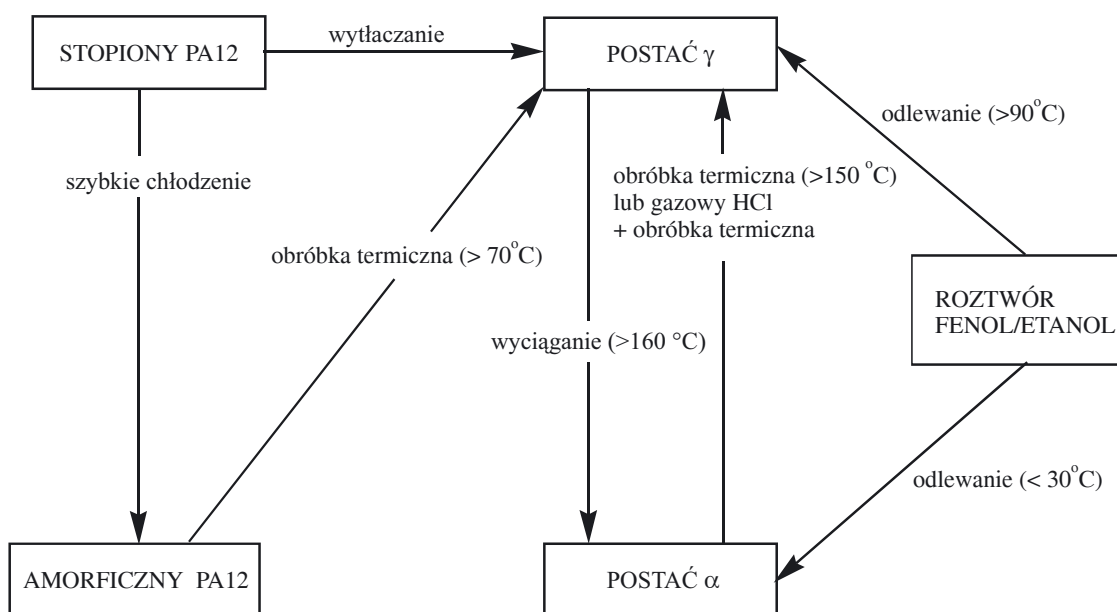
PA 12 krystalizuje w systemie monocyklicznym z komórką elementarną zawierającą cztery monomeryczne jednostki...-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CO-NH-... o następujących wymiarach:  $a = 4,79 \text{ \AA}$ ,  $b = 31,9 \text{ \AA}$  (oś włókna),  $c = 9,58 \text{ \AA}$ ,  $\beta =$

120° [11]. Obliczona w odniesieniu do tych parametrów gęstość wynosi 1,034 g/cm<sup>3</sup>. W przypadku krystalizacji z roztworu w mieszaninie fenol/etanol PA 12 krystalizuje na ogół w formie  $\gamma$  [12, 13], z wyjątkiem warunków niskiej temperatury i/lub powolnego odparowywania rozpuszczalnika. Z faktu, że temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) PA 12 wynosi ok. 50 °C można wywnioskować, że krystalizacja PA 12 w postaci  $\alpha$  przebiega przede wszystkim wówczas, gdy temperatura odlewania jest niższa od temperatury zeszklenia. Tendencja do krystalizacji PA 12 w bardziej stabilnej formie  $\gamma$  pojawia się po przekroczeniu wartości  $T_g$  i jest wzmacniana szybkim odparowywaniem rozpuszczalnika oraz wysoką temperaturą.

W celu wykrycia formy  $\alpha$ , płatki PA 12 rozpuszcza się w mieszaninie fenol/etanol o stosunku mas. 86:14 i roztwór umieszcza się na płytce szklanej w temperaturze pokojowej (<30 °C); pozostawienie roztworu w temp. >90 °C pozwala na uzyskanie jedynie postaci  $\gamma$  [14].

Formę  $\alpha$  PA 12 można łatwo przekształcić w postać  $\gamma$  na drodze obróbki termicznej w temp. <150 °C lub w temperaturze pokojowej — w wyniku potraktowania gazowym HCl i następnej obróbki cieplnej połączonej z usuwaniem gazu w temp. ok. 100 °C. Temperatura 30 °C stanowi górną granicę tworzenia się formy  $\alpha$ , podczas gdy temp. 90 °C stanowi dolną granicę tworzenia się postaci  $\gamma$  [12].

W porównaniu z PA 6, PA 12 dzięki dłuższemu łańcuchowi jednostki powtarzalnej jest bardziej elastyczny i łatwiej zmienia konformację z utworzeniem wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami. Dlatego właśnie PA 12 wykazuje tendencję do tworzenia formy  $\gamma$ , podczas gdy sztywny PA 6 krystalizuje z reguły w postaci  $\alpha$ . Omówione tu przemiany polimorficzne PA



Rys. 1. Polimorfizm poliamidu 12 [14]

Fig. 1. Polymorphism of polyamide 12 [14]

12 można zilustrować schematem przedstawionym na rys. 1 [14].

Tak więc PA 12 krystalizuje w formie  $\gamma$  zarówno podczas wytlaczania fazy stopionej, jak i w wyniku obróbki termicznej próbki amorficznej. Naprężenie rozciągające w temp.  $>160$  °C powoduje wydłużenie przekraczające wartość krytyczną, a co za tym idzie — częściowe przekształcenie postaci krystalicznej  $\gamma$  do formy  $\alpha$ .

Rhee i White [6] podczas starzenia folii z PA 12 w temperaturze pokojowej zaobserwowali interesujące zjawisko polegające na wzroście wartości temperatury zeszklenia oraz temperatury krystalizacji ( $T_c$ ). Mianowicie, wartości  $T_g$  i  $T_c$ , które na początku (4 minuty po wytłoczeniu) wynosiły, odpowiednio, 27 °C oraz 47 °C, po 8 dobach starzenia wzrosły do 50 °C i 78 °C, podczas gdy temperatura topnienia ( $T_m = 170$  °C) oraz stopień krystaliczności ( $X = 18\%$ ) nie uległy w tym czasie, praktycznie biorąc, żadnej zmianie. Może to być spowodowane tworzeniem silniejszych wiązań wodorowych podczas starzenia. Pomiarów metodami FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) oraz WAXD (*Wide Angle X-ray Diffraction*) wykazały, że kryształy  $\gamma$  tworzą się zarówno w niezorientowanych, jak i w zorientowanych wytłaczanych foliach z PA 12. Zmiany warunków rozciągania nie powodują różnic w wymiarach komórki krystalicznej PA 12; wymiary te w przypadku krystalicznej formy  $\gamma$  PA 12, badane na przykładzie próbki folii rozciągniętej w temp. 115 °C pozostają niezmienniczone nawet po wygrzewaniu folii we wrzącym 20-proc. roztworze kwasu mrówkowego.

Zgodnie z wynikami badań metodą SAXS (*Small-Angle X-ray Scattering*), wzrost temperatury rozciągania z 65 °C do 115 °C wywołuje jednak wydłużenie odstępów pomiędzy warstwami (lamelami) od 96 Å do 116 Å, a wygrzewanie (w opisanych warunkach) folii z PA 12 rozciągniętej w temp. 115 °C jest przyczyną dodatkowego wydłużenia odstępów pomiędzy warstwami do 123 Å. Pomiarów WAXD wskazują przy tym, że płaszczyny wiązań wodorowych w fazie krystalicznej biaksjalnie rozciągniętych folii z PA 12 są ułożone planarnie w stosunku do powierzchni folii [6].

#### CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA LEPKOSPŘĘŻYSTĘ WŁAŚCIWOŚĆ POLIAMIDU 12

Obszar najwyższej temperatury relaksacji w poliamidach odpowiada relaksacji  $\alpha$  (pikowi zeszklenia), natomiast najniższej — pikowi  $\gamma$  [15]. Relaksacja  $\gamma$  jest przyporządkowana przede wszystkim lokalnym ruchom grup  $\text{CH}_2$  w obrębie łańcucha, chociaż sugeruje się, że również grupy amidowe odgrywają pewną rolę w takich ruchach. Wysokość pików  $\gamma$  maleje wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności polimeru; w przypadku jednostek powtarzalnych o długim łańcuchu (np. w PA 12) wysokość ta nie zależy od ilości zaabsorbowanej wody. Relaksacja  $\beta$  przebiega w pośredniej temperaturze i wiąże się z obecnością wody tworzącej wiązania wodorowe w

amorficznych obszarach polimeru. Pik  $\beta$  maleje lub zanika wówczas gdy poliamid zostaje wysuszony w podwyższonej temperaturze pod obniżonym ciśnieniem.

Właściwości lepkospřężyste poliamidów zależą zarówno od długości jednostki powtarzalnej, jak i od liczby, położenia oraz rozmieszczenia grup amidowych w łańcuchu polimerowym [15]. Długość łańcucha węglowego w jednostce powtarzalnej określa mianowicie szybkość ruchów segmentów w przedziale (wewnątrz) tej jednostki, gdzie dominującą rolę odgrywają oddziaływania van der Waalsa, podczas gdy liczba i położenie grup amidowych decydują o ruchu danej jednostki powtarzalnej względem innej — zatem w warunkach występowania wewnątrzłańcuchowych i międzylańcuchowych wiązań wodorowych. Wiązania takie mogą tworzyć przejściowe mostki poprzeczne pomiędzy grupami amidowymi poszczególnych łańcuchów, co ogranicza ruchy segmentów wewnątrz jednostki powtarzalnej. Dlatego też ilość zaabsorbowanej wody wywiera istotny wpływ na właściwości poliamidów. Woda, poprzez wiązania wodorowe, może przyłączyć się do grup amidowych w łańcuchu głównym, a także powodować zawadę przestrzenną, utrudniającą lokalne ruchy segmentów.

PA 12 zawiera 7,7 grup amidowych w przeliczeniu na 100 atomów łańcucha, co stanowi tylko połowę udziału tych grup w PA 6 i PA 6,6. Stąd wynikają różnice w temperaturze i intensywności występowania procesu relaksacji  $\alpha$  w przypadku tych typów poliamidów. Intensywność relaksacji  $\alpha$  zależy również od liczby wiązań poprzecznych i splątania łańcuchów w fazie amorficznej, stopnia krystalizacji, „historii” termicznej oraz liczby i wymiarów kryształitów. Niskiej temperaturze relaksacji  $\alpha$  zwykle towarzyszy niska temperatura topnienia polimeru. Można stwierdzić, że intensywność pików relaksacji  $\gamma$  wzrasta ze wzrostem długości łańcucha meru, co wynika z faktu, że liczba segmentów biorących udział w termicznie aktywowanej dyfuzji jest kontrolowana przez tę długość, a lokalne ruchy rozciągają się na dalsze segmenty łańcucha węglowego.

#### ZJAWISKA RELAKSACJI A WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNE POLIAMIDU 12

Dielektryczne właściwości poliamidów charakteryzują amorficzną frakcję ich struktury [5]. Istotny wpływ na te właściwości wywierają mostki wodorowe i związane z nimi zjawiska relaksacji oddziaływujące na przewodnictwo prądu stałego. Jak już wspomnieliśmy, w poliamidzie 12 mogą wystąpić co najmniej trzy procesy relaksacji —  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Z punktu widzenia budowy chemicznej PA można najogólniej stwierdzić, że proces relaksacji  $\alpha$  wiąże się z orientacją (kierunkiem ustawienia) grup amidowych w amorficznych obszarach; orientacja ta jest kontrolowana przez ruchy dużych segmentów w łańcuchach cząsteczkowych. Natomiast źródłem relaksacji  $\beta$  są drgania atomów wodorów grup amidowych (protonów), biorących udział w międzycząsteczkowych wią-

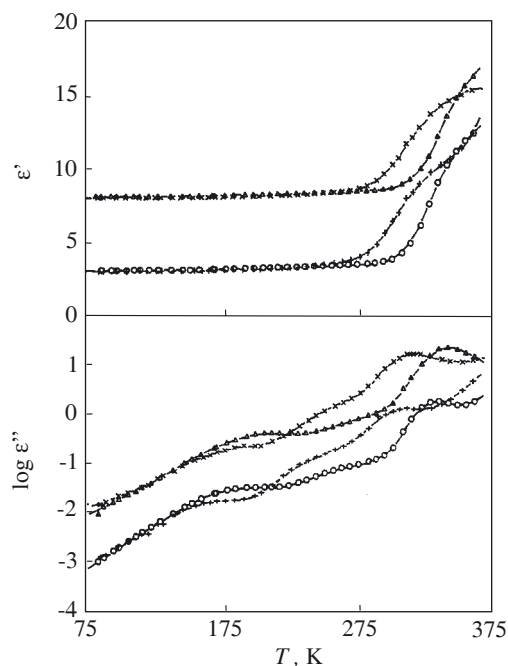
zaniach wodorowych. Całkowicie suche poliamidy nie wykazują relaksacji  $\beta$ .

Stwierdzono [15, 16], że wraz ze wzrostem stężenia wody w poliamidach intensywność relaksacji  $\alpha$  pozostaje niezmienną, natomiast intensywność relaksacji  $\beta$  wzrasta (a jednocześnie maleje relaksacja  $\gamma$ ). Proces relaksacji  $\beta$  jest ściśle powiązany z lokalnym charakterem ruchu dipolarnych segmentów łańcucha i cząsteczek wody w tych regionach, gdzie tworzą one wiązania wodorowe z grupami C=O i NH.

W amorficznym obszarze PA 12 tworzenie tetraedrycznej konfiguracji czterech wiązań wodorowych z cząsteczką wody wymaga udziału 25 % mol. wody (tj. jednej cząsteczki wody na cztery grupy amidowe). Zawartość 16 % mol. wody, odpowiadająca nasyceniu PA 12 wodą, jest zatem niewystarczająca do utworzenia wiązań z czterema miejscami wiążącymi w matrycy tego poliamidu. Najprawdopodobniej więc woda pozostaje niesklastrowana i jej jedna cząsteczka przypada na wiązanie C=O i/lub grupę NH. Jeżeli cząsteczka H<sub>2</sub>O tworzy mostek pomiędzy podobnymi albo nierównocennymi grupami tego samego bądź różnych łańcuchów, to mostek taki stanowi lokalne miejsce o dużych wartościach energii i entropii, gdzie mogą wystąpić ruchy termiczne cząsteczek wody wokół osi zgodnej z kierunkiem wiązania wodorowego. Ponieważ, jak już wspomniano, w amorficznej matrycy PA 12 takie cząsteczki wody nie są tetraedrycznie związane wiązaniem wodorowym, to można oczekiwać, że mechanizm ich relaksacji będzie różny od tego w fazie ciekłej (ciekła woda) lub stałej (różne postacie lodu). Wraz ze wzrostem nasycenia PA 12 wodą proces relaksacji  $\beta$  przesuwa się do obszaru niższej temperatury (lub większej częstotliwości), co, jak się wydaje, powinno wywierać plastyfikujący wpływ na PA 12. W tej sytuacji można zatem przypuszczać, że lokalne ruchy dipoli występują łącznie z ruchami cząsteczek wody, lecz z mniejszą szybkością.

Intensywność relaksacji  $\gamma$  w PA 12 jest dwukrotnie mniejsza niż w PA 6 [16], co najprawdopodobniej jest związane ze wspomnianym już mniejszym udziałem grup amidowych i innych grup dipolarnych. Wydaje się, że stosunek grup NH<sub>2</sub> do CH<sub>2</sub>, który w PA 12 wynosi 0,09 i jest o połowę mniejszy niż w PA 6 i PA 6,6 (0,20), koreluje z wysokością pik relaksacji  $\gamma$ . To z kolei sugeruje, że na zaobserwowaną relaksację  $\gamma$  składają się ruchy dielektrycznie aktywnych grup, takich jak grupa amidowa. Warto zaznaczyć, że wysokość pik relaksacji  $\gamma$  zmniejsza się po nasyceniu wodą a jego położenie przesuwa się w kierunku niższej temperatury; tendencję tę ukazuje rys. 2.

Opisane zjawisko wskazuje na zmniejszenie się liczby grup dipolarnych, których szybsze ruchy uwiadcniają się jako pik relaksacji  $\gamma$  oraz przyrost liczby grup, których ruchy uwiadcniają się jako pik relaksacji  $\beta$ . Oznacza to, że woda powoduje redystrybucję miejsc, gdzie ruchy lokalne występują z równoczesnym efektem plastyfikowania polimeru.



Rys. 2. Przenikalność dielektryczna suchego i nasyconego wodą PA 12 odpowiadająca częstotliwości 1 kHz i 10 kHz [16]. Częstotliwość 1 kHz: o — suchy PA 12, + — nasycony wodą PA 12; częstotliwość 10 kHz:  $\Delta$  — suchy PA 12, x — nasycony wodą PA 12

Fig. 2. Dielectric permeability of PA 12, dry or saturated with water, corresponding to frequencies 1 or 10 kHz [16]. Frequency 1 kHz: o — dry PA 12, + — PA 12 saturated with water; frequency 10 kHz:  $\Delta$  — dry PA 12, x — PA 12 saturated with water

Ponieważ cząsteczki wody w poliamidach mogą tworzyć dwa typy wiązań wodorowych — wewnątrzłańcuchowe i międzylańcuchowe — to można oczekiwać, że woda będzie powodowała wzrost lokalnej objętości w wyniku oddzielenia od siebie łańcuchów polimerowych bezpośrednio powiązanych wiązaniami wodorowymi, a występujących blisko siebie w suchym polimerze. Autorzy pracy [16] stwierdzili jednak zupełnie odwrotne zjawisko polegające na zmniejszeniu objętości po nasyceniu wodą i wzrost gęstości. Być może więc, że upakowanie łańcuchów polimerowych w obecności wody staje się bardziej efektywne. Fakt ten można zinterpretować jak następuje: cząsteczki wody w poliamidach zajmują wolne miejsca w luźno upakowanych obszarach fazy amorficznej. Łańcuch polimerowy tworzy wewnątrzcząsteczkowy pierścień grup amidowych położonych blisko siebie, tak że cząsteczka wody zajmuje miejsce wewnątrz pierścienia, podczas gdy łańcuch jest związany wiązaniem wodorowym z dwiema grupami amidowymi.

Efekt plastyfikujący wody (lub przesunięcie relaksacji  $\alpha$  do niższej temperatury) może być związany ze wzrostem prawdopodobieństwa rozerwania wiązań wodorowych. Obecność cząsteczki wody powoduje, że jedno bezpośrednie wiązanie wodorowe wiążące dwie grupy

amidowe łańcucha polimeru zostaje zastąpione dwoma takimi wiązaniami poprzez cząsteczkę wody. Oznacza to, że wówczas na każdą grupę amidową przypada tylko jedno wiązanie wodorowe; rozerwanie tego jednego wiązania zamiast dwóch ułatwia ruchy dalekiego zasięgu łańcucha przypisywane relaksacji  $\alpha$ . Ze wzrostem prawdopodobieństwa rozerwania wiązań wodorowych, większym w tej sytuacji niż w suchym poliamidzie, zwiększa się częstotliwość relaksacji, a temperatura występowania piku relaksacji  $\alpha$  maleje wraz z postępującą absorpcją wody. Można więc stwierdzić, że woda w PA 12 uplastycznia lokalne rodzaje ruchów łańcuchów polimerowych w taki sposób, że redukuje liczbę dipolarnych segmentów zaangażowanych w szybszy proces relaksacji  $\gamma$  i zwiększa liczbę segmentów biorących udział w powolniejszej relaksacji  $\beta$ . Cząsteczka wody obecna w pustych lub luźno upakowanych miejscach łańcucha matrycy polimerowej, dopuszczając ruchy dalekiego zasięgu segmentów, zmienia więc rozmieszczenie lokalnych obszarów luźnego upakowania do takiego typu, w którym szybsze ruchy stają się mniej prawdopodobne.

#### WARSTWA WIERZCHNIA I SIECIOWANIE POLIAMIDU 12

Istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne polimerów wywiera również warstwa powierzchniowa tworzywa [17]. Materiały polimerowe, podobnie jak inne materiały, nie są jednorodne pod względem budowy i struktury. Na szczególną uwagę zasługuje tzw. warstwa wierzchnia tych materiałów [18]. W układach polimerowych występują zjawiska segregacji powierzchniowej oraz gradientu gęstości i struktury węzłów sieci przestrzennej. Właśnie strukturalna odmienność warstwy wierzchniej i wewnętrznej materiału jest istotną przyczyną wspomnianego wpływu na właściwości fizykochemiczne. Procesy zachodzące w warstwie powierzchniowej mają wpływ na tarcie i zużycie ściernie, starzenie oraz dyfuzję, a więc mogą decydować o parametrach użytkowych wyrobów wykonanych z materiałów polimerowych.

Badania w Ośrodku Napromieniowania firmy Studer (Szwajcaria) wykazały, że PA 12 ulega sieciowaniu pod wpływem promieniowania elektronowego, jednak procesowi temu towarzyszy destrukcja polimeru [19]. W wyniku sieciowania, poliamid nie topi się podczas podwyższania temperatury, zachowując pewną wytrzymałość mechaniczną mimo przekroczenia temperatury topnienia charakteryzującej polimer nieusieciowany. Zwiększona jest również odporność poliamidów na krótkotrwałe działanie wysokiej temperatury (np. 260 °C w trakcie lutowania), a także wytrzymałość na prądy pełzające i na przebicie. Usieciowanie polepsza również odporność chemiczną oraz zmniejsza palność. Aby zwiększyć efekty sieciowania, do poliamidów w procesie formowania wyrobów dodaje się w postaci przedmieszek środki ułatwiające tę reakcję (sensybilizatory).

#### ZASTOSOWANIE POLIAMIDU 12

Ze względu na wspomniane już we wstępie znakomite właściwości użytkowe — mechaniczne, termiczne i dielektryczne — PA 12 znalazł liczne zastosowania. Odlewy z PA 12 są najczęściej wykorzystywane do wytwarzania precyzyjnych elementów wymagających zwłaszcza stałości wymiarów, odporności na wysoką temperaturę i odporności chemicznej [20, 21].

Stwierdzono m.in. możliwość użycia PA 12 w selektywnym spiekaniu laserem [22]. Polimer stosowany do tego celu musi charakteryzować się znaczną różnicą pomiędzy wartościami temperatury topnienia i krzepnięcia; im większa jest bowiem ta różnica, tym mniejszy skurcz występuje podczas krzepnięcia i można z wyższym stopniem precyzji osiągnąć pożądane wymiary wytwarzanego wyrobu. Warto przy tym podkreślić, że obniżenie temperatury krzepnięcia za pomocą dodatków lub komonomerów niekorzystnie wpływa na właściwości mechaniczne. Inną ważną cechą polimeru odpowiedniego do spiekania laserem jest duża entalpia topnienia świadcząca o tym, że utrudnione jest przemieszczanie się makrocząstek w sąsiedztwo miejsc bezpośrednio poddawanych działaniu wiązki laserowej od początku procesu do chwili stopienia w wyniku przewodnictwa cieplnego; dzięki temu nie następuje spiekanie na zewnątrz pożądanej powierzchni.

PA 12 stosowany w omawianym procesie otrzymywano metodą opisaną w publikacji patentowej [23] w obecności 0,3—0,7 % mas. kwasu fosforowego i 2—10 % mas. wody, prowadząc proces w temp. 265—300 °C. Ważnym etapem było rozpuszczenie otrzymanego poliamidu w etanolu w temp. 140 °C, po czym wytrącenie kryształów poliamidu w temp. 100—125 °C w ciągu 5—7 h. Tak uzyskiwany PA 12 wykazuje właśnie wymaganą dużą różnicę między temperaturą topnienia i temperaturą krzepnięcia oraz znaczną wartość entalpii topnienia [22]. Oznacza to, że temperatura w komorze spiekania może być w tym przypadku wyższa niż w odniesieniu do handlowo dostępnych poliamidów, co w rezultacie powoduje, że skurcz w trakcie krzepnięcia zostaje ograniczony. Wyroby uzyskane z otrzymanego proszku nie wymagają dalszej obróbki powierzchni, a trwałość ich wymiarów przekracza tę cechę wyrobów otrzymywanych z innych poliamidów.

PA 12 znalazł również zastosowanie w budowie systemów hamulców aerodynamicznych [24, 25] i układów paliwowych w pojazdach [26]. Systemy takie są powszechnie stosowane w pojazdach o dużej przeciążalności. Układ hamulcowy jest wówczas połączony ze źródłem sprężonego powietrza za pomocą elastycznej rury. Zazwyczaj przewody rurowe systemów hamulcowych charakteryzują się wielowarstwową konstrukcją, której warstwy zewnętrzna i wewnętrzna są utworzone z materiału odpornego na oddziaływanie otaczającego środowiska. W szczególności warstwy te muszą być odporne na pęknięcia naprężeniowe w kontakcie z chlor-

kiem cynku. Odpornością taką charakteryzuje się właśnie PA 12, jednak ze względu na jego wysoki koszt oraz na fakt, że nie można go wykorzystywać w temperaturze  $<-40$  °C i  $>95$  °C, stosuje się kopolimery PA 6 i PA 12.

Firma Atofia rozpoczęła produkcję PA 12 „Rilson M-AESN Black P212 CTL”, charakteryzującego się polepszoną przewodnością elektryczną, bardzo dobrą płynnością, właściwym oporem powierzchniowym  $<10^6$  Ω i bardzo dobrą udarnością w niskiej temperaturze [27, 28]. Cechy te pozwalają na zastosowanie otrzymanego polimeru w produkcji jedno- i wielowarstwowych przewodów paliwowych samochodów.

Niedawno pojawiły się na rynku butelki dla niemowląt produkowane z PA 12 a nie z poliwęglanu (PC) [29]. Są one więc pozbawione pozostałości bisfenolu A (dianu) stosowanego w produkcji PC i w minimalnej ilości pozostającego jednak w tworzywie w gotowych wypraskach z PC [30]. Te resztki bisfenolu A mogą wpływać negatywnie na niemowlęcy system hormonalny.

Wyjątkowe właściwości PA 12 pozwalają na uzyskanie produktu o dużej przezroczystości, dobrej udarności, odpornego na hydrolizę w wysokiej temperaturze oraz na działanie detergentów. Mała gęstość ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) sprawia, że butelki z niego są lżejsze o 17 % niż butelki wykonane z PC. Handlowe nazwy PA 12, z którego wytwarza się omawiany tu wyrób to „Grilamid TR 90” oraz „Grilamid TR 55”.

#### MODYFIKACJE POLIAMIDU 12

W ostatnim czasie opracowano różnorodne produkty modyfikacji PA 12, rozszerzając jego zastosowania (tabela 1) [31].

Korporacja Foster wprowadziła w ostatnim czasie selektywnie wzmocniane polimery (Selectivity Enhanced Polymers, SEPs) z wykorzystaniem nanocząstek gliny w celu zwiększenia sztywności materiałów, m.in. również PA 12 [32]. Cząstki długości 300—1500 nm mają grubość  $<1$  nm. PA 12 z takimi nanocząstkami charakteryzuje się modulem sprężystości zwiększonym o 65 %, przy czym dalej zachowuje on możliwość wydłużenia o 135 %. Nanokompozyty SEP wykonane z PA 12 znajdują zastosowanie w produkcji cewników i innych rurek cienkościennych lub folii, które powinny być sztywne, lecz nie łamliwe.

#### PODSUMOWANIE

W zależności od warunków krystalizacji PA 12 może krystalizować w formie  $\alpha$  lub  $\gamma$ , przy czym forma  $\gamma$ , o sieci przestrzennej należącej do układu monocyklicznego, jest postacią dominującą. Szereg użytkowych cech PA 12 wynika z dużej liczby grup metylenowych w jego jednostce powtarzalnej oraz możliwości tworzenia zarówno wewnątrzcząsteczkowych, jak i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Powoduje to, że wyroby z PA 12 odznaczają się znakomitymi właściwościami mechanicznymi i dielektrycznymi, a także wykazują stałość wymiarów w środowiskach o zmiennej wilgotności.

Obserwowane w ciągu ostatnich lat zwiększenie produkcji PA 12 i prognozowana na najbliższe lata 2—3-proc. roczna tendencja wzrostowa jego zużycia wiąże się z wielokierunkowymi możliwościami wykorzystania tego polimeru, przede wszystkim w przemyśle samochodowym.

PA 12 jest najczęściej używany do wytwarzania elementów precyzyjnych maszyn i urządzeń, do wyrobu

T a b e l a 1. Rodzaje modyfikowanego poliamidu 12 i ich zastosowania [31]

T a b l e 1. Types of modified polyamide 12 and their applications [31]

Rodzaj modyfikowanego PA 12	Charakterystyka	Zastosowanie
PA 12 ze stabilizatorem UV	dobre zachowanie poziomu właściwości mechanicznych po naświetlaniu promieniowaniem UV i światłem słonecznym	powłoki ochronne kabli, sprzęt sportowy, wyposażenie kuchni i łazienek, rury
PA 12 półelastyczny	dobrze: giętkość, odporność na ścieranie i udarność według Izoda	przewody elastyczne w kanałach powietrznych i do benzyny, przewody olejowe w samochodach; dysze, płytki filtracyjne, wykładziny wideł maźnicy, łączniki kabli
PA 12 elastyczny	bardzo duża elastyczność, dobra odporność na ścieranie, znaczna udarność wg Izoda oraz polepszone <sup>*)</sup> wydłużenie po złamaniu	pokrycia ochronne, buty narciarskie, elastyczne rurociągi na kanały powietrzne i benzynę, przewody olejowe w samochodach a także pierścienie uszczelniające, przepony, łączniki kabli, podeszwy do obuwia sportowego
PA 12 uniepalniony	polepszona <sup>*)</sup> ognioodporność	izolacje przewodów, powłoki ochronne kabli oraz wykończenie wnętrza samolotów
PA 12 wzmocniony dodatkiem 30 % włókien szklanych	dobra sztywność, wytrzymałość na rozciąganie, odporność na pęcznienie oraz zmniejszona <sup>*)</sup> podatność na odkształcenia i kurczenie	wtyczki elektryczne, części i koperty zegarków, klamry butów narciarskich, skrzydła wiatraków, koła zębate, elementy precyzyjne, przełączniki

<sup>\*)</sup> W porównaniu z niemodyfikowanym PA 12.

powłok ochronnych kabli, przewodów oraz rur, a także elementów układów paliwowych i hamulcowych samochodów. Atrakcyjność omawianego poliamidu w tych zastosowaniach wynika z jego wyjątkowych cech — małej absorpcji wody, dużej odporności chemicznej i wytrzymałości mechanicznej oraz elastyczności, zwłaszcza w niskiej temperaturze, jak również znakomitych właściwości dielektrycznych.

## LITERATURA

1. Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 667.
2. Hopf G.: „Nylon 12-Huels in comparison to other nylons”, Data Sheet 2001.
3. Lewandowski G., Rytwińska E., Milchert E.: *Polimery* 2006, **51**, 251.
4. Zhang Q., Mo Z., Zhang H., Liu S., Cheng S. Z. D.: *Polymer* 2001, **42**, 5543.
5. Pathmanathan K., Johari G. P.: *J. Polym. Sci.* 1993, **31**, nr 3, 265.
6. Rhee S., White J. L.: *J. Polym. Sci.* 2002, **40**, 1189.
7. Geigenfeind R., Owen A. J.: *Colloid Polym. Sci.* 1985, nr **263**, 116.
8. Kyotani M.: *J. Polym. Sci.* 1982, **20**, 345.
9. Miyasaka K., Makishima K.: *J. Polym. Sci., Part A-1* 1997, **5**, 3017.
10. Ishikawa T., Nagai S., Kasai N.: *J. Polym. Sci.* 1980, **18**, 1413.
11. Cojazzi G., Fischera A., Garbuglio C., Malta V., Zannetti R.: *Makromol. Chemie* 1973, **168**, 289.
12. Ishikawa T., Nagai S.: *J. Polym. Sci.* 1977, **15**, 1315.
13. Ishikawa T., Nagai S., Kasai N.: *J. Polym. Sci.* 1980, **18**, 291.
14. Ishikawa T., Nagai S.: *Makromol. Chem.* 1981, **182**, 977.
15. Varlet J., Cavallé J. Y., Perez J.: *J. Polym. Sci.* 1990, **28**, 2691.
16. Pathmanathan K., Cavallé J.-Y., Johari G. P.: *J. Polym. Sci.* 1992, **30**, nr 4, 341.
17. Bieliński D. M., Kajzer M., Ślusarski L., Kaczmarek Ł.: *Polimery* 2005, **50**, 298.
18. Kwacz M., Chiznik S., Rymuza Z., Kusznierevicz Z.: *Polimery* 2004, **49**, 551.
19. Anonim: *Polimery* 2001, **46**, 854.
20. Emblin R.: *Machine Design* 2000, **72**, nr 6, 53.
21. Grande J. A.: *Plast. Technol.* 2005, **51**, nr 5, 53.
22. *Pat. USA* 6 245 281 (2001).
23. *Pat. niem.* 2 906 647 (1980).
24. *Pat. appl. USA* 2004 0058111 (2004).
25. Mapleston P.: *Mod. Plast.* 1998, **75**, nr 10, 233.
26. Gabriele M. C., Colvin R., Mapleston P., Moore S.: *Mod. Plast.* 1999, **76**, nr 5, 30.
27. Anonim: *Polimery* 2005, **50**, 160.
28. Blanco A.: *Plast. Eng.* 2004, **60**, nr 8, 6.
29. Pijewski N.: *Rynek Tworzyw* 2001, **3**, [www.rynektworzyw.com.pl](http://www.rynektworzyw.com.pl).
30. Gesner B. D., Kelleher P. G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 2183.
31. Kao L.: *Machine Design* 2004, **76**, nr 5, 86.
32. Hoffman J. M.: *Machine Design* 2002, **74**, nr 16, 91.

Otrzymano 5 XI 2005 r.