



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BERGAMO
Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate

Le poliammidi: sostenibilità e utilizzi tecnici

PA 6 e 66 for carpets
typologies and latest improvements

Roberto Filippini Fantoni

Consulente nel settore della polimerizzazione delle poliammidi



SCOPO DELLA PRESENTAZIONE

Molto spesso i fruitori di prodotti tecnologici – specialmente quelli utilizzati da anni – li usano senza conoscere il lavoro che è stato fatto per mettere a punto la loro formulazione; a volte non conoscono, se non a grandi linee, come agiscono in sede applicativa.

Quanto detto vale anche per le poliammidi 6 e 66 utilizzate nel settore del “carpets”.

Non vogliamo entrare nel profondo della chimica coinvolta: per quanto sia chimica non eccelsa resta sempre ostica per buona parte degli uditori.

Il nostro scopo è quello di mostrarvi cosa c'è dietro una semplice formulazione e lo faremo esemplificando con formule per coloro che ne hanno dimestichezza e con l'uso di lettere per quelli che la chimica l'hanno persa per strada o non l'hanno nemmeno praticata.

Parleremo dei tre tipi di prodotti utilizzati per produrre carpets:

Coloranti anionici	PA normal dyeing	Gruppi amminici terminali = 40-45 meq/kg
	PA deep dyeing	Gruppi amminici terminali = 80-90 meq/kg
Coloranti cationici	PA cationic (PA basico)	Gruppi amminici terminali = 15-25 meq/kg % di gruppi solfonici in catena = 1.0-1.5%



Tipi di macromolecole per PA 6 e PA 66

Per iniziare mostriamo quali tipi di catene sono presenti in PA 6 e PA 66.

PA 6 non terminata (un solo monomero → caprolattame → unità ripetente = AB)
L'unità ripetente della PA 6 è: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$

HOOC  NH_2 Catene non terminate
 AB-AB-AB-AB-AB  AB-AB-AB-AB-AB $\text{A} = -\text{COOH}$ $\text{B} = -\text{NH}_2$ $[\text{COOH}] = [\text{NH}_2]$

PA 66 bilanciata (due monomeri → esametildiammina + acido adipico → unità ripetente = AABB)

La poliammide 66 si dice bilanciata quando $\text{AA} \approx \text{BB}$

HOOC  NH_2 Catene stechiometricamente equilibrate ($\text{AA} = \text{BB}$)
 AABBAABBAABB  AABBAABBAABB $\text{AA} = \text{Acido adipico}$ $\text{BB} = \text{Esametildiammina}$

HOOC  COOH Catene disequilibrate ($\text{AA} = \text{BB} + 1$)
 AABBAABBAABB  AABBAABBAAB

2HN  NH_2 Catene disequilibrate ($\text{BB} = \text{AA} + 1$)
 BBAABBAABBA  BBAABBAABB



Tipi di macromolecole per PA 6 nel carpet

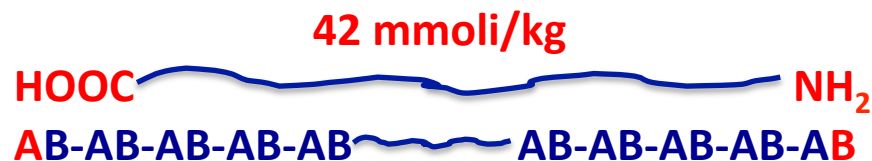
PA 6 normal dyeing → (caprolattame + terminatore)

Terminatore un acido monocarbossilico **R-COOH** (ex. acido acetico)

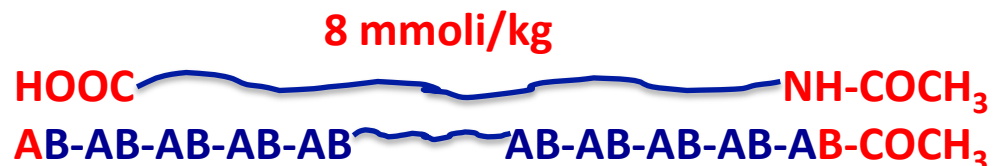
L'uso di un terminatore è indispensabile per fibre tessili di viscosità bassa ($2.4 \div 2.8$) in quanto una poliammide non terminata darebbe origine a barrature di colore a causa della sua post-policondensazione in fase di filatura, fenomeno che varia al variare dell'umidità del granulo e dei tempi di residenza.

In questo caso avremo presenza di due tipi di catene: terminate e non terminate.

Facciamo un esempio con una PA 6 terminata con **0.048% di acido acetico (8 mmoli/kg)** e con **Viscosità Relativa in acido solforico 95.7% (1 g/dl di PA 6) = 2.74 (PM = 20000)**



Catene non terminate



Catene terminate con acido acetico

A = -COOH B = -NH₂ Unità ripetente = AB
[NH₂] = 42 meq/kg [COOH] = 50 meq/kg

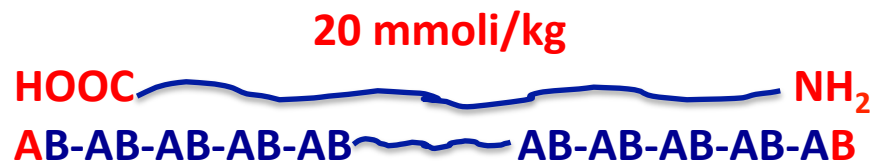
Questa poliammide si tinge con coloranti acidi e acquista un'intensità di colore media.



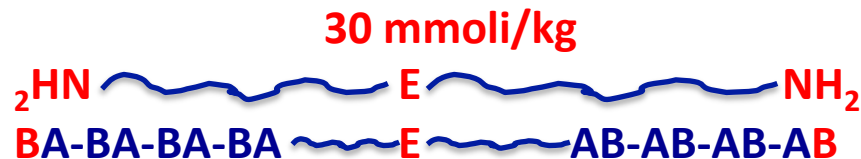
PA 6 deep dyeing → (caprolattame + esametilendiammina)

In questo caso l'esametilendiammina (EMDA) agisce sia da regolatore di peso molecolare che da fornitore di gruppi amminici in eccesso. La sua molecola si inserisce nella catena macromolecolare in modo casuale seguendo le leggi della statistica.

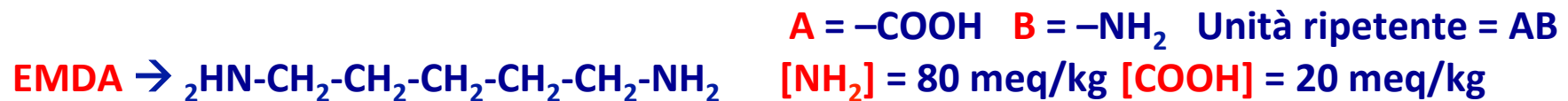
Facciamo un esempio con una PA 6 addizionata con 0.35% di EMDA (30 mmoli/kg) e con Viscosità Relativa in acido solforico 95.7% (1 g/dl di PA 6) = 2.68 (PM = 20000)



Catene non contenenti EMDA



Catene contenenti EMDA



Questa poliammide si tinge con coloranti acidi e acquista una forte intensità di colore.

Vogliamo far notare che questa poliammide ha un indice di dispersione dei pesi molecolari inferiore a quello delle normali poliammidi 6 (D = 1.72 invece di D = 2).

Un'altra cosa da sottolineare è che la presenza di così alte percentuali di EMDA costringe ad utilizzare il vuoto nella fase finale di polimerizzazione e quindi può essere prodotta solo su impianti discontinui o continui bi-stadio P/V.



PA 6 cationica (PA 6 basico) → (caprolattame + esametildiammina)

In questo caso si deve scegliere un prodotto che contenga gruppi anionici da inserire in catena. In teoria abbiamo varie possibilità ma in pratica quasi tutti usano un prodotto preparato molto puro così da poter essere inserito in polimerizzazione.

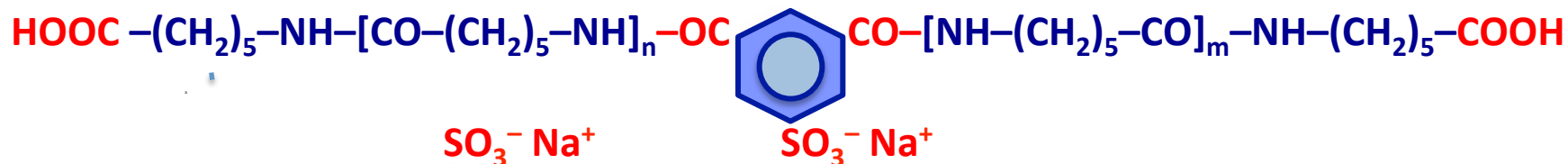
Ma la purezza non è il solo requisito richiesto. La stabilità termica e idrolitica nelle condizioni di polimerizzazione (temperature di 270-300°C, presenza di acqua ad alta pressione) non ci lascia ampie possibilità di scelta.

Il prodotto più utilizzato in assoluto è:



Il SIPNA, oltre alle suddette proprietà di resistenza termica e idrolitica, contiene il gruppo solfonico sul quale si agganciano i coloranti e due gruppi carbossilici che gli permettono, al pari della esametildiammina, di inserirsi in catena.

Vediamo come si posiziona il SIPNA nella catena di PA 6:





Le difficoltà nascono dal fatto che le percentuali di SIPNA che sono necessarie per sviluppare un accettabile potere tintoriale variano tra 1.0% e 1,5% e sono così alte che, inserite in polimerizzazione, non ci consentirebbero di raggiungere il necessario peso molecolare (Viscosità Relativa).

Pertanto è necessario compensare stechiometricamente il SIPNA utilizzando EMDA.

Se noi collocassimo un numero di moli di EMDA stechiometricamente equivalente al numero di moli del SIPNA otterremmo un copolimero tra la poliammide 6 la poliammide EMDA-SIPNA:

$\text{HOOC} \sim S_1 \sim E_1 \dots S_n \sim E_n \sim \text{NH}_2$ catene contenenti un egual numero di moli di **SIPNA** e di **EMDA**

${}_2\text{HN} \sim S_1 \sim E_1 \dots S_n \sim E_{n+1} \sim \text{NH}_2$ catene contenenti una mole in più di EMDA

$\text{HOOC} \sim S_1 \sim E_1 \dots S_{n+1} \sim E_n \sim \text{COOH}$ catene contenenti una mole in più di SIPNA

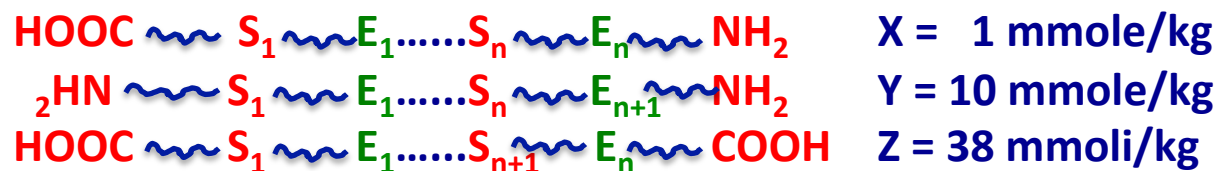
Se SIPNA e EMDA fossero bilanciati stechiometricamente (moli di SIPNA $\approx$ moli EMDA) avremmo che le due catene sbilanciate sarebbero circa uguali ma avremmo che i gruppi amminici terminali $-\text{NH}_2$ sarebbero all'incirca uguali ai gruppi $-\text{COOH}$ terminali e sarebbero troppi (ex. una poliammide a VR=2.70 avrebbe $[\text{NH}_2] \approx [\text{COOH}] \approx 51 \text{ meq/kg}$) e al passaggio della moquette nel bagno acido i fili di PA 6 cationica si tingerebbero pesantemente del colore del bagno anionico, creando problemi nella successiva tintura cationica.

Un altro problema sarebbe il fatto che un polimero con i gruppi terminali bilanciati, come detto precedentemente darebbe forti problemi di barrature di colore.



Come risolvere il problema?

Si deve giocare sullo sbilanciamento stechiometrico tra gruppi amminici e carbossilici. In breve si dovrà dosare meno EMDA in modo da rimanere sotto i 25 meq/kg di amminici terminali, ottenendo la seguente configurazione delle tre catene polimeriche. Ammettiamo di volere 22 meq/kg di $[\text{NH}_2]$. Dalla viscosità relativa calcoliamo che ci saranno 49 mcatene/kg. Impostiamo un sistema e otteniamo questi risultati:



$$[\text{COOH}] = X + 2Z = 77 \text{ mmole/kg}$$

$$[\text{NH}_2] = X + 2Y = 22 \text{ mmoli/kg}$$

A questo punto abbiamo risolto entrambi i problemi.

I gruppi amminici sono così pochi da consentire solo una tintura di bassissima tonalità con i coloranti anionici per i fili della poliammide cationica. Il passaggio in bagno cationico potrà caricare sulla fibra il colore senza grosse alterazioni.

La presenza di alte quantità di gruppi carbossilici, che sono acidi, con certi coloranti cationici incrementa ancor più la possibilità di agganciare coloranti cationici.

Infine una parte di SIPNA viene controbilanciata stechiometricamente dalla EMDA e tale coppia si inserisce in catena formando un copolimero PA 6/EMDA-SIPNA ($\approx 99/1$) mentre la restante SIPNA - presente anch'essa in catena - agisce da regolatore di peso molecolare e durante la filatura, diminuisce la possibilità di post-policondensazione, evitando così i fenomeni di barratura del colore.



Parliamo delle novità

Aumentate resistenze a luce e calore

Nonostante il PA 6 cationico sia noto dalla fine degli anni '50, le tecnologie di filatura sono cambiate (velocità di filatura aumentate e termofissaggi più stressanti) e sono richieste resistenze a luce e calore dei fili componenti la moquette sempre maggiori, per nobilitare questi prodotti in certe applicazioni più critiche si tende ad aggiungere dei prodotti che incrementano sia la resistenza al calore che alla luce.

Possibilità di produzione in impianti continui monostadio

La necessità di stabilizzare al meglio la poliammide cationica per ridurre gli effetti di post-policondensazione durante la filatura (leggi poi barrature di colore) ci costringe a produrla su impianti discontinui o su impianti continui bistadio P/V.

Su impianto continui monostadio, che sono quelli generalmente più disponibili e che non hanno la fase di vuoto, la poliammide cationica non sembrava producibile.

Con opportune modifiche della ricetta e con modifiche nella fase di alimentazione dei singoli componenti (Caprolattame, SIPNA e EMDA) si è arrivati a predisporre modalità operative tali da consentire tale eventualità.



Perché utilizzare le HALS?

È stato sperimentalmente dimostrato che le HALS sono idonee a incrementare la qualità della fibra poliammidica agendo come assorbitori di radicali liberi generati sia dalle radiazioni luminose che dal calore.

Inoltre dobbiamo considerare che nel caso delle moquette e dei tappeti il mantenimento dell'intensità e della tonalità del colore nel tempo è un requisito che diventa via via più discriminatorio nella scelta del prodotto finale.

Prima di mostrare i risultati pratici vi mostriamo qualche dato sulle HALS, precisando che il mercato fornisce moltissime tipologie di HALS e numerosi possibili fornitori, anche a costi assai più contenuti rispetto al passato in quanto molti brevetti sono scaduti da tempo.

Cosa significa l'acronimo HALS? → Hindered amine light stabilizer
Ammina impedita stabilizzante alla luce



Come inserirle nelle poliammide?

Abbiamo varie possibilità di inserire le HALS nella poliammide:

- ☐ via inserzione diretta nella catena macromolecolare della poliammide in fase di polimerizzazione
- ☐ preparare un master su base PA 6 contenente la HALS scelta
- ☐ fare un blend tra la poliammide e la HALS in polvere; se la HALS è un liquido ad alto punto di ebollizione lo si può distribuire sopra il granulo via bottalatura o utilizzando sistemi di dosaggio continuo più moderni

L'uso di master o di polvere in fase di filatura sembrerebbe una soluzione più semplice ma è necessario tenere in considerazione vari fattori critici:

- Il costo delle HALS di alto peso molecolare necessari per la preparazione del master e la possibilità di perderne una parte durante la masterizzazione
- la monovite utilizzata nella filatura ha un basso grado di dispersione a causa del debole "shear stress" che si origina al suo interno
- molte HALS di basso peso molecolare possono evaporare insieme al caprolattame in fase di masterizzazione
- c'è sempre la possibilità di una migrazione del prodotto durante l'applicazione della poliammide, il che pregiudica l'omogeneità e genera perdite

È quindi interessante produrre le HALS nel corso della polimerizzazione
MA NON È FACILE PERCHÉ CI SONO MOLTI EFFETTI COLLATERALI DA VALUTARE!!!!



Di quali effetti collaterali stiamo parlando?

Consideriamo due tipologie esempi di HALS che vanno per la maggiore

HALS che contengono ammina (ex. TAD)

- Valutazione della loro termostabilità (si lavora per varie ore a $T > 250^{\circ}\text{C}$)
- Valutazione della tingibilità
- Valutazione dei terminali che posso policondensare
- Effetto di terminazione sulle catene macromolecolari ($<$ pesi molecolari)

HALS che contengono ammidi o esteri (ex. Nylostab S-EED o Tinuvin 770)

- Valutazione della loro termostabilità (si lavora per varie ore a $T > 250^{\circ}\text{C}$)
- Valutazione della tingibilità
- Valutazione dei terminali che posso policondensare
- Effetto di terminazione sulle catene macromolecolari ($<$ pesi molecolari)



PROPRIETÀ NECESSARIE PER L'UTILIZZAZIONE DELLE HALS IN POLIMERIZZAZIONE

- ◆ Bassa volatilità alle temperature di polimerizzazione ($> 250^{\circ}\text{C}$)
- ◆ Stabilità termica e idrolitica alle condizioni di polimerizzazione (presenza di acqua, temperature alte e pressione)
- ◆ Assenza di impurità che possano ingiallire la poliammide o che contengano gruppi reattivi che possano agire da terminatore o gruppi reattivi polifunzionali che possano portare a reticolazioni
- ◆ Se sono HALS che contengono gruppi ammidici primari si deve poter valutare la quantità che transamida nel corso della polimerizzazione per sapere quanto i prodotti di transamidazione incidano come terminatori di catena

Adesso analizzeremo quel che avviene in polimerizzazione utilizzando le due HALS (amminica e ammidica) che abbiamo scelto come esempi.



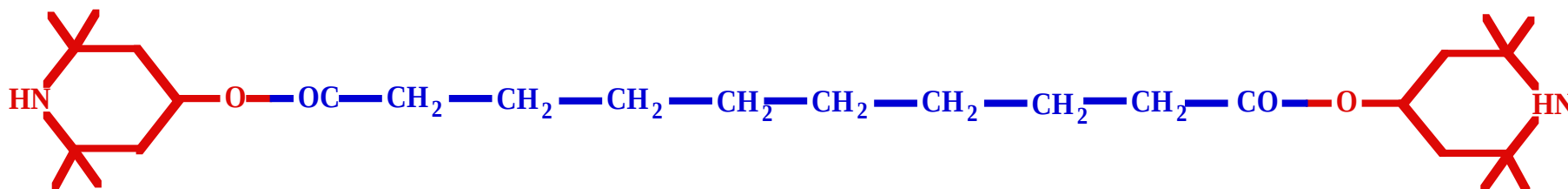
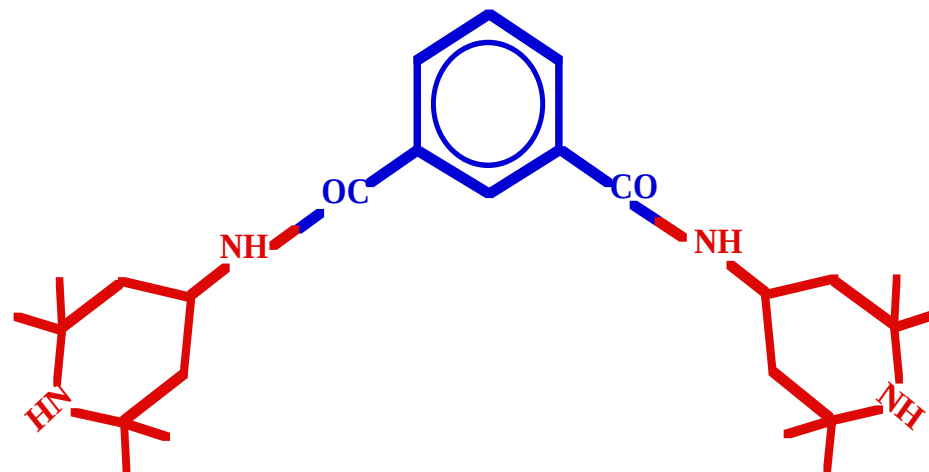
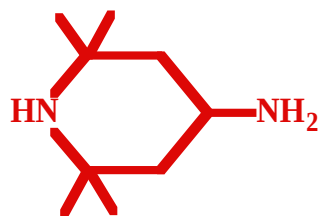
HALS CHE PRENDIAMO IN CONSIDERAZIONE

N,N',bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-isofthalamide

NYLOSTAB S-EED

4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

TAD



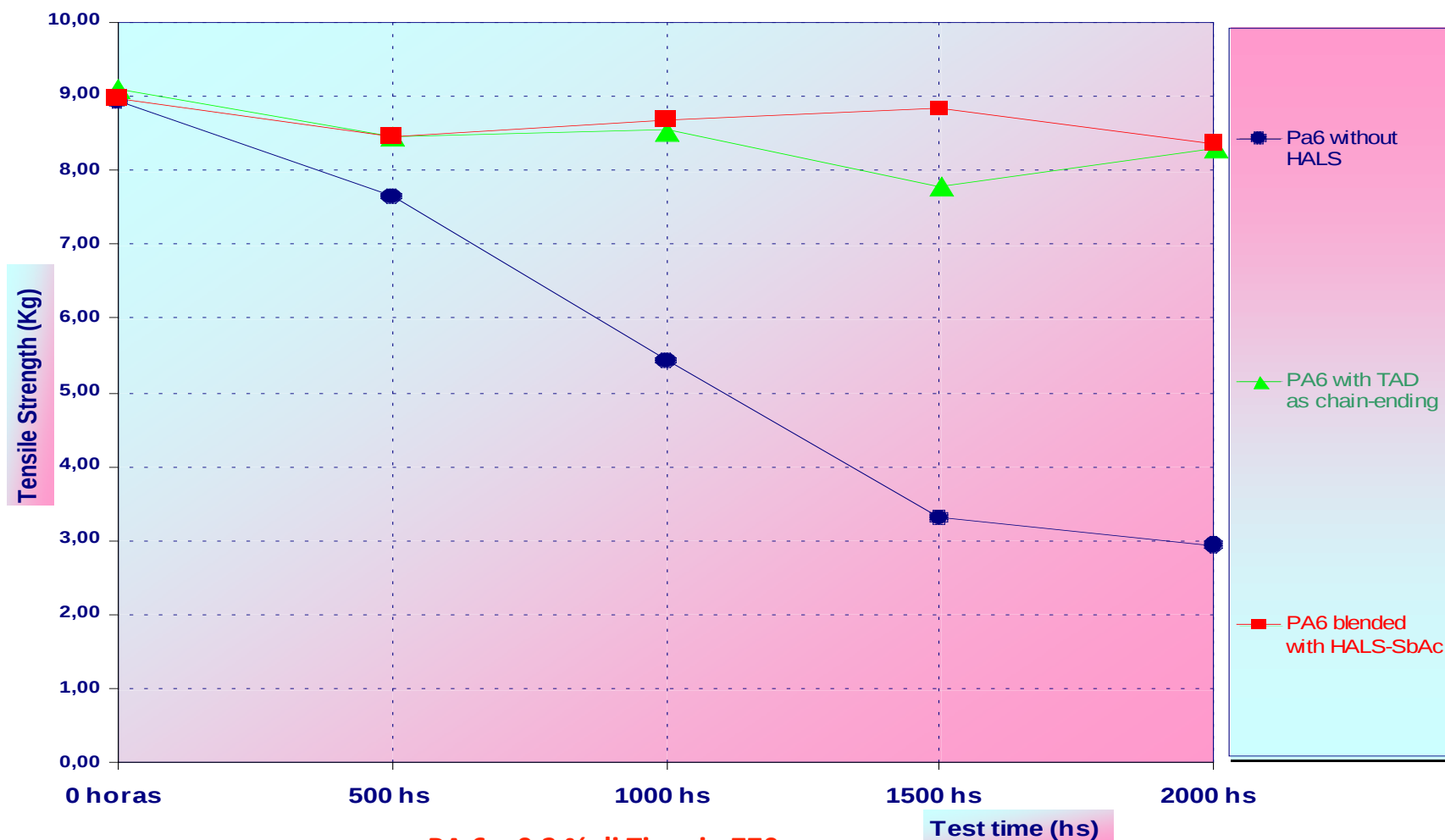
Bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato

TINUVIN 770 e altre sigle di svariati produttori



Variazione della resistenza a trazione (Kgf) nel tempo (Xenotest) Comparazione tra poliammidi 6 con e senza HALS

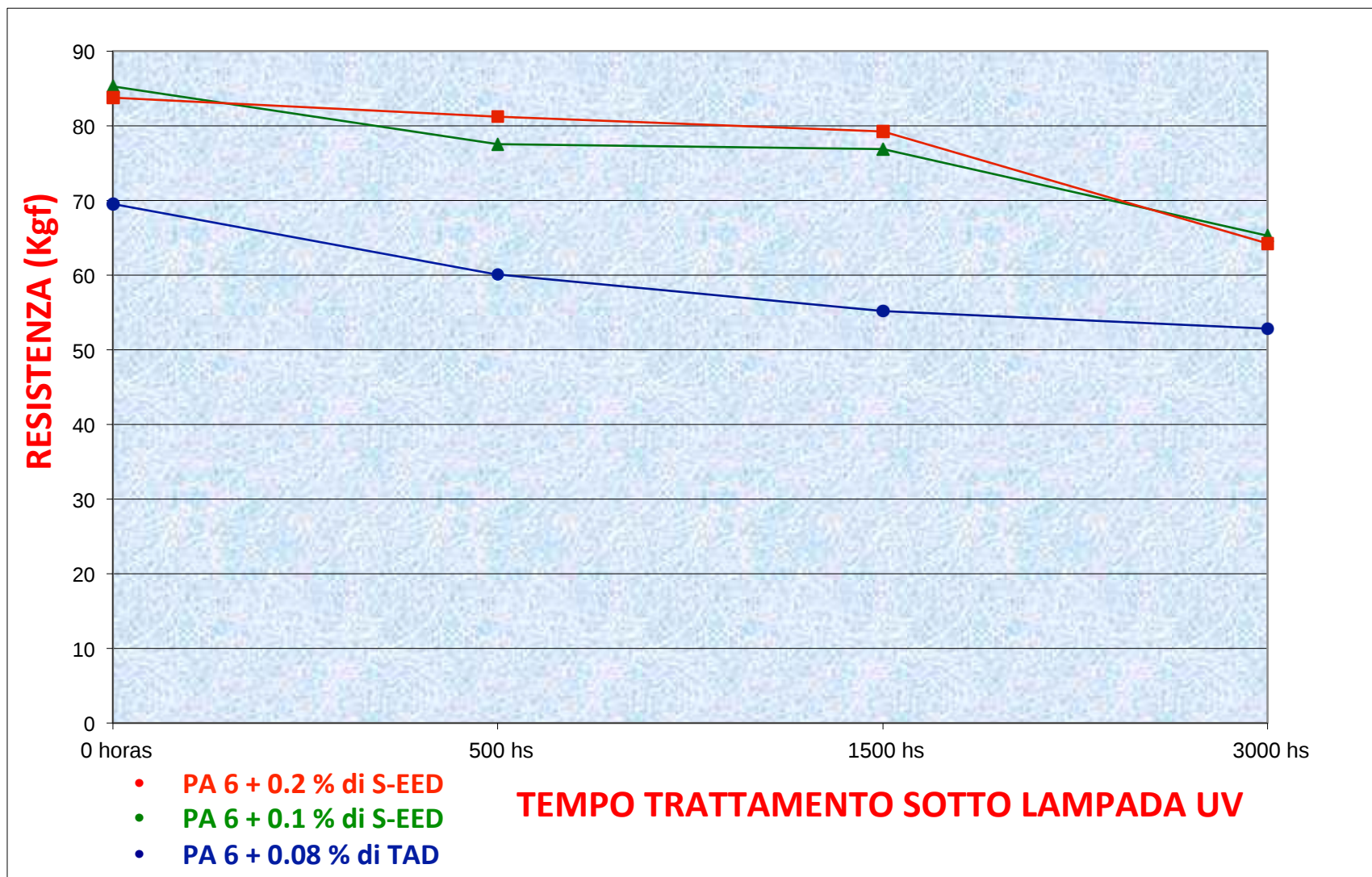
(monofilamento con diametro = 0.4 mm)



- PA 6 + 0.2 % di Tinuvin 770
- PA 6 + 0.1 % di TAD
- PA 6 naturale



Variazione della resistenza a trazione (Kgf) nel tempo sotto lampada UV Comparazione tra PA 6 con TAD e PA 6 con TAD+Nylostab S-EED

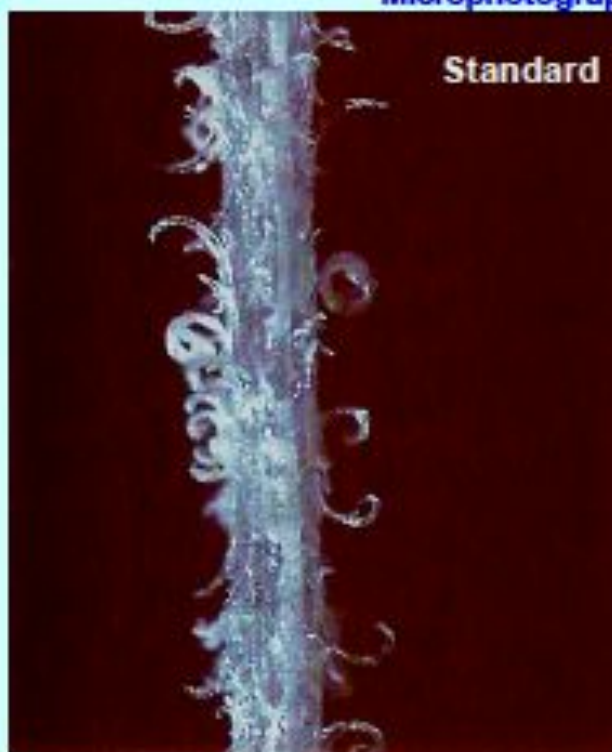




Degradazione del monofilo di PA dopo trattamento per 1600 ore al WOM (DIN 53387 A)

Light Stability of PA monofilaments ($\varnothing = 0.50$ mm)

Microphotography of PA monofilaments



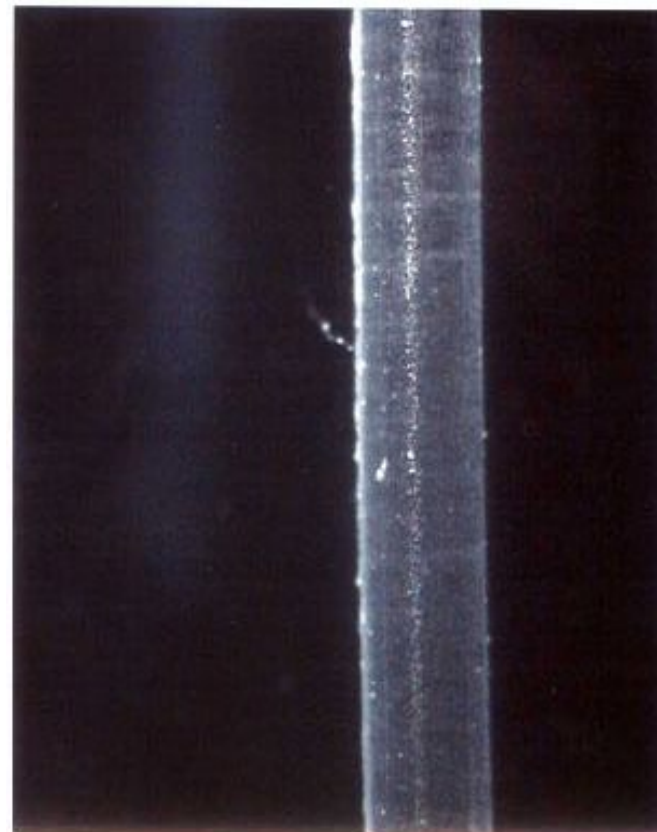
Exposure : 1600 hours in WOM Atlas according to DIN 53 387 A



Degradazione del monofilo di PA 6 dopo trattamento per 600 ore al WOM (DIN 53387 A)



**Monofilamento di PA 6
senza S-EED
($d = 0.6 \text{ mm}$)**



**Monofilamento di PA 6
Con 0.3 % di S-EED
($d = 0.6 \text{ mm}$)**



Scolorimento delle fibre PA 6 per moquette (1300/68) dopo trattamento per 64 ore al WOM (280 KJ)



Senza S-EED

Con 1.5 % di S-EED

28 Ottobre 2016

PA 6 e 66 for carpets: typologies and latest improvements



CONCLUSIONI

Stabilizzazione termica e alla luce

L'utilizzazione delle HALS nella polimerizzazione del caprolattame è possibile e dà ottimi risultati dal punto di vista della resistenza al calore e alla luce dei tessuti che si ottengono dalla fibre poliammidiche prodotte.

È necessario però tenere conto di tutta una serie di fattori importanti:

- **Proprietà fisiche delle HALS che si utilizzano**
Temperatura di ebollizione, degradabilità, solubilità nel CPL, ecc.
- **Capacità di agire come terminatore di catena**
In questo caso quasi sempre c'è un limite di concentrazione possibile
- **Possibilità di transamidazione**
È necessario valutare correttamente la percentuale che transamida
- **Valutazione della variazione di tingibilità dovuta alla HALS utilizzata**
In questo caso è necessario agire con diversi tipi e quantità di acidi mono-carbossilici o bi-carbossilici per ottenere la necessaria tingibilità

La polimerizzazione continua della PA 6 cationica

Recentemente si è individuata la possibilità di produrre PA 6 cationica anche in impianti continui monostadio sia modificando la formulazione come modificando la metodologia di alimentazione di SIPNA e EMDA