



*Giuseppe Di Silvestro, Cui Ming Yuan
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale
Università di Milano
Franco Speroni, Cesare Guaita, Haichung
Zhang
Rhodia Italia
Ceriano Laghetto (MI)
giuseppe.disilvestro@unimi.it*

POLIAMMIDI A STELLA

Un modello teorico ed una realizzazione industriale

Il controllo delle proprietà di un policondensato ottenuto in presenza di reagenti multifunzionali richiede il controllo del processo di crescita delle catene. È presentato un modello teorico, la sua correttezza qualitativa e quantitativa e l'applicazione ad un processo di produzione.

L'idea di controllare le proprietà di un polimero attraverso una corretta progettazione dell'architettura molecolare è stato un obiettivo intrinseco allo sviluppo della scienza dei polimeri. Risale al 1936 l'idea di Flory [1] di ottenere polimeri a minore viscosità nel fuso ed in soluzione rispetto agli analoghi polimeri lineari ma con la stessa massa molecolare, imponendo alle macromolecole una struttura compatta a stella. La prima sperimentazione è dovuta ancora a Flory che nel 1948 sintetizzò nylon 6 a stella con 4 e 8 braccia per polimerizzazione idrolitica del caprolattame in presenza di reagenti multifunzionali acidi

[2]. La difficoltà di ottenere poliammidi 6 con struttura completamente a stella indusse Flory a sviluppare un primo modello di crescita delle catene in grado di spiegare la presenza, nel polimero finale, di funzioni amminiche derivanti da catene lineari presenti nella massa del polimero. Il modello sviluppato da Flory è poco citato nei lavori presenti in letteratura sulla sintesi e sulla caratterizzazione di policondensati a stella derivanti da monomeri di tipo A-B, mentre è invece più noto il valore limite della distribuzione delle masse molecolari ($M_w/M_n = D = 1 + 1/f$ dove f è il numero di braccia della stella) ottenibile solo a conversione unitaria.

Un'accurata verifica del modello di Flory per le poliammidi era allora impossibile per la mancanza di metodi di analisi sufficientemente dettagliati; per la verifica del modello non basta, infatti, determinare i valori medi delle masse molecolari ma è necessario conoscerne la distribuzione completa. Il problema della scarsa solubilità delle poliammidi negli eluenti tradizionali per analisi SEC (ad esempio THF) fu risolto da Schulz [3] mediante *N*-trifluoroacetilazione che rende solubili le poliammidi in CH_2Cl_2 o THF anidri; tuttavia la conduzione delle analisi rimane sempre molto delicata. Nella letteratura scientifica e brevettuale si hanno esempi di poliammidi 6 e 12 a stella

Tab. 1 - Proprietà meccaniche dei Technylstars e di poliammidi lineari di riferimento

Campione	Izod con intaglio, KJ/m ²	Izod senza intaglio, KJ/m ²	Modulo a trazione, N/mm ²	Modulo tensile, N/mm ²	Allungamento, E%	Flusso spirale, cm	MFI, a 235 °C e 325 g
Technyl SX11 Naturale	60-65	non si rompe	75	2.700	30-50		11
Technyl SX16 Naturale	60-65	non si rompe	75	2.700	20-40		16
Lineare Visc=2,7	60-70	non si rompe	75	2.700	60-70		3
Technylstar S218 V30	13,5	70	180	11.000	3,5	42	
Lineare 30% F.V.	12,5	73	172	9.520	3,3	24	
Technylstar SX218V60	20	95	245	22.000	2,5	21	
Lineare 60% F.V.	16	85	220	20.000	2,1	14	

ma in tutti i lavori si usa il modello di Flory [4-6]. Una prima rielaborazione del modello di Flory si deve a Farina [7] ma il primo vero esempio di realizzazione industriale di poliammide 6 a stella è dovuta alla Rhodia [8]; il materiale è una miscela complessa di cariche minerali, catene poliammidiche lineari ed a stella e la sua ottimizzazione richiede non solo una rivisitazione del modello di Flory ma anche dei metodi di analisi SEC delle poliammidi ottenute [9]. In questo lavoro presentiamo una visione d'insieme del problema della sintesi di policondensati a stella (in generale tutti i policondensati ottenibili da monomeri di tipo A-B) insieme con le proprietà più importanti dei prodotti Rhodia: Technyl SX11 Naturale e

Technyl SX16 Naturale (polimeri non caricati) e Technylstar S218V30 e Technylstar SX218V60 (polimeri caricati con fibra di vetro).

Caratteristiche principali del Technylstar

Come detto in precedenza, il materiale a bassa viscosità industrialmente disponibile è una miscela complessa di cariche, catene lineari ed a stella ottimizzate allo scopo di avere ben definite proprietà nel fuso e nel prodotto finito. La Tabella 1 riporta alcuni dati tecnici dei due Technylstar e di due polimeri lineari di riferimento.

La Figura 1 mostra l'aspetto superficiale di due materiali caricati con fibre di vetro al 50% in peso.

Modello teorico

La sintesi di un polimero a stella può essere condotta, in generale, o con una sintesi convergente per reazione di accoppiamento di una catena con un terminale attivo su un reagente multifunzionale o, per sintesi divergente, per crescita di più catene sempre con un reattivo con più siti di inizio. Questo schema del tutto generico può essere applicato a qualunque meccanismo di crescita di catena ma il risultato finale sarà diverso a seconda del rapporto tra la velocità di crescita della catena macromolecolare e quella della reazione con il reagente multifunzionale.

Nel caso di policondensati da monomeri tipo A-B la sintesi convergente può essere

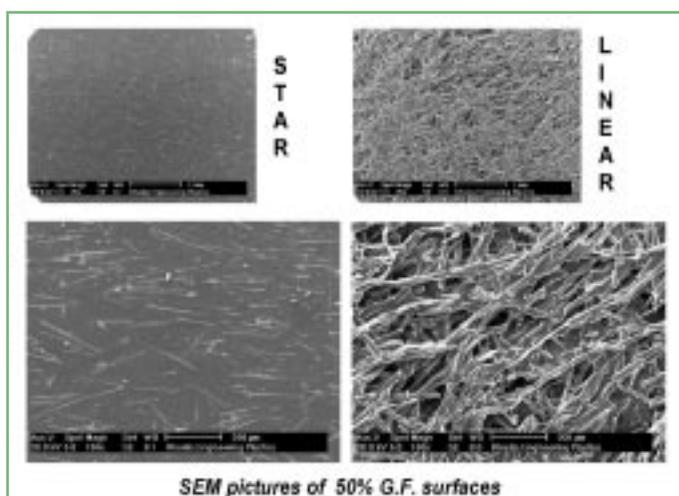
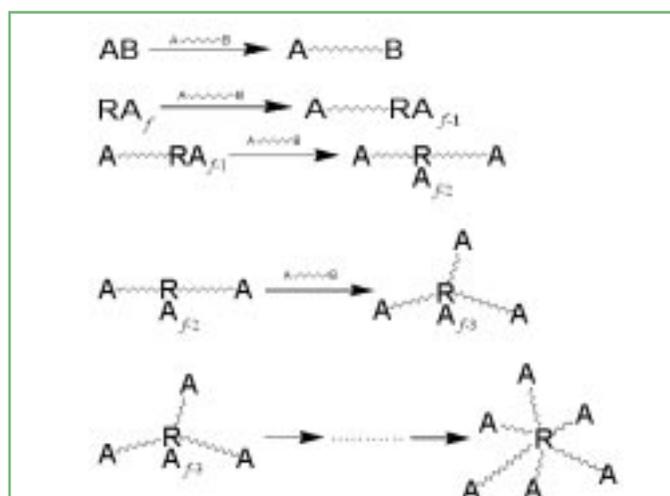


Fig. 1 - Aspetto superficiale di poliammidi lineari ed a stella caricate con fibra di vetro



Schema - Sintesi divergente di un polimero a stella da un monomero A-B e da un reagente multifunzionale

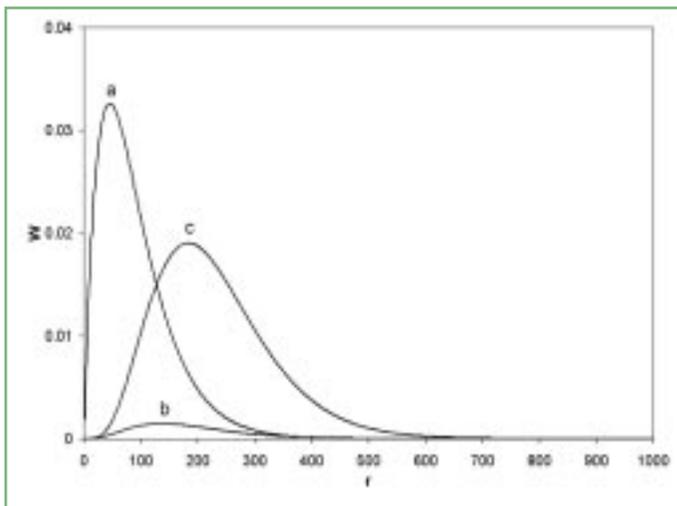


Fig. 2 - Grado di polimerizzazione delle specie lineari ed a stella al 99% della conversione ($RA_f/No = 0,003$): a) polimero lineare; b) polimero a 3 braccia; c) polimero a 4 braccia

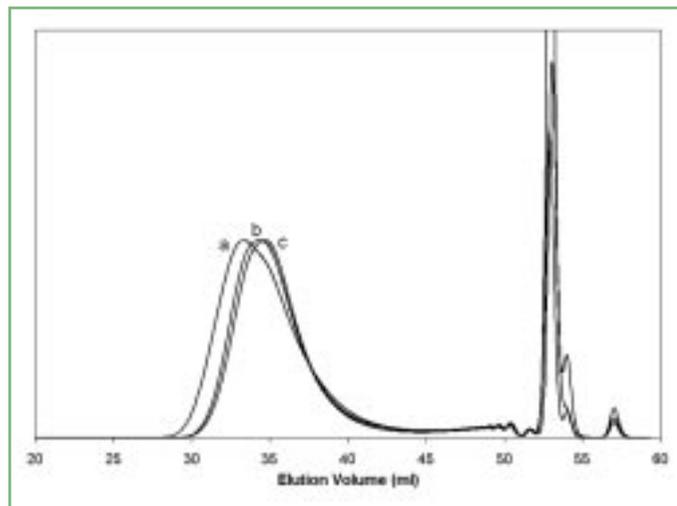


Fig. 3 - Esempio di curva SEC di poliammidi *N*-trifluoroacetilate 6: a) polimero lineare; b) polimero a stella a tre braccia ($RA_3 = 0,3\%$ in moli); c) polimero a stella a 4 braccia ($RA_4 = 0,3\%$ in moli)

condotta direttamente nel processo di estrusione per reazione del polimero preformato con il reagente multifunzionale mentre nella sintesi divergente il reagente multifunzionale deve essere aggiunto direttamente in polimerizzazione. In condizioni di equilibrio, il risultato finale è certamente lo stesso ma, nelle condizioni reali, ciò non è vero ed un modello teorico deve essere in grado di suggerire il modo per distinguere le due situazioni. Nello Schema della pagina precedente, sono illustrate tutte le reazioni di crescita possibili durante la sintesi divergente di un policondensato a stella dal monomero A-B e dal reagente RA_f . Il modello di Flory del 1948 [2] considera solamente la prima e l'ultima specie polimerica (poste a destra nello Schema) ed ignora tutte le altre; il modello da noi proposto considera tutte le specie illustrate. Il risultato a conversione unitaria è sostanzialmente identico ed il polimero conterrà solo macromolecole a stella con f braccia ma, i due

polimeri differiscono sempre più quanto più si è lontano dalla conversione unitaria. Le formule da noi ottenute permettono di stimare esattamente queste differenze a partire dai dati sperimentalmente accessibili: alimentazione iniziale e conversione dei gruppi funzionali. Una differenza significativa tra le previsioni dei due modelli risiede nella presenza e nel contenuto di specie lineari: nel modello di Flory solo una specie lineare è presa in considerazione mentre nel nostro modello è stimata anche la concentrazione delle specie polimeriche derivanti dalla reazione di una o due funzionalità del reagente multifunzionale. Anche il numero delle specie a stella è differente poiché, per Flory, si hanno solo catene con f braccia e non vengono considerate tutte le altre con un numero di braccia da 3 ad $(f-1)$. Il modello sviluppato permette di calcolare separatamente le caratteristiche molecolari (grado di polimerizzazione ed indice di distribuzione) di tutte le specie e,

di conseguenza, il contenuto di specie lineari presenti in ogni momento nel sistema. La conoscenza di questi elementi (f_s = frazione di polimero a stella; f_l = frazione di polimero lineare) è indispensabile per una corretta interpretazione e controllo delle proprietà finali del materiale. Per la derivazione cinetica e le formule finali si rimanda alla pubblicazione originale [10]. Un esempio di applicazione di queste formule è riportato nella Figura 2. Essa mostra che anche ad alta conversione dei gruppi funzionali si hanno ancora catene lineari. Il valore massimo della distribuzione dipende dalla composizione e dal valore di f e può essere derivato direttamente dalle equazioni ottenute.

Verifica chimica del modello.

Uso della oligomerizzazione in presenza di reagenti multifunzionali

La possibilità di poter osservare le differenze tra i due modelli richiede che si abbia un

Tab. 2 - Distribuzione degli oligomeri dai dati sperimentali NMR e quelli previsti dal modello in accordo con la alimentazione e la titolazione dei gruppi terminali

	COOH, meq/kg	T3		T3(NHR)		T3(NHR) ₂		T3(NHR) ₃	
		Sper.	Calc.	Sper.	Calc.	Sper.	Calc.	Sper.	Calc.
AB/Rf ₃ =4,5	5931,12	0,1869	0,1804	0,4094	0,4166	0,3140	0,3207	0,897	0,823
AB/Rf ₃ =18	1617,28	0	0,0051	0,0736	0,0738	0,3515	0,3542	0,5749	0,5669

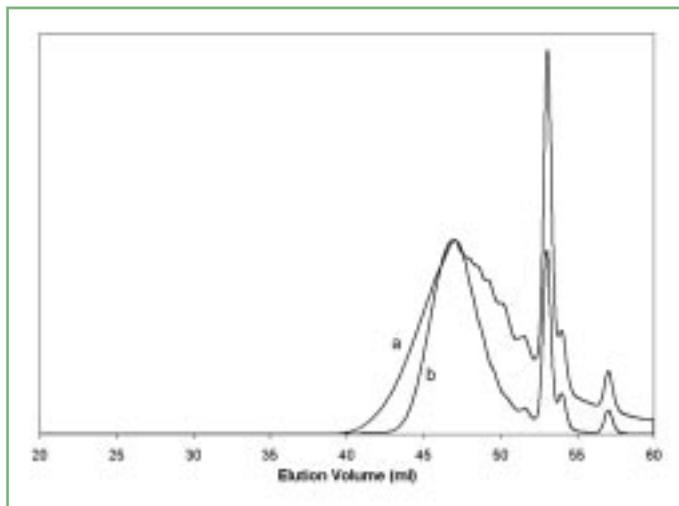


Fig. 4 - Curve SEC di oligomeri ($AB/Rf_4 = 6$) di poliammidi trifluoroacetilate: a) termicamente instabile; b) termicamente stabile

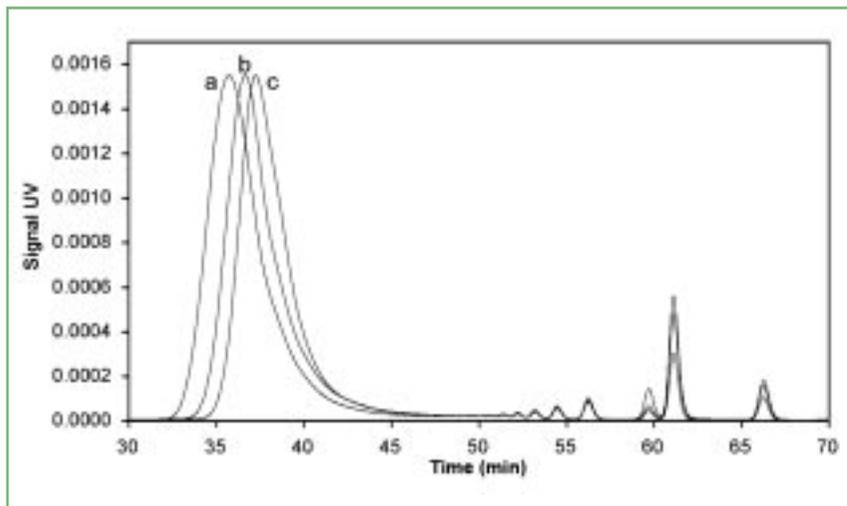
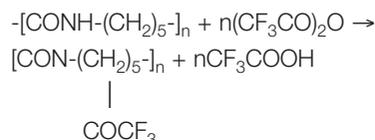


Fig. 5 - a) Nylon 12 con T1; b) nylon 12 con T3; c) nylon 12 con T4

sistema di analisi dei polimeri efficiente ed affidabile. L'analisi delle masse molecolari delle poliammidi è stata resa più agevole dopo l'avvento della reazione di *N*-trifluoroacetilazione dovuta a Schulz [3] e permette di usare come eluenti THF e CH_2Cl_2 :



I solventi devono essere comunque anidri e sia la manipolazione del campione che la procedura analitica devono essere fatte con grande cura per evitare artefatti nella curva SEC. Questi fenomeni si osservano in presenza di non completa trifluoroacetilazione e, soprattutto, per strutture molecolari complesse.

Nella Figura 3 sono riportati tre esempi di analisi SEC di poliammidi 6 lineare ed a 3 e 4 braccia; l'effetto del minore volume idrodinamico del polimero a stella è ben visibile dalla larghezza del picco cromatografico in

accordo con quanto indicato dai modelli. I picchi intorno a 53 ml corrispondono al volume di eluizione del caprolattame presente nei polimeri grezzi; a 57 ml esce lo standard interno (*o*-diclorobenzene). Le analisi sono state eseguite in CH_2Cl_2 anidro. Pur essendo evidente l'effetto della struttura a stella anche sul polimero ad alta massa molecolare, in recenti lavori [11, 12] abbiamo proposto l'uso dell'oligomerizzazione come test di verifica dell'utilizzabilità di un reagente multifunzionale nelle condizioni di polimerizzazione e/o di estrusione; la reazione di oligomerizzazione esalta, infatti, la presenza di reazioni parassite e permette di avere indicazioni più corrette sulla stabilità del reagente rispetto a quelle ottenibili mediante analisi termica (DSC o TG). La ragione di questa maggiore correttezza deriva dal fatto che l'oligomerizzazione avviene in condizioni di polimerizzazione mentre un'analisi DSC è fatta sul reagente puro. Per una migliore conoscenza del problema, gli oligomeri possono essere analizzati anche mediante

MALDI-TOF. La Figura 4 mostra la validità di questa metodologia; le differenze nei tracciati degli oligomeri ottenuti in identiche condizioni di alimentazione e di reazione indicano un generico effetto di controllo delle masse molecolari da parte di ambedue i reagenti multifunzionali ma solo uno dei due dà un tracciato coerente con il numero di specie teoricamente possibili. La dimostrazione della correttezza delle basi chimiche del nostro modello è stata ottenuta dall'analisi qualitativa e quantitativa degli spettri 1H NMR degli oligomeri del caprolattame; per facilitare l'analisi NMR, come reagente multifunzionale fu usato un acido trifunzionale aromatico (l'acido trimesico). Nella Tabella 2 è riportato il confronto quantitativo tra le concentrazioni sperimentali e quelle previste dal nostro modello.

Analisi reologica

Il motivo dell'interesse di Flory [1] alla sintesi di polimeri a stella risiedeva nella sua previsione, assolutamente corretta, che l'architettura macromolecolare a stella

Star Polyamides. A Theoretical Model and an Industrial Application

ABSTRACT 

To control the properties of a polycondensate obtained in the presence of multifunctional reagents a control on the chains growth process is needed. A theoretical model is presented, together with its qualitative and quantitative validity and the applications in a production process.

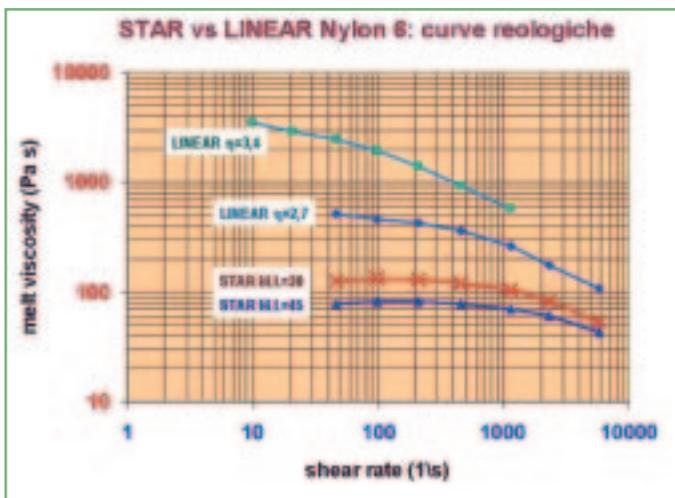


Fig. 6 - Curve reologiche dei Technylstars e di due poliammidi lineari a differente peso molecolare

avrebbe presentato minore viscosità in soluzione rispetto all'equivalente polimero lineare. Lo stesso risultato è atteso per la viscosità nel fuso con conseguenti vantaggi per i processi di estrusione [13, 14]. Nel caso del nylon 6 una struttura a stella pura ottenuta, in accordo con la metodologia sperimentale di Flory, presenta un'intrinseca ed elevata fragilità; si deve quindi trovare un corretto bilanciamento tra specie lineari e a stella per ottenere una minore viscosità nel fuso insieme con buone proprietà meccaniche. Ad esempio, la viscosità del polimero può essere artificiosamente abbassata per reazione con un reagente

monofunzionale e di proprietà nel fuso possono distinguere i due casi. Una situazione simile si ha quando un reagente multifunzionale è aggiunto durante la trasformazione del materiale senza raggiungere l'equilibrio tra le specie poiché, anche in tal caso, il reagente multifunzionale non ha il tempo di reagire completamente e di sviluppare le proprietà finali di equilibrio del materiale stesso. Un esempio di analisi combinata SEC e reologica è presentato nelle Figure 5 e 6 per nylon 12 lineare ed a stella ottenuti con regolatori mono-, tri- e tetrafunzionali a parità di alimentazione e di reazione. L'analisi SEC di queste poliammidi è

monofunzionale durante il processo di trasformazione del materiale ma, in tal caso, la semplice misura del Melt Index non è in grado di distinguere l'effetto del regolatore monofunzionale sul peso molecolare da quello legato alla diversa architettura molecolare. Solo un'analisi combina-

tata di masse mo-

lecolari e di proprietà nel fuso possono distinguere i due casi. Una situazione simile si ha quando un reagente multifunzionale è aggiunto durante la trasformazione del materiale senza raggiungere l'equilibrio tra le specie poiché, anche in tal caso, il reagente multifunzionale non ha il tempo di reagire completamente e di sviluppare le proprietà finali di equilibrio del materiale stesso. Un esempio di analisi combinata SEC e reologica è presentato nelle Figure 5 e 6 per nylon 12 lineare ed a stella ottenuti con regolatori mono-, tri- e tetrafunzionali a parità di alimentazione e di reazione. L'analisi SEC di queste poliammidi è

stata ottenuta in condizioni identiche a quelle usate per le poliammidi 6. La Figura 5 mostra ancora una volta l'effetto della architettura molecolare sul volume idrodinamico delle macromolecole osservato in SEC sulle poliammidi 12, mentre l'effetto sul comportamento del fuso, al reometro capillare, è osservabile nella Figura 6 per i due Technylstars e per due poliammidi lineari a differente viscosità

Conclusioni

In questo lavoro abbiamo presentato il risultato della lunga collaborazione tra un'azienda (Rhodia) e l'università nel campo dei policondensati a stella. Da parte industriale fu portato all'attenzione dell'accademia lo sviluppo di un progetto innovativo nel campo delle poliammidi e da parte universitaria c'è stata un'attenzione non solo per la modellistica di reazione ma anche per la razionalizzazione e la soluzione delle tante difficoltà incontrate durante lo sviluppo del processo industriale. In aggiunta al risultato industriale si è avuto quello legato alla formazione di giovani laureati durante il lavoro di tesi o di dottorato per lo studio di tutti gli aspetti metodologici che un problema industriale così complesso ha richiesto.

Bibliografia

- [1] P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1877.
- [2] R. Schaefgen, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2709.
- [3] H. Schuttemberg, R.C. Schulz, *Angew. Chem.*, 1976, **88**, 848.
- [4] H. Scholten, R. Feinauer, *Angew. Makr. Chemie*, 1972, **21**, 187.
- [5] R. Feldmann *et al.*, *ibid.*, 1973, **34**, 135.
- [6] R. Feinauer *et al.*, *ibid.*, 1973, **34**, 153.
- [7] R. Filippini *et al.*, VI Convegno Italiano di Scienza delle Macromolecole dell'AIM, 1979.
- [8] A. Cucinella *et al.*, *PCT Int. Appl. WO 97 24*, 388, 1997.
- [9] G. Di Silvestro *et al.*, 2nd China-Italy Joint polymer Symposium, Hangzhou, 17-20 Oct. 1995, p. 69.
- [10] C. M. Yuan *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**(10), 2086.
- [11] C.M. Yuan *et al.*, *Macromol. Symp.*, 2003, **199**, 109.
- [12] H. Farina *et al.*, *ibid.*, 2004, **218**, 39.
- [13] S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.*, 1979, **30**, 89.
- [14] J. Rooves, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 1985, **2**, 478.