

Eerste deel van een vierdelige serie over engineering kunststoffen

# AL TACHTIG JAAR POPULAIR: NYLON

Engineering kunststoffen: de aanduiding voor thermoplastische kunststoffen die qua eigenschappen uitstijgen boven de commodities zoals polystyreen, PVC, polypropreen en polyethyleen. Engineering kunststoffen zijn duurder, worden in minder grote hoeveelheden geproduceerd en meestal toegepast voor wat kleinere objecten, zoals mechanische delen. Vooral door hun gunstige gewicht/sterkte verhouding en de aanpasbare eigenschappen wordt deze groep materialen steeds vaker ingezet ter vervanging van andere materialen en dan met name metaal. De wereldwijde markt voor deze materialen groeit fors: van 45,2 miljard dollar in 2011 tot naar verwachting bijna 77 miljard dollar in 2017. In deze serie bespreken we ze allemaal, te beginnen met de meest gebruikelijke typen. In dit eerste deel van deze vierdelige serie kijken we naar Nylon, onderdeel van de groep polyamiden.

Door Antoine Sonnega en Tim Harmsma

Nylon is een verzamelnaam voor een groep synthetische polymeren, die tot de groep van polyamiden (PA) behoren. Nylon is een polymeer dat 80 jaar geleden werd uitgevonden door DuPont en in eerste instantie werd ontwikkeld als synthetische vervanger van zijde. Vandaag de dag is het niet meer weg te denken en zit het in allerlei producten verwerkt. Polyamiden vormen een verzameling polymeren die in de ketenbouw verschillen. Het wordt naar het aantal opeenvolgende koolstofatomen in de keten onderscheiden en gekenmerkt worden door amidegroepen (CONH). Het eerste nummer van het Nylon type verwijst naar het aantal koolstofatomen in de orthofenyleendiamine, het tweede

getal (zoals in PA 6.6 en PA 4.6) heeft betrekking op de hoeveelheid dicarbonzuur.

Voor de niet ervaren Nylongebruikers lijkt het dat een Nylon 6, dat na een extra polymerisatiestap Nylon 6.6 wordt, en daarmee de kwaliteit van het materiaal ook beter wordt. Dit is echter niet het geval: ondanks hun fysieke en chemische overeenkomsten, zijn beide polymeren zeer verschillend, worden ze op twee verschillende manieren geproduceerd en hebben beiden hun eigen unieke eigenschappen.

Nylon 6.6 en alle andere Nylon polymeren met twee nummers, zoals Nylon 6.12 of Nylon 4.6 worden geproduceerd door twee verschillende chemicaliën te combineren. Deze worden vervolgens gepolymeriseerd om het uiteindelijke materiaal te vormen. De cijfers na het woord Nylon hebben betrekking op het aantal koolstofatomen die aanwezig zijn in elk van de oorspronkelijke reactanten. Nylon 6.6 begint als diamine en een

het diamine als het het dizuur omvatten zes koolstofatomen, In beide componenten die bij elkaar worden gevoegd bevinden zich ieder 6 koolstofatomen, vandaar de naam PA 6.6. Als het polymeer wordt gevormd zijn er twee afzonderlijke segmenten per herhalende eenheid van de polymeerketen die zes koolstofatomen in lengte zijn.

Een van deze koolstofatomen behoort tot de belangrijkste chemische groep die Nylon de verschillende eigenschappen geeft. Deze groep wordt een amidegroep genoemd (Nylon wordt ook vaak polyamide genoemd) en is verantwoordelijk voor het relatief hoge smeltpunt en de sterkte, maar ook voor het aantrekken van vocht: een eigenschap die typerend is voor polyamiden.

Het eerste getal geeft de diamine en het tweede verwijst naar het dizuur. Dus nylon 4.6 gebruikt hetzelfde dizuur als wordt toegepast bij het maken van nylon 6.6, maar bevat slechts vier koolstofatomen. Dit vermindert de afstand tussen

de amidegroepen en leidt tot een materiaal dat sterke en stijver is en een hoger smeltpunt heeft dan nylon 6.6.

Bij Nylon 6.12 blijft het diamine gelijk, maar het dizuur dat wordt gebruikt bevat 12 koolstofatomen. Dit vergroot de afstand tussen de amidegroepen en leidt tot verminderde mechanische eigenschappen en een lager smeltpunt. Maar doordat de amidegroepen verantwoordelijk zijn voor het aantrekken van vocht is Nylon 6.12 beter bestand tegen vocht. De daaraan gerelateerde veranderingen in afmetingen en mechanische eigenschappen die worden ervaren met nylon 4.6 en nylon 6.6 zijn bij Nylon 6.12 minder aanwezig.

Nylon 6 en andere nylon polymeren die maar één getal achter de naam hebben worden op een heel andere manier gemaakt. Bij deze polymeren is een enkelvoudige chemische ringstructuur gebruikt die beide groepen bevat om amidefunctionaliteit te produceren – bekend als caprolactam. Wanneer deze

SERIE

ENGINEERING  
KUNSTSTOFFEN

DEEL 1



Bekende extrusieproducten uit Nylon zijn onder andere klimtouwen, maar ook flosdraad en visnetten.

ringstructuur wordt geopend en chemische reageert ontstaat er een Nylon 6 polymeer. Nylon 6 bevat ook zes koolstofatomen: vijf verbonden aan waterstof en de zesde maakt deel uit van de amidegroep. Hoewel de afstand tussen de amidegroepen hetzelfde is al in Nylon 6.6 heeft Nylon 6 een iets lager (ongeveer 40 °C) smeltpunt en is het minder sterk en stijf dan Nylon 6.6.

Nylon 12 heeft een 12-koolstof ringstructuur (lauroctam) met dezelfde amidefunctionaliteit ingebouwd als in caprolactam. Wanneer Nylon 12 wordt gemaakt staan de amidegroepen tweemaal zo ver uiteen als in Nylon 6. Dit geeft als eigenschap dat het materiaal een lager smeltpunt heeft (circa 50-60 °C) dan Nylon 6. Belangrijker is dat het materiaal meer flexibel wordt zodat het gebruikt kan worden voor slangen en zelfs ballonkatheters.

PA kent vele toepassingen waaronder tandwielen, lagers, kleding en visnetten, maar bijvoorbeeld ook voor delen ten

behoefte van elektrotechniek en voor gebruik in de auto-industrie. PA laat zich makkelijk verwerken als extrusiemateriaal. Denk hierbij aan flosdraad maar ook aan klimtouwen en visnetten. Ook als spuitgietproduct is het uitermate geschikt en kent het vele voordelen.

Als technische toepassing zien we vaak een glas- of mineraalgevuld materiaal. In de automobiellindustrie gebruikt men vaak glasgevuuld PA om metaal te vervangen. Grote voordelen hiervan zijn de enorme gewichtsbesparing en de mogelijkheid van spuitgieten, waarmee ook weer meer ontwerprijheid en functie-integratie ontstaat. Dat de ontwikkeling van Nylon niet stilstaat heeft DSM ondanks bewezen door met een Nylon + vinyl ester op de markt te komen, met name na aankondigingen van automobiellproducenten dat vanaf 2020 een groot gedeelte van de gebruikte polymeren uit plantaardige olie moet bestaan. Dit specifieke materiaal dat onder de naam EcoPaxx op de markt kwam, is met een hoog

smeltpunt van 250 °C zeer geschikt voor gebruik onder de motorkap.

### ALGEMENE EIGENSCHAPPEN

De meeste Nylons zijn semi-kristallijn en zijn over het algemeen zeer stugge materialen met goede thermische en chemische weerstand. De verschillende typen geven een breed scala van eigenschappen met verschillen in soortelijk gewicht, in smeltpunt en qua vochtgehaltes. Nylons hebben de neiging om vocht te absorberen uit hun omgeving. Deze opname blijft totdat een evenwicht is bereikt en kan een negatief effect op dimensionale stabiliteit hebben. De toename van het vochtgehalte is afhankelijk van de temperatuur, kristalliniteit en deeldikte. Conditionering (drogen en niet te vochtig of te koud opslaan) kan worden toegepast om te voorkomen dat er negatieve effecten van vochtabsorptie optreden tijdens verwerking.

Nylons hebben een goede weerstand tegen de meeste

chemicaliën, maar kunnen slecht tegen alcoholen, sterke zuren en basen. Nylons kunnen worden gebruikt in omgevingen met hoge temperaturen. Hitte gestabiliseerde compounds geven aanhoudend goede prestaties bij temperaturen tot 185 °C (voor versterkte glasgevulde polyamides).

### BESCHIKBARE TYPEN

Er zijn vele typen Nylon beschikbaar (bijvoorbeeld Nylon 6, Nylon 6.6, Nylon 4.6, Nylon 11, Nylon 12). We zullen in dit artikel een drietal gangbare types behandelen. Het materiaal is beschikbaar als een homopolymeer, copolymeer of versterkt. Nylons kunnen ook worden gemengd met andere technische kunststoffen om bepaalde aspecten van de prestaties te verhogen. Nylon is beschikbaar voor verwerking via spuitgieten, rotatiegieten, gieten of in film- of vezelextrusie.

### TOEPASSINGEN

Nylon vezels worden gebruikt in kleding, vislijn en tapijten. Nylon film wordt veel gebruikt

voor voedselverpakking. Het biedt taaiheid en lage gaspermeabiliteit en is in combinatie met de goede temperatuurbestendigheid goed geschikt voor kook-in-de-zak voedselverpakking.

Spuitsgiet- en extrusietypes vinden vele toepassingen als vervanging voor metalen onderdelen, bijvoorbeeld in auto(motor) onderdelen. Nylon is taai, corrosiebestendig en het is lichter en goedkoper dan aluminium. De zelfsmurende eigenschappen maken Nylon uitermate geschikt voor tandwielen en lagers. Elektrische isolatie, weerstand tegen corrosie en taaiheid maken Nylon een goede keuze voor hoge belasting onderdelen in elektrische toepassingen als isolatoren, behuizingen en de alomtegenwoordige kabelbandjes. Een andere belangrijke toepassing is te vinden in behuizingen.

Zowel Polyamide 6 (PA6) en Polyamide 6.6 (PA6.6) worden veel gebruikt – in verschillende markten en toepassingen – vanwege hun uitstekende prestaties ten opzichte van de prijs van het materiaal. Deze twee materialen zijn wereldwijd veruit de meest gebruikte polyamiden maar ook in de range van technische polymeren het meest toegepast. Hoewel zij vergelijkbare eigenschappen hebben zijn er een aantal kleine maar belangrijke verschillen tussen beide materialen. Zo heeft PA6 heeft een iets lagere tempera-



De zelfsmurende eigenschappen maken Nylon uitermate geschikt voor tandwielen en lagers.

tuurweerstand ten opzichte van PA6.6 en is het ook wat lager in prijs. Het is daarom van alle technische polymeren de meest populaire.

#### PA6, PA6.6 OF PA4.6?

PA6.6 wordt vaak pas ingezet wanneer PA6 niet meer voldoet qua temperatuurbestendigheid (continue circa 120 °C) of wanneer de mate van vochtopname van PA6 niet meer volstaat. Het biedt erg goede oppervlakte-eigenschappen. Polyamide 6 en Polyamide 6.6 beantwoorden aan de eisen van talrijke toepassingen in uiteenlopende markten. PA6 en PA6.6 komen we dankzij hun goede verwerkbaarheid, prijs en eigenschappen vooral tegen in automotive-toepassingen. Deze materialen worden vaak gebruikt als een alternatief voor metaal in de auto onder de motorkap. Dit zijn vaak delen waar ontwerpflexibiliteit en temperatuur- en chemische weerstand kritische factoren zijn. Ze helpen uitein-

delijk bijdragen aan een enorme gewichtsbesparing, die CO<sub>2</sub>-uitstoot vermindert en vooral in de huidige 'groene' markt kansen biedt. Kort gezegd heeft PA6.6 standaard betere mechanische eigenschappen dan PA6 in termen van stijfheid, kruip en thermische weerstand. Wel is het minder slagvast.

In de elektrische en elektronische toepassingen waar het materiaal aan specifieke tests (GWIT, UL94) moeten worden voldoen zijn polyamiden 6 en 6.6 goede opties. Deze materialen kunnen eenvoudig gemodificeerd worden. Bovendien brengen ze ook oplossingen voor het soort toepassingen waarbij behoefte aan materialen is die bestand zijn tegen hoge temperaturen en waarbij met minimale wanddiktes gewerkt kan worden. PA6 en PA6.6 worden veel toegepast in consumenten- en industriële markten. Polyamide 6.6 biedt een wijde range aan oplossingen voor

duurzame consumenten en industriële producten, dankzij haar gemakkelijk verwerking, het eenvoudige inkleuren, een heel mooie oppervlak (bij hoge vloeï-materialen is dit nog beter) en een uitstekende mechanische weerstand. PA6 en PA6.6 zijn uitstekende materialen wanneer het gaat om complexe ontwerpen: daarbij is het is in vergelijking met andere engineering thermoplasten ook een kostenefficiënte oplossing. Verpakkingen gemaakt van PA bieden zeer hoge perforatieweerstand en vooral ook barrièreweerstand tegen zuurstof, kooldioxide en aroma's. Al deze eigenschappen maken speciale polyamidetypes ideaal voor gebruik in voedselverpakkingen. Ook in de meubelindustrie vindt men polyamide. Deze materialen worden bijvoorbeeld gebruikt voor de vervaardiging van stadionstoeltjes dankzij hun briljante oppervlaktekwaliteit, uitstekende weerstand tegen vuil en vergrijzing. Het is maar weliswaar iets duurder maar toch beter alternatief voor polypropyleen. De eigenschappen van de uitzonderlijke materiaalmoeheid-bestendigheid en de hoge impact-sterkte gecombineerd met de mechanische sterkte van polyamide dragen bij dat men deze zelfs gebruikt voor de vervaardiging van skibindingen.

In het geval van skibindingen wordt vaak gekozen voor PA6, omdat dit beter vervormbaar is dan polyamide 6.6. Bij lagere

PA eigenschappen	PA 6	PA 6.6	PA 4.6	PA 6.10	PA 12
Dichtheid	1,09-1,18	1,07-1,18	1,16 - 1,19	1,04- 1,10	0,96-1,23
Wateropname	1,5-3,1	1,0-2,9	2,8-3,7	0,4-2,0	0,5-0,7
Elasticiteitsmodulus	800-3500	700-3400	1300 - 3900	650-2800	900-2380
Kerfslagsterkte	3,5-31,0	4,5-26,0	1,8-36,0	4,0-18	1,5-20,0
Hitte vervormingsweerstand	125-220°C	140-235°C	159-195°C	50-79°C	40-51°C
Verwerkingstemperatuur	230-290°C	250-300°C	310-320°C	230-280°C	200-260°C
Gewenste droogtijd en temperatuur	75°C - 2 tot 5 uur	80°C - 2 tot 55 uur	85°C - 4 tot 7 uur	80 °C - 2 tot 5 uur	85 °C -3-4 uur

temperaturen maakt dit het een harder/taaiër materiaal. Het resultaat: veiligere producten (minder risico van versplintering bij lage temperaturen) en het zal minder snel breken tijdens de verwerking omdat de producten taaier zijn. Onversterkte PA6 bij lagere temperaturen zorgt voor een betere prestatie dan PA6.6.

Beide materialen dient men voor te drogen om de eigenschappen zoals hierboven beschreven optimaal te krijgen. PA 6.6 neemt dankzij zijn moleculaire structuur minder vocht op dan PA6 en heeft door zijn hogere smeltpunt betere thermische eigenschappen, maar wel een lagere slagvastheid. De slijtage en chemische weerstand van PA6.6 is echter meer dan goed en maakt het een uitermate geschikt materiaal voor hoogwaardige toepassingen.

Een minder vaak voorkomend type polyamide is PA4.6. Voornamelijk door zijn standaard nog betere temperatuurbestendigheid is dit een populair materiaal voor gebruik in speciale onderdelen voor de automotive-industrie. Bij hoge temperaturen is het materiaal goed bestendig tegen bijvoorbeeld hete motorolie. Ook heeft het materiaal een uitermate hoge slijtvastheid. Dit zie je terug in het veelvuldig gebruik van dit type polyamide in onderdelen voor koppelingen voor auto's of kettingkastonderdelen in de fietsindustrie. Het materiaal leent zich ook uitstekend voor gebruik in connectoren en sensoren als vervanging voor metalen in bijvoorbeeld de elektronische sectoren. Door de hogere mate van vocht-opname zal de stijfheid van het materiaal in vochtige omgevingen echter minder zijn dan die van een PA6 of een PA6.6.

RESISTENT		SEMI RESISTENT
Aceton	Nitro	Boorzuur, verdund
Ammoniak	Olie, plantaardig	Kopersulfaat, verdund
Dierlijke oliën en vetten	Vetten, plantaardig	IJzerchloride, verdund
Arseenzuur, verdund	Petroleum	Melkzuur, verdund
Bier	Propaanvloeistof	Loodacetaat, verdund
Benzeen	Zeewater	Methyl-hout alcohol
Koolzuur, verdund	Zeep	Ozon
Cyanide, verdund	Soda loog	Trichloorethyleen
Dieselolie	Sodiumchloride	Zinksulfaat, verdund
Ethylacetaat	Stearinezuur	
Ethylalcohol, verdund	Tolueen	NIET RESISTENT
Vruchtensappen	Terpentine	Calciumchloride, verdund
Benzine	Azijn	Vetzuur
Glucose, verdund	Xylol	Methaanzuur, verdund
Hydraulische oliën		Zoutzuur, verdund
Methyl-acetaat		Salpeterzuur, verdund
Methyl-ethyl		Fosfoorzuur, verdund
Mineraalolie (zonder toevoegingen)		Zwavelzuur, verdund

Richtlijnen met betrekking tot algemene resistentie van Nylon.

## BLEND EN COMPOUNDS

We hebben hierboven natuurlijk voornamelijk gesproken over de standaard eigenschappen van de materialen en wat minder over de specifieke aanpassingen die gedaan kunnen worden door middel van compounderen, waarmee de eigenschappen van de afzonderlijke materialen enorm verbeterd kunnen worden. Hier heeft men het over bijvoorbeeld 4KTEC® polyamide compounds.

De meest voorkomende aanpassingen zijn polyamides versterkt met glas, waardoor vooral de treksterkte wordt verbeterd. Dit kan in alle wenselijke percentages: meestal tot ca 60%. Polyamide kan men ook eenvoudig UV- en hitte stabiliseren. Hoge vloeipolyamides ziet men vaak voor een mooier oppervlak. De vlamvertragende types kunnen makkelijk gemodificeerd kunnen worden en daarmee UL94 V0 zijn, ook halogeenvrij. Ook impact gemodificeerde PA-materialen worden veel toegepast voor een hogere en betere slagvastheid, net als de mineraalgevulde variant waardoor de

stijfheid van het materiaal kan worden gemodificeerd.

Door het modificeren van deze nylon-types worden de eigenschappen van het materiaal dermate veranderd dat men een product in PA6.6 vaak makkelijk kan overzetten naar een gemodificeerde PA6, met behoudt van alle voordelen van beide materialen.

Zoals in het begin van het artikel besproken zijn er vele types polyamides zoals PA6, PA6.6, PA4.6, PA11 en PA 12. Er zijn ook vele blends mogelijk tussen deze types, die bijvoorbeeld gecomponeerd worden tot klantspecifieke hybride 4KTEC® polyamide compounds. Met behoud van de eigenschappen van elk materiaal afzonderlijk verkrijgt men door het blenden speciale compounds met uitzonderlijk eigenschappen. Dit gebeurt niet alleen met de PA-

materialen onderling, maar ook met andere polymeren zoals ABS. Bijvoorbeeld de 4KTEC® PA/ABS blends zijn uitermate geschikt voor toepassingen waar men een goede slagvastheid nodig heeft gecombineerd met hoge en lage temperaturen. De oppervlaktekwaliteit maakt het een ideaal materiaal voor bijvoorbeeld het interieur van een auto.

## IN HET VOLGENDE DEEL

In deel twee van deze vierdelige serie kijken we naar styreen copolymeren ABS, SAN en ASA. ABS wordt weliswaar steeds meer gezien als een standaard polymeer en niet als een engineering kunststof. Echter, doordat het materiaal veelvuldig wordt ingezet als blend met engineering plastics zal dit materiaal in het volgende artikel toch uitgebreid worden besproken. ■

4KTEC® is een onderdeel van Korrels BV. 4KTEC ontwikkelt en levert technische polymeren en compounds waaronder gemodificeerde polyamides voor een betere hechting bij 2K-spuitsieten of co-extrusie met 4KFLEX® elastomeren.