

# LE POLIAMMIDI AROMATICHE (ARAMMIDI)

**Saverio Russo,\* Jenny Alongi \*\***

\* **INSTM - Consorzio Interuniversitario Nazionale di  
Scienza e Tecnologia dei Materiali**

*[russo@chimica.unige.it](mailto:russo@chimica.unige.it)*

\*\* **Università Statale di Milano, Dipartimento di Chimica**

*[jenny.alongi@polimi.it](mailto:jenny.alongi@polimi.it)*

# ARAMMIDI

- Il termine **arammide: fibre** ottenute da poliammidi aromatiche in cui **almeno l'85%** dei legami ammidici è direttamente connesso ai due anelli aromatici
- rilevanti proprietà:
  - *ottima stabilità termica e chimica, bassa infiammabilità, solubilità estremamente bassa in solventi comuni*
  - *eccezionali proprietà meccaniche (resistenza alla trazione e al taglio molto elevate, modulo elastico altissimo) anche a T alte*

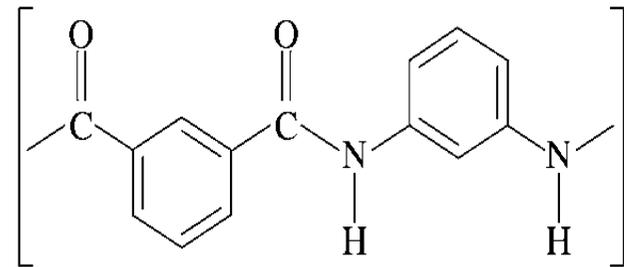
# SOLO TRE ARAMMIDI COMMERCIALMENTE IMPORTANTI:

## 1. *Nomex*<sup>®</sup>

*Du Pont*

orientazione

meta



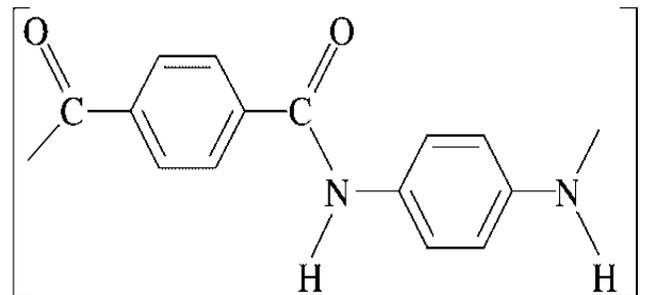
poly(*m*-phenylene isophthalamide) MPDI

## 2. *Kevlar*<sup>®</sup>

*Du Pont*

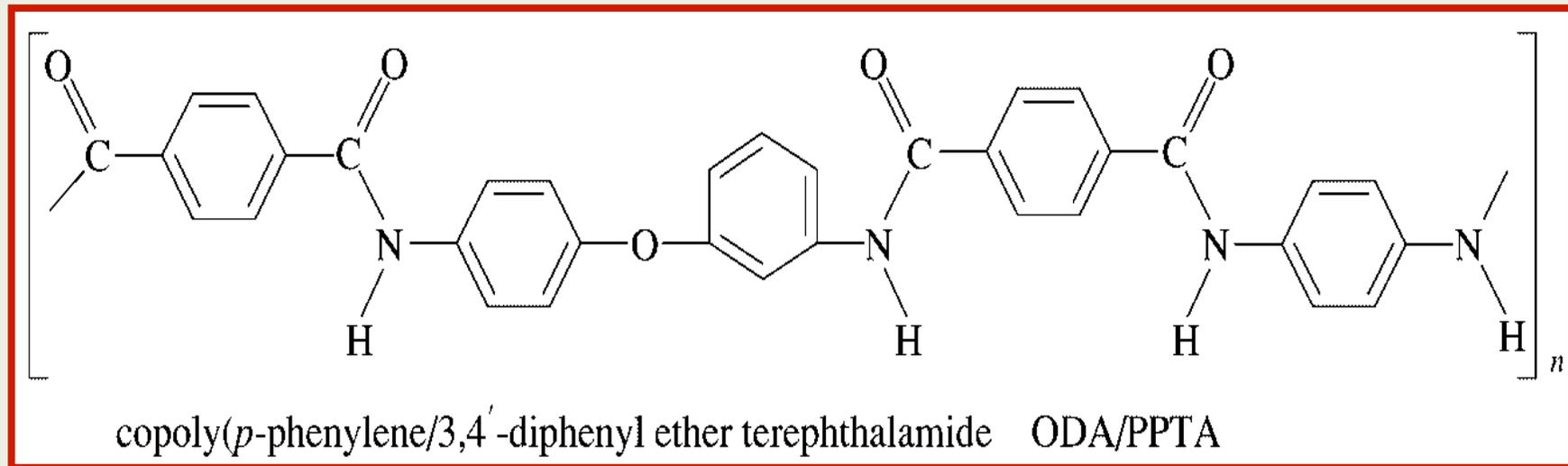
orientazione

para



poly(*p*-phenylene terephthalamide) PPTA

### 3. un copolimero del PPTA (Technora<sup>®</sup> Teijin):



**asimmetria di ODA + copolimerizzazione → polimero più solubile**

# PRODOTTI COMMERCIALI A BASE ARAMMIDICA

polimero	prodotto	nome commerciale	produttore
MPDI	fibra	NOMEX	du Pont
MPDI	fibra	TEIJINCONEX	Teijin
MPDI	fibra	PHENYLON	ASRIPF *
PPTA	fibra	KEVLAR	du Pont
PPTA	fibra	TWARON	Teijin (Akzo)
PPTA	fibra	VNIIVLON	ASRIPF*
ODA/PPTA	fibra	TECHNORA	Teijin
copolimero	film	MICTRON	Toray
PPTA	film	ARAMICA	Asahi

\* All-Russian Scientific-Research Institute of Polymer Fibres

## PROPRIETA' TERMICHE

- PPTA  $T_g$  molto alta ( $\sim 345^\circ\text{C}$ ),  $T_m$ :  $435^\circ\text{C}$   
*cristallinità estremamente elevata*
- MPDI  $T_g$ :  $275^\circ\text{C}$ ,  $T_{dec}$  ( $365^\circ\text{C}$ )  $<$   $T_m$  (carbonizz.)  
*cristallinità molto elevata*
- ODA/PPTA  $T_{dec}$ :  $>500^\circ\text{C}$   
*cristallinità più bassa*

*stabilità termica* <sub>in aria</sub>  $<$  *stabilità termica* <sub>in azoto</sub>

## ALTRE PROPRIETA'

- bassa densità delle arammidi → moduli e resistenze alla trazione *specifici* molto più elevati di acciai e vetri
- arammidi orientate in *meta*: cristallizzano meno facilmente e di solito rimangono in soluzione durante tutta la fase di sintesi → **fibre filate direttamente dalla soluzione di polimerizzazione**
- arammidi orientate in *para*: tendono a cristallizzare a partire da una certa lunghezza di catena → precipitazione (limitazione masse molecolari)

## MASSE MOLECOLARI E SOLUBILITA'

- $M_n$ : 10.000÷30.000 (valori tipici dei policondensati) espressi di solito in termini di  $\eta_{inh}$  (parametro di viscosità in soluzione diluita):

$$\eta_{inh} = \ln(t_{soln} / t_{solv}) / c \quad (c = 0.5 \text{ g/dL})$$

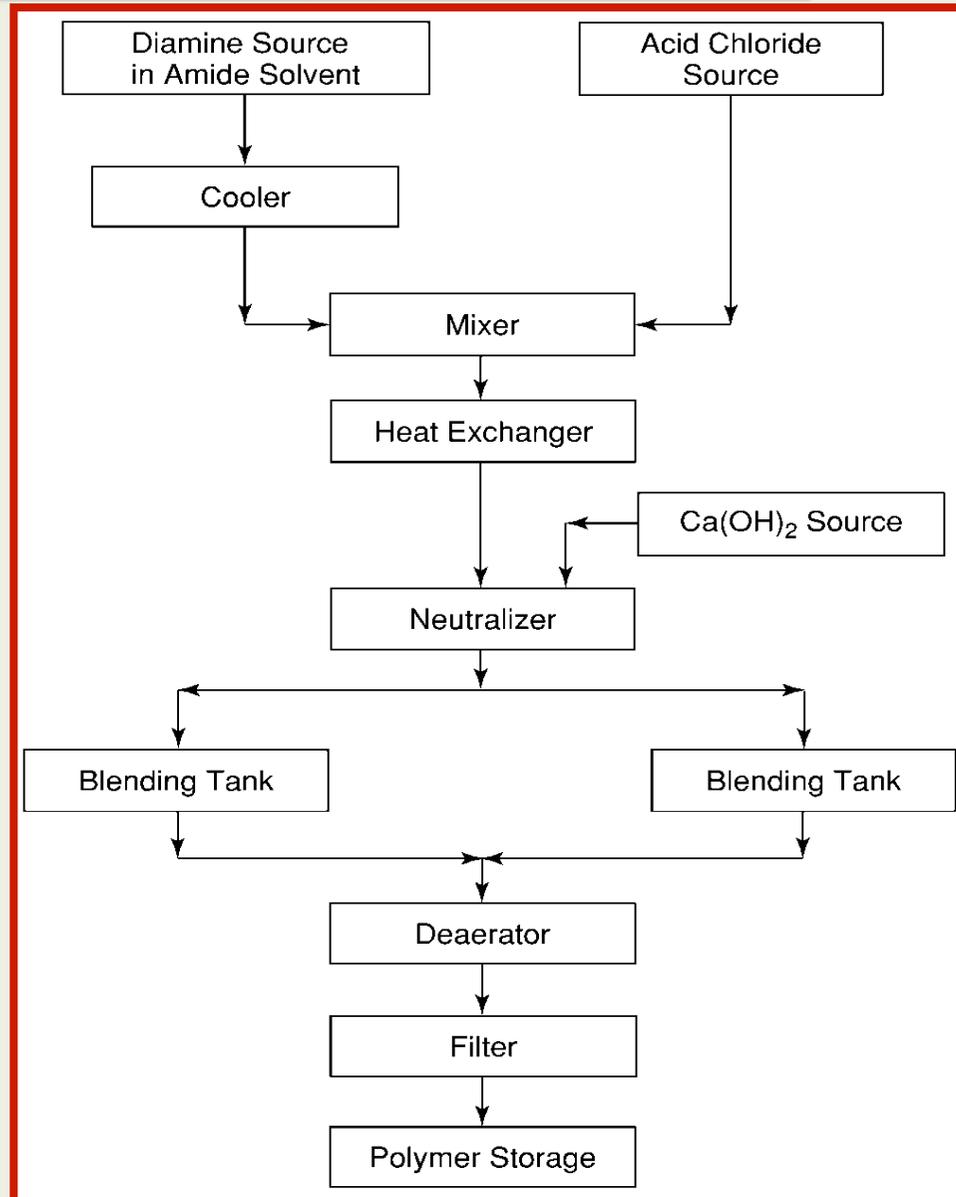
- per arammidi *para*-orientate il solvente è **acido solforico 96-98%**
- per arammidi *meta*-orientate i solventi sono ammidi (**DMF, DMAC, NMP**) + ev. sali (**LiCl, CaCl<sub>2</sub>**) oppure **DMSO**

# PROCESSI INDUSTRIALI DI PRODUZIONE

## 1. Preparazione di MPDI mediante polimerizzazione in soluzione a bassa T

**diammina:** soluzione al 9,3% di *m*-fenilendiammina (MPD) in DMAC raffreddata a -15°C

**cloruro diacilico:** cloruro di isoftaloile (ICL) fuso tenuto a 60°C → **mescolatore**  
all'uscita dal mescolatore, T: 74°C → raffreddamento e neutralizzazione di HCl con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  → **soluzione di MPDI immagazzinata per la filatura**  $\eta_{inh} \sim 1,65$

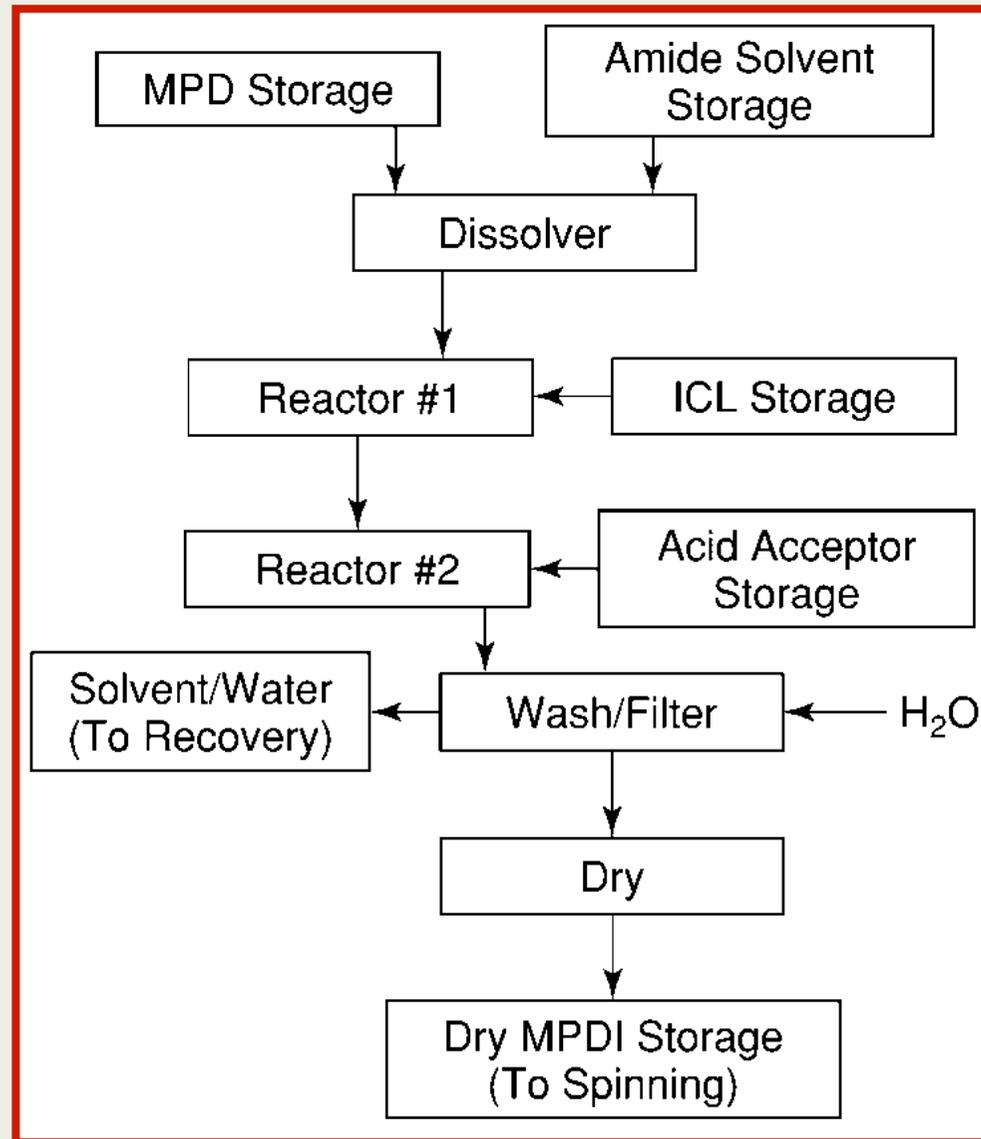


## 2 . Preparazione di MPDI mediante polimerizzazione interfacciale

**MPD** dissolta in solvente ammidico → reagisce lentamente con **ICI** nel reattore #1 senza accettore di HCl → nel reattore #2 viene aggiunta a una soluzione acquosa dell'accettore di acido sotto forte agitazione (**polimeriz. interfacciale**) → lavaggio, filtrazione ed essiccamento → stoccaggio

**MW**<sub>interfacciale</sub> > **MW**<sub>soluzione</sub>

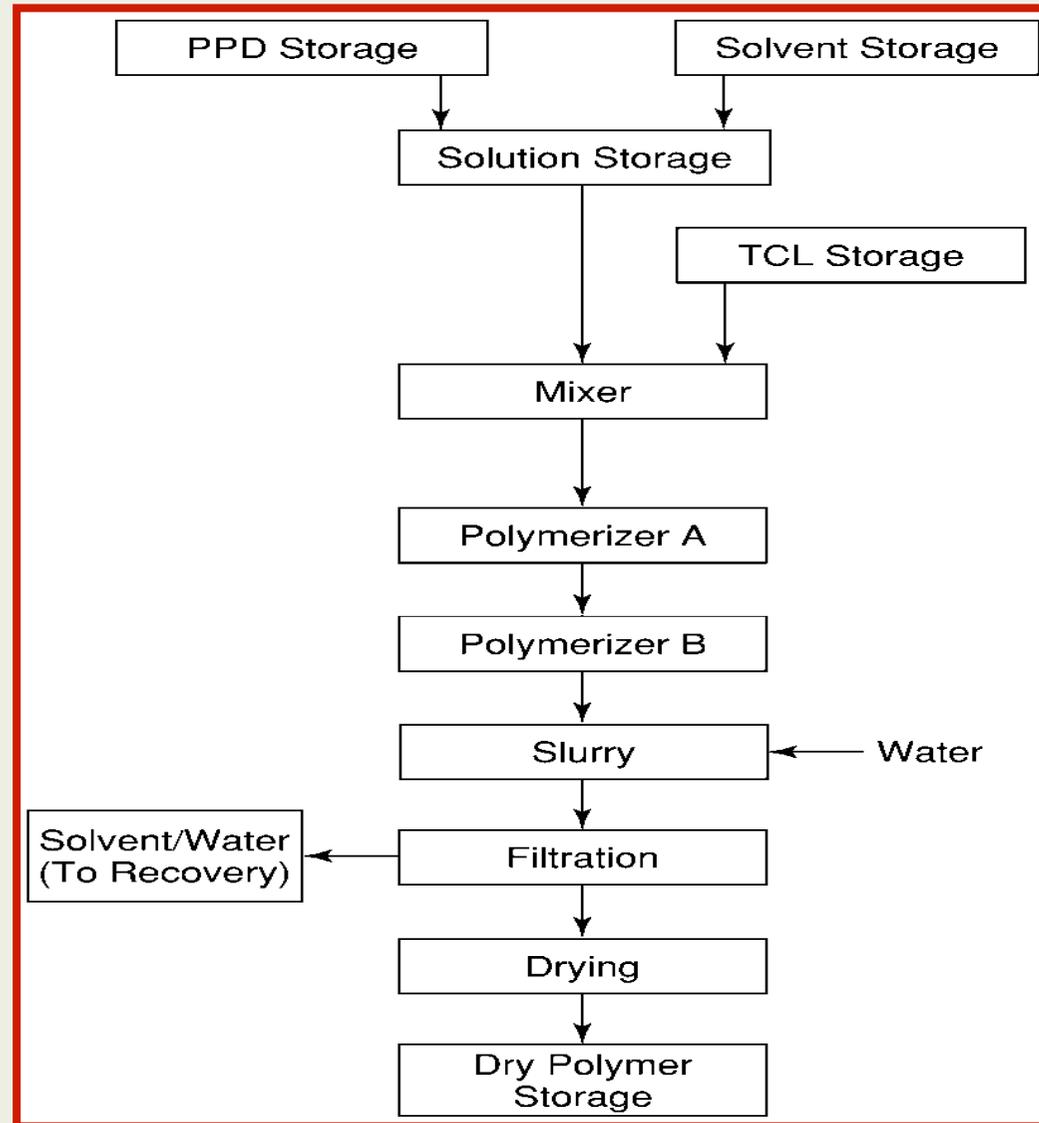
Successivamente, ridissoluzione MPDI per **filatura ad umido**



## Preparazione di PPTA mediante polimerizzazione in soluzione a bassa T

*p*-fenilendiammina (PPD) disciolta in NMP/CaCl<sub>2</sub> (inizialmente HMPA, poi eliminato perché cancerogeno) → mescolata con cloruro di tereftaloile (TCI) fuso in mescolatori/polimerizzatori in serie equipaggiati con scambiatori di calore → impasto semifluido polimero/solvente (*slurry*) lavato con acqua e filtrato → PPTA essiccato ed immagazzinato

$M_n \sim 18.000-19.000$



# PROCESSI DI LAVORAZIONE DELLE ARAMMIDI

- **FIBRE**

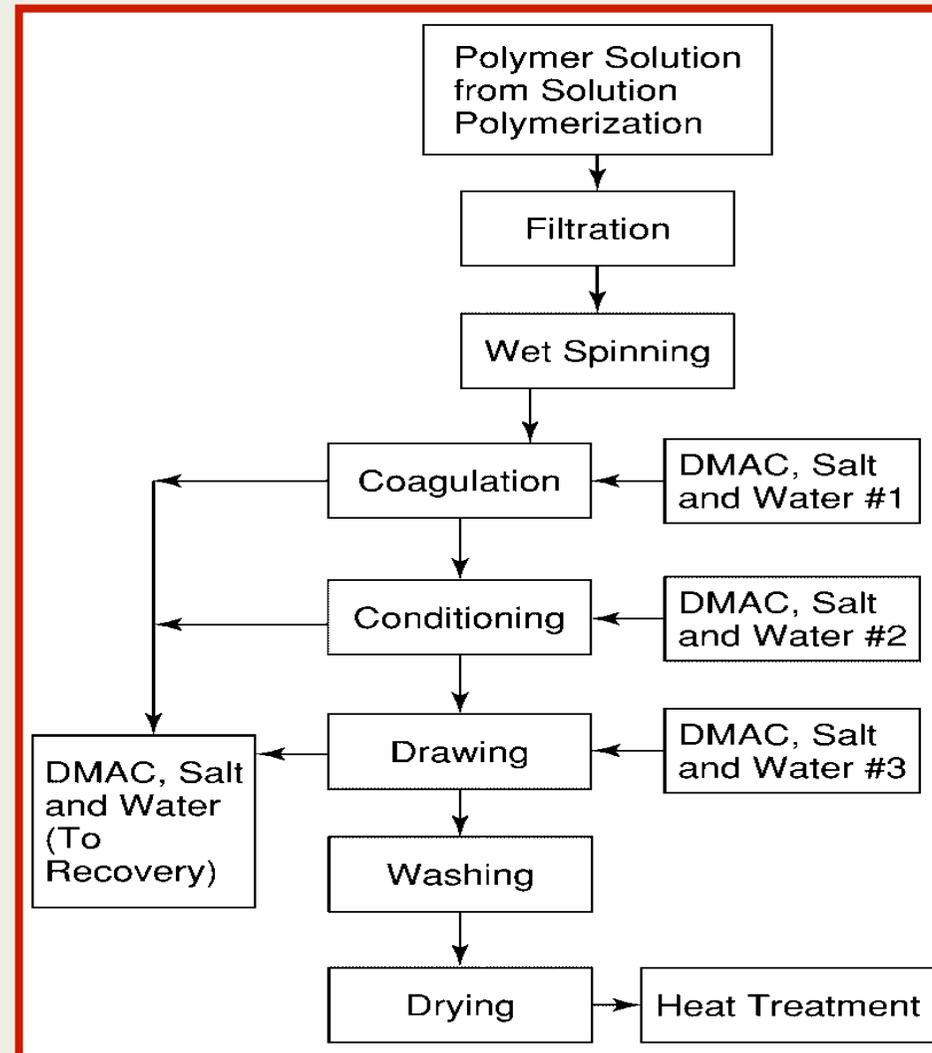
- **FILATURA AD UMIDO (detta anche FILATURA PER COAGULO) *wet spinning***
- **FILATURA A SECCO (detta anche FILATURA PER EVAPORAZIONE DI SOLVENTI) *dry spinning***

- **FILM**

- **FORMATURA PER COLATA (*CASTING*) DA SOLUZIONE**

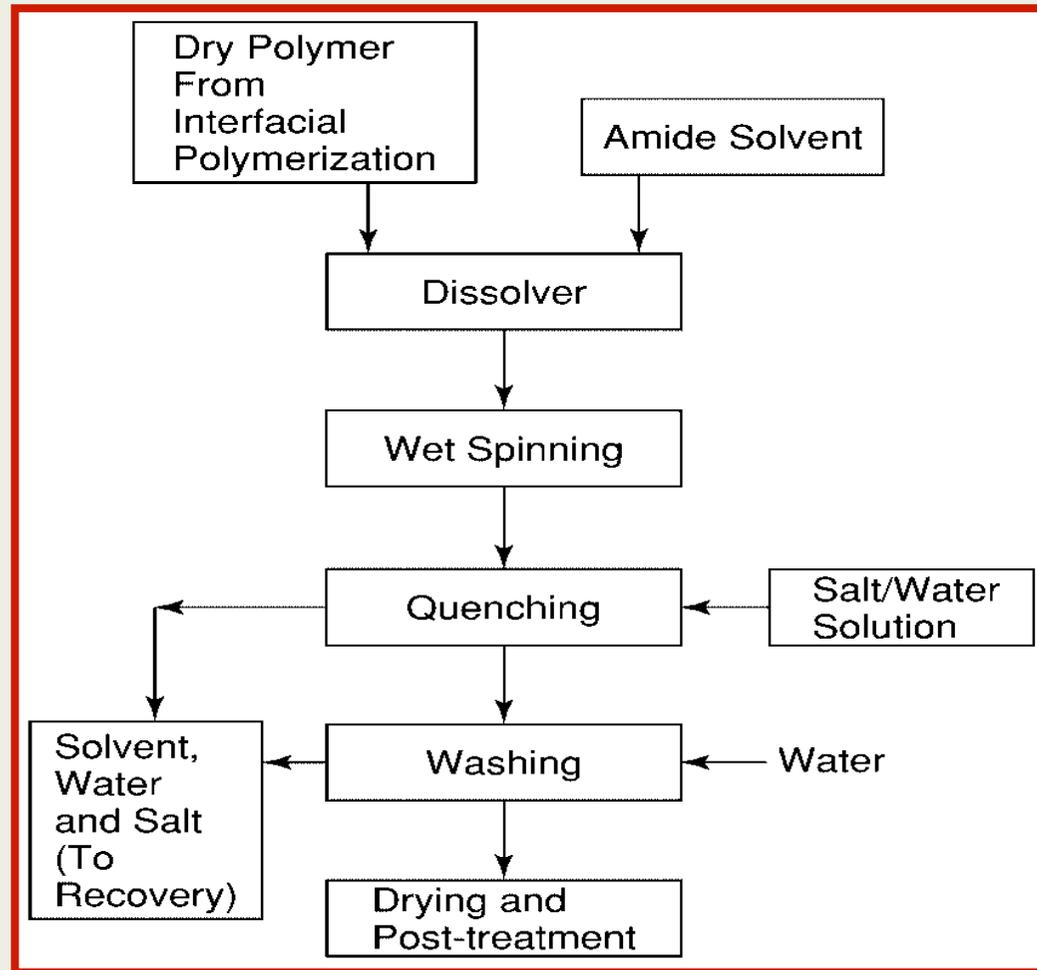
# FILATURA AD UMIDO DI **MPDI**

soluzione di **MPDI** da polimerizzazione in soluzione → filatura ad umido con bagno di coagulo (DMAC + acqua + alta conc. sale inorganico) → stiro, lavaggio, essiccamento e post-trattamento → **fibra con eccellenti proprietà meccaniche**



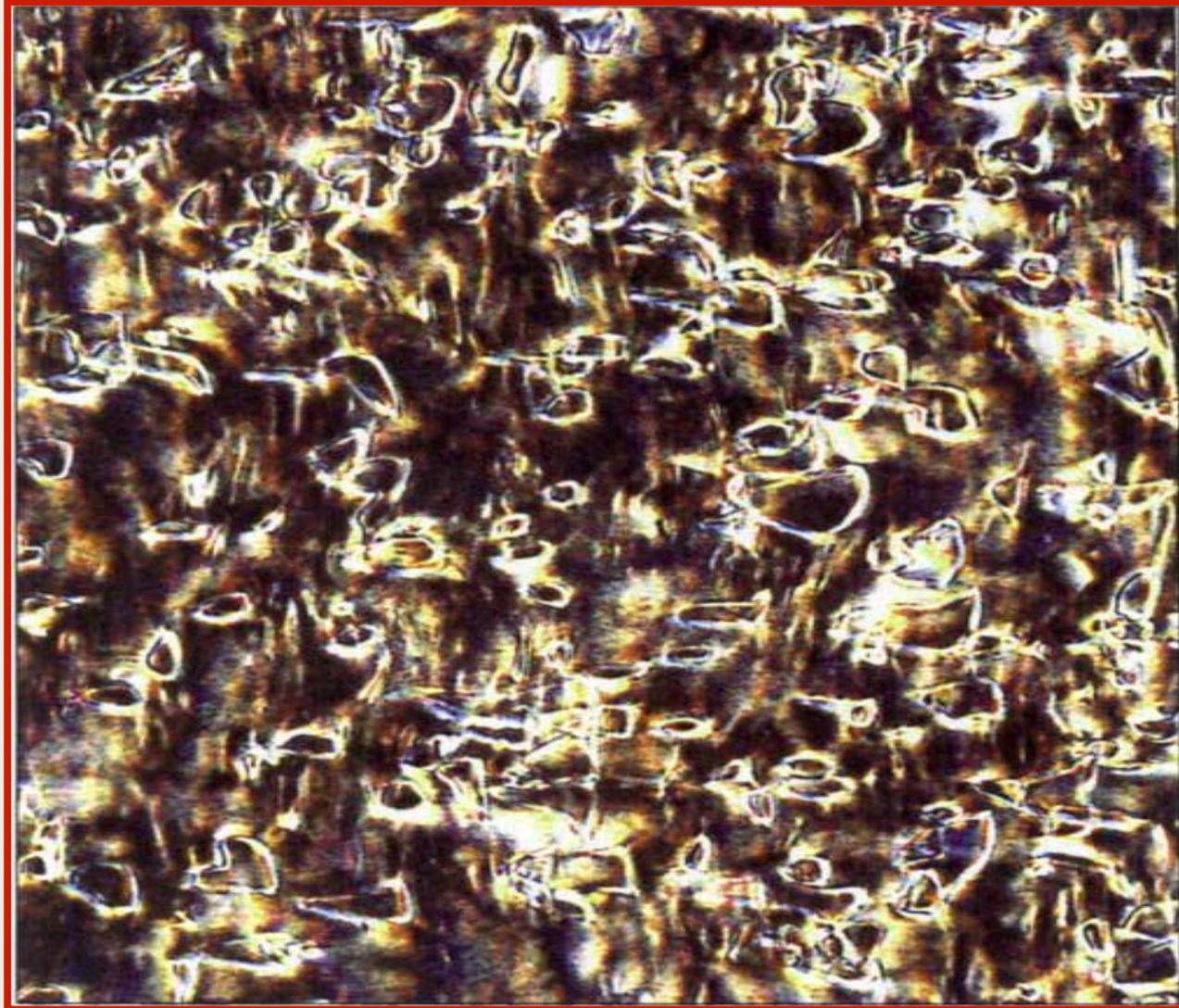
# FILATURA AD UMIDO DI **MPDI** (TEIJINCONEX)

dissoluzione a bassa T in  
solvente ammidico →  
dispersione →  
riscaldamento a ~100°C  
→ soluzione limpida →  
filatura ad umido con  
bagno di coagulo (acqua +  
alta conc. sale inorganico)  
→ lavaggio, stiro e post-  
trattamento → **fibra con  
superiori proprietà  
meccaniche dovute a  
masse molecolari di  
MPDI più alte in  
polimerizzazione  
interfacciale**

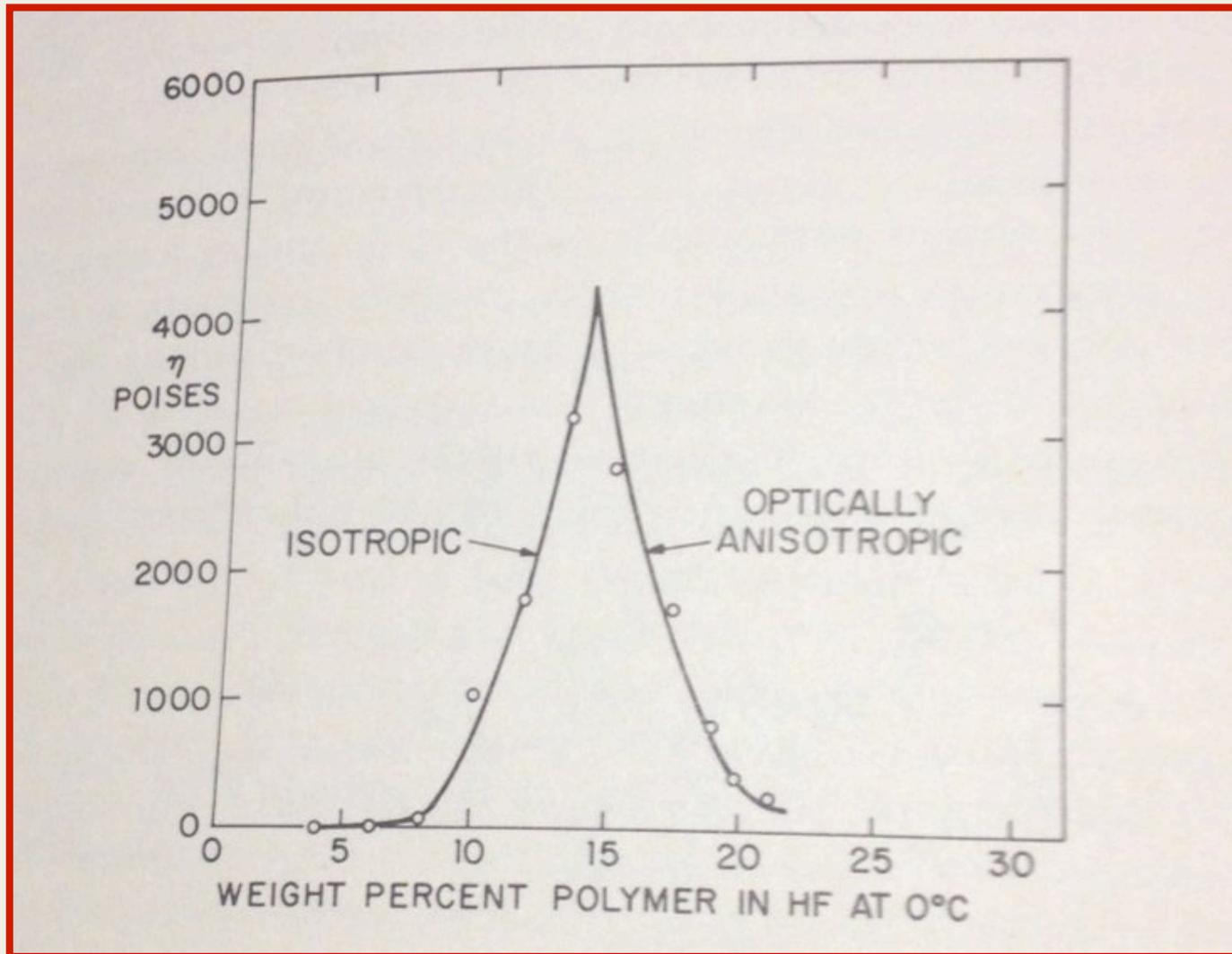


## FILATURA A SECCO DI MPDI

- da una soluzione di **MPDI in DMF/LiCl** filatura a secco in colonna d'aria a 225°C
- stiro (4,75x)
- eliminazione sale + solvente residuo con acqua calda
- rilevanti proprietà meccaniche (*tenacità: 0,6 GPa, allungamento: 30%*)



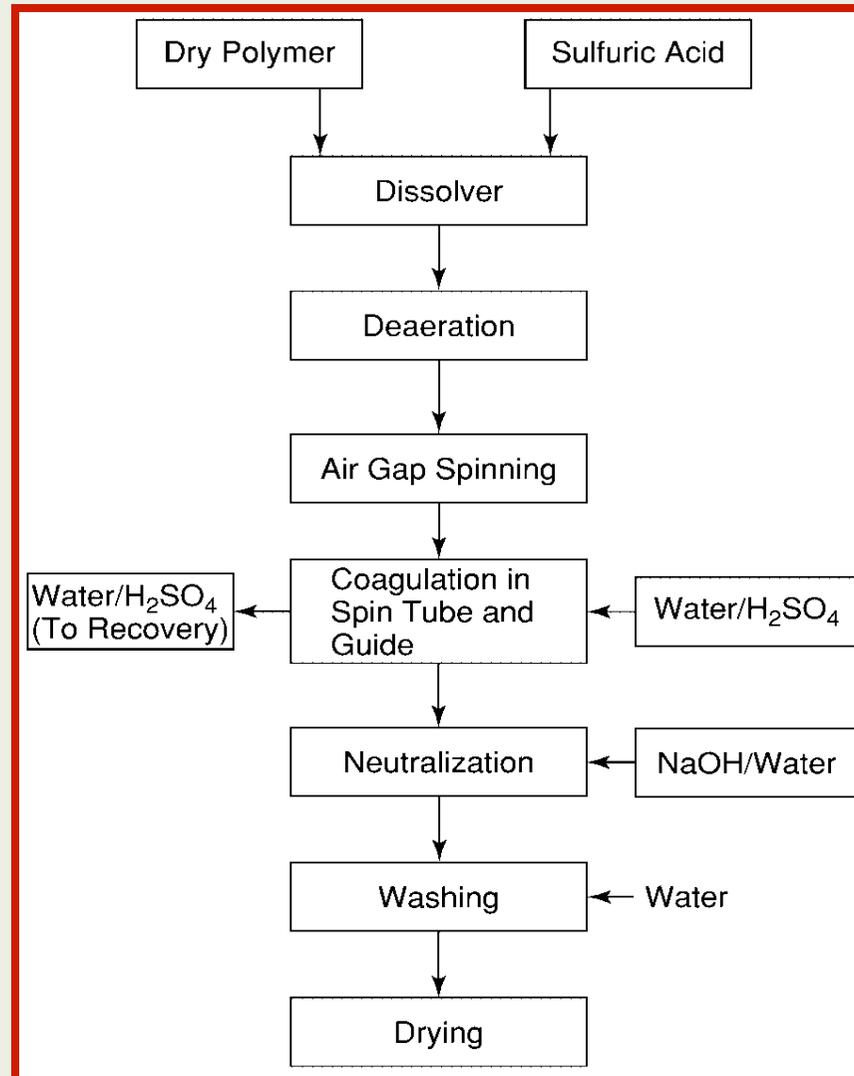
**birifrangenza di una soluzione liotropica di arammide in  
acido solforico**



**viscosità di soluzioni di poli(1,4-benzammide) (*Fiber B*<sup>®</sup> *Du Pont*) in funzione delle loro concentrazioni ponderali in acido fluoridrico anidro**

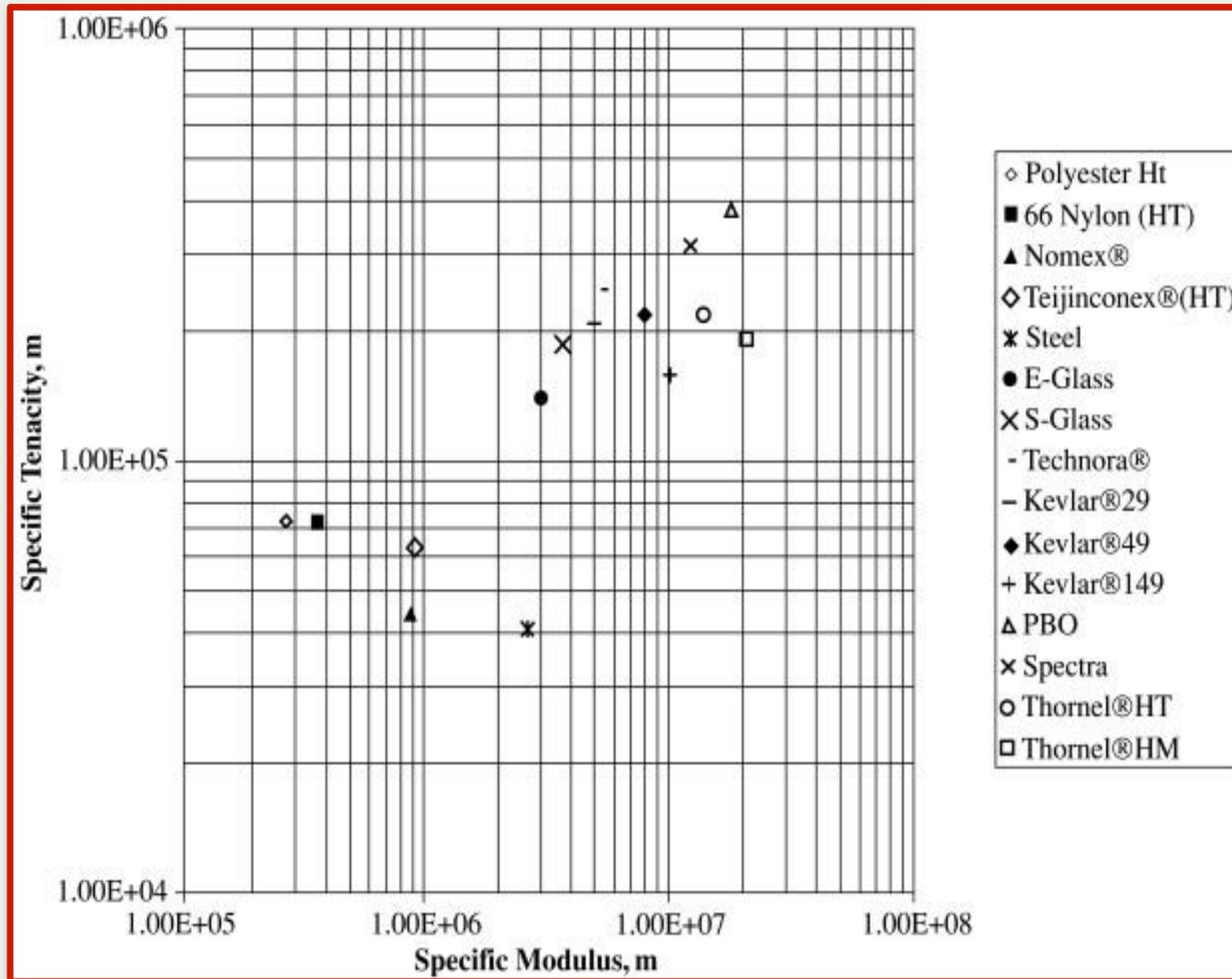
# FILATURA CON TRAFERRO (*AIR GAP*) DI **PPTA**

soluzioni concentrate (>18%) di PPTA in acido solforico 98-100% (LC nematici, previsioni teoriche del Premio Nobel Flory) → viscosità relativamente basse, T moderate, degradazione molto lenta → filatura con *air gap* che separa la filiera dal bagno di coagulo



## FILATURA DI PPTA

- *fibre altamente orientate parallelamente all'asse della fibra anche in assenza di stiro ad alta T (tipico di altre fibre poliammidiche)*
- *fibre ad alta cristallinità (68÷95% a seconda dei post-trattamenti termici)*
- *struttura stratiforme con inusuale orientazione radiale mediante legami H e morfologia **skin-core** (strato esterno-parte centrale)*
- *modulo tensile molto elevato longitudinalmente: 50-75 GPa (Kevlar 149, modulo tensile dopo stiro ad alta T : 180 GPa); molto meno elevato in direzione assiale*
- *proprietà anisotrope e struttura fibrillare → scarse proprietà meccaniche in scorrimento e compressione*



**PBO: poliparafenilenbenzobisoxazolo (Zylon® TOYOBO)**      **Thornel®: fibra di carbonio (AMOCO)**  
**Spectra®: polietilene ad altissimo peso molecolare (gel spinning)**

## ***SVILUPPI RECENTI***

**MIGLIORAMENTI IN PROCESSABILITA' E IN SOLUBILIZZAZIONE  
DI ARAMMIDI → NUOVE ARAMMIDI E POLIMERI CORRELATI**



- ***MATERIALI ELETTRICO- E FOTO-LUMINESCENTI***
- ***MATERIALI PER OSMOSI INVERSA***
- ***MEMBRANE PER GAS E PER SCAMBIO IONICO***
- ***MATERIALI OTTICAMENTE ATTIVI***
- ***NANOCOMPOSITI***
- ***MATERIALI CON SUPERIORI PRESTAZIONI TERMOMECCANICHE***

**M. Trigo-López, P. Estévez, N. San-José, A. Gómez-Valdemoro,  
F.C. García, F. Sena, et al. *Recent patents on aromatic polyamides*  
Recent Patents Mater. Sci. 2009, 2, pp.190–208**

## BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE:

- 1. *Polyamides, Aromatic*** by J.Gallini, in **Encycl. Polym. Sci. Technol.**, 3rd ed., Vol. 3, pp. 558-584, John Wiley & Sons, 2001
- 2. *High-performance aromatic polyamides***, by J.M. García, F.C. García, F. Serna, J.L. de la Peña, **Progress in Polymer Science**, Vol. 35, pp. 623-686, 2010
- 3. *Aramid Fibers (Para and Meta) – A Global Market Overview*** New York, July 23, 2014  
<http://www.reportlinker.com/p02232396/Aramid-Fibers-Para-and-Meta---A-Global-Market-Overview.html>