



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BERGAMO
Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate

Le poliammidi: produzioni e lavorazioni

Le poliammidi alifatiche

Roberto Filippini Fantoni

Nel campo della filatura le poliammidi 6 e 66 detengono un'assoluta preminenza e insieme coprono oltre il 90% delle poliammidi sintetiche per uso tessile

In questa breve presentazione analizzeremo rapidamente soltanto alcuni punti focali relativi alla filatura di queste due poliammidi: punti che molto spesso non vengono considerati come dovrebbero o vengono gestiti in modo errato.

- (A) La loro cristallizzazione sotto flusso
- (B) L'influenza del peso molecolare e della struttura molecolare sulla velocità di cristallizzazione
- (C) Il vantaggio della reologia pseudoplastica sulle pressioni di filatura
- (D) L'importanza dell'umidità presente nel granulo che deve essere filato
- (E) L'umidità di equilibrio e la sua correlazione con i fenomeni tintoriali
- (F) Il modo di terminarle in funzione dell'applicazione

POLIAMMIDI AB

- PA 3** **Poli 1,4 Acrilammide (anionica)**
Acido Poli -3 (b) ammino propionico
Poli -b- alanina
- PA 4** **Polipirrolidone**
Poli - 4 - butirrammide
Acido poli - 4 (γ) - amminobutanoico
- PA 6** **Policaprolattame**
Poli - 6 -caproammide
Acido poli - 6 (ϵ) - aminocaproico
- PA 11** **Poli - 11 (ω) undecanammide**
Acido poli -11 (ω) amminoundecanoico
- PA 12** **Polilaurolattame**
Poli - 12 (ω) - dodecanammide
Acido poli - 12 (ω) amminododecanoico

POLIAMMIDI AABB

PA 46 Politetrametilenadipamide

PA 56 Polipentametilenadipamide

PA 66 Poliesametilenadipamide

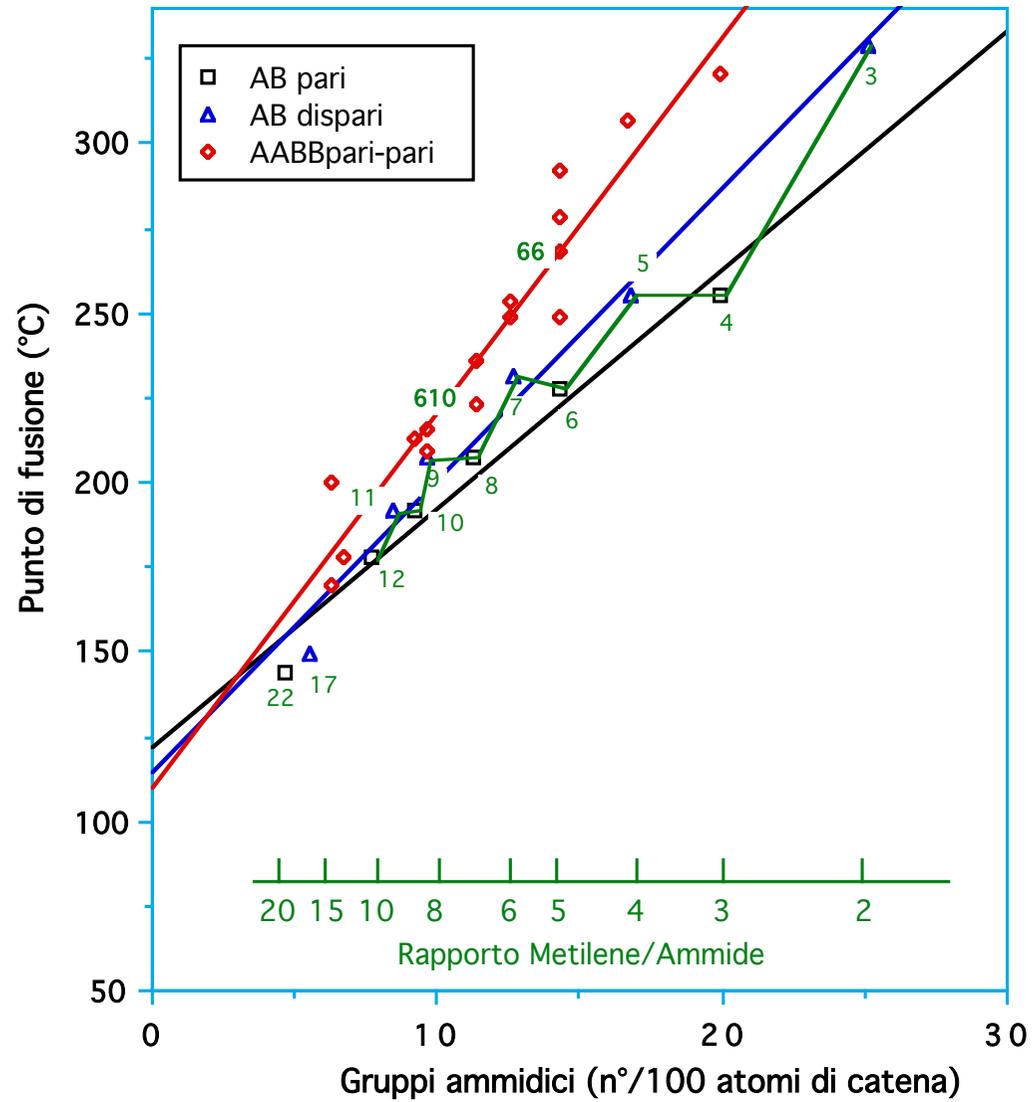
PA 69 Poli esametilenazelamide

PA 610 Poliesametilensebacamide

PA 612 Poliesametilendodecandiammide

PA 1212 Polidodecametilendodecandiammide

PA 1211 – PA 1213 – PA 1214 – PA 1215 – PA 1216 – PA 644 – PA 636
PA 6T



Punto di fusione delle poliammidi in funzione della concentrazione dei gruppi ammidici in catena

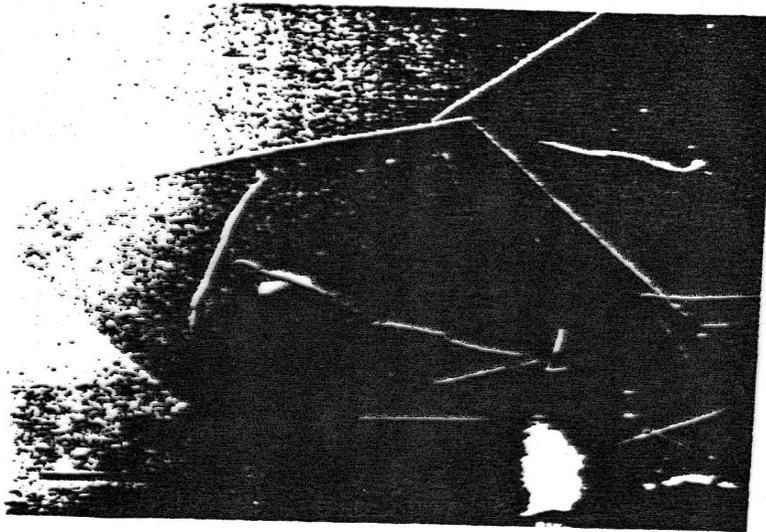


Figure 6-9. Single crystals of linear polyethylene. [D. H. Reneker and P. H. Geil, J. Appl. Phys., 31, 1916 (1960).]

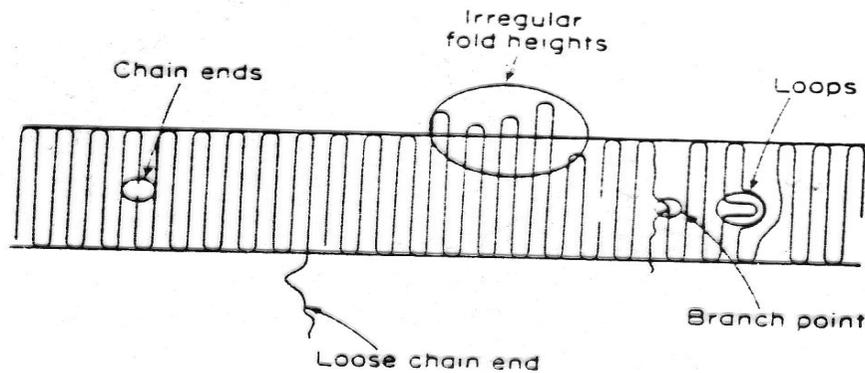
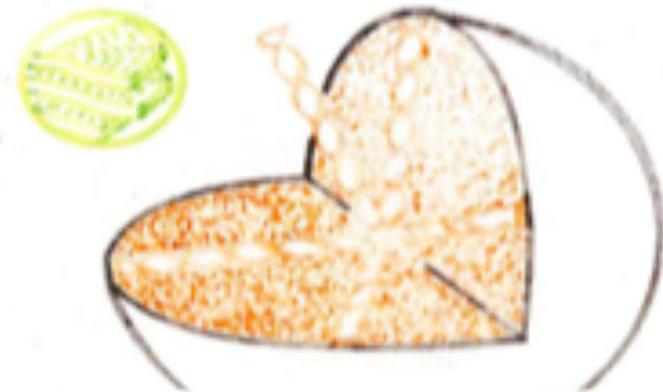


Figure 6-10. Model of fold plane illustrating chain folding with imperfections which may occur in the structure.



**CRISTALLIZZAZIONE
SFERULITICA**

Il modello del chain-folding

Chain folding di una lamella di PA66

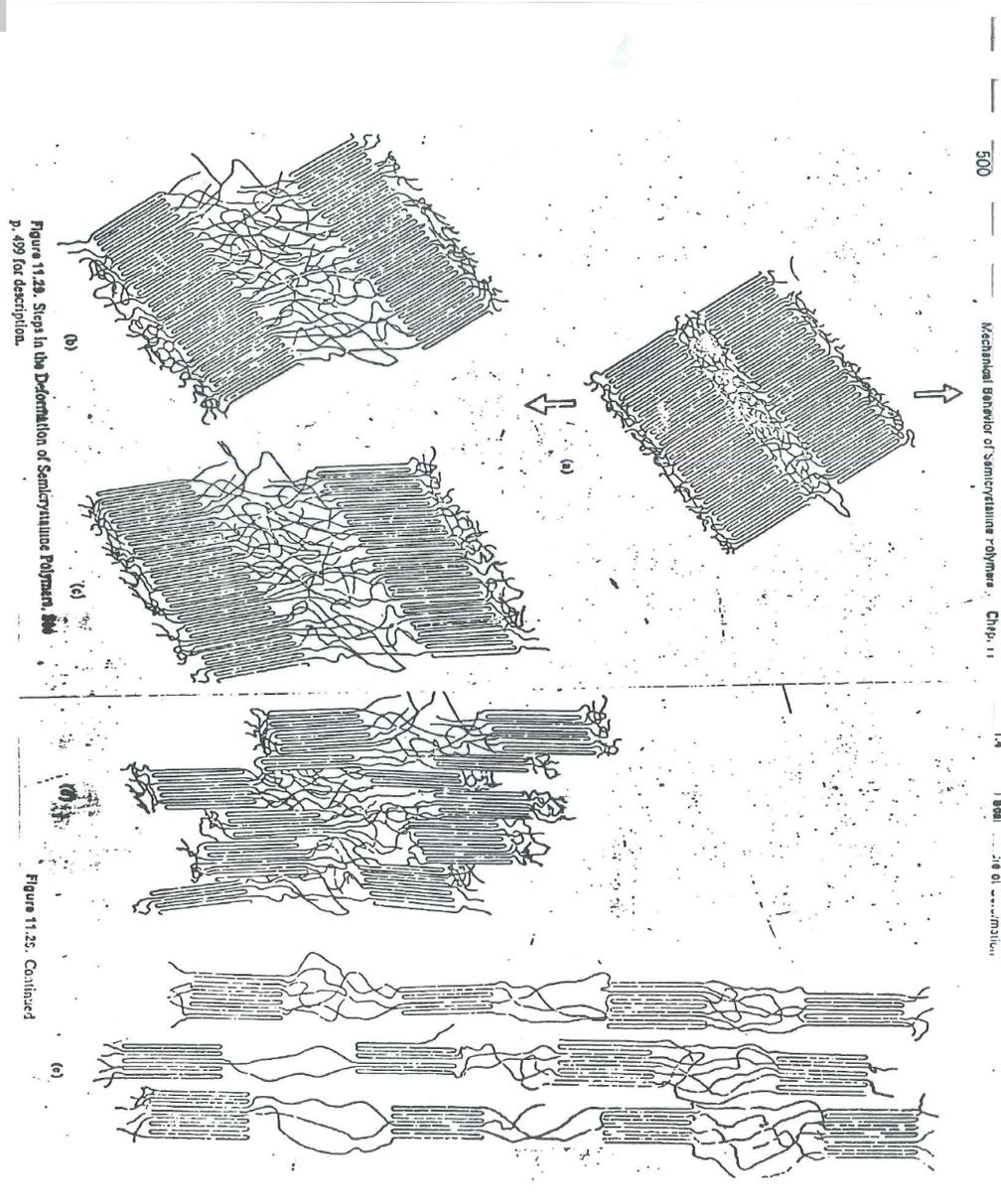
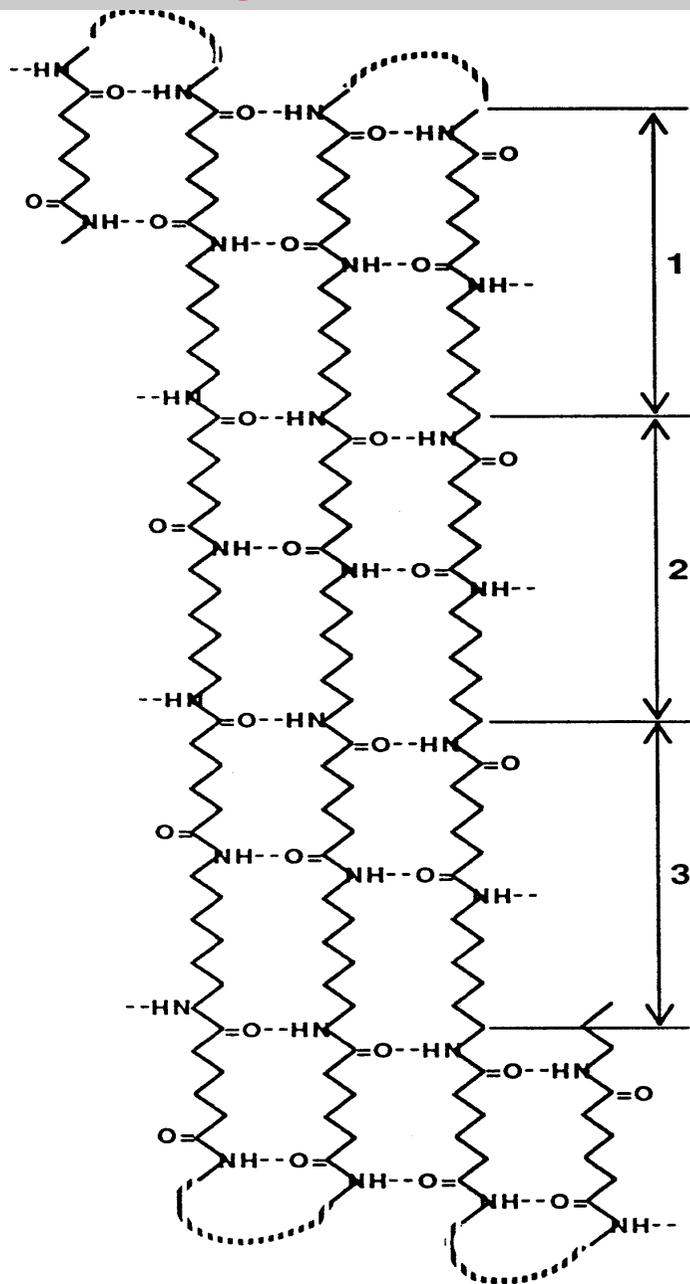


Figure 11.28. Steps in the Deformation of Spherulite Polymer, 888 p. 499 (a) description.

Figure 11.28: Continued

Comportamento degli sferuliti durante lo stiro

Velocità di cristallizzazione

Cristallizzazione Primaria -----> STRUTTURA

Struttura simile

- > Distanza interammidica
- < Punto di fusione
- < Velocità di cristallizzazione
- < % di cristallinità a parità di storia termica

Struttura differente

- > Simmetria
- > Punto di fusione
- > Velocità di cristallizzazione
- > % di cristallinità a parità di storia termica

Esempio :

La **PA66** fonde a **265°C** e cristallizza più velocemente rispetto alla **PA57**, che fonde a **222°C**

**Maggiore è il peso molecolare
Minore è la velocità di cristallizzazione**

Cristallizzazione secondaria

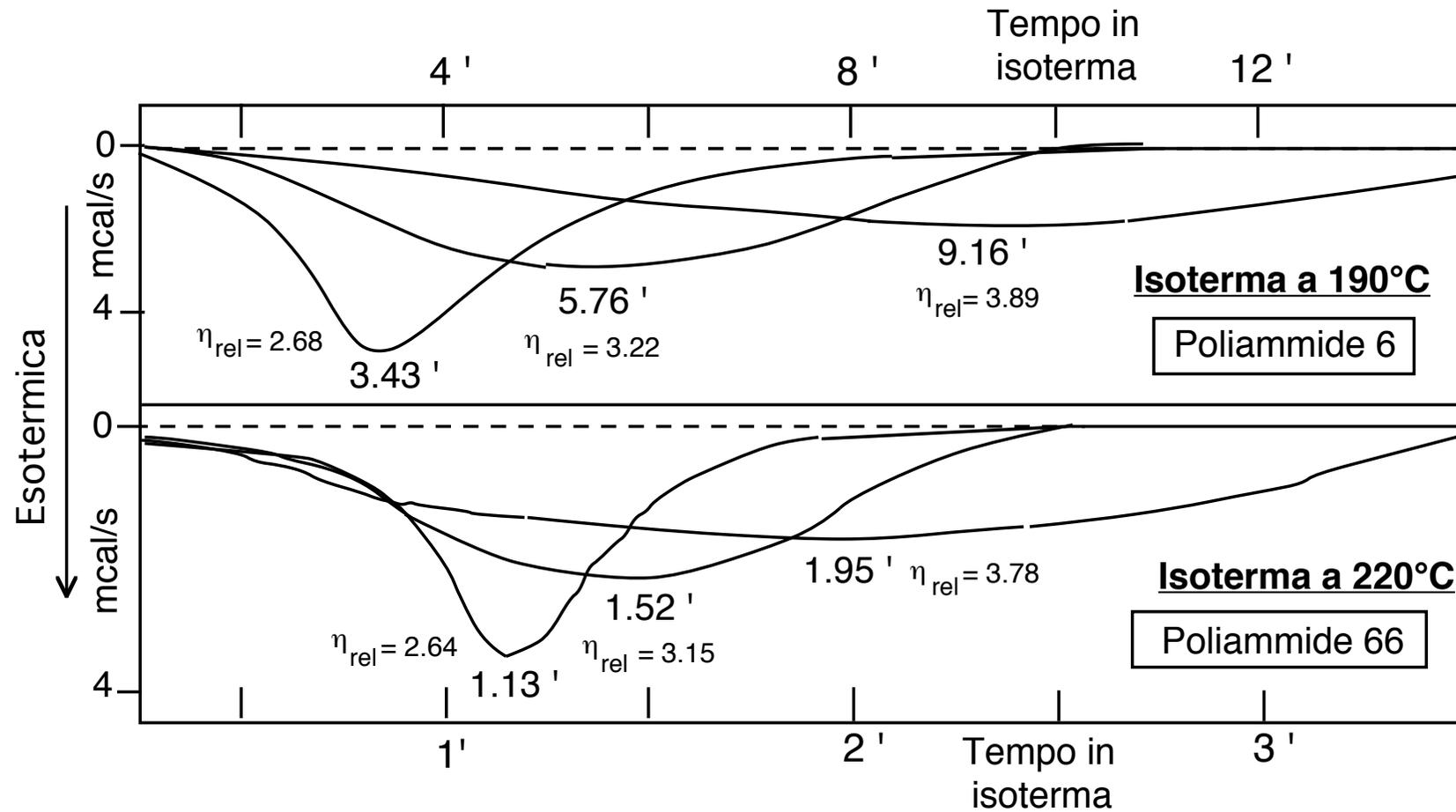
**Maggiore è la velocità di cristallizzazione
Minore è la cristallizzazione secondaria**

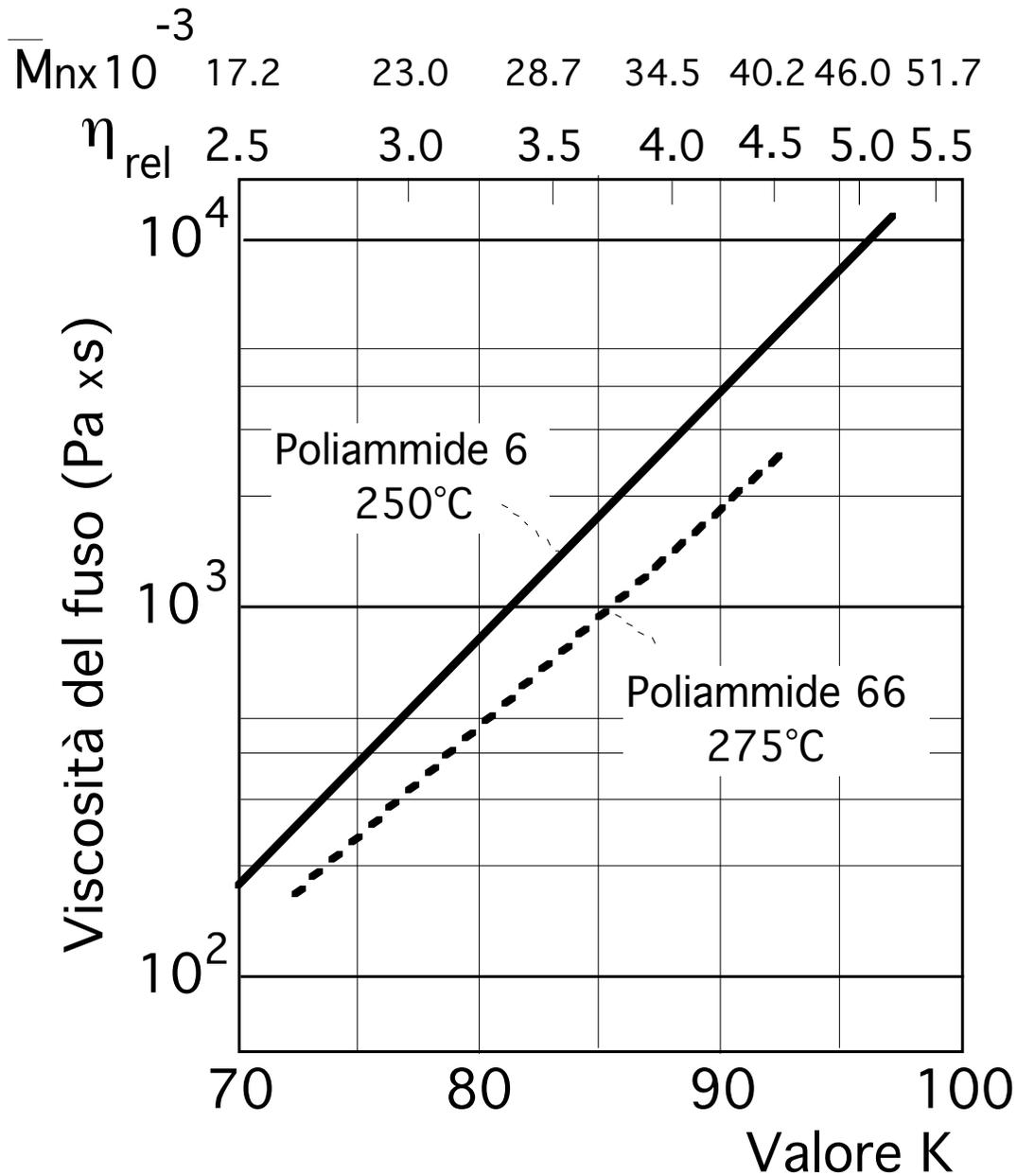
TIPO DI POLIAMMIDE	CARATTERISTICHE MECCANICHE				TERMICHE		FISIC.
	Carico di snervam. (MPa)	Allung. a snervam. (%)	Allung. a rottura (%)	Modulo a trazione (GPa)	T. di fus. (°C)	Temper. di inflex. su carico (°C) N/mm ²	Assor. di acqua equil. (50% U.R.) (%)
	secco : cond.	secco : cond.	secco : cond.	secco : cond.		1.81 : 0.45	
Poliammide 66	85 : 60	15 : 25	50 : 200	2.8 : 1.8	260	90 : 235	2.4÷2.6
Poliammide 6	83 : 47	20 : 30	80 : 300	2.5 : 1.4	223	75 : 180	2.6÷2.8
Poliammide 12	53 : 50	20 : 22	250 : 300	1.6 : 1.2	176	50 : 140	0.6÷0.7
Poliammide 610	60 : 50	17 : 33	70 : 150	2.0 : 1.5	215	75 : 195	1.4÷1.5
Poliammide 612	65 : 60	25 : 30	150 : 340	2.1 : 1.6	210	90 : 180	1.2÷1.3

Peso molecolare e caratteristiche
> il peso molecolare
< la velocità di cristallizzazione

Infatti:

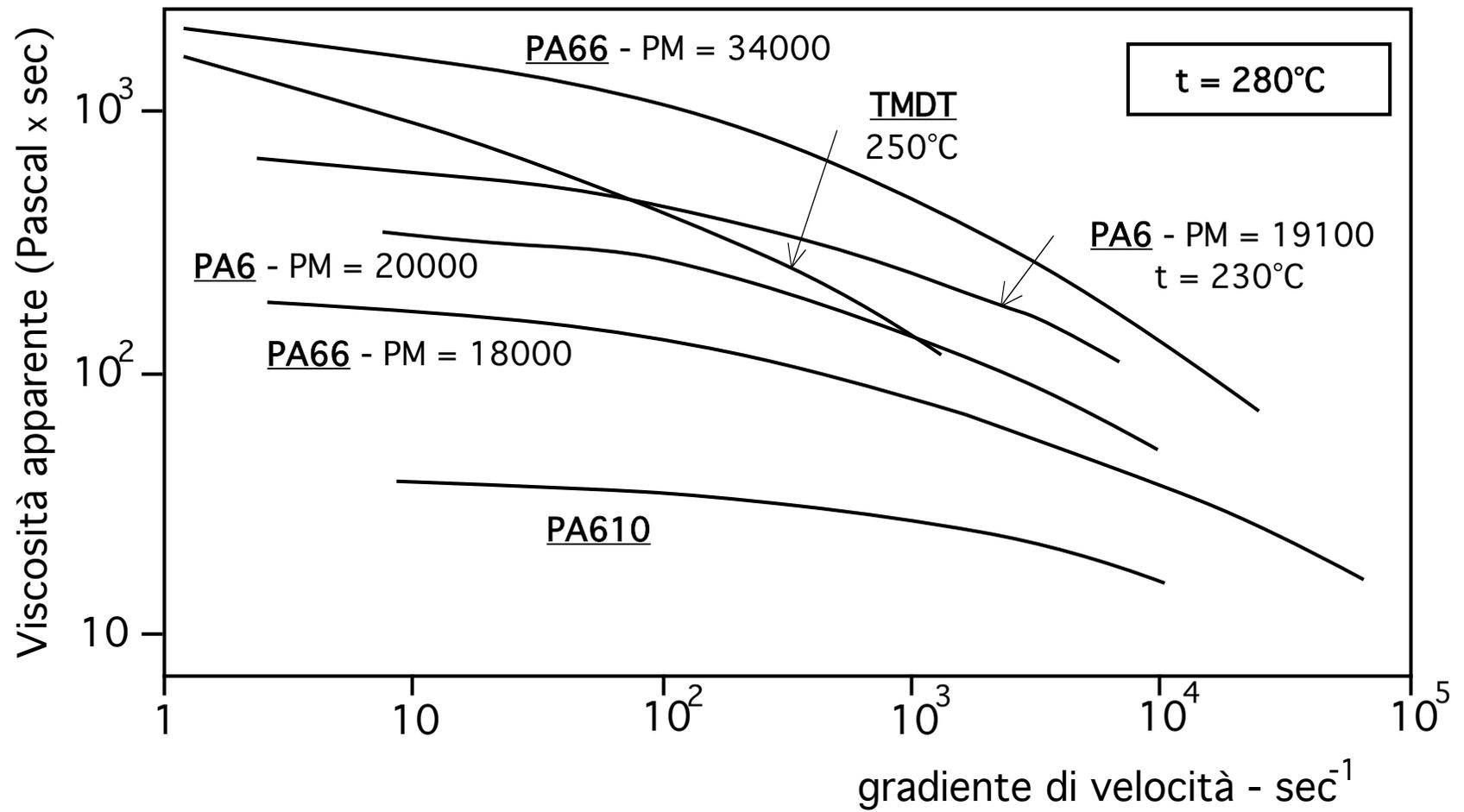
le catene macromolecolari più lunghe necessitano di un sotto-raffreddamento per ripiegarsi nei chain-foldings oppure, a parità di temperatura di cristallizzazione necessitano di tempi più lunghi





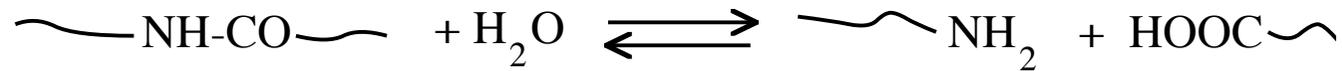
$$\eta_{fuso} = K \bar{M}_w^{3.4 \div 3.5} = K' \bar{M}_n^{3.4 \div 3.5}$$

dove $K' = K 2^{3.4 \div 3.5}$



Contenuto in acqua e trasformazione

<u>Processo</u>	<u>Acqua al limite della solubilità</u>	<u>Acqua in forte eccesso</u>
Filatura	<i>Rottura frequente dei fili</i>	<i>Impossibilità di filare</i>
Stampaggio	<i>Bolle soprattutto nelle zone di giuntura dei flussi</i>	<i>Materiali espansi in modo casuale</i>
Filmatura	<i>Formazione di microbolle che aumentano di molto la permeabilità</i>	<i>Rottura del film all'uscita</i>
Estrusione di semilavorati di grosse dimensioni	<i>Formazione di bolle interne zone più calde (minore solubilità)</i>	<i>Pezzo espanso inutilizzabile o rottura del semiespanso</i>



$$K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_2] [\text{COOH}]}{[\text{NH-CO}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH-CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_2] [\text{COOH}]}$$

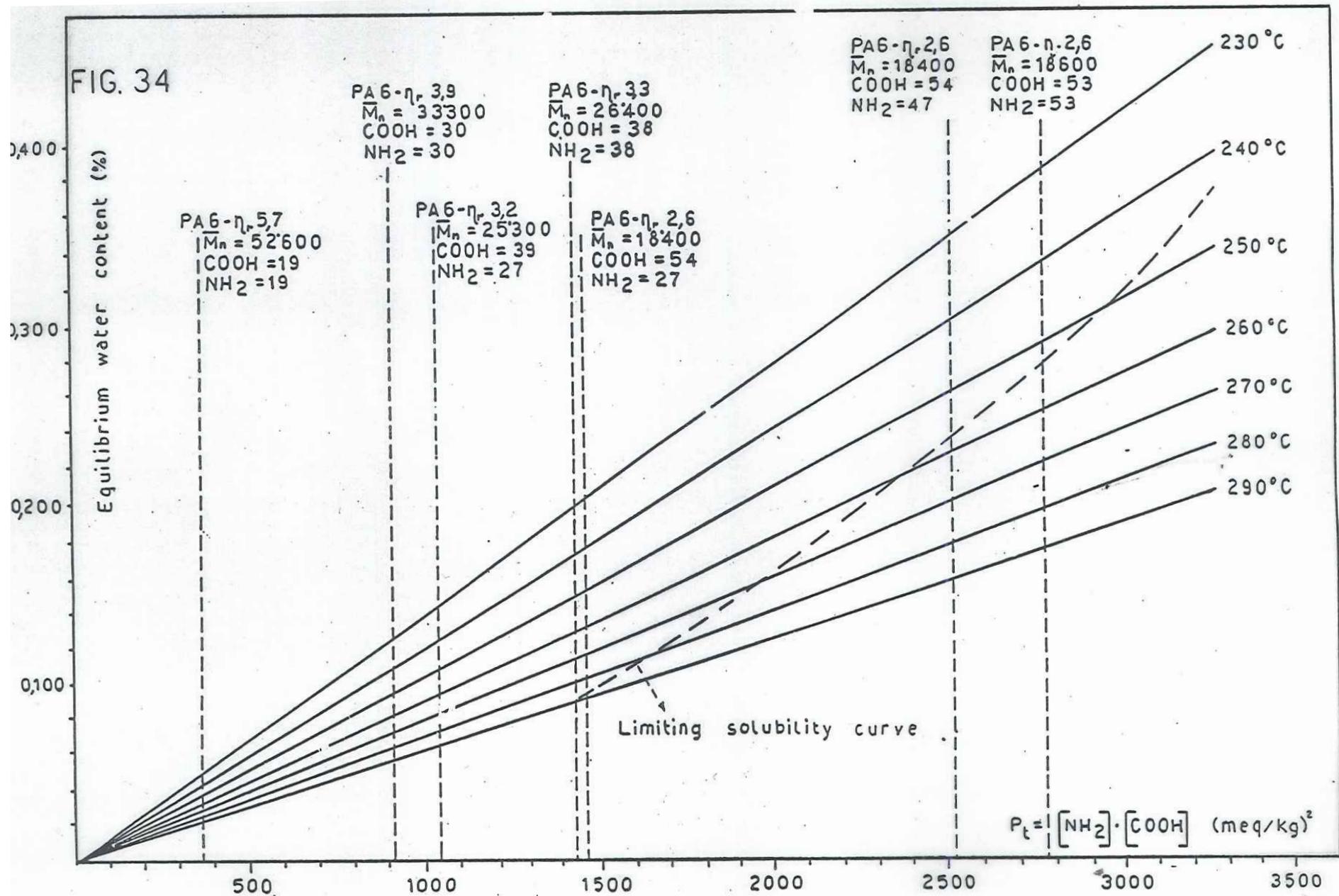
$$[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{eq}} [\text{COOH}] [\text{NH}_2]$$

$$[\text{COOH}] [\text{NH}_2] = P_T$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{eq}} P_T$$

Poliammide 6 a 275°C

η_{rel}	\bar{M}_n	%H ₂ O
2.5	17250	0.28
3.0	23000	0.17
3.5	28750	0.10
4.0	34500	0.07
5.0	46000	0.04
6.0	57500	0.02



Umidità di equilibrio, a diverse temperature, in funzione del prodotto dei terminali

27 Maggio 2016

Le poliammidi alifatiche

Poliammidi 6 da utilizzare nel settore tessile

POY – Pre-oriented yarn $\eta_{rel} = 2.45 \div 2.55$ – catene terminate con acidi monofunzionali

HOOC  NH₂ catene non terminate $[H_2O]_{eq-270^\circ C} = 0.18 \div 0.21\%$

HOOC  NHCOCH₃ catene terminate da acido acetico

[COOH] = 57 ÷ 60 meq/kg [NH₂] = 42 ÷ 45 meq/kg P_T = 2400 ÷ 2700 meq/kg (meq/kg)²

POY – Pre-oriented yarn $\eta_{rel} = 2.40 \div 2.47$ – catene terminate con acidi bifunzionali + TAD

HOOC  NH₂ catene non terminate $[H_2O]_{eq-270^\circ C} = 0.15 \div 0.18\%$

HOOC  A  COOH catene contenenti acido bicarbossilico (A)

HN-TAD  NH₂ catene terminate da TAD

HN-TAD-OC  A  COOH catene contenenti acido acetico e terminate da TAD

[COOH] = 73 ÷ 76 meq/kg [NH₂]_{PC} = 29 ÷ 33 meq/kg [NH₂]_T = 42 ÷ 45 meq/kg P_T = 2100 ÷ 2400 (meq/kg)²

FDY – Full draw yarn $\eta_{rel} = 2.55 \div 2.65$ – catene terminate con acidi monofunzionali

HOOC  NH₂ catene non terminate $[H_2O]_{eq-270^\circ C} = 0.16 \div 0.19\%$

HOOC  NHCOCH₃ catene terminate da acido acetico

[COOH] = 52 ÷ 56 meq/kg [NH₂] = 42 ÷ 45 meq/kg P_T = 2200 ÷ 2500 meq/kg (meq/kg)²

FDY – Pre draw yarn $\eta_{rel} = 2.50 \div 2.60$ – catene terminate con acidi bifunzionali + TAD

HOOC  NH₂ catene non terminate $[H_2O]_{eq-270^\circ C} = 0.15 \div 0.18\%$

HOOC  A  COOH catene contenenti acido bicarbossilico (A)

HN-TAD  NH₂ catene terminate da TAD

HN-TAD-OC  A  COOH catene contenenti acido acetico e terminate da TAD

[COOH] = 67 ÷ 72 meq/kg [NH₂]_{PC} = 30 ÷ 33 meq/kg [NH₂]_T = 42 ÷ 45 meq/kg P_T = 2000 ÷ 2350 (meq/kg)²

Poliammidi 6 da utilizzare nel settore tessile

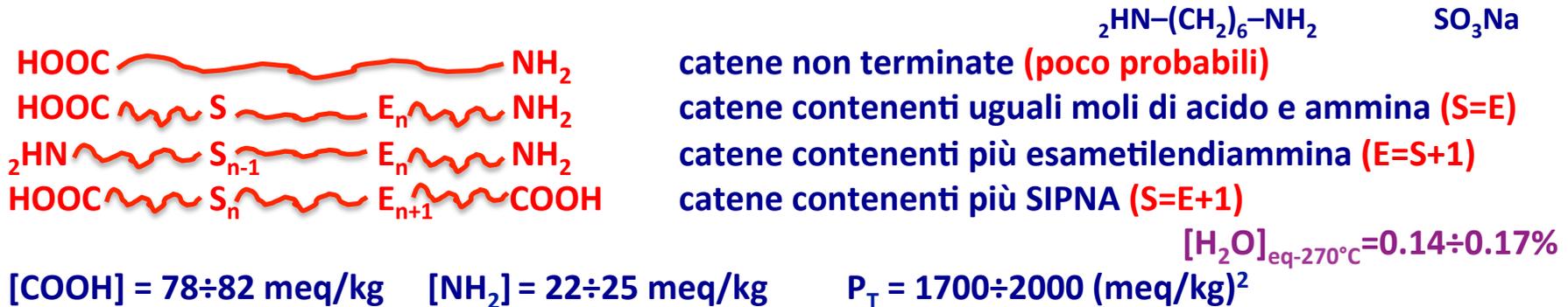
HTY – High tenacity yarn – $\eta_{rel} = 3.10 \div 3.50$ – **catene poco terminate o non terminate**



Deep dyeing per tappeti e moquettes - $\eta_{rel} = 2.65 \div 2.75$ – **uso di esametildiammina**



PA 6 cationica (basico) per tappeti e moquettes - $\eta_{rel} = 2.65 \div 2.75$ – **uso di HMD e SIPNA**



La nucleazione sotto “shear”

Le poliammidi presentano un fenomeno simile alla nucleazione se soggette a uno “shear”.

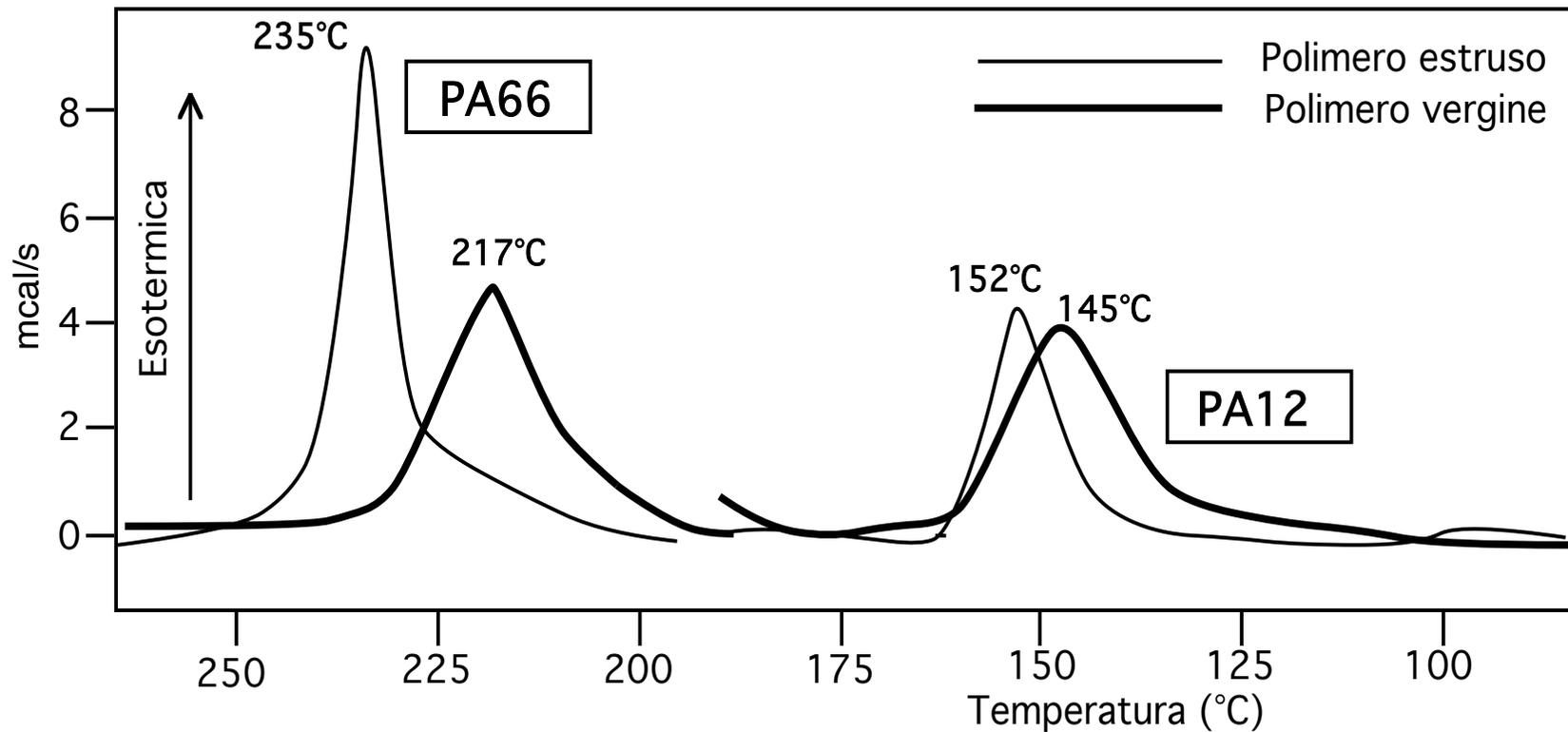
Tale fenomeno si chiama “nucleazione sotto shear”.

Un'altra tipologia di polimeri – i poliuretani termoplastici – presentano lo stesso fenomeno di nucleazione sotto shear.

Le due classi di polimeri, pur essendo abbastanza diversi dal punto di vista chimico, hanno un elemento che le accumuna:

Il legame a idrogeno

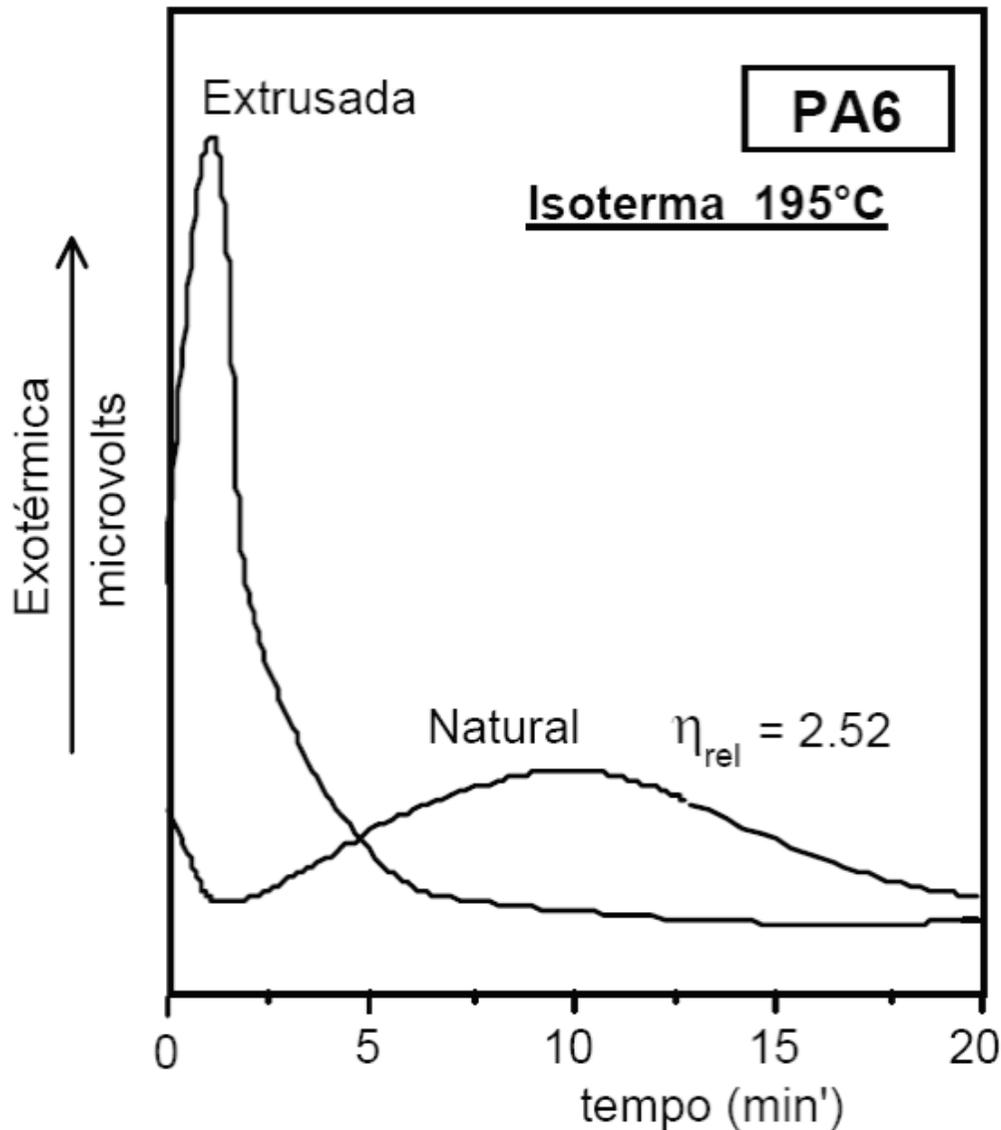
La forza di questo legame elettrostatico è molto piccola se confrontata con i legami ionici e covalenti della chimica classica ma sono sufficienti ad indurre cristallizzazioni rapide nelle poliammidi (molti legami a idrogeno e quindi resistenze meccaniche elevate) e a rendere elastomerici i poliuretani (meno legami a idrogeno – solo nella parte “hard” – e quindi proprietà elastomeriche).



Le due poliammidi a confronto sono state sottoposte a fusione nel DSC (differential scanning calorimeter) e poi si è scesi con la temperatura (10°C/min) fino a che il polimero cristallizza.

Si noti come il polimero vergine che si ottiene dalla polimerizzazione cristallizzi più lentamente e a temperatura minore

La differenza maggiore la mostra la poliammide 66 in quanto più cristallina.

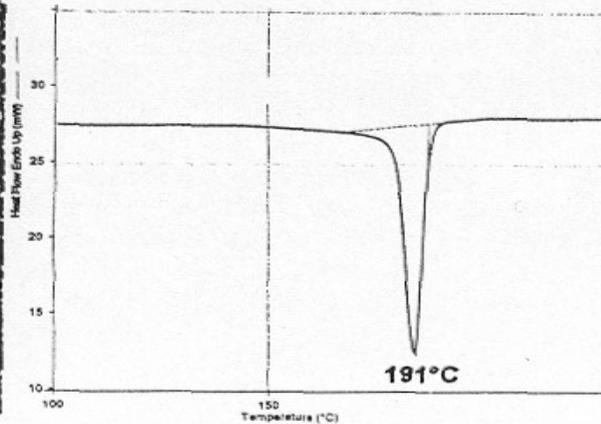
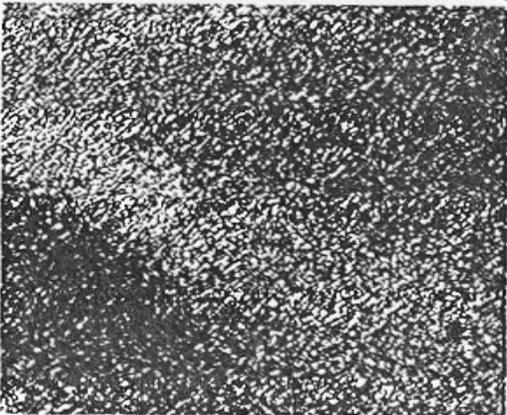
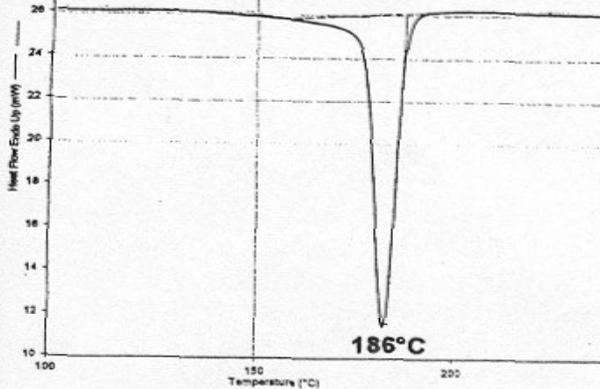
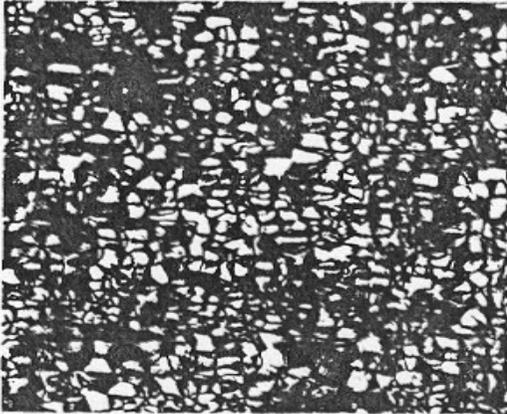
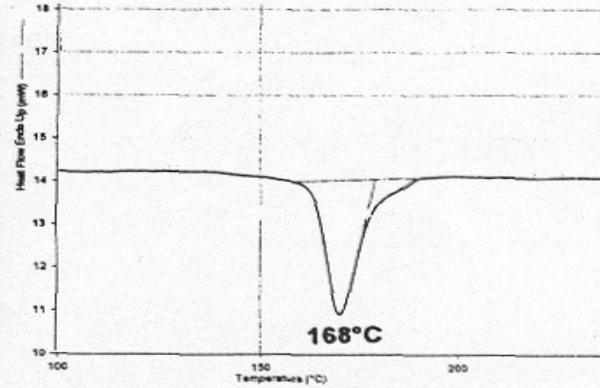
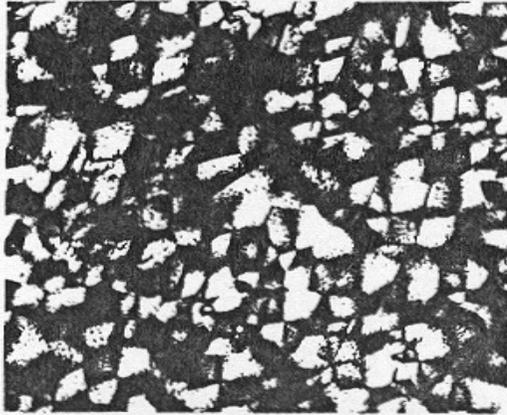


La poliammide 6 cristallizzata isotermicamente al DSC.

Il test di cristallizzazione isoterma si effettua fondendo la poliammide, lasciandola fusa per qualche minuto, e poi scendendo il più rapidamente possibile a 195°C (velocità di discesa 100°C/min) e poi attendendo che la cristallizzazione avvenga.

Si può notare come il polimero vergine cristallizzi assai più lentamente di quello che è passato in estrusore.

Il motivo è da ricercarsi nell'effetto "cristallizzazione sotto shear" che allinea le macromolecole e lo fa sgrovigliando il gomitolo statistico (random coil). Pertanto le catene polimeriche possono formare chain-folding molto più rapidamente.



**Cristallizzazione al
DSC di una PA 6
vergine**

**Cristallizzazione al
DSC della stessa
PA 6 riestrusa**

**Cristallizzazione al
DSC della stessa
PA 6 riestrusa in
presenza di
nucleante**

Fiber-grade PA 6 e PA 66



27 Maggio 2016

Le poliammidi alifatiche

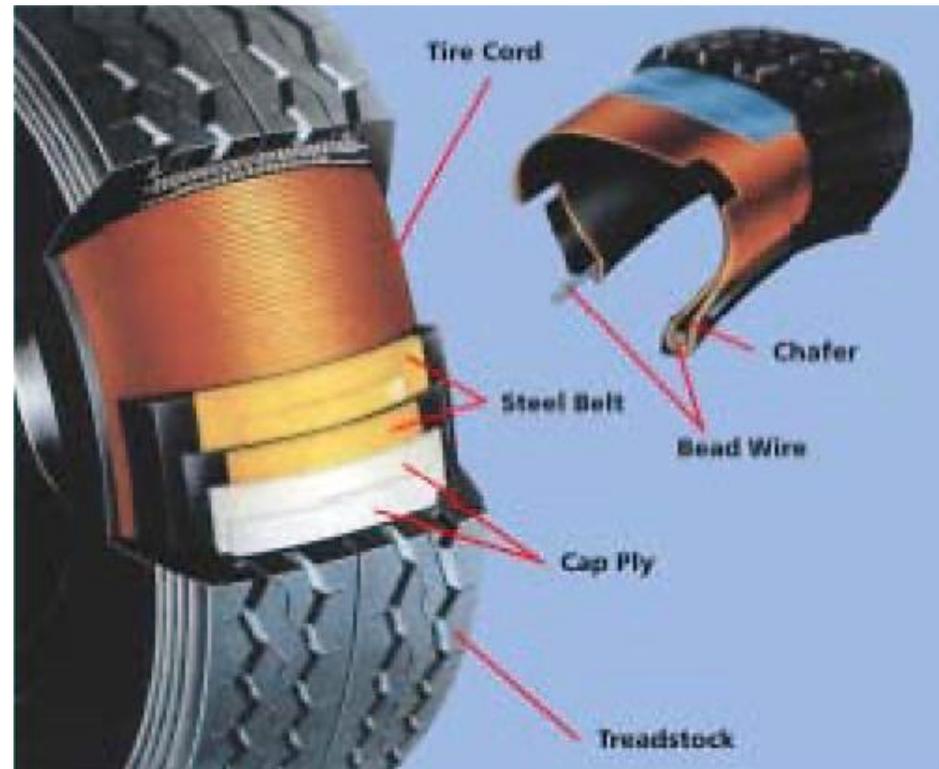
Fiber grade PA6 e PA66



27 Maggio 2016

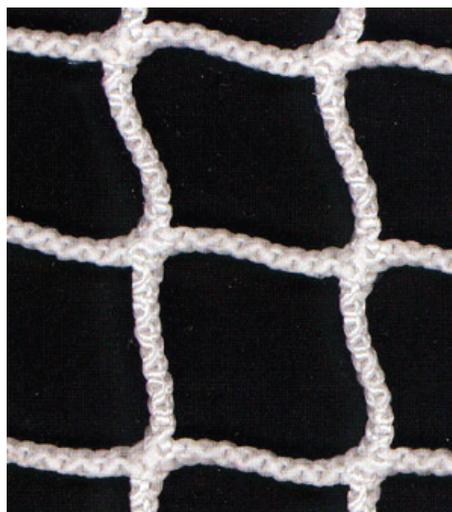
Le poliammidi alifatiche

Nylon per fili tecnici (PA 6 e PA 66) - Applicazione per pneumatici





Filo da pesca (PA 6)



Reti da pesca (PA 6)