

La classificazione delle poliammidi

Giulio Malucelli
Politecnico di Torino
Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia
Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria
giulio.malucelli@polito.it



Convegno Nazionale
“Le Poliammidi: produzioni e lavorazioni”
Dalmine, 27 Maggio 2016

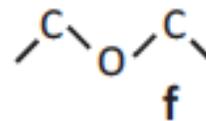
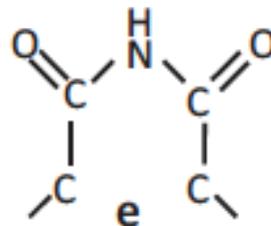
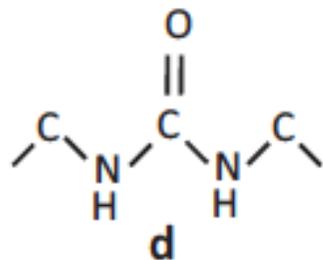
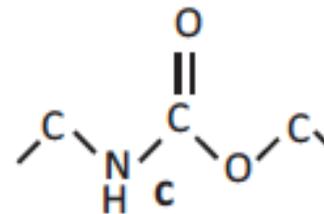
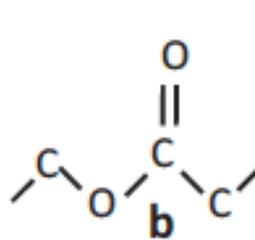
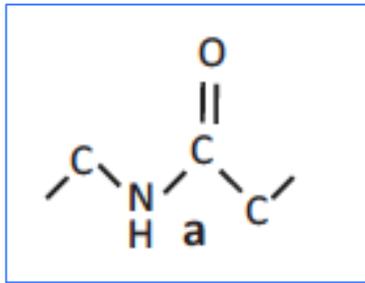


SOMMARIO



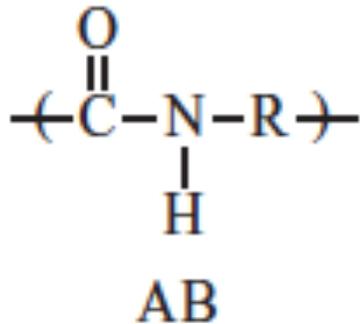
- Definizioni e alcune proprietà generali
- Storia delle poliammidi
- Classificazione delle poliammidi

Poliammidi: polimeri, generalmente lineari, caratterizzati da gruppi **ammidici** ricorrenti nella catena polimerica; sono ottenuti con un meccanismo di polimerizzazione **a stadi**

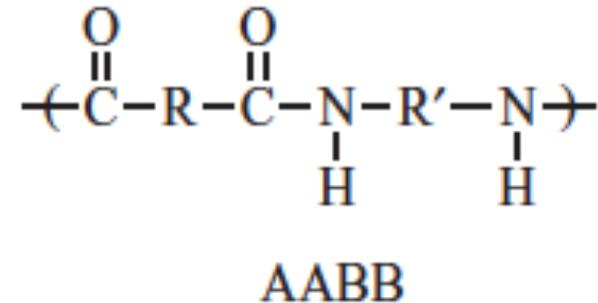


Legami comuni nei polimeri: ammido (a), estere (b), uretano (c), urea (d), imide (e), etere (f)

La regolarità dei legami ammidici lungo la catena polimerica definisce due classi di poliammidi: AB e AABB.



- Stessa orientazione dei legami ammidici lungo lo scheletro del polimero
- Possono essere visti come prodotti di condensazione di ω -amminoacidi



- Orientazione alternata dei legami ammidici lungo lo scheletro del polimero
- Possono essere visti come prodotti di condensazione di diacidi con diammine

R e R': gruppi alifatici, aromatici o misti

Primi monomeri impiegati:

- A catena lineare
- Alifatici
- Bifunzionali

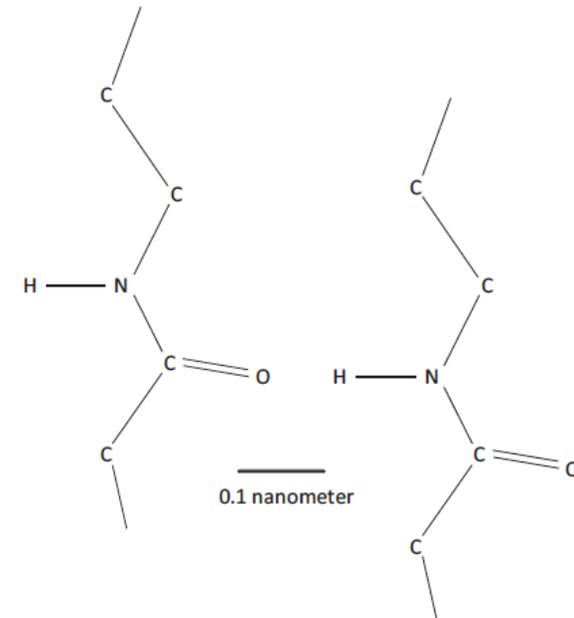
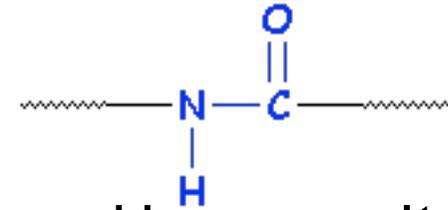
In seguito sono stati utilizzati monomeri

- Contenenti anelli alifatici
- Contenenti anelli aromatici
- Uniti a monomeri non ammidici (in alcuni casi)

Caratteristiche del gruppo ammidico:

□ Polarità

→ Partecipa alla formazione di legami a H con altri gruppi, con molecole di H₂O o con sostanze polari assorbite



→ Migliora il comportamento meccanico del polimero in temperatura

→ Favorisce la cristallizzazione (con conseguente aumento di T_m e di resistenza meccanica)

Alcuni termini comuni per le poliammidi:

- **Nylon** (definizione della US Federal Trade Commission): poliammide con meno dell'85% di gruppi ammidici direttamente legati a due gruppi aromatici (definizione nata per le fibre e poi estesa)
- **Arammide**: poliammide con almeno l'85% di gruppi ammidici direttamente legati a due gruppi aromatici
- **Poliftalamme** (definizione dell'ASTM): poliammide in cui i residui dell'acido tereftalico o isoftalico (o una combinazione dei due) comprendono almeno il 55% (molare) della parte di acido dicarbossilico delle unità di ripetizione presenti nella catena polimerica. Sono considerate nylon.

NOMENCLATURA (PRATICA)

USA:

AB \leftrightarrow nylon-x

x: numero di atomi di carbonio tra due atomi di azoto dell'ammide

AABB \leftrightarrow nylon-x,x

x: numero di atomi di carbonio nella diammina

x: numero di atomi di carbonio nel diacido

EUROPA:

Poliammide (o PA) seguita da x o x,x

Copolimeri: si scrivono i simboli dei due polimeri separati da uno /, dove il componente presente in maggior concentrazione è messo per primo.

nylon-6,6/6,T

Abbreviation
or code

Chemical name

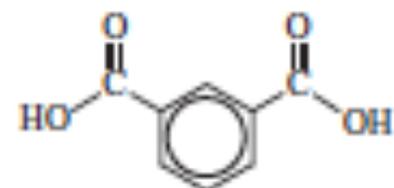
CAS Registry
Number

Structure

I

isophthalic acid

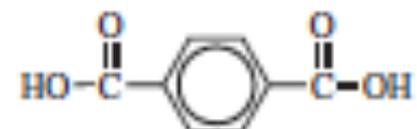
[121-91-5]



T

terephthalic acid

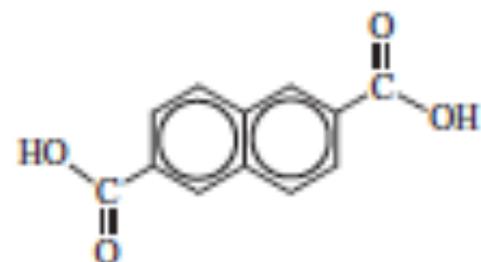
[100-21-0]



N

2,6-naphthalenedicarboxylic acid

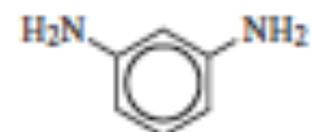
[1141-38-4]



MPD

m-phenylenediamine

[108-45-2]



Un po' di storia...

U.S. Pat. 2,071,250 (Feb. 16, 1937), W. H. Carothers (to Du Pont);

U.S. Pat. 2,071,253 (Feb. 16, 1937), W. H. Carothers (to Du Pont)

U.S. Pat. 2,130,523 (Sept. 20, 1938), W. H. Carothers (to Du Pont) filed Jan. 2, 1935 for synthesis of nylon-6,6.

U.S. Pat. 2,241,321 (May 6, 1941), P. Schlack (to I. G. Farbenindustrie AG) filed in Germany June 10, 1938 for synthesis of nylon-6 from caprolactam.

1930: Carothers tenta di sintetizzare nylon-6 dall'acido 6-aminoesanoico, ma ottiene un polimero a basso PM

Anni '30: i suoi collaboratori tentano di sintetizzare altre poliammidi da diacidi e diammine alifatiche: non funzionano per scarsa solubilità e elevate T_m

1935: Du Pont sceglie il nylon-6,6 come poliammide da introdurre sul mercato:

- Alto punto di fusione (255-265°C) e buone proprietà meccaniche
- Controllo dei sottoprodotti ciclici
- Basso costo dei monomeri

1936: nasce il primo impianto commerciale a Seaford – Delaware, che inizia a produrre nel 1939

Processo di polimerizzazione in autoclave

Processo di filatura da fuso del nylon-6,6/Processo di stiro a due stadi

1950-1980: ulteriori sviluppi tecnologici

1960–1970: Stephanie Kwolek (Dupont) inventa la fibra di Kevlar®

Classificazione delle poliammidi

Criterio di base: si basa sulla tipologia e contenuto di monomero, che determina

- Il costo del polimero (conseguenza di costo e disponibilità dei monomeri)
- I requisiti del processo di polimerizzazione
- Le proprietà finali e gli usi del polimero

TIPOLOGIE DI POLIAMMIDI

- 1) Polimeri derivanti esclusivamente da monomeri alifatici a catena lineare
- 2) Polimeri che includono almeno un monomero contenente uno o più anelli cicloalifatici
- 3) Polimeri che includono almeno un monomero contenente un anello aromatico, dove quest'ultimo è separato da uno o più gruppi CH_2 dai gruppi terminali carbossilici o amminici
- 4) Polimeri che includono almeno un monomero contenente un anello aromatico direttamente legato ai gruppi terminali carbossilici o amminici

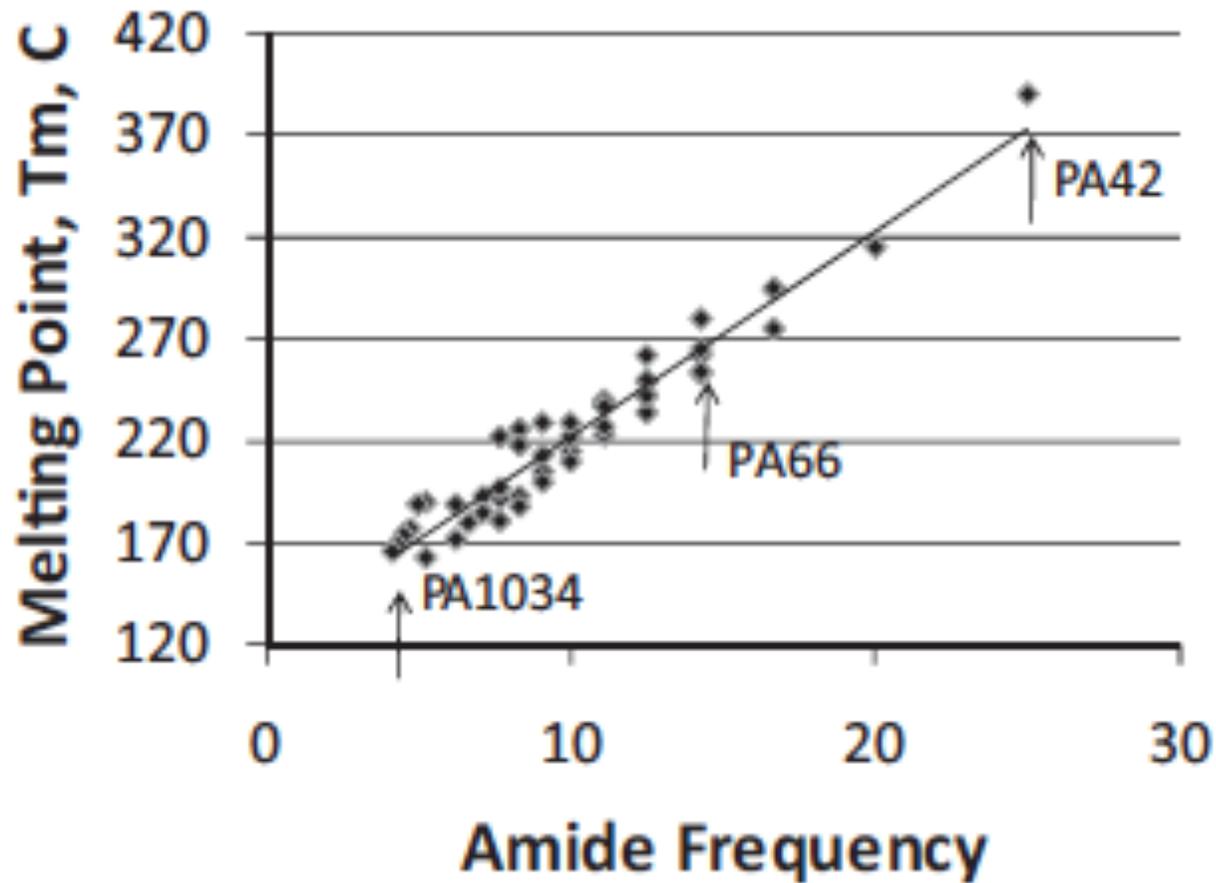
- 5) Polimeri che derivano esclusivamente da monomeri contenenti anelli aromatici, tutti direttamente legati ai gruppi terminali carbossilici e/o amminici
- 6) Polimeri che includono almeno un monomero che ha uno o più sostituenti laterali
- 7) Polimeri che includono almeno un monomero (spesso con funzionalità diversa da 2) che funge da terminale di catena, da ramificante etc.
- 8) Copolimeri

Polimeri derivanti esclusivamente da monomeri alifatici a catena lineare

- ✓ Sono i più diffusi (PA6 e PA66 insieme rappresentano circa il 90% delle poliammidi utilizzate nel mondo e il 99% delle fibre poliammidiche)
- ✓ Se includono un solo tipo di monomero, sono di tipo AB [principali: PA6, PA7 (per applicazioni di nicchia – proprietà piezoelettriche –), PA11, PA12, PA22]

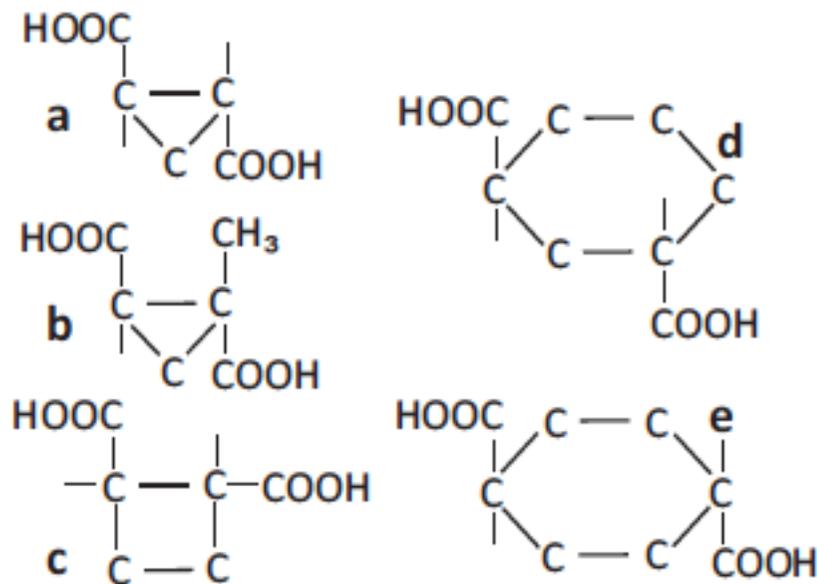
Polyamide	Amide frequency	<u>Melting point</u>	Amide frequency: 100 volte il rapporto tra legami ammidici e atomi totali presenti nell'unità di ripetizione
		°C	
PA6	14.3	225	
PA11	8.3	183	
PA12	7.7	180	
PA22	4.3	145	

- ✓ Se derivano da una diammina e un diacido, sono di tipo AABB (principali prodotti commerciali: PA46, PA66, PA610, PA612)



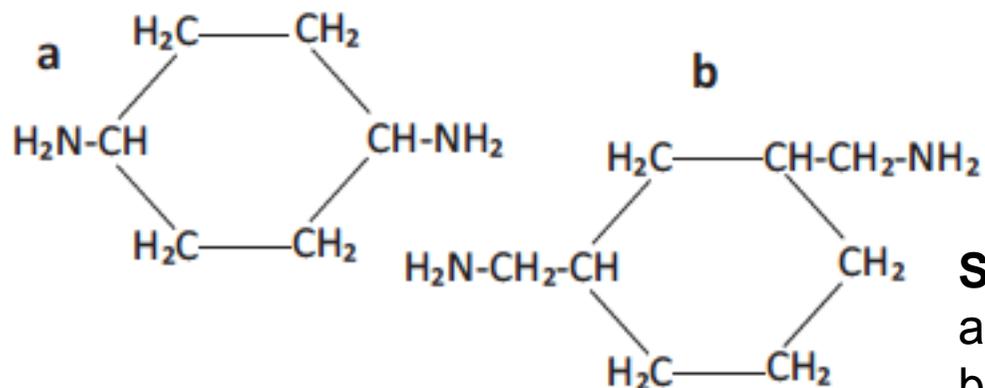
Polimeri derivanti da monomeri cicloalifatici

- ✓ Sono generalmente del tipo AABB, dove o la diammina o il diacido contiene la struttura cicloalifatica
- ✓ La presenza dell'anello alifatico influenza la morfologia del polimero, riducendone il grado di cristallinità, T_m e le dimensioni dei cristalliti (→ polimeri trasparenti).
Aumenta la T_g



Cycloaliphatic diacids

- a: cyclopropanedicarboxylic acid
- b: 1-methylcyclopropane-1,2-dicarboxylic acid
- c: cyclobutane-1,2-dicarboxylic acid,
- d: 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid
- e: 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid

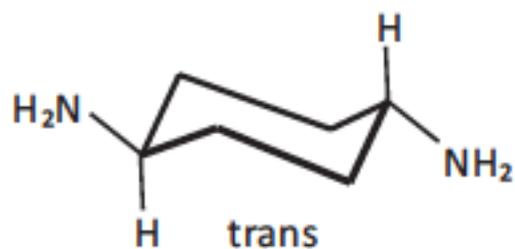
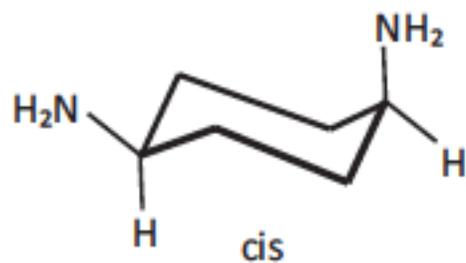
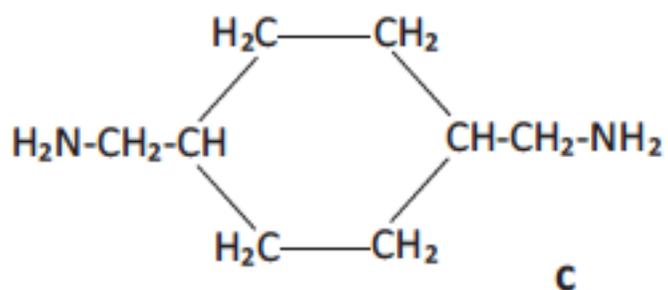


Single-ring cycloaliphatic diamines

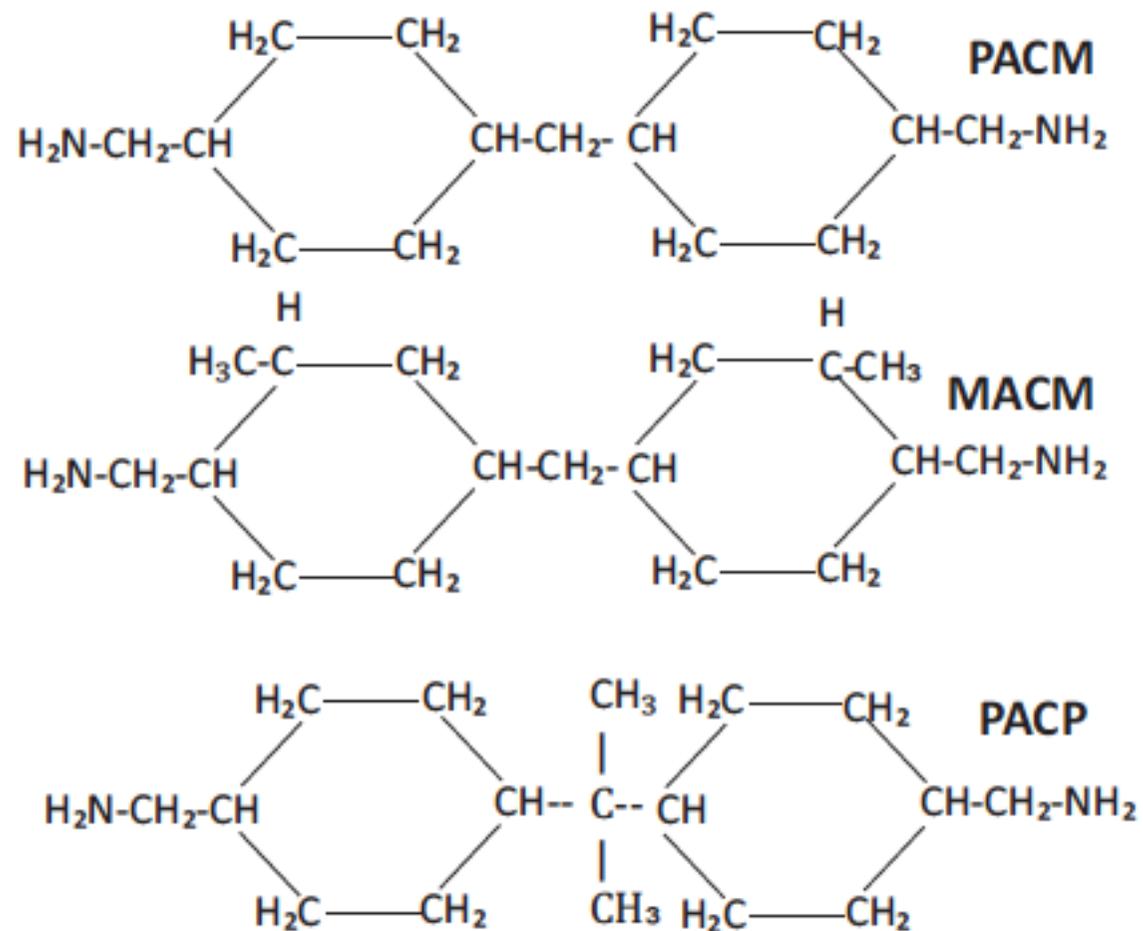
a: 1,4-diaminocyclohexane

b: 1,3-cyclohexanebis(methylamine)

c: 1,4-cyclohexanebis(methylamine)



*Possibili fenomeni di isomeria
(preferibile la forma trans, più alta
Tm e migliore comportamento
meccanico)*



Two-ring alicyclic diamines

para-bis(4-aminocyclohexyl) methane (PACM)

para-bis(4-amino,3-methylcyclohexyl)- methane (MACM)

para-bis(4-aminocyclohexyl)propane (PACP).

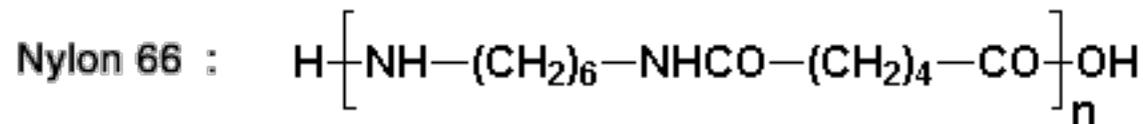
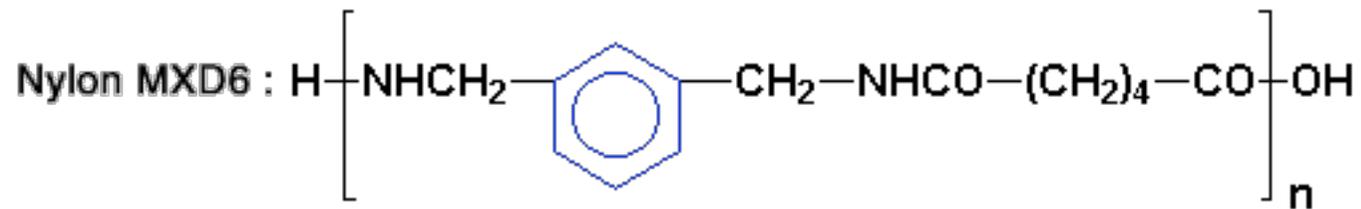
Polimeri derivanti da monomeri contenenti un anello aromatico con spaziatore CH₂

- ✓ Sono indicati come *aralifatics*, dove l'anello aromatico è separato da uno o più gruppi metilenici dal gruppo ammidico
- ✓ Il monomero ha sia carattere alifatico, sia aromatico
- ✓ 1 solo metilene come spaziatore: poliarilammidi
- ✓ Generalmente l'anello è contenuto nella diammina (MXD – *m*-xilendiammina prodotta da Mitsubishi Gas Chemical Company, polimerizzata con acido adipico per dare **PA MXD6**)

Mitsubishi Gas Chemical Company, "MGC-A History of Nylon-MXD6", 2009 April 9.

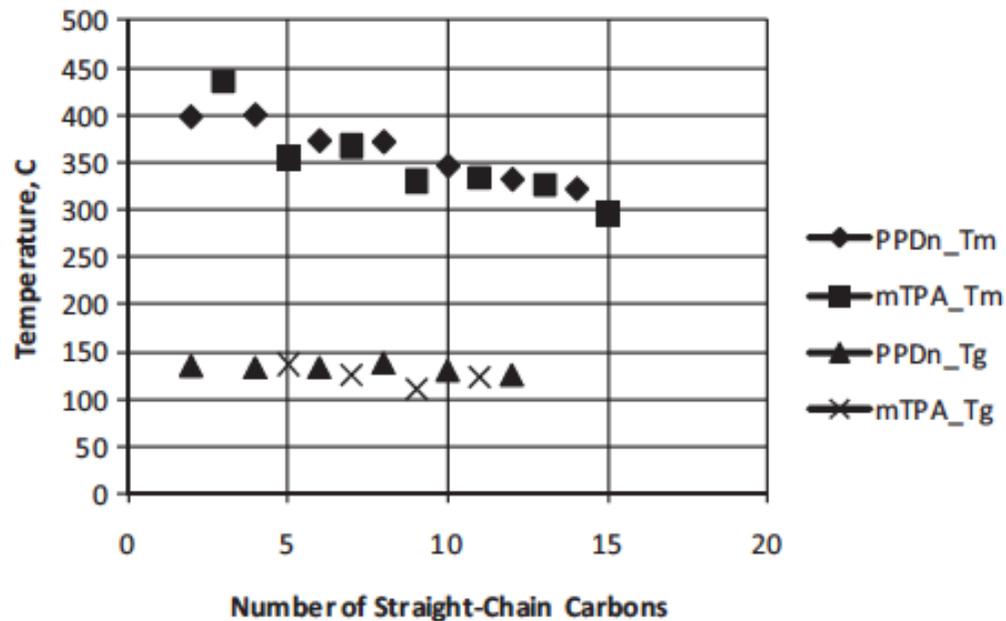
PA MXD6 vs. PA66

- Candidato come fibra tessile
- Cristallizza più lentamente rispetto alla PA6
- Minor allungamento a parità di stress applicato
- Modulo di elasticità molto sensibile all'umidità e alla temperatura
- Ritiro eccessivo a seguito di trattamento in acqua bollente
- Vantaggio: proprietà barriera nei confronti di gas e di combustibili liquidi

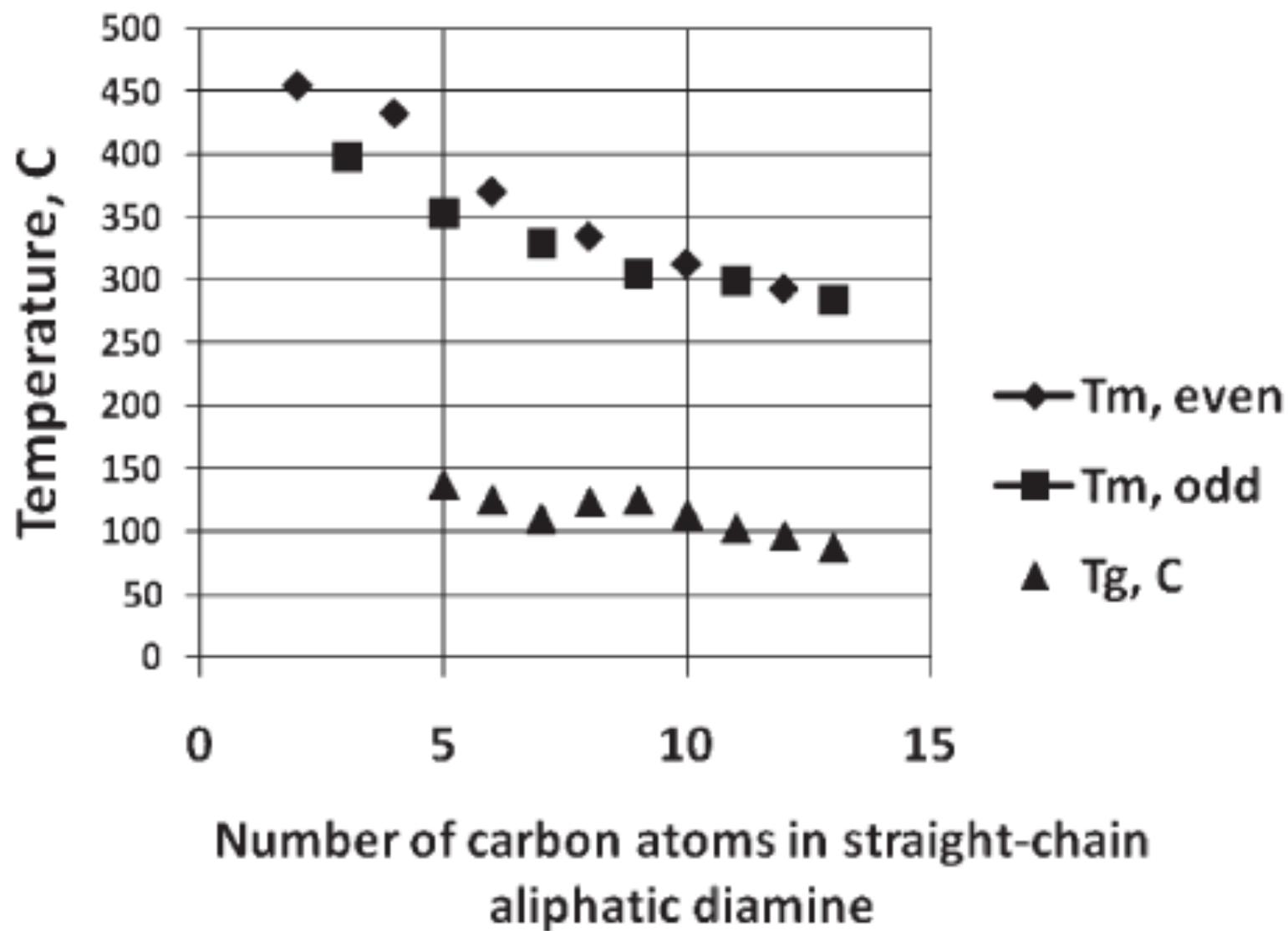


Polimeri di composizione semi-aromatica

- ✓ Sono indicati come *link-adjacent*: i monomeri non hanno gruppi CH₂ come spaziatori tra anello aromatico e unità ammidiche
- ✓ Si impiegano generalmente 4 monomeri (2 ammine e due acidi): 1,3- (*meta*, *MPD*) e 1,4- (*para*, *PPD*) - fenilendiammina; 1,3- (*T*) e 1,4- (*TPA*) acido ftalico. Questi monomeri sono legati a uno o più monomeri alifatici (generalmente a struttura lineare)



Confronto tra polimeri a struttura semi-aromatica



Polimeri completamente aromatiche

- ✓ Sono chiamati *arammidi* e sono completamente aromatiche
- ✓ Nomex® e Kevlar® sono i più rappresentativi

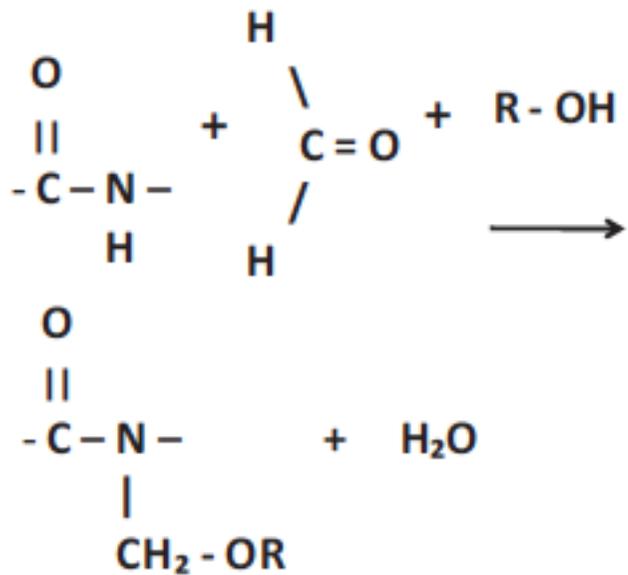
Fiber	Tensile strength		Tensile modulus		Elongation to break	
	GPa	rel. ^{a)}	GPa	rel. ^{a)}	%	rel. ^{a)}
Kevlar® 49	3.0	1	130	1	2.7	1
Nylon 66	1.15		8		17	
Nomex®	1.4		14		10–28	
Kevlar 29®		1		0.5		1.5
Kevlar 149®		0.9		1.3–1.4		0.65
Kevlar 981®		1.10–1.15		1		1

^{a)}Relative to Kevlar49®.

Polimeri da monomeri con sostituenti laterali

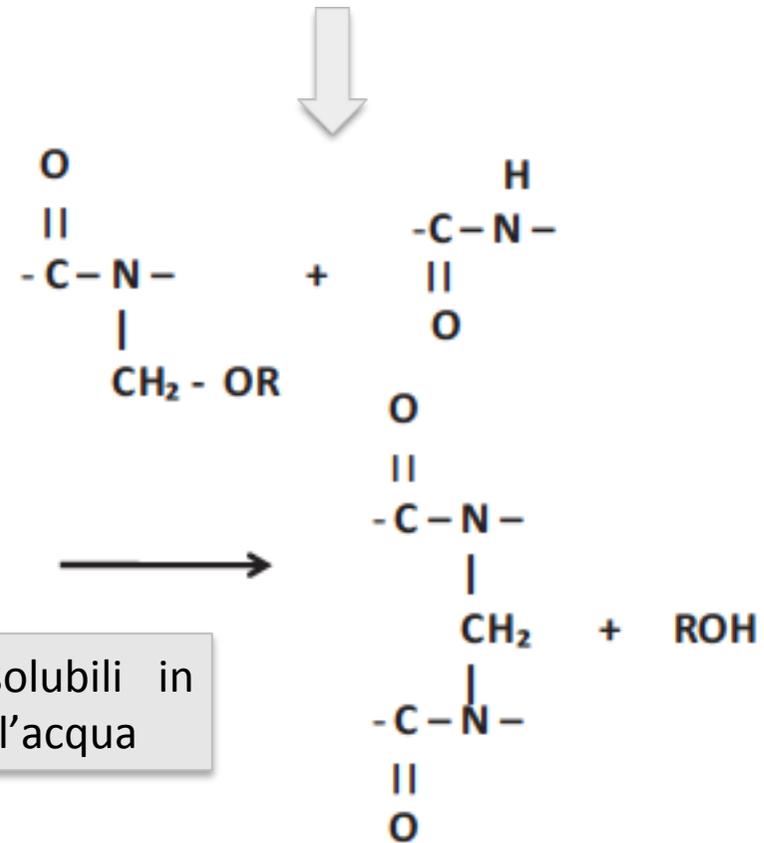
Due sono le posizioni dove un sostituente laterale può essere attaccato:

- Sulla **parte idrocarburica del monomero**: in genere il sostituente fa parte del monomero. Ha effetto su grado di cristallinità e densità di impaccamento del polimero. Possono essere impiegati metili o altri gruppi (che influenzano tingibilità, infiammabilità etc.)
- Sull'**azoto del legame ammidico**: in genere il sostituente è aggiunto dopo polimerizzazione.



Dopo alcossimetilazione, la poliammide:

- Diventa solubile in alcool (per vernici)
- Può essere filata (formando fibre ad elevata estensibilità)
- Può essere **reticolata**

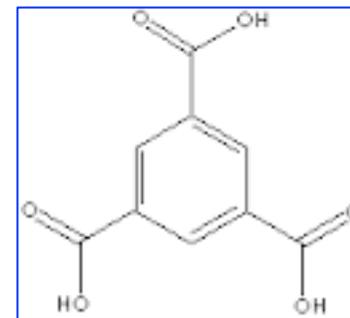
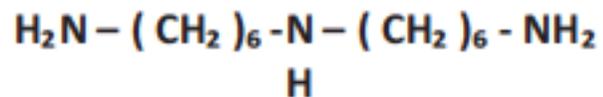


Applicazione: membrane idrofiliche, non solubili in alcool, microporose, per la desalinizzazione dell'acqua

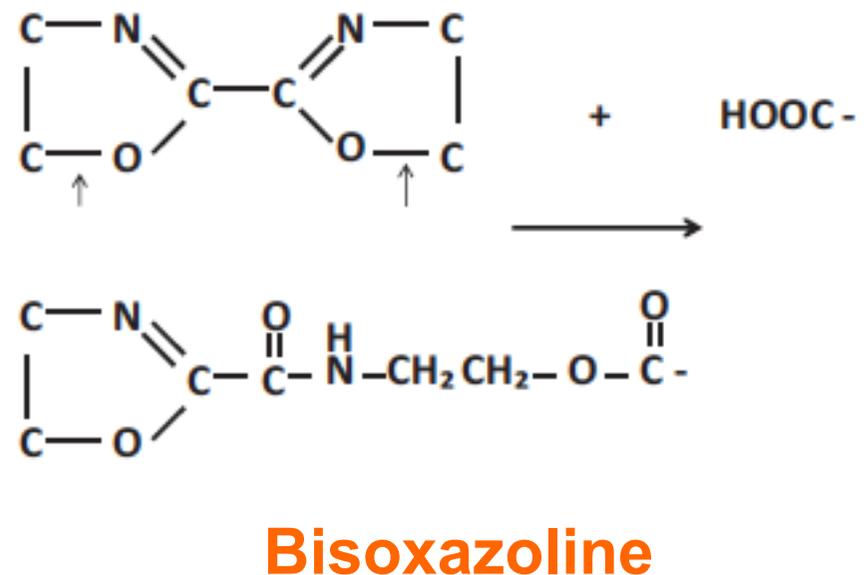
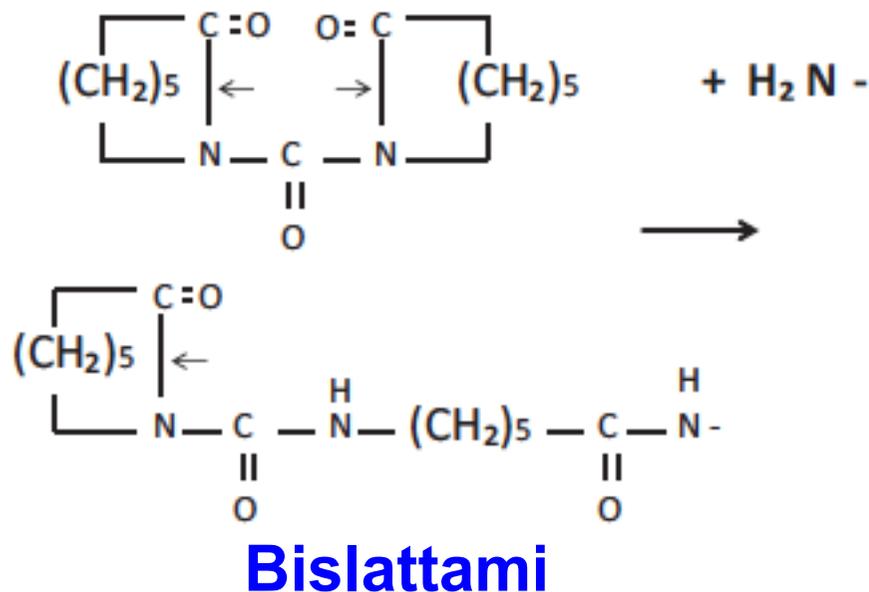
Polimeri che includono monomeri “speciali”

Monomeri impiegati:

- **Terminatori di catena** o **stabilizzanti**: si usano generalmente acidi carbossilici monofunzionali (CH_3COOH per poliammidi alifatiche, acido benzoico per quelle aromatiche). Riducono il MW.
- **Ramificanti**: sono monomeri trifunzionali (come la **bis(esametilene)triammina**, usata per facilitare i processi di tintura con coloranti acidi, e l'**acido trimesico**, usato per aumentare la viscosità della PA66)



- **Estensori di catena:** una delle applicazioni è nella rigenerazione delle fibre a fine vita, per conferire loro un MW adatto per stampaggio o estrusione. Due tipologie di estensori di catena:

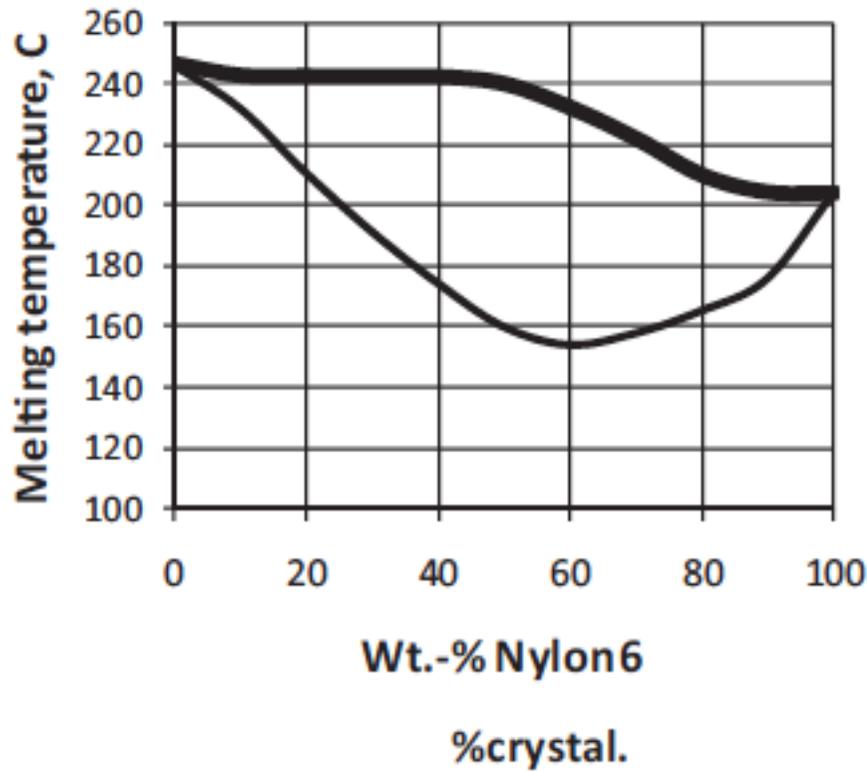


Copolimeri poliammidici

Si utilizza **la copolimerizzazione** per ottenere un bilanciamento di proprietà non conseguibile impiegando una specifica poliammide o raggiungibile solo con una poliammide che richiede un particolare monomero non facilmente reperibile.

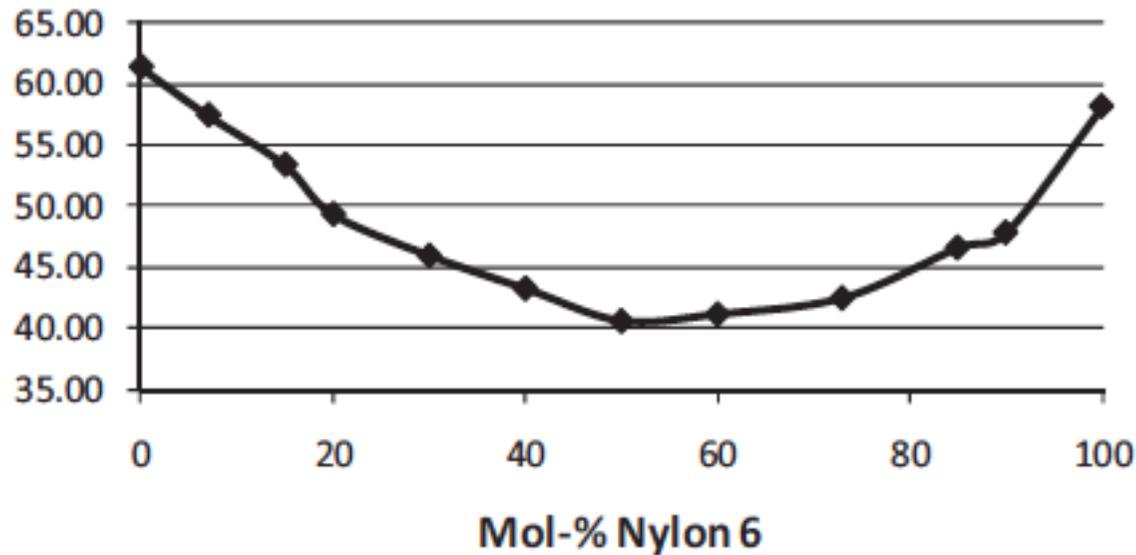
Esempi di copolimeri:

- ❑ Un copolimero contenente 2 (o più) monomeri di tipo AB (es. laurolattame e caprolattame)
- ❑ Un copolimero di tipo AABB contenente più di un diacido e/o più di una diammina
- ❑ Un copolimero contenente una miscela di monomeri di diverso tipo (AB, AA, BB), per esempio un copolimero di PA6 e PA66



Effetti della copolimerizzazione statistica o a blocchi sulla T_m di copolimeri PA 6/66

— Tm, block
— Tm, rand.



Grado di cristallinità di copolimeri statistici PA 6/66

Comportamento meccanico di copoliammidi PA6/ PA12

<u>PA6:PA12</u>	<u>Tensile strength</u>	<u>Tensile modulus</u>	<u>Elongation at break</u>	<u>Impact strength</u>
mol-%	MPa	GPa	%	J · m ⁻¹
100/0	89	3.2	21	20
90/10	66	2.7	60	55
80/20	38	1.8	160	110
70/30	51	0.63	580	700
60/40	53	0.45	530	no break
50/50	50	0.50	560	no break
40/60	43	0.55	500	no break
30/70	49	0.72	270	350
20/80	–	–	–	160
0/100	–	–	–	60