

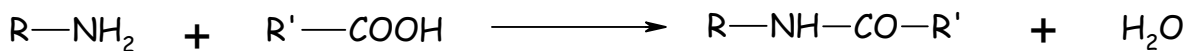
POLIAMMIDI

Le poliammidi sono polimeri lineari caratterizzati dalla presenza del gruppo ammidico -NH-CO- .

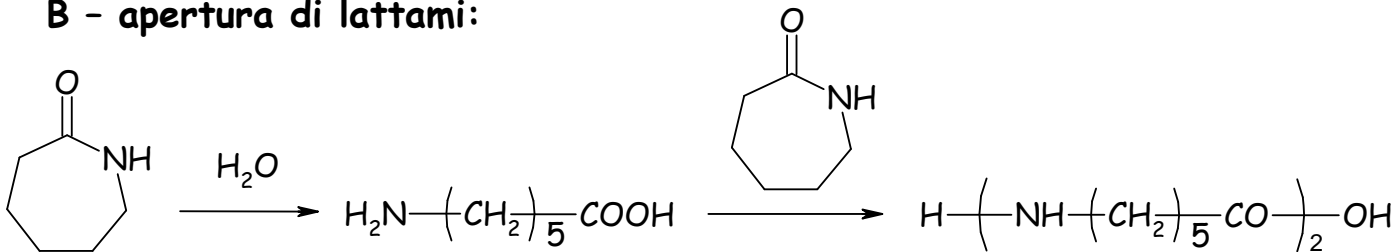
L'applicazione più studiata è la fibra, l'impianto industriale Du Pont iniziò la sua attività di produzione di nylon 6,6 nel 1939 negli Stati Uniti (calze e derivati). Poi cominciò ad essere utilizzato anche come materiale plastico e resina. Durante la 2^a guerra mondiale fu impiegato per la produzione di paracaduti, pneumatici da aeroplani e altri manufatti. Parallelamente i chimici tedeschi svilupparono la produzione del nylon 6 dal caprolattame.

Le vie sintetiche seguite per preparare le poliammidi sono le seguenti:

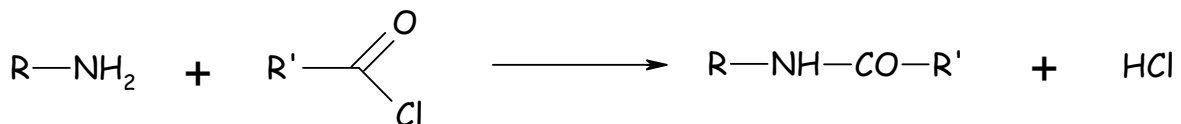
A - amidazione diretta:



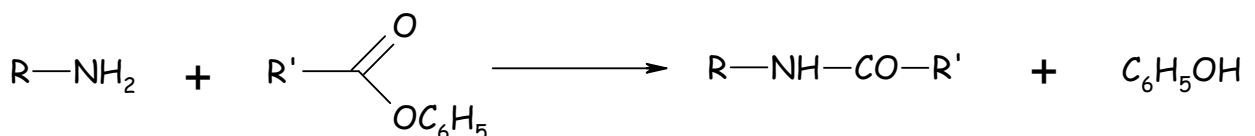
B - apertura di lattami:



C - amidazione del cloruro dell'acido carbossilico con ammina:



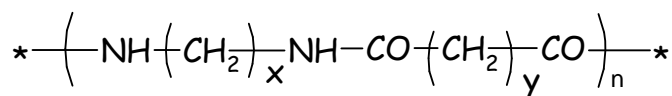
D - amidazione di un estere con ammina:



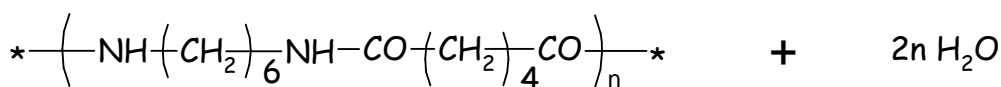
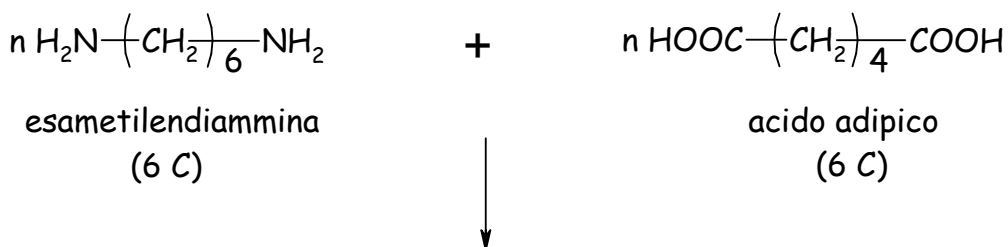
NYLON

Ci sono essenzialmente due vie principali per ottenerli:

- a) Condensazione di diammine e di diacidi bicarbossilici o loro derivati (cloruri degli acidi): i polimeri che si ottengono sono di tipo AB.

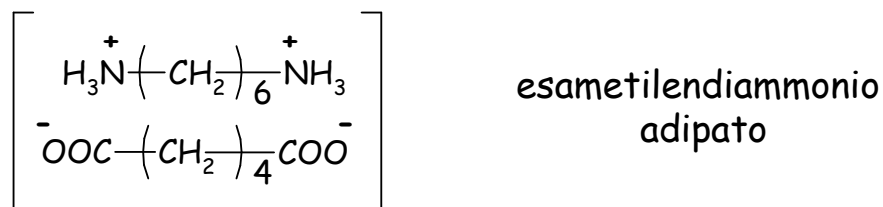


Nylon 6,6



⇒ Polimerizzazione industriale

Per la produzione di fibre è necessario che la poliammide abbia un P.M. ≥ 10000. Per raggiungere tali pesi molecolari partendo da diammina e acido bicarbossilico è necessario avvicinarsi il più possibile all'esatta equivalenza stechiometrica dei reagenti ($\mu = 1$) e per fare ciò prima della polimerizzazione si procede con preparazione, isolamento e purificazione del sale interno.



Quindi in questo primo step si può procedere in 2 modi:

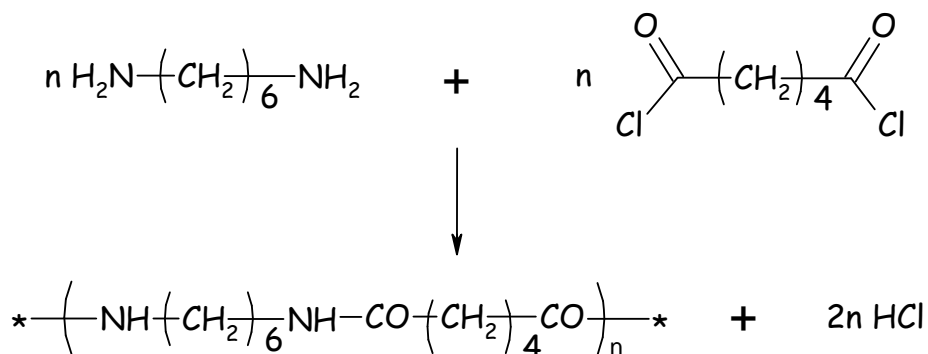
- titolazione fino a neutralizzazione di una sol.ne acquosa di ac. adipico con esametildiammina. La sol.ne acquosa è poi concentrata e trasferita nel reattore di polimerizzazione;

-miscelazione in metanolo bollente di quantità equivalenti di ac. adipico con esametildiammina: precipitazione del sale che viene filtrato e poi inviato al reattore di polimerizzazione.

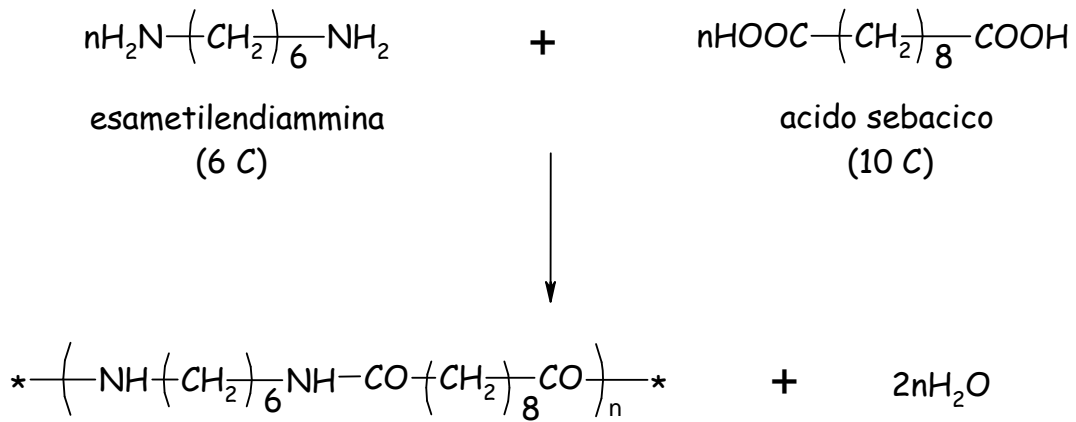
Poi si procede alla **polimerizzazione** vera e proprio che può avvenire allo stato fuso o in soluzione. Se si opera allo stato fuso si impiegano T di 250-300 °C e negli ultimi stadi del processo si lavora a pressione ridotta per sottrarre l'acqua.

⇒ Polimerizzazione all'interfaccia (usata in laboratorio)

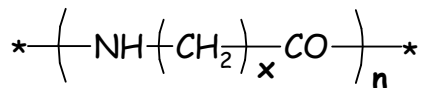
E' caratterizzata dalla formazione di polimero all'interfaccia, cioè alla superficie di separazione di due fasi liquide immiscibili di cui generalmente una acquosa e l'altra organica. Tali policondensazioni interfacciali richiedono reazioni ad alta reattività quali la *Schotten-Baumann* fra un cloruro di un acido e una ammina. Il cloruro dell'acido è disciolto nel solvente organico immiscibile con l'acqua e l'ammina è sciolta nella fase acquosa che contiene anche una sostanza basica per neutralizzare l'HCl che si forma. Il polimero si forma alla superficie di separazione. La velocità di reazione è talmente rapida che la formazione del polimero è determinata dalla velocità di diffusione del monomero all'interfaccia. Non è necessario partire da un perfetto rapporto molare 1:1 tra i monomeri infatti la reazione è controllata da fattori diffusionali. La reazione è condotta a bassa temperatura (0-40 °C) e si ottengono P.M. molto elevati. La velocità di polimerizzazione è modulata attraverso la velocità di rimozione del polimero all'interfaccia.



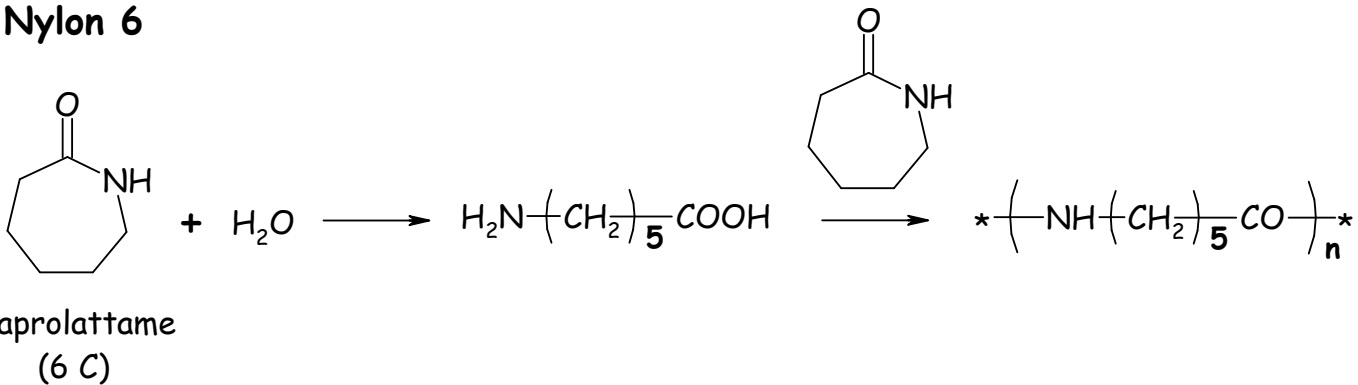
Nylon 6,10



b) Condensazione di aminoacidi ottenuti per apertura di lattami, si ottengono omopolimeri formati da un solo tipo di monomero AAAA.

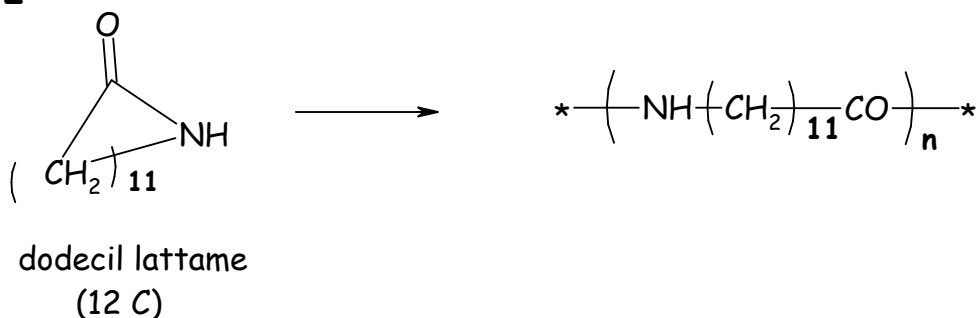


Nylon 6



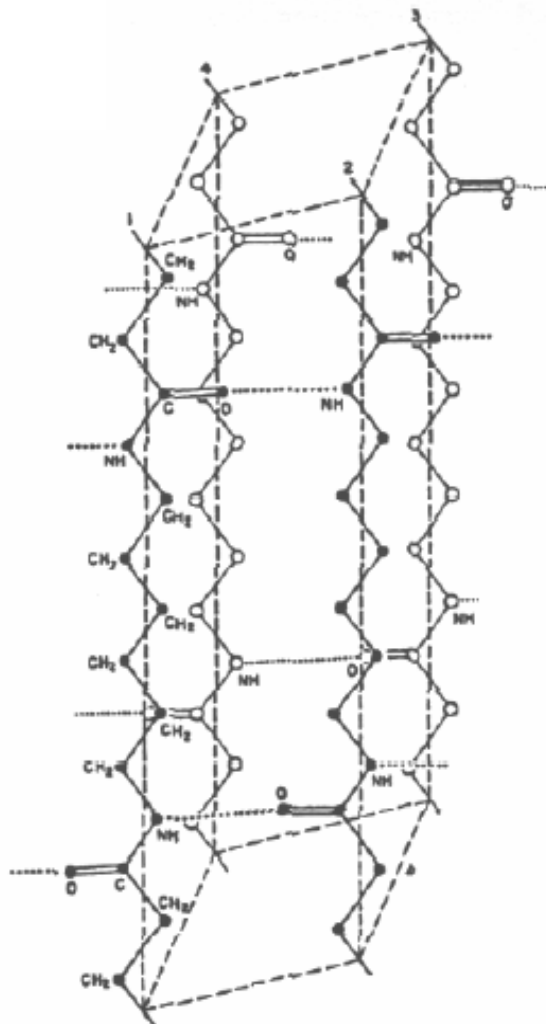
Il metodo più comunemente usato di polimerizzazione del caprolattame è per via idrolitica, con formazione intermedia dell'acido ϵ -amminocaproico e successiva addizione di questo al caprolattame.

Nylon 12



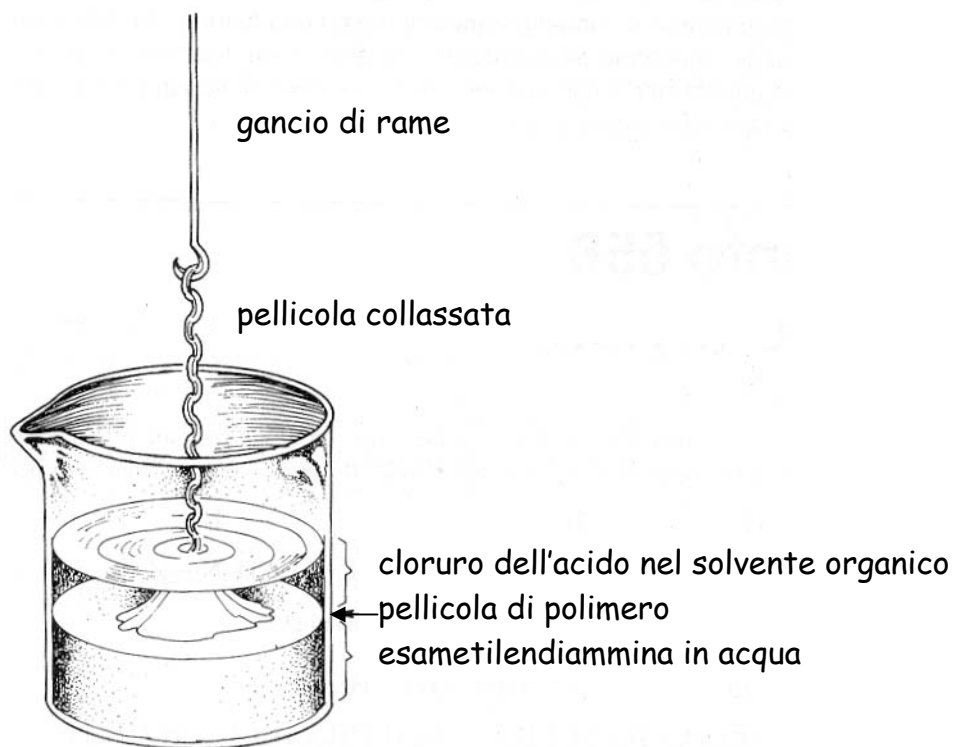
Proprietà

Nelle poliammidi i numerosi legami a idrogeno intercatena dovuti alla presenza dei gruppi $-CO-NH-$ danno origine ad intense forze di coesione molecolare, rafforzate da notevoli percentuali di cristallinità dovute alla regolarità strutturale delle catene. Questo determina le ottime caratteristiche meccaniche con un elevato modulo elastico, durezza e resistenza all'abrasione. Il punto di fusione è generalmente elevato, tra 220 e 275 °C a seconda della composizione della poliammide, mentre la T_g si osserva a T poco superiori all'ambiente. Vengono molto impiegate come fibre tessili. Sono igroscopiche a causa dei gruppi polari e questo ne migliora la resistenza agli urti, infatti le molecole di acqua assorbite aumentano la tenacità del materiale.



ESPERIENZA DI LABORATORIO n.2

NYLON 6,6



PROCEDURA SPERIMENTALE:

preparare **20 ml** di una soluzione al **5 %** di **esametildiammina** (1 g in 20 ml di acqua, P.M. 116.21, 0.0086 moli) e versarli in un bicchiere da 100 ml, aggiungere 20 gocce di una soluzione di **NaOH al 20 %** e poi con cautela **20 ml** di una soluzione al **5 %** di **cloruro di adipoil**e in cicloesano (1 ml in 20 ml di cicloesano, P.M. 183.03, $d = 1.259$ g/ml, 0.0069 moli), versando questa seconda soluzione lungo le pareti del bicchiere che va tenuto leggermente inclinato.

Si otterranno due strati e ci sarà l'immediata formazione di una pellicola di polimero all'interfaccia. Per mezzo di un gancio fatto di fil di ferro agganciare la massa al centro e sollevare lentamente il filo in modo che la poliammide si formi in continuo. Lavare con acqua il filo e lasciarlo asciugare su di un pezzo di carta assorbente. Al termine con il filo metallico agitare energicamente il resto del sistema bifasico così da provocare la formazione di un altro polimero.