

## Poliammidi lavorabili ad alte prestazioni

L'obiettivo di questo libro è quello di evidenziare l'uso del ciclopentanone come materiale di partenza per progettare e produrre diversi monomeri difunzionali come le diammine aromatiche, diacidi utilizzati per sintetizzare poliammidi aromatiche ad alte prestazioni. Considerazioni importanti nella progettazione dei monomeri sono: i) il meta-linkage introduce delle "pieghe" nella catena principale che riducono la rigidità della spina dorsale in poliammide e inibiscono il packing, riducendo così le interazioni tra le catene che portano ad una maggiore solubilità, ii) la presenza dell'anello di ciclopentano cardo nella spina dorsale in poliammide riduce le forti interazioni molecolari delle poliammidi aromatiche a catena rigida, producendo un efficace effetto di separazione a catena e che aiuta a migliorare la lavorabilità, iii) la presenza di un gruppo metilico flessibile sull'anello aromatico offre un'asimmetria alla spina dorsale della poliammide che porta ad un isomerismo costituzionale, che potrebbe conferire proprietà interessanti alle poliammidi. Il secondo obiettivo di questo libro è quello di presentare l'effetto indagato dell'incorporazione dell'anello di ciclopentano ciondolo o cardo sulle proprietà delle poliammidi, come la solubilità, la viscosità intrinseca, la cristallinità, la temperatura di transizione vetrosa e la stabilità termica.

Il dott. Anil Ghanwat lavora attualmente come professore associato presso la Scuola di Scienze Chimiche, Punyashlok Ahilyadevi Holkar, Università di Solapur, Solapur, Maharashtra, India.

Il dottor Sanjay Ankushrao ha lavorato come professore assistente, Dipartimento di Chimica, Vivekanand College, Kolhapur (Autonomo), Maharashtra, India.



Poliammidi lavorabili ad alte prestazioni

Ankushrao, Ghanwat



## Poliammidi lavorabili ad alte prestazioni

*Sintesi, caratterizzazione e proprietà delle poliammidi lavorabili ad alte prestazioni contenenti cardo moiety*

Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat

**Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat**

**Poliammidi lavorabili ad alte prestazioni**

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat**

# **Poliammidi lavorabili ad alte prestazioni**

**Sintesi, caratterizzazione e proprietà delle  
poliammidi lavorabili ad alte prestazioni contenenti  
cardo moiety**

FOR AUTHOR USE ONLY

**ScienziaScripts**

**Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

This book is a translation from the original published under ISBN 978-620-2-56517-2.

Publisher:

Sciencia Scripts

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

**ISBN: 978-620-2-50889-6**

Copyright © Sanjay Ankushrao, Anil Ghanwat

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

## *Prefazione*

Questo libro si rivolge principalmente a laureati, laureandi e ricercatori nel campo della chimica dei polimeri all'inizio della loro carriera di ricerca. L'obiettivo principale è quello di portare alla loro attenzione alcuni dei percorsi sintetici utilizzati nella sintesi di poliammidi aromatiche ad alte prestazioni. Le poliammidi ad alte prestazioni sono una delle aree di specializzazione della scienza dei polimeri. Queste poliammidi aromatiche sono utilizzate come fibre e rivestimenti ad alta resistenza e resistenti alla fiamma, con applicazioni nell'industria aerospaziale e degli armamenti, giubbotti antiproiettile, indumenti protettivi, tessuti sportivi, isolamento elettrico, sostituti dell'amianto, filtri industriali, ecc.

Candidamente, l'intero campo della sintesi di poliammide ad alte prestazioni non potrebbe essere coperto in un libro di queste dimensioni. Gran parte del libro riguarda le basi della chimica dei polimeri ad alte prestazioni, le reazioni e i percorsi che portano alla formazione di vari monomeri come le diammine, i diacidi. L'enfasi maggiore è stata data anche alla sintesi di varie poliammidi utilizzando monomeri di nuova concezione e sintetizzati. Sono state spiegate le caratteristiche e lo studio delle proprietà di tutte le poliammidi e il loro rapporto struttura-proprietà che aiuta il nuovo ricercatore ad apprendere la progettazione e la sintesi di monomeri e poliammidi da essi derivati secondo le necessità e le applicazioni.

Vogliamo cogliere l'occasione per ringraziare la nostra famiglia e gli amici per il costante sostegno durante tutto il lavoro di questo libro. Il nostro ringraziamento speciale va a tutto il personale dirigenziale e al collega della Scuola di Scienze Chimiche, Punyashlok Ahilyadevi Holkar Solapur University, Solapur e Vivekanand College (Autonomous), Kolhapur, Maharashtra, India.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Capitolo 1: Introduzione

---

### 1.1 Introduzione ai polimeri

La scoperta dell'uomo di nuovi e migliori materiali si è ampliata con il tempo e si può dire che non è mai stata così lunga. I materiali che hanno acquisito familiarità e accettazione con le epoche successive alla nascita dell'esistenza dell'uomo sul pianeta madre, la terra, sono: pezzi di rocce, sabbia, terra, pietre e vari oggetti di ceramica; pelli e ossa di animali; corna, chiodi; foglie, fibre di legno e vegetali, che ricoprono erba e cotone, fibra di cocco, paglia, canapa, iuta, lana, peli e molte altre fibre di origine vegetale e animale; fibra di seta di origine insetticida; gomme e resine naturali adesive/film-formanti (e.g. agar, colofonia, algie, gommalacca ecc.); combustibili fossili, cioè lignite, carbone, gas naturale e petrolio; quarzo, vetro, metalli e leghe estratti da minerali e minerali. I polimeri, come classe di materiali con potenziale di utilizzo come resine, plastiche, gomme e compositi, e come laminati, adesivi e rivestimenti sono arrivati quasi alla fine della serie di scoperte e sviluppi dei materiali. Lo sviluppo della scienza dei materiali a base di polimeri e dei polimeri ha davvero avuto il suo inizio e il suo progresso nel secondo e terzo decennio del ventesimo secolo.

Anche se i polimeri sono stati introdotti molto tardi nella catena dei materiali, oggi coprono un posto importante e una posizione cruciale nella nostra mappa dei materiali. Per quanto riguarda le prospettive di applicazione, le caratteristiche prestazionali, la gamma di proprietà e la diversità, essi offrono novità e versatilità che non possono essere eguagliate da nessun altro tipo di materiale. I polimeri sono andati in profondità e in largo nel plasmare l'ormai un giorno la civiltà e la cultura umana. Anche se gli scienziati, in particolare i chimici, parlavano prima dei polimeri dell'inizio del ventesimo secolo, è rimasta molta confusione sulla comprensione di base delle strutture delle molecole polimeriche. Era un'esperienza comune per i chimici che lavoravano con i polimeri che, la maggior parte di tali materiali erano molto viscosi e appiccicosi in condizioni di fusione o di soluzione. Si poteva facilmente attirarli in filamenti sottili o spalmare la fusione



o la soluzione in film sottili. In soluzione, erano riconosciuti più come colloidi o molecole associate. I tentativi di trovare il loro peso molecolare da soluzioni diluite in solventi adatti per crioscopia spesso producevano valori dubbi e incerti e talvolta molto elevati. Per i derivati della cellulosa, sono stati misurati pesi molecolari del rayon e della gomma naturale che variavano da 45.000-50.000 o anche più elevati. Valori di peso molecolare così elevati si sono resi conto che le molecole di polimeri rilevanti erano davvero molto grandi; ma questa cosa non è stata accettata a causa della totale mancanza di un concetto strutturale su molecole così grandi o grandi. I chimici continuarono a preferire il concetto di grandi associazioni di molecole molto più piccole di molecole a catena corta o di strutture cicliche. Uno stato di crescente crisi e confusione imprimeva nuovo incoraggiamento al pensiero sulla forma, dimensione, complessità e modelli comportamentali dei sistemi molecolari chiamati polimeri [1, 2].

I polimeri formano una classe di materiali molto importante senza la quale la vita sembra essere molto difficile. Il Polimero è una parola greca (poly significa molto o molti e mer significa parte), e rappresenta una grande molecola costruita ripetendo unità strutturali di molecole uguali o diverse associate attraverso legami chimici covalenti. In altre parole, i polimeri sono enormi molecole di alto peso molecolare chiamate macromolecole, che vengono preparate collegando insieme un gran numero di piccole molecole, chiamate monomeri. La reazione in cui i monomeri si associano e formano il polimero è nota come polimerizzazione. I polimeri sono sostanze in cui le molecole hanno masse molari più elevate con varie proprietà fisiche e chimiche.

### **1.1.1 Classificazione dei polimeri**

- **Basato sulla fonte del polimero**

a) **Polimeri naturali:** Sono polimeri naturali che hanno origine in piante e animali, ad esempio proteine, cellulosa, amido, resine e gomma.

b) **Polimeri semisintetici:** Questi polimeri sono derivati da polimeri naturali da alcune modifiche chimiche, ad esempio derivati della cellulosa come l'acetato di cellulosa, il nitrato di cellulosa, ecc.

c) **Polimeri sintetici:** I polimeri sintetici sono polimeri artificiali sintetizzati nei laboratori o nelle industrie utilizzate nella vita quotidiana. ad es. polietilene, cloruro di polivinile, nylon, terylene, bachelite di teflon, fibre sintetiche (nylon 6, 6), gomme sintetiche (Buna-S), polipropilene, ecc.

• **Basato sulla spina dorsale della catena del polimero**

a) **Polimero organico:** Un polimero la cui catena dorsale è costituita fondamentalmente da atomi di carbonio è chiamato polimero organico. Gli atomi attaccati alle valenze laterali del carbonio della spina dorsale sono di solito quelli di idrogeno, ossigeno, azoto, ecc. La maggior parte dei polimeri sintetici sono organici.

b) **Polimeri inorganici:** Un polimero la cui spina dorsale non contiene atomi di carbonio è chiamato polimeri inorganici.

ad es. vetro, gomma silconica, zeoliti, polifosgene, nitruro di zolfo, ecc.

• **Basato sulla struttura dei polimeri**

a) **Polimeri lineari:** Questi polimeri contengono catene lunghe e diritte. I polimeri lineari sono sostanze relativamente morbide, spesso gommose e spesso suscettibili di ammorbidirsi (o sciogliersi) al riscaldamento e di dissolversi in determinati solventi. ad es. polietilene ad alta densità, PVC lineare, polistirolo, ecc.

b) **Polimeri ramificati:** Questi polimeri sono costituiti da catene lineari con alcune diramazioni, ad esempio politene a bassa densità, amido, glicogeno, ecc.

c) **Polimeri reticolati:** Questi sono solitamente formati da monomeri bi-funzionali e tri-funzionali e comprendono forti legami covalenti tra numerose catene di polimeri lineari. Polimeri reticolati infusibili e insolubili. ad es.

gomma vulcanizzata, resine urea-formaldeide, resine urea-formaldeide, fenolo-formaldeide, melamina formaldeide, resina epossidica, ecc.

- **Basato sulla composizione dei polimeri**

- a) **Omopolimero:** Un polimero risultante dalla polimerizzazione di un singolo tipo di monomero.
- b) **Copolimero:** Quando due diversi tipi di monomeri sono collegati nella stessa catena polimerica, il polimero è chiamato copolimero. Un copolimero è un polimero derivato da due (o più) monomeri.  
ad es. SBR, gomma nitrilica, stirene-acrilonitrile, stirene-isoprene-stirene (SIS) e acetato di etilene e vinile, ecc.

Ci sono quattro sottotipi di copolimeri

- i. **Copolimero casuale:** In questi polimeri, i due monomeri possono seguire qualsiasi ordine.
- ii. **Copolimero alternato:** in questi polimeri, i due monomeri sono disposti in modo alternato.
- iii. **Copolimero a blocchi:** Un copolimero a blocchi può essere sintetizzato mediante la polimerizzazione controllata di un monomero seguita dall'estensione della catena con diversi monomeri.
- iv. **Copolimero per innesto:** Un copolimero per innesto può essere preparato da un tipo di monomero nella catena principale e da un altro tipo di monomero nella catena laterale.

- **Basato sulla modalità di polimerizzazione**

- a) **Aggiunta di polimeri:** I polimeri di addizione sono progettati mediante l'aggiunta ripetuta di molecole di monomero che possiedono legami doppi o tripli, ad esempio politene da etano, polipropilene da propene, Buna-S, Buna-N, ecc.
- b) **Polimeri di condensazione:** I polimeri di condensazione sono progettati mediante reazione ripetuta di condensazione tra due diverse unità monomeriche bifunzionali o trifunzionali mediante l'eliminazione di piccole

molecole come acqua, alcool, cloruro di idrogeno, ecc. ad es. poliammidi, poliimmidi, poliazomethine, poliesteri, policarbonati, ecc.

- **Basato sulle Forze Molecolari o sull'uso finale del polimero**

Le proprietà meccaniche dei polimeri sono regolate da forze intermolecolari (forze di van der Waals e legami di idrogeno) presenti nel polimero, queste forze legano anche le catene polimeriche. Sotto questa categoria, i polimeri sono classificati nei seguenti gruppi in base alla quantità di forze intermolecolari presenti in essi, sono i seguenti

- a) **Elastomeri:** Sono solidi simili alla gomma con proprietà elastiche. In questi polimeri elastomerici, le catene polimeriche hanno una struttura a spirale casuale, sono tenute insieme dalle forze intermolecolari più deboli, quindi sono polimeri altamente amorfi. Queste deboli forze di legame permettono al polimero di essere allungato. Tra le catene vengono introdotte alcune "reticolazioni" che aiutano il polimero a ritrarsi nella sua posizione originale dopo che la forza è stata rilasciata come nella gomma vulcanizzata, ad esempio poliisoprene, SBR, neoprene, ecc.
- b) **Fibre:** Le fibre sono polimeri filiformi che possiedono un'alta resistenza alla trazione e un alto modulo. Queste caratterizzazioni sono dovute a forti forze intermolecolari come l'incollaggio dell'idrogeno, che si traduce in un imballaggio stretto della catena che conferisce al polimero la struttura cristallina. ad esempio, Nylon 6, 6, terylene, Nylon 6, seta, ecc.
- c) **Resine liquide:** Polimeri usati come adesivi, sigillanti per vasi, ecc. in forma liquida sono descritti come resine liquide. ad es. adesivi epossidici, sigillanti polisolfuro, polivinilacetato, ecc.
- d) **Plastica:** Un polimero viene modellato in articoli di utilità duri e resistenti mediante l'applicazione di calore e pressione; viene utilizzato come "plastica". Le forze intermolecolari tra le catene polimeriche della plastica sono intermedie tra gli elastomeri e le fibre, quindi sono in parte cristalline. ad es. polistirolo, PVC, polimetilmetacrilato, ecc.

- **Basato sul comportamento termico dei polimeri:**

- a) **Termoplastico:** Molti polimeri si ammorbidiscono durante il riscaldamento e possono essere convertiti in qualsiasi forma che possono conservare durante il raffreddamento. Il processo di riscaldamento, rimodellamento e conservazione dello stesso sul raffreddamento può essere ripetuto più volte, tali polimeri sono chiamati "termoplastici". Si tratta di polimeri lineari o leggermente ramificati, in grado di ammorbidirsi ripetutamente durante il riscaldamento e di indurirsi durante il raffreddamento. Questi polimeri possiedono forze di attrazione intermolecolari tra elastomeri e fibre, ad esempio polietilene, PVC, nylon, nylon, polistirolo, cera sigillante, ecc.
- b) **Plastica termoindurente:** questi polimeri subiscono un cambiamento chimico durante il riscaldamento e si trasformano in una massa infusibile. Tali polimeri sono chiamati polimeri "termoindurenti". Questi polimeri sono molecole a legame incrociato o fortemente ramificate, che al riscaldamento subiscono un ampio legame incrociato in stampi e diventano nuovamente infusibili e non possono essere rimodellati, ad esempio bachelite, resine urea-formaldeide, fenolo-formaldeide, melamina formaldeide, ecc.

## 1.2 Polimeri ad alte prestazioni

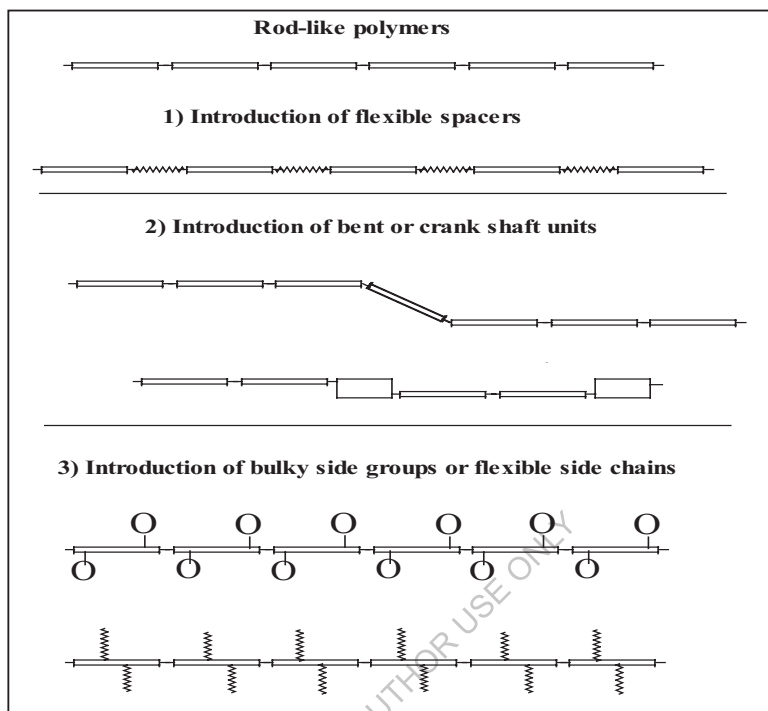
Questo tipo di polimero è una delle aree di competenza della scienza dei polimeri. È stato rinomato come un'area separata all'interno della chimica dei polimeri per più di 60 anni. Come molte facoltà scientifiche, ha ricevuto la maggior parte del suo impulso dal programma spaziale a causa della necessità di sistemi ablativi, adesivi ad alta temperatura, rivestimenti, fibre resistenti al calore e alla fiamma.

I polimeri ad alte prestazioni comprendono tutti i materiali polimerici che possono resistere a migliaia di ore a 230°C, centinaia di ore a 300°C, minuti a 540°C o secondi fino a 760°C e hanno eccezionali proprietà meccaniche, ottiche, elettriche, superficiali e reologiche [6]. Polimeri ad alte prestazioni come poli(ester-ammide)s, poli(eter-ammide)s, poli(ester-immide)s, poli(eter-

azomethine)s e poliesteri con maggiore stabilità termica e migliori proprietà meccaniche sono stati identificati per una varietà di applicazioni, come nei dispositivi ottici ed elettronici, come tecnopolimeri per l'industria aerospaziale, e anche come film o membrane [7-11]. L'elevata regolarità e l'elevata rigidità della spina dorsale dei polimeri ad alte prestazioni si traduce in forti interazioni tra le catene, bassa solubilità e alti punti di fusione. Pertanto, ispirandosi ad un'eccellente combinazione di proprietà, la maggior parte dei polimeri ad alte prestazioni presenta alcuni gravi inconvenienti, ad esempio l'insolubilità nei comuni solventi organici, l'intrattabilità e l'infusibilità che rendono difficile la loro lavorazione e spesso ne limitano l'utilità in varie applicazioni tecnologiche avanzate.

Al fine di migliorare la lavorabilità dei polimeri ad alte prestazioni, sono stati utilizzati diversi approcci (Figura 1.1) che includono:

Queste caratteristiche strutturali presentano una tenera dissimmetria molecolare; ostacolano la chiusura della catena di imballaggio e aumentano il volume libero con conseguente miglioramento della solubilità e della lavorabilità del polimero. Inoltre, il miglioramento della lavorabilità dovrebbe essere effettuato senza scarificare la stabilità termica [12].



**Fig 1.1. Approcci macromolecolari per il miglioramento della processabilità di alta**

### **Polimeri ad alte prestazioni**

#### **1.2.1 Breve storia dei polimeri ad alte prestazioni [HPP]**

Prima dell'inizio del 1500, i pionieri britannici hanno esposto l'antica civiltà Maya in Asia centrale, per la prima volta hanno messo a punto l'applicazione dei polimeri, mentre i loro figli iniziavano a giocare con le palline pronte dagli alberi della gomma locali. Nel 1839, Charles Goodyear produsse il metodo di vulcanizzazione che convertì il lattice appiccicoso della gomma naturale in un utile elastomero per la sintesi dei pneumatici [13]. Nel 1847, Christian F. Schonbein reagì alla cellulosa con l'acido nitrico per ottenere il nitrato di cellulosa [14], che fu utilizzato nel 1860 come primo termoplastico artificiale (celluloide)

[15]. Nel 1907, Leo Baekeland produsse la bachelite (fenolo formaldeide) e la sua massima resistività termica la rese una scelta abbagliante come isolante elettrico [16]. Nel 1920, Staudinger concluse nel suo articolo intitolato "Über Polymerization" (polimerizzazione di Uber), questo articolo indicava un decennio di forte ricerca per lo sviluppo della moderna teoria dei polimeri. Nel 1927 iniziò la produzione su larga scala di resine di cloruro di vinile, che oggi è ampiamente utilizzata per costruire bottiglie di plastica, tubi idraulici (PVC) e piastrelle.

Per tutto il 1930-38, Du Pont e i suoi collaboratori negli Stati Uniti avevano prodotto una varietà di nuovi polimeri, tra cui gomma sintetica, polistirolo e materiali più esotici come il teflon e il nylon [17].

Nel 1938, Dow aveva prodotto per la prima volta numerose tonalità di polistirolo, mentre il polietilene era stato prodotto nel 1941 dallo scienziato dell'ICI in Inghilterra [18]. Dopo la seconda guerra mondiale, quando molti materiali naturali, come la gomma pesante, erano in carenza, si era fatto un certo sforzo per sviluppare materiali innovativi, soprattutto la gomma sintetica. Nel 1950, Ziegler e Natta crearono indipendentemente una famiglia di catalizzatori metallici di transizione stereospecifici che portarono alla commercializzazione del polipropilene come materia plastica [19].

Negli anni '60 l'industria aerospaziale è stata una forza motrice significativa per lo sviluppo di nuovi materiali per ambienti esigenti, e rimane tuttora il maggiore utilizzatore. Gli anni dal 1960 al 1970 sono stati il decennio più proficuo per i polimeri ad alte prestazioni (HPP), dove gli anelli eterociclici termicamente più stabili sono stati incorporati all'interno di strutture polimeriche e le poliimmidi sono entrate in scena. Gli sforzi durante la prima parte di quest'era si sono concentrati principalmente verso una migliore stabilità termica; una minuscola dedizione è stata dedicata alla lavorabilità.

Nel 1960-1970 [20], il progresso dei polimeri ad alte prestazioni che potevano partecipare in modo costruttivo con materiali più tradizionali, come i metalli, per



applicazioni aerospaziali e automobilistiche. I diversi polimeri sono stati sviluppati e altri saranno sintetizzati in futuro.

La commercializzazione di numerosi HPP ha avuto luogo nel corso degli anni '70, e ben presto si è capito che l'elevata regolarità strutturale, la co-planarità e le forti interazioni a catena che li rendono termicamente molto stabili e rendono questi polimeri quasi insolubili nei comuni solventi organici rendendoli quindi problematici da lavorare.

Il lavoro degli anni '80 si è concentrato sulla scoperta di modi per produrre polimeri con una maggiore lavorabilità e percorsi economici per convertire questi polimeri in diversi materiali pronti all'uso. La ricerca continua in molti altri settori come le membrane a scambio di protoni per le celle a combustibile, la microelettronica (dielettrico interstrato, fotoresist), guide d'onda in fibra ottica, materiali di separazione / barriera, ecc.

Gli obiettivi a lungo termine dei chimici dei polimeri ad alta temperatura sono stati quelli di ottenere un materiale, che può esistere per un lungo periodo in aria a 500°C. All'inizio dell'era dei polimeri ad alte prestazioni, le stabilità erano nell'intervallo tra i 400°C e i 500°C in aria. In sei anni si è realizzato lo sviluppo di questi polimeri per proprietà termiche fino a 600°C in aria. Fino a quello stadio, i poli(fenilene)s e i poli(chinoxaline)s avevano la più alta stabilità termica tra tutti questi tipi di polimeri. In seguito, sono stati dichiarati molti diversi sistemi di polimeri resistenti al calore e alcuni di questi materiali sono ora disponibili in commercio. L'evoluzione di questi tipi di polimeri è descritta nella **Tabella 1.2**.

A metà degli anni Sessanta si sospettava che ci fossero dei veri e propri limiti di stabilità e il problema della trattabilità era già evidente. A quel punto iniziarono le ricerche per la modifica di sistemi conosciuti per renderli più solubili e lavorabili. Queste alterazioni strutturali comprendevano la riduzione della fenilazione della spina dorsale, la cristallinità e l'introduzione di gruppi funzionali

flessibili/congiunturali come l'etere, l'alchilene, il solfone, ecc., la copolimerizzazione e la costruzione di una struttura dorsale aleatoria casuale.

**Tabella 1.2 Elenco dei polimeri ad alte prestazioni (HPP) insieme al loro anno di riferimento/inizio**

<b>Polimeri</b>	<b>Anno segnalato/ Introdotta</b>	<b>Riferimenti</b>
Poli (solfuro di fenilene)	1948	21
Poli(benzimidazolo)	1961	22
Polyimides	1962	23-25
Poli(chinossalina)s	1964	26,27
Poli(in mezzo alle imidi)	1965	28
Poli(aril-solfone)s [Astrel*3600]	1967	29
Poli(fenil quinoxalina)s	1967	30
Poli(imide)s contenente gruppo esafluoroisopropilidenico	1968	31
Resine bismaleimmide	1970	32
Poliammidi aromatiche [PRD-49, Kevlar*].	1970	----
Poliimmidi terminate di Norbornene-terminato (PMR-15)	1972	33
Poliammidi etil-terminate (Thermid*600)	1974	34
Poli(etereimmide) (Ultem)	1974	35
Poliimmide contenente indano (Matrimide*)	1975	36
Poliesteri cristallini liquidi [Poli(4-benzoato) Ekonol*].	1976	37
Poli(chetoimmide)s (LARC-TPI)	1976	38,39

Asta rigida come (PBT, PBI, PBO)	1981	40,41,42
Poliimmidi semi cristalline (LARC-CPI, Nuovo TPI)	1987	
Poli(arilsulfone)s (Radel*c)	1989	----

### 1.2.2 Fattori che influenzano la proprietà di resistenza al calore

I lavori precedenti hanno scoperto numerosi fattori che contribuiscono alla stabilità termica dei polimeri. Alcuni di questi sono la struttura rigida intracatena, la forza di legame primario, le forze di legame secondarie, il peso molecolare, la stabilizzazione di risonanza, la distribuzione del peso molecolare e i gruppi terminali stabili sulle molecole. I fattori chimici che influenzano la stabilità termica, le proprietà meccaniche e la tenacità di questi polimeri sono i seguenti [43-46].

#### 1.2.2.1 Resistenza del legame primario

La forza di legame primario è il singolo fattore più significativo che influenza la resistenza al calore. L'energia di dissociazione del legame [47, 48] del legame singolo carbonio-carbonio è di 350 KJ/mol, quella del doppio legame carbonio-carbonio è di 610 KJ/mol e dei sistemi aromatici è ancora più elevata. Di conseguenza gli anelli aromatici ed eterociclici sono ampiamente utilizzati nei polimeri termicamente stabili. I requisiti chiave per i polimeri resistenti alle alte temperature sono un punto di rammollimento più alto e la resistenza all'ossidazione termica. In termini di struttura molecolare questi requisiti possono essere soddisfatti in numerosi modi. La maggiore forza di legame nei polimeri inorganici potrebbe offrire il potenziale per una buona proprietà di resistenza elevata. I legami carbonio-fluoro hanno una maggiore forza di legame rispetto ai legami carbonio-idrogeno o carbonio-carbonio; pertanto i polimeri fluoro sono estremamente resistenti alla degradazione ossidativa. Hanno anche una superba resistenza all'attacco chimico e ai solventi.

### 1.2.2.2 Incollaggio secondario o Van der Waals

La presenza di queste forze offre al polimero un'ulteriore resistenza e stabilità termica. Le interazioni dipolo-dipolo e il legame con l'idrogeno contribuiscono alla stabilità molecolare e influenzano la densità di energia coesiva, che influisce sulla rigidità, T<sub>g</sub>, punto di fusione e solubilità.

La stabilizzazione di risonanza, il meccanismo di scissione del legame, la struttura rigida intra-catena, la simmetria molecolare (regolarità strutturale), la ramificazione e la reticolazione influenzano anche le proprietà di un polimero. Le proprietà fisiche del polimero sono anche influenzate dall'interazione atomica tra gli atomi della catena. La flessibilità delle catene, la capacità dei polimeri di cristallizzare e la spaziatura dei gruppi polari sono di notevole importanza.

I polimeri resistenti al calore contengono spesso gruppi polari come -SO<sub>2</sub>-, -CO-, ecc. che partecipano a forti associazioni intermolecolari. I polimeri contenenti gruppi contenenti gruppi di prelievo di elettroni, ad es. -SO<sub>2</sub>-, -CO-, ecc. in quanto i gruppi di collegamento sono generalmente più stabili di quelli contenenti gruppi di prelievo di elettroni come -O-. La sostituzione dell'anello aromatico o eterociclico nella spina dorsale del polimero porta alla struttura rigida. I polimeri aromatici *orientati a p* hanno una minore solubilità e lavorabilità rispetto ai polimeri aromatici *orientati a m*. La reticolazione aumenta la resistenza al calore di un polimero e la ramificazione in un polimero tende a ridurre la stabilità termica.

### 1.2.2.3 Stabilità e lavorabilità dei polimeri

La maggior parte dei polimeri resistenti alle alte temperature sono composti per lo più da unità aromatiche o etero-aromatiche. La struttura chimica che rende un polimero termicamente stabile lo rende anche difficile da formare in oggetti utili a causa della limitata solubilità e modellabilità.

L'elevata rigidità e regolarità della spina dorsale di alcuni polimeri ad alte prestazioni si traduce in alti punti di fusione, elevata cristallinità, bassa solubilità

e forte interazione catena-catena. Pertanto, l'elaborazione di polimeri ad asta come i polimeri è spesso difficile. La ricerca attualmente in corso è quella di trasformare i noti polimeri termicamente stabili, piuttosto che trovare nuove classi per migliorare la stabilità termica. Diversi approcci sono stati utilizzati per rivedere l'unità strutturale dell'asta come i polimeri. Essi sono:

1. 1. Inserimento di distanziatori flessibili nelle unità rigide.
2. 2. Inserimento di unità "piegate" o "albero a gomito", lungo la spina dorsale aromatica.
3. 3. Applicazione di gruppi di pendenti ingombranti o di catene laterali flessibili sulla spina dorsale aromatica.
4. 4. Copolimerizzazione per formare copolimeri casuali o alternativi.

La stabilità termica dei polimeri è legata alla cristallinità, all'elevata rigidità e alla reticolazione. Per ottenere una buona stabilità termica, i legami deboli da evitare sono per lo più aliciclici, alchilenici, non aromatici, idrocarburi insaturi e -NH-linkage. Pertanto, dovrebbe esserci un equilibrio soddisfacente tra stabilità termica e solubilità. Derivati dell'acido carbossilico (ammide, imide), solfoni nella spina dorsale dei polimeri sono dimostrati essere buoni tentativi. L'inserimento del gruppo di pendenti aromatici riporta una buona solubilità senza negoziare la stabilità termica.

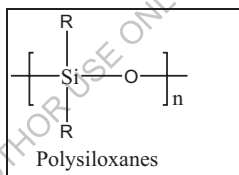
L'approccio del nuovo sviluppo di polimeri avanzati di ingegneria ingegneristica copre una moltitudine di aree. Tra questi "Polimeri ad alte prestazioni" non solo soddisfano requisiti insoliti per una lunga durata a temperature elevate, ma possono anche avere caratteristiche distintive e varie come proprietà isolanti, conducibilità, autoestinguenza, resistenza chimica e proprietà di barriera ai gas selettiva. Sono in applicazioni normali come fibre di film, adesivi, elastomeri e rivestimenti così come materiali stampabili ad iniezione, in un numero enorme di aree tra cui medico, automobilistico, sofisticati strumenti ad alta tecnologia, costruzione, agricolo e aerospaziale ecc. Alcune

delle classi industrialmente importanti delle alte prestazioni e delle classi termicamente stabili dei polimeri sono brevemente discusse qui di seguito.

### 1.3 Tipi di polimeri ad alte prestazioni

#### 1.3.1 Polimeri inorganici

I polimeri contenenti elementi diversi dal carbonio nella spina dorsale sono noti come polimeri inorganici. Molti sforzi sono stati dedicati alla produzione di polimeri inorganici [49-52]. Gli elastomeri siliconici sono eccezionali nel mantenere le loro proprietà elastiche nell'intervallo di temperatura più ampio e soprattutto alle basse temperature. Tuttavia, con la sola eccezione dei polimeri di silicio, cioè i polisilioxani, che consistono in una unità di ripetizione successiva, nessuno ha raggiunto un'importanza commerciale. I polisilioxani spesso importano una scarsa stabilità all'idrolisi.



I polimeri di silicium con gruppi R- sia metilici che misti - fenilici hanno valori di Tg molto bassi (circa -1000C). Le gomme siliconiche ad alto peso molecolare offrono non solo una buona resistenza alle alte temperature ma anche una buona flessibilità alle basse temperature. Il silicio reticolato ha trovato un uso minore come plastica termoindurente rinforzata con vetro per l'isolamento elettrico ad alta temperatura e per altre applicazioni speciali.

#### 1.3.2 Polimeri organici

Dalla fine degli anni '50 ci sono stati continui e forti sforzi per sintetizzare polimeri organici resistenti alle alte temperature. I polimeri organici resistenti al calore possiedono proprietà come l'elevata stabilità a vari ambienti (solvente, UV, chimico e ossigeno), la stabilità dimensionale a temperature più elevate che corrispondono ad altri polimeri a temperatura più bassa e l'elevata resistenza meccanica e modulo. La motivazione per i polimeri resistenti al calore deriva

dalle esigenze in tali settori tecnologici come l'elettronica e la difesa, l'aria avanzata e i veicoli spaziali, così come le applicazioni di consumo.

Le principali necessità per i polimeri ad alta temperatura sono l'alto punto di rammollimento e la resistenza all'ossidazione termica. L'approccio di maggior successo nella progettazione di polimeri resistenti alle alte temperature, specialmente per i più importanti settori di applicazione, è stato quello di utilizzare le caratteristiche della catena polimerica composta da anelli fenilici, cioè di anelli aromatici.

### **1.3.3 Fluoropolimeri**

Il polimero del tetrafluoroetilene è stato scoperto da R. J. Plunkeett [53]. Il legame carbonio-fluorotilene ha una maggiore forza di legame rispetto ai legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno. I fluoropolimeri sono tremendamente resistenti all'attacco dei radicali liberi coinvolti nella degradazione ossidativa e quindi alla degradazione termo-ossidativa. Inoltre hanno un'eccellente resistenza agli agenti chimici e all'attacco dei solventi, ad esempio il politetrafluoroetilene [PTFE].

Le applicazioni dei fluoropolimeri comprendono le applicazioni meccaniche (fasce elastiche, guarnizioni, cuscinetti), elettriche (nastri, cavi coassiali), rivestimento antiaderente per pentole, parti di resistenza chimica (guarnizioni, rivestimenti per tubi, nastri), parti autolubrificanti e micropolveri (utilizzate in plastica, maglie, lacche, lubrificanti, mobili). Un'applicazione unica dei Fluoropolimeri è la protezione della Statua della Libertà contro la corrosione. Le applicazioni dei fluoropolimeri sono applicazioni speciali [54]; tuttavia sono limitate dal loro costo elevato.

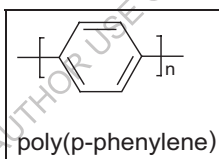
### **1.3.4 Polimeri aromatici**

L'approccio di maggior successo nella progettazione di polimeri resistenti alle alte temperature, specialmente per i più importanti settori di applicazione come materiali plastici, è stato quello di utilizzare le caratteristiche vantaggiose delle catene polimeriche composte da anelli di benzene collegati, cioè di anelli

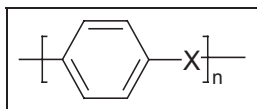
aromatici. Tali polimeri combinano due requisiti principali per la resistenza alle alte temperature. In primo luogo, hanno una buona resistenza all'ossidazione, poiché i legami C-H degli anelli benzenici resistono all'astrazione da parte della catena che propaga i radicali liberi rispetto al legame alifatico C-H. È più o meno vero che la suscettibilità di un polimero all'ossidazione termica è correlata al suo contenuto di legami C-H alifatici. In secondo luogo, l'integrazione della struttura dell'anello di benzene nella catena del polimero irrigidisce la catena e quindi aumenta il Tg (e il Tm se il polimero è cristallino). Tuttavia l'effetto di irrigidimento può essere eccessivo.

### 1.3.5 Polifenileni

I polimeri costituiti interamente da anelli di benzene collegati tra loro, *cioè* poli-p-fenilene [55, 56], sebbene la resistenza all'ossidazione sia eccellente, ha un punto di rammollimento superiore a 500°C e non è quindi lavorabile per fusione.



Questo esempio dimostra la necessità di raggiungere un compromesso tra un alto punto di rammollimento e un'adeguata lavorabilità, preferibilmente con la tecnica convenzionale di lavorazione della fusione, come l'estrusione e lo stampaggio ad iniezione. Tuttavia, per i polimeri il cui utilizzo finale richiede i punti di rammollimento più alti, può essere necessaria una tecnica di lavorazione speciale più simile alla tecnica metallurgica. Pertanto i polimeri commerciali che raggiungono il compromesso richiesto sono per lo più di questo tipo;



Dove "X" è un atomo o un gruppo di atomi, che conferisce alla catena polimerica un certo grado di flessibilità e quindi di lavorabilità di fusione. Nella maggior

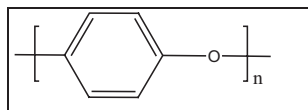


parte dei polimeri commerciali gli anelli di benzene sono collegati attraverso la *posizione p* che fornisce il tipo di struttura più simmetrica e quindi la migliore possibilità di cristallizzazione.

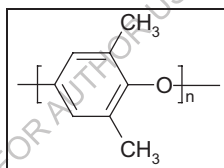
Una grande varietà di atomi o gruppi flessibili è costituita da ammidi, esteri, solfoni, keto, ecc.

### 1.3.6 Polieteri

I collegamenti in etere offrono un'ottima scelta di gruppo flessibile poiché - C - O - C - il collegamento è di per sé molto flessibile ed è anche molto resistente all'ossidazione termica. L'ossido di polifenilene commerciale (PPO)



è basato sul 2,6-dimetil-sostituito fenolo come monomero di partenza, con un Tg di 208°C, non cristallizza dalla fusione.



Poli (ossi-2, 6-dimetil-1, 4-fenilene)

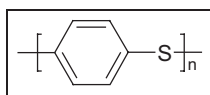
Il polietero aromatico [57-59] è relativamente nuovo nel campo dei tecnopolimeri. Le proprietà meccaniche delle miscele di PPO / polistirolo sono significativamente migliori di quelle del polistirolo vergine e quindi tali miscele trovano un crescente interesse come tecnopolimeri [60, 61].

Negli ultimi due decenni è diventato evidente che i polieteri aromatici sono un gruppo versatile di polimeri che possono essere utili come resine per compositi ad alte prestazioni, come tecnopolimeri termostabili, come materiale di base per la produzione di membrane e come adesivi per alte temperature [62,63]. Un'ampia gamma di applicazioni si trova per il poli(p-fenilene ossido)

modificato; automotive (copri ruota, cruscotto, finiture, griglie metallizzate), elettrico (dispositivi di giunzione dei cavi, scatole di fusibili), consumer e business (alloggiamento di computer, rivestimenti delle portiere dei frigoriferi, telaio della tastiera) e movimentazione di liquidi (valvole, tubi, pompe), ecc.

### 1.3.7 Polifenilene solfuri

Uno dei membri importanti delle resine ingegneristiche è il solfuro di polifenilene [64], che mostra una buona stabilità termica e termo-ossidativa. Ha la seguente struttura a unità ripetuta.



Poli (*p*-fenilene solfuro)

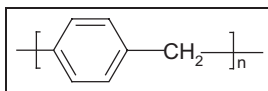
Può essere utilizzato in aria a temperature superiori a 200°C per lunghi periodi. Il poli(p-fenilensolfuro) [65, 66] è prodotto dalla reazione del solfuro di sodio con il p-diclorobenzene in un solvente polare. Il polifenilene solfuro (PPS) è un polimero altamente cristallino con  $T_m = 285^\circ\text{C}$  e  $T_g = 85^\circ\text{C}$ . Viene valutato per un servizio continuo a 200-240°C, collocando il PPS tra i polisolfoni e i polichetoni. Ha un'intrinseca resistenza alla fiamma e la sua stabilità verso l'ambiente sia organico che acquoso è eccellente. L'applicazione del PPS comprende miscele industriali con polimeri al fluorocarbonio, rivestimenti automobilistici e protettivi.

### 1.3.8 Polimeri di idrocarburi aromatici-alifatici

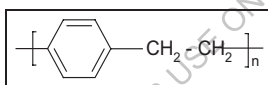
Poiché il polifenilene ad alto peso molecolare è un materiale altamente inflessibile, quindi, indipendentemente dalla sua eccellente resistenza all'ossidazione alle alte temperature, non è commercialmente utile. Tuttavia, polimeri ramificati a basso peso molecolare con legami isomerici misti (H-resina) sono stati utilizzati come polimeri precursori solubili e flessibili per la fabbricazione di compositi resistenti alle alte temperature con fibre di vetro di

amianto che formano una rete reticolata su polimerizzazione ad alta temperatura (fino a 250°C). La temperatura massima di utilizzo in aria è di 215°C (continua) o 350°C per brevi periodi.

Gli anelli di benzene collegati attraverso il gruppo di metilene alifatico - (CH<sub>2</sub>)- sono un approccio per introdurre la flessibilità della catena e quindi migliorare la lavorabilità. Tuttavia, la presenza di gruppi alifatici riduce la resistenza all'ossidazione termica.



Il più semplice di questi polimeri non è stato sintetizzato. I polimeri del tipo poli (p-xilene) [67, 68] sono preziosi come rivestimenti elettricamente isolanti.

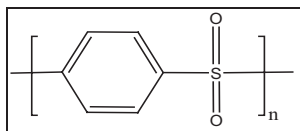


Poli(*p*-xylene)s

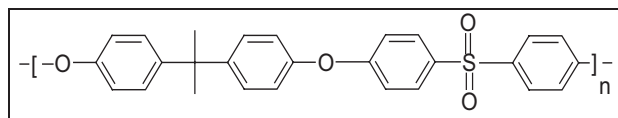
Altre potenziali applicazioni includono il rivestimento di parti ortopediche (perni ossei e protesi articolari) per renderle biocompatibili e la conservazione di oggetti d'archivio e manufatti.

### 1.3.9 Polisolfoni

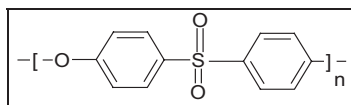
Sono prodotti dalla reazione di sostituzione aromatica nucleofila tra dialdi aromatici e sali difenolati [69]. Il polifenilensulfone ha la seguente struttura unitaria ripetuta.



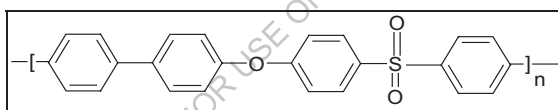
Un altro potenziale monomero che non eliminerebbe il cloruro di idrogeno e contribuirebbe all'obiettivo di un'elevata stabilità termica era il 4, 4'-diclorodifenil sulfone. L'elettrone che ritirava il carattere del gruppo sulfone attivava fortemente i cloruri verso lo spostamento da parte dei nucleofili come l'anione fenossido.



Poli(solfone)s, PSF



Poli(etero sulfone)s, PESF



Poli(fenil sulfone)s, PPSF

Questi polieteri sulfoni hanno Tg nell'intervallo 150°C-250°C e sono impassibili all'ossidazione con stabilità termica a breve termine fino a 450°C.

I poliariletereterofoni sono stati dichiarati nella letteratura brevettuale come nuovi materiali preparati da una nuova reazione di policondensazione nei primi anni '60. L'effetto della rigidità della catena e della polarità sulla Tg e sulla Tm aumentava in entrambi i parametri, portando ad un aumento della temperatura di transizione. L'integrazione dell'anello fenilico nella catena del polimero era un metodo evidente per aumentare la rigidità della catena. Tuttavia, il potere predittivo delle conoscenze disponibili era limitato dalla sua natura qualitativa e c'era un grosso problema nel prevedere i punti di rammollimento dei polimeri aromatici perché la relazione tra cristallisabilità e struttura molecolare era meno nota per i polimeri rispetto a quelli per i loro analoghi a basso peso molecolare.

Così, nel 1960 erano disponibili sufficienti informazioni per suggerire che, nella ricerca di nuovi termoplastici adatti all'uso continuo sopra i 125°C, l'attenzione doveva essere rivolta ai polimeri costituiti da anelli aromatici collegati tra loro. Si può ora vedere che la combinazione di legami aril-etere flessibili con il legame aril-sulfone polare (o chetone) fornisce una soluzione efficace a questo problema, ma la scoperta di queste combinazioni è dovuta principalmente alla chimica dei processi di policondensazione studiati, piuttosto che alle proprietà rispetto alle previsioni della struttura. In questo ambiente, la sintesi di nuovi polimeri aromatici è apparsa un buon argomento di ricerca in quanto la loro attenzione è stata diretta verso il collegamento aril-sulfone a causa della sua elevata polarità.

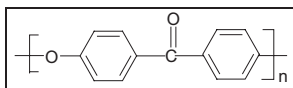
Questi polisolfoni hanno trovato un uso diffuso come materiali per lo stampaggio ad iniezione quando è richiesta una buona stabilità dimensionale a temperature elevate, ad esempio componenti elettrici, tra cui schede di circuiti, bobine, connettori e applicazioni di relè che operano ad alte temperature, ad esempio forni a microonde, riscaldatori a ventola, asciugacapelli, valvole, pompe e alloggiamenti per lampade. La resistenza dei polisolfoni all'ambiente acquoso, comprese le basi, gli acidi e gli ossidanti, è eccellente. Il loro uso all'esterno è limitato a causa della stabilità ai raggi UV relativamente bassa.

### **1.3.10 Polietere chetoni ed etere polietere chetoni**

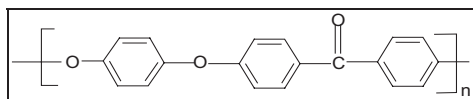
Il chetone polietere è stato riportato in modo indipendente da ICI e DuPont come materiale innovativo all'incirca nello stesso periodo dell'analogo polietere sulfone nei primi anni '60. Anche la Union Carbide era interessata ai chetoni polietere in quel periodo e illustrava un bisfenolo contenente chetone poliaril-etere etere chetone e un chetone poliaril-etere.

La prima preparazione di chetoni polietere completamente aromatici è stata riportata da Bonner [70, 71] di DuPont. I chetoni aromatici sono il tipo di polimero aromatico sviluppato più di recente e probabilmente offrono la migliore resistenza alle alte temperature di qualsiasi materiale termoplastico

lavorabile in fusione. L'arrivo di applicazioni ad alte prestazioni ha aumentato la domanda di questi materiali [72, 73]. Il chetone polietere (PEEK) è disponibile dal 1978 e ha la seguente struttura di unità di ripetizione.



Poli (etere chetone), PEK



Poli(etere etere chetone), PEEK

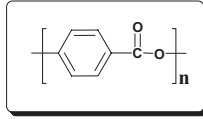
I polieteri chetoni sono parzialmente cristallini. Hanno una brillante resistenza a una vasta gamma di ambienti acquosi e organici. La resistenza all'ambiente acquoso corrisponde a quella dell'ambiente ad alta temperatura e aggressivo, automobilistico (parti di pistoni, cuscinetti), aerospaziale (componenti strutturali), petrolifero e chimico (pompe, compressori, piastre di valvole) e elettrico-elettronico (isolamento dei cavi).

L'area di applicazione del polimero era un isolante estruso per cavi e fili ad alte prestazioni, parti stampate ad iniezione, monofilamento per nastri e filtri industriali, rivestimento superficiale chimicamente resistente e come matrice in compositi di fibre per cavi per i componenti aerospaziali. E' stata segnalata anche la classe speciale del PEEK fotosensibile.

### 1.3.11 Poliestere

Sono potenzialmente disponibili diverse combinazioni di reagenti e condizioni di processo per sintetizzare il poliestere [74]. I poliesteri parzialmente aromatici, poli(butilene tereftalato); PBT e poli(etilene tereftalato); PET, sono ben consolidati come materiali plastici e di formazione di fibre. Tuttavia, hanno una limitata resistenza al calore. Il primo poliestere interamente aromatico commercializzabile è stato l'Ekonal (acido polidrossi benzoico), che è cristallino

e si ammorbidisce solo al di sopra dei 500°C, quindi può essere lavorato con tecniche metallurgiche come la sinterizzazione e la martellatura. Può essere utilizzato come materiale di supporto a temperature fino a 320°C.

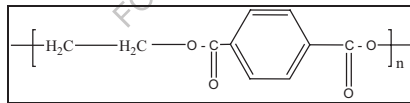


### Poliestere

I poliesteri completamente alifatici non sono di grande importanza industriale a causa delle loro basse temperature di fusione e della loro scarsa stabilità idrolitica. I poliesteri alifatici a basso peso molecolare sono utilizzati come plastificanti e prepolimeri reagenti nella sintesi dei poliuretani.

#### 1.3.12 Poli (etilene tereftalato)

Le resine PET stampabili ad iniezione rinforzate con vetro sono diventate importanti termoplastiche ingegneristiche. Il PET è stato sintetizzato per la prima volta da J. R. Winfield in Inghilterra negli anni '40. Il PET è stato utilizzato come fibra per l'abbigliamento, come film per l'imballaggio/isolamento e nelle bottiglie di bevande.

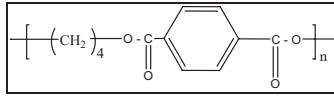


### Poli(etilene tereftalato)

Diversi fattori hanno mantenuto il PET accettato; il più importante di questi è stato che il PET non cristallizzava completamente negli stampi convenzionali riscaldati ad acqua. Le prime resine PET di ingegneria commerciale per lo stampaggio a iniezione sono state introdotte da Akzo Chemie in Europa e Teisin in Giappone. Esse utilizzavano agenti nucleanti convenzionali come il talco. Questo ha aumentato il tasso di cristallizzazione, ma non ha permesso la cristallizzazione completa in stampi riscaldati ad acqua.

### 1.3.13 Poli (butilene tereftalato)

È un polimero a condensazione lineare a base di acido tereftalico e 1, 4-butano diolo. Il nome più assoluto del PBT è poli(tetrametilene tereftalato), PTMT.



Poli(butilene tereftalato)

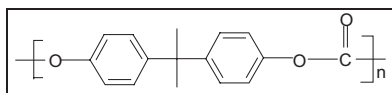
Vi sono prove di un certo interesse per i materiali, sotto forma di brevetti rilasciati a ICI nel periodo 1957-1962, che riguardano la formazione di PBT sia da DMT/ 1,4 butano diolo che da acido tereftalico / 1,4 butano diolo. Il PBT trova impiego nei tessuti elasticizzati e nei tappeti. Altre classi di poliesteri di importanza commerciale sono il policarbonato, i poliesteri insaturi e il poliesteri a cristalli liquidi.

### 1.3.14 Policarbonato

Si tratta di una classe speciale di poliesteri derivati dall'acido carbonico e dal diolo. Esistono due classi principali di poli(carbonato): aromatico e alifatico. I poli(carbonati) alifatici non hanno trovato un uso commerciale degno di nota come termoplastici. La maggior parte dei poli(carbonati) alifatici sono materiali semicristallini con basso punto di fusione, normalmente a meno di 120°C. I policarbonati aromatici sono stati rivelati per la prima volta da A. Einhorn nel 1898. Egli reagì alla soluzione di piridina di idrochinone, resorcinolo e catecolo con fosgene per produrre policarbonato. Quattro anni dopo C. Bischoff e A. Von Hedenstrom sintetizzarono e riportarono lo stesso utilizzando l'esterificazione trans e poi il soggetto del policarbonato aromatico fu apparentemente dimenticato. Più di 50 anni dopo il Dr. Herman Schnell presso la Bayer A. G. e Brunel presso il laboratorio della General Electric Corporation di Schenectady N. Y. hanno sintetizzato in modo indipendente il policarbonato aromatico a base di bisfenolo-A. I policarbonati al bisfenolo hanno trovato ampia applicazione in tutto il mondo come "Engineering Plastics" di primo piano grazie alle loro



proprietà, che includono un'eccezionale stabilità dimensionale, tenacità, proprietà portanti in un intervallo di temperatura molto ampio [75-78], eccellenti proprietà elettriche, resistenza alla combustione, trasparenza, elevata resistenza agli urti e un Tg di 149°C ecc.

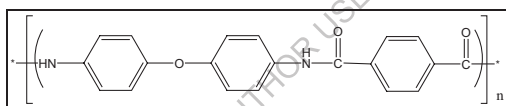


**Policarbonato al bisfenolo-A**

### 1.3.15 Poliammidi

Le poliammidi sono polimeri con gruppi ammidici ripetuti (-CO-NH-) come parte integrante della catena polimerica principale. Le poliammidi sono generalmente divise in due gruppi.

a) Poliammidi alifatiche (nylon), b) Poliammidi aromatiche (aramidi).



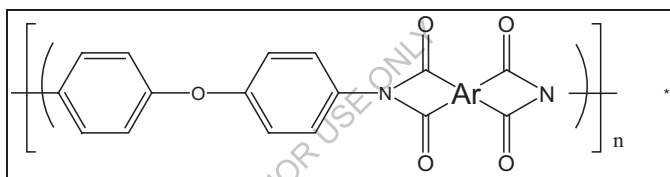
Nel 1974, le poliammidi alifatiche e aromatiche hanno ricevuto una nomenclatura generica separata dalla U.S. Federal Trade Commission. Le poliammidi alifatiche sono definite come nylon e le poliammidi aromatiche sono definite come aramidi [79-81].

Storicamente, la chimica delle poliammidi è stata studiata per la prima volta nel 1862 da Harbordt e la prima poliammide alifatica è stata riportata nel 1899 da Gabriel e Mass, mentre le poliammidi ad alto peso molecolare sono state sintetizzate nel 1933 da Carothers. Le poliammidi aromatiche, per le loro particolari proprietà come la polarità e l'adesione all'idrogeno, sono altamente polivalenti e trovano una grande varietà di applicazioni come polimeri ad alte prestazioni. Le aramidi sono resistenti alla fiamma, resistenti al calore, hanno un'elevata resistenza alla trazione, un elevato modulo di Young, altamente cristallino e alcune delle aramidi mostrano un comportamento a cristalli liquidi

(liotropo) e sono utilizzate nella membrana, nella resina, nei film, nelle fibre e nella plastica, ecc. [82-84].

### 1.3.16 Poliimmidi

Le poliimmidi aromatiche sono una classe significativa di polimeri ad alte prestazioni grazie alla loro eccellente resistenza meccanica, alle proprietà elettriche, alla stabilità termo-ossidativa e all'elevata resistenza alle radiazioni e ai solventi. Sono polimeri di condensazione che uniscono il gruppo imide CO-N-CO nelle loro unità di ripetizione come catena aperta o come anelli e sono generalmente derivati dalla reazione delle diammine organiche con gli acidi tetracarbossilici organici o le loro dianidridi [85-87].

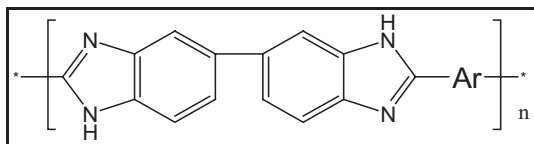


Bogart e Reshow nel 1908, ottennero la prima poliimmide, da 4-ammino anidride ftalica, un composto relativamente stabile, che non si scioglie al riscaldamento ma evolve l'acqua ad alta temperatura con la formazione di un imide poli molecolare. Edward e Robinson hanno sintetizzato le prime poliimmidi alifatiche con il metodo della fusione per fusione da diammine alifatiche e tetra acidi o diacidi o diacidi / cardi [88].

### 1.3.17 Poli(benzimidazolo)s (PBI)

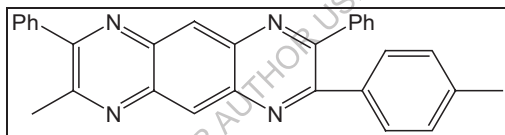
I poli(benzimidazoli) sono stati appellati per la prima volta nel brevetto statunitense nel 1959 e poi pubblicati in un rapporto scientifico di Vogel e Marvel nel 1961 con l'aspettativa che questi polimeri avrebbero avuto un'eccezionale stabilità termica e termo-ossidativa [89]. Questi polimeri sono una classe di polimeri, con eccellenti proprietà come la stabilità termica, la stabilità radioattiva, la resistenza alla fiamma, la resistenza meccanica e dielettrica e l'inerzia chimica.

Grazie a queste proprietà i polibenzimidazoli trovano applicazione nelle industrie della difesa e nell'industria aerospaziale.



### 1.3.18 Poli(chinossalina)s (PQ)

I poli (chinossaline) sono polimeri eterociclici, prodotti dalla reazione di Friedlander di un bis(o-aminoaromaticaldehyde / chetoni) con il reagente bis chetometilene [90]. Possono anche essere sintetizzati dalla polimerizzazione di reagenti bis(o-diamina) e bis (o-keto aldeide) in m-Cresolo [91]. Questi polimeri hanno un'eccellente ossidazione, stabilità termica, resistenza agli acidi e alle basi, alto Tg e alta resistenza / modulo.



### 1.4 Portata e obiettivo

I poli(etero-ammide) aromatici, poli(estero-ammide), ecc. sono classi di polimeri ad alte prestazioni che presentano eccellenti proprietà termiche, meccaniche ed elettriche in un ampio intervallo di temperatura [92]. Tuttavia, queste poliammidi sono lavorabili solo in condizioni estreme che ne limitano i campi di applicazione. Pertanto, l'alterazione chimica/strutturale di queste poliammidi ad alte prestazioni per aumentare la solubilità e abbassare le temperature di transizione mantenendo la stabilità termica è di specifico interesse. Molti studi sono stati diretti a migliorare la lavorabilità di queste poliammidi utilizzando monomeri strutturalmente modificati [93].

La maggior parte di questi studi ha comportato tre principali modifiche strutturali per modificare le proprietà; i) introduzione di catene/segmenti laterali

flessibili o gruppi di cardo nella/ lungo la spina dorsale del polimero, che riduce la rigidità della catena, ii) uso di monomeri 1,3-disostituiti invece di 1,4-disostituiti o uso di monomeri asimmetrici che abbassano la regolarità e l'ordine molecolare, e iii) introduzione di sostituti laterali ingombranti che aiutano la separazione delle catene poliammidiche e ostacolano il confezionamento e la cristallizzazione molecolare.

Tra i vari metodi di modifica strutturale sopra indicati, l'appendice di catene laterali flessibili lungo la spina dorsale in poliammide è un approccio particolarmente interessante [94], poiché la particolare struttura della catena principale di tale poliammide non viene modificata dall'applicazione di catene laterali flessibili. È stato riportato che l'uso di monomeri che supportano gruppi flessibili pendenti riduce significativamente le forti interazioni molecolari delle poliammidi aromatiche a catena rigida, producendo un efficace effetto di separazione della catena. In generale, tale gruppo pendente non solo migliora la solubilità, ma aiuta anche ad abbassare le temperature di fusione e di transizione vetrosa *attraverso* l'effetto di "plastificazione interna" [95-97].

L'obiettivo del presente lavoro di ricerca è stato quello di utilizzare le modifiche strutturali sopra menzionate, per avere un effetto cumulativo sulle proprietà delle poliammidi risultanti. Il nostro sforzo di ricerca sintetica si è quindi concentrato sulla progettazione di monomeri con caratteristiche che disturbano la regolarità strutturale e l'imballaggio a catena, conferendo così una migliore lavorabilità alle poliammidi.

L'obiettivo della presente ricerca è stato quello di utilizzare il ciclopentanone come materiale di partenza per progettare e sintetizzare vari monomeri difunzionali come le diammine aromatiche, i diacidi. Considerazioni importanti nella progettazione dei monomeri sono state: i) il *metacollegamento* introduce "piegature" alla catena principale che riducono la rigidità della spina dorsale in poliammide e inibiscono il confezionamento, riducendo così le interazioni tra le catene che portano ad una maggiore solubilità [98], ii) la presenza dell'anello di

ciclopentano del cardo insieme alla spina dorsale in poliammide riduce le forti interazioni molecolari delle poliammidi aromatiche a catena rigida, producendo un efficace effetto di separazione a catena e aiutando consecutivamente a migliorare la lavorabilità, iii) la presenza del gruppo metilico pendente sull'anello aromatico offre un'asimmetria alla spina dorsale in poliammide che porta ad un isomerismo costituzionale, che potrebbe conferire proprietà interessanti alle poliammidi derivate [99].

Il secondo obiettivo di questo lavoro è stato quello di indagare l'effetto dell'incorporazione dell'anello di ciclopentano cardo sulle proprietà della poliammide, come la solubilità e la stabilità termica.

Sulla base di questi obiettivi, per il lavoro presentato sono stati scelti i seguenti problemi specifici.

1. 2. Sintesi del gruppo del bisfenolo contenente il ciclopentidene cardo a partire dal ciclopentanone e dal fenolo o o-cresolo.
2. Progettazione e sintesi di monomeri difunzionali, *cioè di* diammine aromatiche e diacidi a partire dai bisfenoli sintetizzati dall'alto.
3. 3. Sintesi e caratterizzazione di poli(etero-ammide)s, poli(estero-ammide)s da sopra monomeri contenenti gruppi metilici pendenti o gruppi di estere e cardo con legami eteri flessibili e studiare l'effetto dell'incorporazione di questi gruppi sul rapporto struttura-proprietà tra poliammidi.

## Riferimenti

1. a) Treloar, L.G.R.; Introduzione alla scienza dei polimeri, Wykeham Pub., Londra, 1970. b) Ulrich, H.; Introduzione ai polimeri industriali, Henser Pub., Monaco, 1982. c) Young, R. J.; Introduzione ai polimeri, Chapman and Hall, Londra, 1981. d) Steven, M. P.; "Polymer Chemistry", Università di Oxford. Stampa. N.Y., 1999.
2. (a) Ghosh, P.; Polymer Science and Technology, 2nd Ed., Tata McGraw-Hill, New Delhi; Capitolo 1, 2002. b) Ghosh, P.; Fibre Science and Technology, Tata McGraw-Hill, New Delhi; capitolo 1, 2004.
3. Billmeyer, F. W.; Libro di testo di scienza dei polimeri, 3a edizione, Willy, N. Y., 1994.
4. Nayak, P. L.; Lenka, S.; Text Book of Polymer Science, 2nd Ed., Kalyani Publishers, New Dehli, India, 1994.
5. Dean, J. A. J.; E. D., Hand Book of Chemistry di Lange; 13th Ed., Mc Graw Hill, N. Y., 1985.
6. Cassidy, P. E.; polimeri termicamente stabili: Sintesi e proprietà; New York: Marcel Dekker Inc.; 1980.
7. Dautel, O.J.; Wantz, G.; Flot, D.; Lere-Porte, J-P.; Moreau, J.E.; Parneix, J-P.; J. Mater. Chimica. 15, 4446, 2005.
8. Myung-Sup, J.; Tae-Woo, L.; Jingyu, H.; Byung, H.S.; In-Sun, J. Polymer 47, 2670, 2006.
9. Johannes, K.F.; High Perform. Polimero. William Andrew Publishers; Norwich NY, 2008.
10. Rubal, M.; Wilkins, C.W.; Cassidy, P.E.; Lansford, C.; Yamada, Y.; Polym. Adv. Technol. 19, 1033, 2008.
11. Zhang, B.; Li, W.; Yang, J.; Fu, Y.; Xie, Z.; Zhang, S. , J.; Fisica. C, 113, 7898, 2009.
12. 13. Colomba, A. P.; Meier, M. A. R.; Macromol. 13. Chimica. Fisica, 215, 2135-2137, 2014.

13. Seymour, R. B.; "La scienza dei polimeri prima e dopo il 1899", J. Macromol, Sci Chem A. , 26, 1023, 1989.
14. 14. Morawetz, H.; Polimeri: Le origini e la crescita di una Scienza", John Wiley & Son, New York, 1985.
15. Fried, J. R.; "Polymer science and Technology", Prentice- Hall, India, 2000.
16. Harris, F.W.; "Introduzione alla chimica dei polimeri", J. Chem. Edu. , 58, 837, 1981.
17. 17. Carothers, W. H.; Chem. Apocalisse 8, 353.1931.
18. 18. Mandelkern, L.; "An Introduction to Macromolecules", Springer-Verlag, New York, 1983.
19. R. B. Seymour, C. E. Carraher; "Gaint Molecules", John Wiley & Son, New York, (1990).
20. Morgen, G.; Tand Drew, H. D. K.; J. Chem. Soc. 117, 1456 (1970).
21. Maccalum, A. D.; J. Org. Chimica, 13, 154, 1948.
22. Vogel, H.; Marvel C. S.; J. Polym. Sci., 50, 511, 1961.
23. Jones, J. I.; Ochynski, F. W.; Rackley, F. A.; Chem. e Ind., 1686, 1962.
24. 24. Bower, G. W.; Frost, L. W.; J. Polym. 23. Sci. Polym. Chimica, 1, 3135, 1963.
25. Endrey, A. L.; USA. Pat., 3179631, US. Pat., 3179633 (a Du Pont.), 1963.
26. Gaudemaris, G. P. de; Sillion, B. J. J.; J. Polym. Sci. Poly. Phys. , 2, 203, 1964.
27. Stille, J. K.; Williamson, J. R.; J. Polym. Sci. Poly. Fisica, 2, 209, 1964.
28. 28. Lonerini, D. L.; US. Pat. 318, 2073, 1965.
29. Vogel, H. A.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 8, 2035, 1970.
30. Rogers, E. E. E.; US. Pat., 335648, (a DuPont) 1967.
31. Farrissey, W. J.; Rose, J. S.; Carleton, P. S.; Polym. Prepr.(J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 9, 1581, 1968.

32. Grundschober, F.; Sambeth, J. S.; US Pat., 3533996, 1970.
33. Serafini, T. T. T.; Delving, P. R.; Lightsey, G. R.; J. Appl. Polym. Sci., 16, 905, 1972.
34. Landis, A. L.; Bilow, N.; Boschan, R. H.; Apoyi, T. J.; J. Polym. Prepr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 15, 533, 1974.
35. Wirth, J. G.; Heath, P. R.; US Pat., 3838097, 1974.
36. Betman, J. H.; Geresev, W.; Neiditch, D. S.; Coat. Plast. Chimica. Pap. Mett. (Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.), 35, 77, 1970.
37. Economia, J. H.; Nowak, B. E.; Cottis, S.J.; J. SAMPE, 6, 6, 1970.
38. Bell, V. L.; Stum, B. L.; Gager, H.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 14, 2275, 1976.
39. Clair, A. K. St.; Clair, T. L. St. Processo Eng. Ser., 26, 165, 1981.
40. Wolfe, J. F.; Arnold, P. E.; Macromolecole, 14, 909, 1981.
41. Wolfe, J. F.; Loo, B. H.; Arnold, P. E.; Macromolecole, 14, 915, 1981.
42. Hergenrother, P. M.; Wakelyn, N. T.; Havens, S. J.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 25, 1093, 1987.
43. Billmeyer, F. W. Jr.; "Text Book of Polymer Science" Chaps.11 e 12, Wiley-Interscience, New York, 1984.
44. Mark, J. E.; Eiserberg, A. M.; Graessley, W. W.; Mandelkern, L.; Koenig, J. L.; "Physical Properties of Polymers" Am. Chimica. Soc., Wiley, New York, 1984.
45. Sperling, L. H.; "Introduzione alla scienza dei polimeri fisici" Wiley, New York, 1986.
46. Williams, D. J.; "Polymer Science and Engineering" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
47. Cortell, T. L.; "La forza dei legami chimici" Seconda Ed. Butter Worths, Londra, 1958
48. Allcock, D.; Abolins, V.; White, D. M.; Enciclopedia dei polimeri. Sci. e Engg. Secondo Ed. Vol-13, John-Wiley and Sons, New York, 1986.



49. Miller R. D.; Michl; J. Chem. Rev., 89, 1359, 1989.
50. West, R. J.; Organomet. Chimica, 300, 327, 1986.
51. Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Hayashi, J.; Limura, M.; J. Mater. Sci., 13, 2569, 1978.
52. Frazer, A. H.; "High Temperature Resistant Polymers" Wiley - Interscience, New York, 1968.
53. Plunkeet, R. J.; J. Chem. Ed., 39, 288, 1962.
54. Gangal, S. V.; "Tetrafluoro Ethylene Polymers" in Encyclopedia Polym. Sci. e Engg. Mark - Interscience, New York, 1989.
55. Kovacic, P.; Jones, M. B.; Chem. Rev., 87, 357, 1987.
56. Milosevich, S. A.; Saichek, K.; Hinchey, L.; Inghilterra, W. B.; Kovacic, P.; J. Am. Chimica. Soc., 105, 1088, 1983.
57. Bartmann, M.; Kowalczyk; Makromol. Chimica, 189, 2285, 1988.
58. Hay, A. S.; Adv. Polimero. Sci. 4, 496, 1967.
59. Mobley, D. P.; J. Polym. Sci. Polym. Chimica, 22, 3203, 1984.
60. Vogtlander, V.; Kunststoffe, 70, 645, 1980.
61. Elias, H. G.; in Ullmans Encyclopedia der technischem Chemie, Fourth Ed., Vol. 15, 421, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
62. Kriecheldrof, H. R.; Delius, U.; Tonnes, K. U.; Polym. Prepr., 26, 174, 1988.
63. Vinnikova, N.; Tanny, G. B.; Trasporto di acqua e sali in membrane polisolfoniche solfonate, membrane sintetiche, Vol. I, ACS, Symp. Ser., 153, 352, 1981.
64. Macallum, A. D.; Org. Chimica, 13, 154, 1948.
65. Rajan, C. R.; Nadkarni, V. M.; Ponrathanam, S.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 26, 2581, 1988.
66. Lopez, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol, Sci. Rev. Macromol. Chimica. Fisica, C. 29, 83, 1989.

67. Lee, C. J.; Wenderlich, B.; J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Sim., 26, 291, 1975.
68. Surendran, G.; Gazicki, M. M. M.; James, W. J.; Yasuda, H.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 25, 1481, 1987.
69. Durvasula, V. R.; Stuber, F. A.; Bhattacharjee, D.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 27, 661, 1989.
70. Bonner, E. H.; USA. Pat., 3065205, 1962.
71. Goodman, I.; Intyre, I. E.; Rusell, W.; Brit. Pat., 971227, 1964.
72. Konno, K.; Vedo, M.; J. Macromol. Sci., A-34, 929, 1997.
73. Attwood, T. E.; Dawson, P. C.; Feeman, J. L.; Hoy, R. L.; Rose, J. B.; Staniland, A.; Polymer, 22, 1096, 1981.
74. Goodman, I.; "Polyester", in "Encyclopedia Polymer Science and Engineering" Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Eds., Vol. 12, 1, Wiley - Interscience, New York, 1988.
75. Odian, G.; "Principio di polimerizzazione" 2° Ed. Wiley Interscience, New York, 1981.
76. Pakull, R.; Grigo, U.; Freitag, D.; "Policarbonati" RAPRA Rev.Rep., 42, 1991.
77. Lazear, N.R.; "Policarbonato-Resina ad alte prestazioni", Adv .Mat. Proc., 147, 43, 1995.
78. Lopez, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chimica. Fisica, 29, 83, 1989.
79. Durvasula, V. R.; Stuber, F. A.; Bhattacharjee, D.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica. 27, 66, 1989.
80. Bonner, W. H.; US.Pat.3065205, 1962.
81. Goodman, I.; Meintyre, I. E.; Russell, W. British Pat.921227, 1964.
82. Konno, K.; Vedo, M.; J. Macromol. Sci. 971, 227, 1997.
83. Attwood, T. E.; Dawson, P. C.; Freemann, J. L. Hoy, R. L. Rose, J. B.; Staniland. A. Polimero. 22, 1096, 1981.

84. Pakull, R.; Grigo, U.; Fretag, D.; "Policarbonati" , RAPRA Rev. Rep., 42, 1991.
85. Lazear, N. R.; "Policarbonato Resina ad alte prestazioni", Adv. Mat. Proc., 147, 43,1995.
86. Bogert, M. T.; Renshaw, R. R. R.; J. Am. Chimica. Soc.30, 1140, 1908.
87. Edwards, W. M.; Robinson, I. M.; US. Pat.2710853, 1955.
88. Edwards, W. M.; Robinson, I. M.; US. Pat. 2900369, 1959.
89. Levine, H. H.; Enciclopedia dei polimeri e della tecnologia. 11, 188, 1981.
90. Stille, J. K; Macromolecole.14, 480, 1981.
91. Hergenrother, P. M.; Jensen, B. J. Havens, S. J. Polimero. 29, 358, 1988.
92. a) Fink, J.K.; Polimeri ad alte prestazioni, New York: William Andrew Inc.; 2008.
- b) Marchildon, K.; Macromol. Reagire. Ing. 5, 22, 2011.
93. (a) Liaw, D.J.; Wang, K.L.; Huang, Y.C.; Lee, K.R.; Lai, J.Y.; Ha, C.S.; Prog. Polym. Sci. 37, 907, 2012.
- b) Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; de la Pena, J.L.; Prog. Polym. Sci. 35.623.2010.
- c) Iwan, M. A.; Sek, D.; Prog. Polym. Sci. 33, 289,2008.
94. a) Kim, D.H.; Jung, J.C.; Polym. Toro. 50, 311, 2003.
- b) Jung, J.C.; Lee, K.H.; Sohn, B.S.; Lee, S.W.; Ree, M.; Macromol. Symp. 164, 227, 2001.
- c) Ho, K.; Choi, H.; Lee, K.H.; Jung, J.C.; J. Polym. Sci. Parte A: Polimero. Chimica, 39, 3818, 2001.
95. (a) More, A.S.; Sane, P.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Degrad. Pugnalar. 95, 1727, 2010.
- b) More, A.S.; Pasale, S.K.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Int. 46, 557, 2010.
- c) More, A.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Degrad. Stab. 95, 837, 2010.

- d) More, A.S.; Naik, P.V.; Kumbhar, K.P.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Int. 59, 1408, 2010.
96. Sathav, J.R.; Harris, F.W.; Polymer, 36, 4911, 1995.
97. Wang, H.; Shen, Z.; Cheng, S.Z.D.; Harris, F.W.; Polym. Prepr., 40 (1), 88, 1999.
98. Hang, H.H.; Fibre aromatiche ad alta resistenza, New York: John Wiley and Sons; pag. 191, 1989.
99. a) Serna, F.; Garcia, F.; de la Pena, J.L.; Calderon, V.; Gracia, J.M.; J. Polym. Res, 14, 341, 2007.  
b) Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; J. Polym. Sci.Part A: Polym. Chimica. 41, 1202, 2003.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Capitolo 2: Poliammidi

---

Le poliammidi sono polimeri con gruppi ammidici ripetuti (-CO-NH) come parte integrante della catena polimerica principale e sono il più grande e significativo gruppo di polimeri azotati lineari-aciclici. Le poliammidi sono una classe vitale di polimeri sintetici ampiamente utilizzati nell'industria come cordicelle per pneumatici in pneumatici di automobili, come materiali per membrane, aerei, rivestimenti, in circuiti stampati, schiume, adesivi, materiali da imballaggio e ausili biomedicali. Tali applicazioni cruciali delle poliammidi sono possibili grazie alla progettazione di proprietà polimeriche su misura per l'utilizzo di funzioni distinte. Poiché le poliammidi sono spesso preparate per polimerizzazione per condensazione tra diacidi o derivati e diammine, una combinazione appropriata di questi componenti regola le proprietà uniche e su richiesta dei prodotti finali [1].

Le poliammidi occupano una posizione notevole tra i polimeri sintetici ad alte prestazioni. La prima poliammide sintetica, la polibenzamide, fu realizzata da Harbordt nel 1862 [2]. La prima poliammide aromatica prodotta commercialmente fu la poli(m-fenilene isoftalamide) (Nomex, Du Pont, 1967) [2, 4]. Dopo alcuni anni, lo sviluppo della preparazione del poli(p-fenilentereftalamide) ha portato alla commercializzazione del prodotto *para* Kevlar (DuPont) nei primi anni Settanta [3,4].

Le poliammidi assolutamente aromatiche sono considerate materiali organici ad alte prestazioni grazie alla loro eccellente resistenza meccanica e termica. Le loro proprietà derivano dalla struttura aromatica e dai legami ammidici, che si traducono in catene macromolecolari rigide simili a bacchette, che interagiscono tra loro *attraverso* legami di idrogeno forti e altamente direzionali. Stanno trovando una crescente domanda di utilizzo come preziosi sostituti dei metalli o delle ceramiche nei beni attualmente utilizzati, o anche come nuovi materiali in applicazioni tecnologiche innovative [5]. Tuttavia, le alte temperature di transizione vetrosa delle poliammidi aromatiche commerciabili, che si trovano al

di sopra delle loro temperature di decomposizione e la loro scarsa solubilità nei comuni solventi organici, creano difficoltà di lavorazione e limitano le loro applicazioni [6]. Pertanto, la recente ricerca di base e applicata si è concentrata sul miglioramento della loro lavorabilità e solubilità al fine di ampliare il campo delle applicazioni tecnologiche di questi materiali.

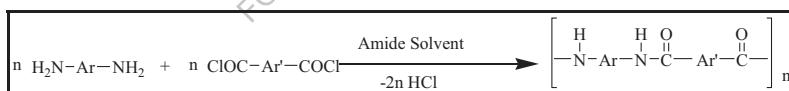
## 2.1 Metodi sintetici per la preparazione di poliammidi aromatiche

### 2.1.1 Policondensazione a bassa temperatura di una diammina e di un cloruro diacido

Questo processo è stato sviluppato da DuPont ed è stato utilizzato per la sintesi di poliammidi ad alto peso molecolare. La policondensazione a gradini di una diammina e di un cloruro diacido può essere effettuata in soluzione o all'interfaccia di due solventi a temperatura ambiente.

#### 2.1.1.1 Policondensazione in soluzione di una diammina e di un cloruro diacido

La policondensazione in soluzione comporta una diammina e un cloruro diacido che reagiscono in un solvente ammidico come DMAc, NMP, HMPA o tetrametilurea.



**Schema 2.1** Policondensazione in soluzione di una diammina e di un cloruro diacido.

Il solvente ammidico agisce anche come accettore di acido cloridrico prodotto nella reazione. Altri solventi aprotici polari come DMSO e DMF non possono essere utilizzati perché reagiscono in modo significativo con i cloruri acidi. Il solvente dovrebbe consentire la massima solubilità/swellabilità del polimero formatosi nella fase iniziale della policondensazione, e le proprietà di solubilità dei solventi ammidici possono essere tipicamente aumentate aggiungendo sali come LiCl o CaCl<sub>2</sub> [7].

### 2.1.1.1.2 Policondensazione interfacciale di una diammina e di un cloruro diacido

La reazione di policondensazione a crescita graduale può essere effettuata anche in un sistema a due fasi a temperatura ambiente *tramite* polimerizzazione interfacciale. In questa tecnica, i due reagenti a reazione rapida vengono disciolti in una coppia di liquidi immiscibili, uno dei quali è preferibilmente acqua [8]. La fase ad acqua contiene solitamente la diammina e tipicamente una base inorganica, l'altra fase contiene il cloruro acido in un solvente organico come il toluene, il diclorometano o l'esano.

Il sistema bifase viene agitato dinamicamente per ottenere polimeri ad alto peso molecolare.

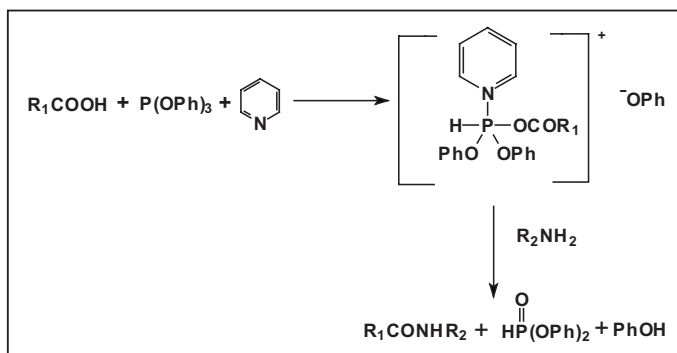


**Schema 2.2** Policondensazione interfacciale di diammina e cloruro di diacido.

La differenza tra la polimerizzazione convenzionale a crescita graduale e la polimerizzazione interfacciale è che nella polimerizzazione interfacciale il monomero che si disperde all'interfaccia reagisce solo con la fine della catena polimerica, dando luogo a polimeri ad alto peso molecolare. Poiché la temperatura necessaria è bassa, le reazioni laterali sono ridotte e anche i polimeri instabili ad alte temperature possono essere sintetizzati.

### 2.1.2 Policondensazione in soluzione ad alta temperatura di un acido dicarbossilico e di una diammina

Questa tecnica è stata sviluppata da Yamazaki et al [9] che include la policondensazione diretta degli acidi dicarbossilici e delle diammine per produrre poliammidi. Questa reazione comprende la formazione di un complesso di un acido con trifenilfosfito in NMP e piridina, che reagisce inoltre con la diammina per dare il prodotto.



**Schema 2.3** Reazione di condensazione di acido e ammina per formare ammidi in presenza di trifetilfosfito.

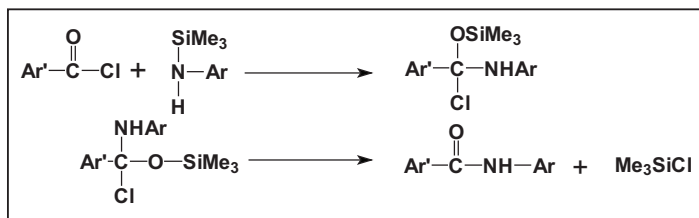
Il  $LiCl$  o  $CaCl_2$  è stato usato insieme all' $NMP$  per aumentare il peso molecolare dei polimeri. Il ruolo del  $LiCl$  o  $CaCl_2$  è piuttosto complicato. Essi possono formare complessi con la piridina che sono più solubili dei soli sali e l' $NMP$  con un maggiore contenuto di sale metallico può solubilizzare la poliammide formatasi nel mezzo di reazione in modo più efficiente portando a prodotti ad alto peso molecolare. Molti fattori chiave possono influenzare considerevolmente il peso molecolare del polimero finale come, (i) concentrazione di monomeri, (ii) solvente e quantità di piridina rispetto al sale metallico, (iii) temperatura e tempo di reazione, (iv) concentrazione di  $LiCl$  o  $CaCl_2$  e (v) rapporto di trifetilfosfito rispetto al monomero. Il metodo di policondensazione in soluzione ad alta temperatura è stato recentemente riformato con l'introduzione della policondensazione assistita da microonde. Il sistema di riscaldamento convenzionale, cioè il bagno d'olio a temperatura controllata, è sostituito dal sistema di radiazione a microonde, che riduce il tempo di reazione da 4 h a circa 2 min [10]. I polimeri ottenuti da entrambi i processi hanno viscosità intrinseche paragonabili. Recenti sforzi sono stati diretti all'avanzamento più verde della policondensazione con metodi di soluzione a bassa o alta temperatura che contengono sostituzioni di solventi convenzionali



(DMAc, NMP e piridina) con liquidi ionici [11]. I liquidi ionici hanno una bassa pressione di vapore, un'elevata stabilità termica, hanno un'elevata costante dielettrica e sono altamente polari che li rende adatti a sciogliere le poliammidi aromatiche.

### 2.1.3 Policondensazione di una diammina attivata e di un diacido

La chimica della policondensazione a crescita graduale è stata migliorata negli ultimi due decenni grazie all'uso di monomeri attivati. L'attivazione dei monomeri può essere ottenuta sia attraverso l'attivazione degli acidi carbossilici, principalmente attraverso reagenti organofosforici come il fenil diclorofosfito (PDCP) [12, 13] o l'attivazione delle diammine attraverso la loro sililazione [14]. Anche se la maggior parte degli sforzi nella produzione di poliammidi ad alto peso molecolare sono stati diretti verso l'attivazione dei diacidi, ci sono alcuni rapporti sull'attivazione della componente diammina reagendo con il cloruro di trimetilsilile. In realtà, le poliammidi ad alto peso molecolare sono state prodotte per policondensazione a bassa temperatura di una diammina aromatica N-sililata con cloruro di diacido aromatico [15-17]. Il seguente meccanismo di addizione-eliminazione nucleofila a due fasi è stato raccomandato per la sostituzione acilica di un cloruro acido con un'ammina N-sililata



**Schema 2.4** Reazione di condensazione di ammina N-sililata e cloruro acido

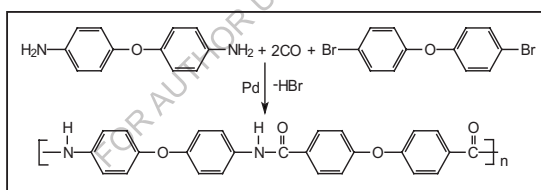
Lozano et.al [18] hanno riportato la formazione di diammine sililate *in situ* con l'aggiunta di trimetilclorosilano alla soluzione di diammine che, con l'aggiunta di cloruro diacido, dà poliammidi. Questo metodo è particolarmente utile per la preparazione di poliammidi da diammine aromatiche a bassa reattività.

### 2.1.4 Policondensazione dei diisocianati e degli acidi dicarbossilici

Un altro percorso favorevole per la preparazione di poliammidi aromatiche è stato stabilito da Simionescu et al e Onder et al [19] da una combinazione di diisocianati aromatici e acidi dicarbossilici. Questa via porta alla formazione diretta di poliammidi con l'eliminazione della  $\text{CO}_2$  senza l'uso di agenti condensanti [20]. È stata segnalata una produzione su scala commerciale di poliammidi aromatiche da 1, 3-fenilene diisocianato e acido isoftalico in presenza di un catalizzatore [21]. Le poliammidi sono state anche sintetizzate dalla reazione dei diisocianati aromatici con gli idrocarburi aromatici in presenza di un catalizzatore Friedel-Crafts [22].

### 2.1.5 Policondensazione di transizione metallo-catalizzata di diammine aromatiche, dialdi e monossido di carbonio

Le poliammidi possono essere preparate anche mediante accoppiamento carbonilativo palladio-catalizzato di diammine e dialdi [23].



**Schema 2.5** Accoppiamento carbonilativo catalizzato da metalli di transizione di diammine aromatiche e dialdi

## 2.2 Rapporto struttura-proprietà nelle poliammidi aromatiche

Le poliammidi aromatiche hanno proprietà cruciali come, alta resistenza, elevate proprietà termo-ossidative, bassa solubilità nel solvente organico comune, alto punto di fusione; ottima resistenza alla fiamma, buona resistenza chimica ed elettrica ed elevate proprietà di recupero dell'umidità. Questi polimeri sono problematici da trasformare nella forma desiderata a causa della loro bassa solubilità in solvente organico comune. A causa della loro alta temperatura di

transizione vetrosa ( $T_g$ ) e delle alte temperature di fusione ( $T_m$ ), c'è una restrizione sulla loro lavorabilità. I polimeri con catene rigide sono più intrattabili [24, 25]. Di seguito sono elencati numerosi tentativi che sono stati fatti per ridurre il  $T_g$  ed aumentare la solubilità delle poliammidi senza influenzare le proprietà termo-meccaniche.

### **2.2.1 Solubilità e stabilità termica**

Sono stati fatti diversi tentativi e numero di strategie per migliorare la solubilità delle poliammidi come (1) l'inserimento di legami flessibili nella spina dorsale (2) l'inserimento di gruppi di pendenti ingombranti nel monomero diamminale o diacido e (3) l'uso di strutture non coplanari e (4) l'uso di monomeri eterociclici [26].

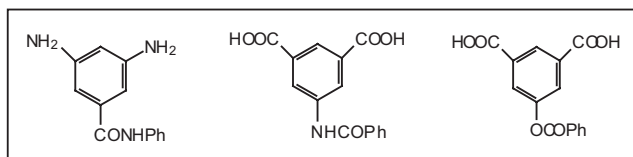
### **2.2.2 Sostituti alogeni**

La solubilità delle poliammidi aumenta con l'aumento del numero di sostituti alogeni. L'effetto di vari sostituti alogeni sulle proprietà dei polimeri è ben noto [27]. L'integrazione dei sostituti alogeni lungo la spina dorsale del polimero porta a polimeri resistenti alla fiamma. La termostabilità delle poliammidi sostitutive degli alogeni scende nell'ordine  $H > F > Cl > Br$ . Questo ordine è legato all'energia di dissociazione del legame. L'aumento del contenuto di alogeni porta di solito ad una diminuzione della temperatura di decomposizione. Le poliammidi fluorurate hanno mostrato eccellenti proprietà di formazione del film, proprietà meccaniche, maggiore solubilità, migliore flusso di fusione, resistenza alla fiamma e resistenza chimica. La bassa reattività del cloruro di tetrafluoro tereftaloilico e del cloruro di tetrafluoro isoftaloilico è stata attribuita all'impedimento sterico degli atomi di fluorene vicini [28]. La reazione di questi cloruri acidi alogenati può essere effettuata con diammine N-silililate in quanto sono molto più reattive delle analoghe diammine non sostituite [15, 16].

### **2.2.3 Altri sostituti**

Chaudhari et al. [29] nel loro studio della stabilità termica delle poliammidi aromatiche hanno introdotto diversi gruppi polari nel polimero, ad esempio -

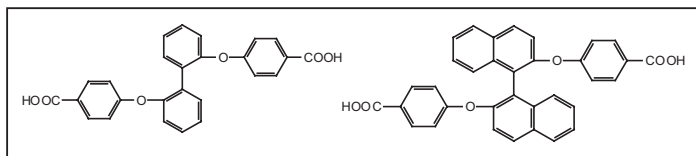
COOH, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -OH. Essi hanno riferito che la termostabilità si è ridotta nel seguente ordine -NO<sub>2</sub> > -COOH, e -OH > -SO<sub>3</sub>H. L'uso di acido isoftalico contenente -NHCOPh, e -OCOPh gruppi e l'uso di m-fenileno-diamina contenente -CONHPh gruppo è anche riportato [30-32] per conferire solubilità in solventi altamente polari e alcuni sono solubili o gonfiabili in m-cresolo



Monomeri sostituiti per la sintesi di poliammide

#### 2.2.4 Gruppo alchile/arilico pendente contenente poliammidi.

I gruppi pendenti sono stati inseriti nella catena principale [33-38], come mezzo efficace per aumentare la solubilità con il mantenimento di una buona stabilità termica [39-44]. Cimecioglu e Weiss [45] hanno sintetizzato le poliisoftalmidi utilizzando acido 5-benzamidoisofthalico per poliamidazione diretta, portando a polimeri solubili senza sacrificare le proprietà termiche. Sono state inoltre riportate poliammidi fondate su monomeri ingombranti sostituiti contenenti 3, 3 gruppi binaftilici e bifenili sostituiti [46].



Monomeri contenenti anelli di benzene per la sintesi di poliammide

Il bifenile 2,2'-diile e 1,1'-binaftal-2,2'-diile con aramidi può essere prodotto facendo reagire cloruri diacidi di 2,2'-bis(p-carbossifenossifenile)bifenile e 2,2'-bis(p-carbossifenile)-1,1'-binaftal con diammine aromatiche mediante polimerizzazione in soluzione a bassa temperatura [47]. Hanno avuto solubilità eccezionale e alta T<sub>g</sub>. Diammine eterocicliche fenilate come 2, 5-bis(4-amminofenil)-3, 4-difeniltiofene e cloruri diacidi sono stati utilizzati per

preparare poliammidi con maggiore solubilità e mantenere la stabilità termica [48-74].

### **2.2.5 Poliammidi contenenti collegamenti flessibili.**

L'inserimento di collegamenti flessibili e polari nella spina dorsale del polimero è uno degli approcci per migliorare la solubilità senza una notevole perdita di stabilità termica. Sono stati preparati gruppi aromatici di poliammidi contenenti solfone, solfuro e chetoni. La policondensazione diretta di acido bis (p-feniltio) dibenzoico, acido 4, 4'-solfonil bis (p-feniltio) dibenzoico e acido 4,4'-[carbonil bis (p-feniltio) dibenzoico con diverse diammine aromatiche è stata riportata da Joseph et al [59]. Ora, uno degli approcci più comuni per migliorare la solubilità con proprietà termiche di mantenimento è l'inserimento di legami flessibili nella spina dorsale del polimero insieme all'incorporazione di gruppi di pendenti o cardo ingombranti lungo la catena principale.

#### **• Approcci per migliorare la lavorabilità delle poliammidi.**

- i. Introduzione del cardo o del gruppo alifatico pendente lungo le dorsali dei polimeri.
- ii. Inserimento di legami flessibili come etere, etere solfone, solfone, silossano, carbonile, carbonile, legami alifatici nelle ossa posteriori dei polimeri.
- iii. N-alchilazione o N-arylation dei gruppi ammidici per diminuire il legame tra le catene di idrogeno.
- iv. Co-polimerizzazione casuale con piccole quantità di anelli aromatici ortopedici e metasostituiti per interrompere la conformazione della catena.
- v. Uso di ingombranti monomeri eterociclici asimmetrici.

### **2.3 Indagine sulla letteratura**

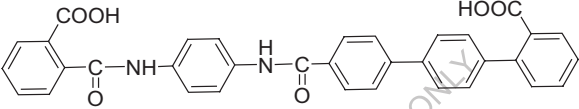
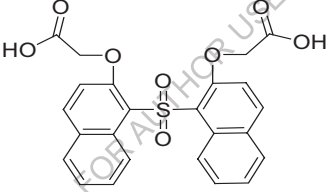
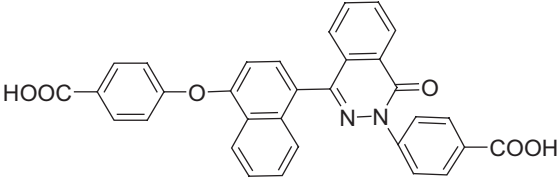
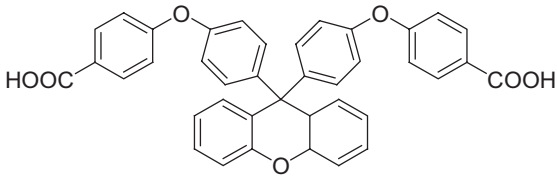
La presenza di umidità eterea nel dorso osseo del polimero ha migliorato la solubilità, la lavorabilità e la stabilità idrolitica [75]. Dulbnora et.al [76] ha preparato poliammide contenente gruppi di paraossifenilina nella catena principale e ha rivelato che, la solubilità dei polimeri è stata migliorata con

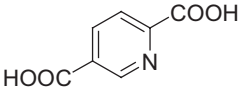
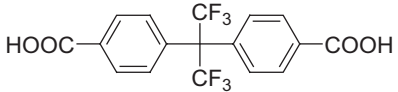
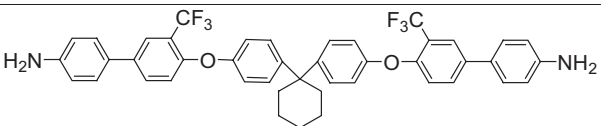
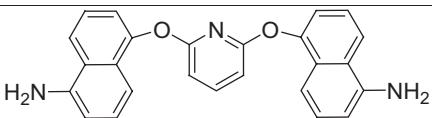
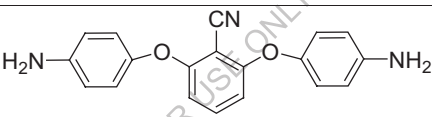
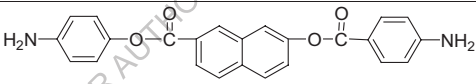
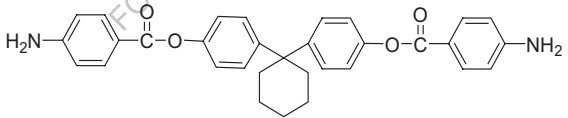
l'aumento del numero di gruppi "ossi" nella catena del polimero. Il poliammide contenente sulfone, gruppi carbonilici nella catena del polimero sono stati segnalati. Questi polimeri hanno mostrato buone proprietà meccaniche e termiche, migliore solubilità e basso Tg [77-79]. Allo stesso modo l'inserimento di legami di etere sulfone nella spina dorsale del polimero conferisce una migliore solubilità, una buona stabilità termica, una superiore flessibilità della catena e ottime proprietà meccaniche e termiche. L'inserimento di unità alifatiche nella spina dorsale del polimero ha migliorato la solubilità del polimero. Shrinivasan et al [80] e Mahajan et al [81] hanno sintetizzato poliammidi con unità alifatiche flessibili nella spina dorsale del polimero. Lenk et al [82] hanno prodotto poliammidi contenenti etere e legami alifatici nella spina dorsale del polimero. Questi polimeri erano amorfi e rivelavano una migliore solubilità. L'esistenza di gruppi pendenti nella catena delle poliammidi migliora la solubilità nei solventi organici rispetto alle analoghe poliammidi non sostituite. Preston et al [83, 84] hanno sintetizzato poliammidi aromatiche contenenti legami di acido carbossilico pendente attraverso la soluzione e la polimerizzazione interfacciale. Imai et al [85, 86] hanno prodotto le poliammidi utilizzando ingombranti gruppi fenilici pendenti in monomeri di acido diamminico e/o dicarbossilico. Queste poliammidi erano ansiosamente solubili in solvente organico. È noto che il Tg migliora grazie all'introduzione di una struttura rigida simile a quella di un'asta lungo la spina dorsale del polimero. D'altra parte la struttura piegata come i metacollegamenti diminuisce i valori di Tg. Guey Sheng Liou [87] ha sintetizzato poliammidi solubili in poliammidi ad alto Tg inserendo la struttura rigida e ingombrante nella spina dorsale del polimero e il gruppo di estere flessibile nella catena principale. Le poliammidi contenenti fluoro hanno mostrato una buona solubilità nei solventi organici, rispetto alle poliammidi contenenti altri alogeni. I polimeri contenenti gruppi di di e trifluoroalchilici hanno mostrato una buona solubilità e proprietà termiche [88, 89]. Alcuni gruppi eterociclici come 5-(2 benzimidazoile) [90], benzotiazolo [91, 92] benzoxazolo ecc. [93] sono stati inseriti anche nella spina

dorsale del polimero per far progredire le proprietà delle poliammidi risultanti. Queste poliammidi avevano una migliore solubilità in solvente polare e mostravano una migliore idrofilia, un basso Tg e una buona stabilità termica.

Gli esempi rappresentativi di questo tipo di diammine e diacidi con legami flessibili in etere o estere con gruppi ingombranti per la sintesi di poliammidi sono riportati nella **tabella 2.1**.

**Tabella 2.1** Elenco dei diacidi e delle diammine selezionati contenenti catene flessibili riportati per la sintesi di poliammidi

Sr. No.	Diacidi o Diammine	Riferimento
1.		229
2.		230
3.		231
4.		232

5.		233
6.		234
7.		235
8.		236
9.		237
10.		238
11.		239

Sulla base della relazione struttura-proprietà di cui sopra e dell'indagine della letteratura sulla poliammide, abbiamo cercato con successo di inserire il gruppo cardo con l'etere flessibile o l'estere e i collegamenti alifatici nel monomero diacido e diammina e abbiamo prodotto nuove poliammidi con proprietà migliorate.

## 2.4 Applicazioni delle poliammidi

Le poliammidi aromatiche (aramidi) sono polimeri tecnici ad alta resistenza termica che hanno una buona resistenza chimica, stabilità termica e proprietà meccaniche [98]. Le poliammidi aromatiche non sono influenzate dagli alcali e



hanno una migliore stabilità idrolitica rispetto ai nylon e ai poliesteri. Gli aramidi hanno buone proprietà permselective e sono utilizzati come membrane di separazione a permeazione di fibre cave per purificare l'acqua di mare e salmastra o per l'evaporazione di diversi tipi di sali dall'acqua [94]. Molti poliammidi con gruppi alchilici pendenti sono stati preparati per migliorare la selettività e la permeabilità delle membrane risultanti [95-96]. Le poliammidi sono ben note per le membrane ad osmosi inversa, ma meno per la separazione dei gas [97]. Le poliammidi aromatiche sono facilmente trasformate in fibre cave per componenti ad alte prestazioni di separazione dei gas.

Le poliammidi contenenti gruppi alchilici pendenti [98-100] sono state utilizzate come strati di allineamento a cristalli liquidi. Le poliammidi hanno trovato applicazione anche come polimeri di emmitting leggero [101]. Hsiao et al [101] hanno studiato i film di poliammide basati su 4, 4'-dicarboxy-4"-N-carbazoyltriphenyl amine e diverse diammine aromatiche. Queste pellicole hanno mostrato un comportamento elettrocromatico multicolore dal giallo pallido originale al verde e poi ai colori blu quando sono stati applicati numerosi potenziali diversi.

Le fibre "Nomex" sono utilizzate come cordicelle per pneumatici nelle custodie delle auto e come cinghie nei pneumatici con cinghia sbilanciata e radiale. Sono anche usate come paracadute, cavi, corazze in plastica rigida rinforzata. Le poliammidi aromatiche presentano un'elevata rigidità dielettrica e un'elevata resistività di volume. A temperature elevate mantengono queste proprietà e possiedono un alto potenziale per essere usate come dielettrico ad alta temperatura, in particolare nei motori e nei trasformatori [102]. Le fibre di poliammide aromatiche possiedono un ritardo di fiamma, quindi sono utilizzate come indumenti protettivi industriali, scudi protettivi e indumenti per saldatori.

## Capitolo 2A

**Sintesi e caratterizzazione di poli(eteroammide) s basato su Monomero diammina sostitutiva del metile con il metodo della Fosforilazione di Yamazaki.**

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Le poliammidi aromatiche sono splendidi polimeri ad alte prestazioni grazie alla loro eccellente resistenza meccanica e all'elevata stabilità termica [103-107]. Tuttavia, le loro elevate temperature di rammollimento o di fusione e la scarsa solubilità in solventi organici dovuta all'elevata cristallinità e all'elevata rigidità della spina dorsale del polimero ne limitano la lavorabilità e le applicazioni [108.109]. Sono stati delineati numerosi approcci per migliorare la solubilità e la lavorabilità delle poliammidi aromatiche con il mantenimento della loro elevata stabilità termica. Questi approcci includono l'integrazione di gruppi non coplanari nella catena principale [110-113], l'asimmetria molecolare [114-125], l'uso di monomeri *meta-orientati* [126.127], collegamenti flessibili [128-133], e gruppi di pendenti ingombranti [134-157] o di cardo [158-163]. Queste alterazioni funzionano rompendo la simmetria e la regolarità della catena e terminando il legame con l'idrogeno, di solito portando ad una migliore solubilità e lavorabilità.

L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di sintetizzare una serie di poli(etereammide) che contiene l'anello di ciclopentano cardo e il gruppo metilico pendente e di indagare l'effetto dell'inserimento dell'anello di ciclopentano cardo e del gruppo metilico pendente sulle proprietà del polimero come la solubilità e il comportamento termico. Così, una serie di poli(etereammide) è stata prodotta da una soluzione di policondensazione di 1, 1-bis [4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano con diacidi disponibili in commercio, *vale a dire*, 4,4'-Ossibis(acido benzoico); 4,4'-Esafluoroisopropilidene bis(acido benzoico); 4,4'-Acido solfonil dibenzoico e Bifenile 4,4' acido dicarbossilico. Le poliammidi sintetizzate sono state caratterizzate da misure di viscosità intrinseca, test di solubilità, spettroscopia FT-IR, modello di diffrazione dei raggi X, analisi termogravimetrica (TGA) e studi calorimetrici a scansione differenziale (DSC).

Qui abbiamo sintetizzato una nuova serie di poli(etereammide) metil-sostituito da nuove diammine metil-sostituite con diacidi disponibili in commercio.

## **2A. 1 Sperimentale**

### **2A. 1.1 Materiali**

Tutti i solventi / prodotti chimici sono stati purificati prima dell'uso seguendo le procedure standard.

N, N'- Il dimetilacetammide è stato refflussato su ossido di bario per 4 ore, il liquido è stato decantato in un pallone separato a fondo rotondo e distillato a pressione ridotta su idruro di calcio e conservato su setacci molecolari Linde tipo 4 Å.

Il K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> è stato essiccato sotto vuoto a 150°C per 6 ore.

O-Cresolo, ciclopentanone acquistato da Spectrochem e usato come ricevuto.

10% Pd/C, acido 3-mercaptopropanoico, trifenil fosfato, 4, 4'-Ossibis(acido benzoico), 4, 4'-Esafluoroisopropilidene bis(acido benzoico), 4,4'-Acido solfonil dibenzoico e Bifenile 4, 4' acido dicarbossilico sono stati acquistati da Sigma Aldrich (USA) e utilizzati come ricevuti.

4-Cloro nitrobenzene acquistato da Spectrochem (India) e utilizzato come ricevuto.

La piridina è stata refflussata con pellet di idrossido di potassio solido, distillata in modo frazionato e conservata su setacci molecolari Linde tipo 4 Å.

Il pirrolidone N-Metil-2 (NMP) è stato essiccato mediante rimozione azeotropica dell'acqua con benzene per 6 ore, distillato a pressione ridotta e conservato su setacci molecolari Linde tipo 4 Å.

### **2A. 1.2 Sintesi del monomero dieterdiammina sostituito del metile**

#### **2A. 1.2.1 Sintesi di 1, 1-bis(4-idrossi-3-metilfenil) ciclopentano (BHMPC)**

In un pallone a fondo rotondo a tre colli da 250 mL, dotato di un tubo per gas HCl, condensatore a riflusso e agitatore magnetico, sono stati collocati 64,80 g (0,60 mol) di o-cresolo e 8,4 g (0,1 mol) di ciclopentanone e 0,2 mL di acido mercaptopropanoico 3-mercaptopropanoico. A questa miscela di reazione gas secco HCl è stato gorgogliato a temperatura ambiente. La miscela di reazione diventa solido in 2 h. La miscela di reazione solido è stato sciolto in acetato di

etile (600 mL) e neutralizzato da lavaggio con aq. NaHCO<sub>3</sub> soluzione 3 X 200 mL, seguita da lavaggio con acqua distillata 2 X 200 mL. Lo strato organico è stato essiccato su solfato di magnesio, decantato e distillato per ottenere liquido viscoso. Poi, dopo l'aggiunta di etere animale in liquido viscoso, il prodotto solido è stato separato. Il prodotto solido è stato lavato con acqua ed essiccato sotto vuoto. Infine il bisfenolo è stato riprecipitato attraverso la miscela metanolo-acqua.

Rendimento: 15,10 g (65%)                      M.P.: 140°C

### **2A. 1.2.2 Sintesi di 1, 1-bis[4-(4-nitro fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano (BMNPC)**

In un pallone a fondo rotondo da 500 mL a tre collo dotato di tubo di protezione in cloruro di calcio, pozzetto termometrico, ingresso gas azoto e agitatore magnetico sono stati posti 11,28 g (0,04 mol) 1, 1-bis (4-idrossi-3-metilfenil) ciclopentano (BHMPC) e 12,56 g (0,08 mol) 4-cloro nitrobenzene in 60 mL N, N-dimetilformammide (DMF), poi sono stati aggiunti 11,04 g (0,08 mol) di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro. La miscela di reazione risultante è stata refflussata per 8 h. Poi è stato lasciato raffreddare a temperatura ambiente e l'acqua è stata aggiunta in miscela di reazione per precipitare il prodotto. Il prodotto è stato isolato per filtrazione, lavato con acqua, poi lavato con acetato di etile e infine essiccato sotto vuoto.

Rendimento: 22,86 g (98%),

M.P.: 270°C.

**IR:** 3062 cm<sup>-1</sup> (tratto Aromatico -CH), 2959, 2870 cm<sup>-1</sup> (tratto Alifatico -CH) 1505, 1346 cm<sup>-1</sup> (tratto -NO<sub>2</sub>), 1256, 1178 cm<sup>-1</sup> (tratto C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 8,13 (d, 4H), 7,31 (d, 4H), 7,12 (d, 4H), 6,87 (s, 2H), 2,31 (s, 6H), 2,08 (m, 4H), 1,60 (m, 4H).

### 2A. 1.2.3 Sintesi di 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BAMPC)

In un pallone a fondo rotondo a collo singolo da 250 mL dotato di tubo di guardia al cloruro di calcio e agitatore magnetico sono stati posti 13,10 g (0,025 mol) del 1, 1-bis [4- (4-nitro 3-methyl phenoxy) phenyl] ciclopentano (BMNPC) e 0,284 g di 10% Pd/C e 13,5 g di idrato di idrazina idrata in 100 mL 75:25 miscela di etanolo e N, N'-dimetil acetammide. La miscela di reazione risultante è stata mantenuta a temperatura di riflusso per 10 h. Il progresso della reazione è stato monitorato da TLC. Alla fine la miscela di reazione è stata filtrata a caldo per rimuovere il catalizzatore. Il filtrato ottenuto è stato versato in 500 mL di acqua sotto vigorosa agitazione per ottenere un prodotto di colore giallo chiaro. Infine il prodotto è stato filtrato, lavato con etanolo ed essiccato. BAMPC ricristallizzato dal sistema DMAc-acqua.

Rendimento: 9,86 g (85%)      M.P.: 160°C.

**IR:** 3464, 3377 cm<sup>-1</sup> (-NH<sub>2</sub> allungamento), 3010, 2957, 2869, 1276, 1165 cm<sup>-1</sup>  
**<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 7,28 (s, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,02 (d, 2H), 6,78 (s 4H), 3,35 (s, 4H), 6,68 (s, 4H), 2,25 (s, 10H), 1,70 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 153,93, 149,80, 143,28, 141,84, 129,79, 127,84, 125,26, 119,77, 116,75, 116,27, 54,64, 38,94, 23,02, 16,55.

### 2A. 1.3 Sintesi di Homo poli(etereammide)s da 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano

In un pallone a fondo rotondo a tre collo da 100 mL dotato di condensatore a refluxo, agitatore magnetico, tubo di protezione del cloruro di calcio e ingresso del gas di azoto sono stati collocati 0.464 g (0,001mol) 1, 1-bis [4 (4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BAMPC), 0.258 g (1mmol) 4,4'-dicarbossidifenilettere (ODCA), 0,115 g di cloruro di litio [5 wt % a base di solvente N-metilpirrolidone (NMP) e miscela di piridina] e 0,744 g (0,63mL, 2,4mmol) trifenilfosfito (TPP), 0,5mL piridina e 2mL NMP. La miscela è stata mescolata bene e la temperatura è stata lentamente portata a 100°C per un periodo

di 30 min. La miscela è stata riscaldata a 100°C per 3 ore sotto azoto. Dopo il raffreddamento, la soluzione viscosa risultante è stata versata in 200 mL di metanolo rapidamente mescolato. Il polimero precipitato (HPA-1) è stato filtrato, lavato con metanolo ed essiccato. Il polimero è stato purificato dissolvendosi in N, N-dimetilformammide (DMF) e precipitando nuovamente in metanolo. È stato filtrato, lavato con metanolo ed essiccato sotto vuoto a 100 ° C per 6 h. La resa del polimero HPA-1 era del 99% e la viscosità in DMF era 0,45 dL / g.

Gli altri poli(etereammide)s HPA -2 a HPA -4 sono stati sintetizzati con diversi diacidi con procedura simile.

### **Spettro IR**

**HPA-1:** 3300 (tratto N-H), 2970, 2877, 1648 (C=O), 1596, 1223, 1164, 756, cm<sup>-1</sup>

**HPA-2:** 3429(tratto N-H), 2954, 2850, 1647(C=O), 1607, 1225, 1165,750 cm<sup>-1</sup>

**HPA-4:** 3311 (tratto N-H), 2968, 2865, 1660 (C=O), 1606, 1226, 1207 (tratto C-F), 1173,748 cm<sup>-1</sup>

### **2A.2 Risultati e discussione**

Le poliammidi aromatiche hanno ricevuto attenzione per quanto riguarda la produzione di materiali ad alte prestazioni grazie alla loro eccezionale resistenza chimica, stabilità termica, proprietà meccaniche ed elettriche. Tuttavia le loro applicazioni sono limitate a causa della loro scarsa solubilità in solventi organici e delle temperature di transizione vetrosa estremamente elevate che le rendono molto difficili da lavorare con metodi di spalmatura o termoformatura. È stato fatto un grande sforzo per creare polimeri aromatici strutturalmente migliorati che hanno migliorato la solubilità e la lavorabilità con il mantenimento della loro elevata stabilità termica. È noto che la solubilità dei polimeri è spesso migliorata quando si usano legami flessibili come [-O-, CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], gruppi pendenti ingombranti (come t-butile, metile, adamantyl, ecc.) lungo la spina dorsale del polimero. Se il gruppo viene scelto con cautela, è possibile migliorare la solubilità senza sacrificare le proprietà termiche e meccaniche.

In questo articolo, la sintesi e la caratterizzazione di quattro nuovi poli(etereammide)s contenenti moieties di ciclopentidene e gruppo metilico pendente nella catena principale è stata riportata dalla reazione di policondensazione di 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metil fenil] ciclopentano con diacidi disponibili in commercio, *vale a dire*, 4,4'-Ossibis(acido benzoico), 4,4'-Esafluoroisopropilidene bis(acido benzoico), 4,4'-Sulfonil dibenzoico e Bifenil 4,4' dicarbossilico utilizzando N-metil-2-pirrolidone (NMP), trifenilfosfito e piridina come agenti condensanti. Questi polimeri hanno una frazione di ciclopentilidene alifatico, una sostituzione metilica pendente e un legame etereo nella catena principale per migliorare la solubilità nei solventi organici rispetto alle poliammidi aromatiche.

### **Sintesi di Monomer**

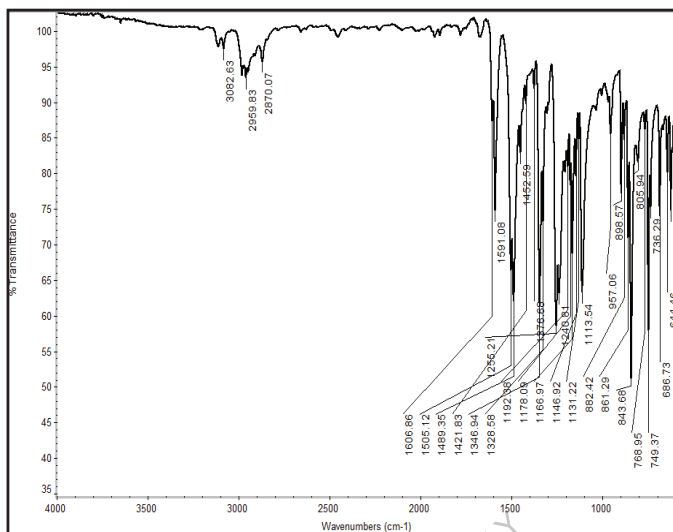
#### **2A.2.1 Sintesi di 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano**

Nella prima fase, il ciclopentanone è stato reagito con o-cresolo utilizzando il gas HCl in presenza di acido 3-mercapto propanoico come catalizzatore per ottenere il bisfenolo (BHMPC). Il bisfenolo seguito da reagisce con 4-cloronitrobenzene in presenza di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro per ottenere il composto intermedio dinitro *vale a dire*, 1, 1-bis [4-(4-nitro fenossy)-3-methyl phenyl] ciclopentano (BMNPC). BMNPC puro è stato caratterizzato da FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR spettroscopia.

**Lo schema 2A.1** delinea il percorso per la sintesi di diammine contenenti collegamenti preformati in etere.

Lo spettro FT-IR del BMNPC (**Fig 2A.1**) mostrava bande di assorbimento caratteristiche a 1505 cm<sup>-1</sup> (allungamento asimmetrico -NO<sub>2</sub>) e 1346 cm<sup>-1</sup> (allungamento simmetrico -NO<sub>2</sub>). Le bande a 3062 e 2959 cm<sup>-1</sup> sono state assegnate rispettivamente all'allungamento aromatico -CH e all'allungamento alifatico -CH. La banda a 1255 e 1178 mostra uno stiramento C-O-C che indica la presenza di legami eterei nel composto di-nitro.

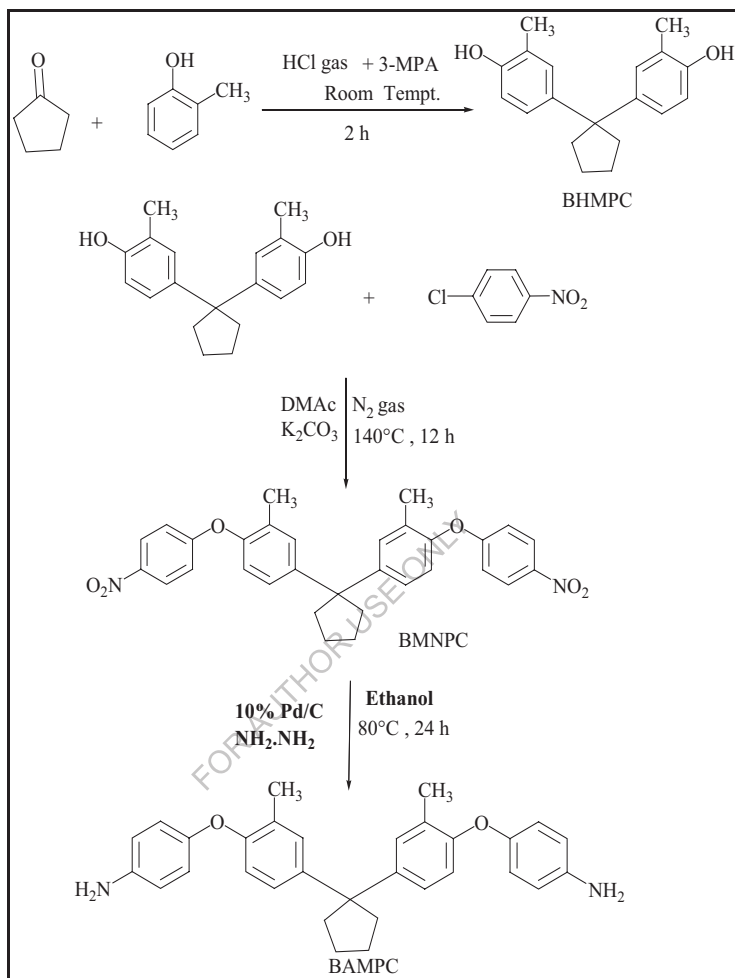




**Fig 2A.1** Spettro FT-IR di 1, 1-bis [4- (4-nitro fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del BMNPC è rappresentato in **Fig 2A.2**. I protoni aromatici 'h' e 'g' appaiono nell'intervallo 8,13  $\delta$ , ppm e 7,31  $\delta$ , ppm come doppietta e che corrisponde ai protoni aromatici dell'anello fenilico attaccato al gruppo nitro. Il protone aromatico 'c' , 'd' ed 'e' è apparso nell'intervallo 7.12  $\delta$ , ppm e 6.87  $\delta$ , ppm rispettivamente come singoletto e doppietto che corrisponde ai protoni aromatici dell'anello fenilico attaccato all'anello ciclopentano. Il protone 'f' affiancato da due gruppi metilici mostrava un picco a 2,08  $\delta$ , ppm come singoletto e i protoni alifatici 'a' e 'b' apparivano come due multipleti a 1,60 e 2,31  $\delta$ , ppm, rispettivamente.

Nella fase successiva, il BMNPC è stato ridotto al diammine *viz.* , 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BAMPC) mediante idrogenazione catalitica con idrato di idrazina e Pd-C (10 wt.%). La diammina grezza è stata purificata mediante ricristallizzazione da DMAc-acqua ed è stata caratterizzata da FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{CNMR}$  e spettroscopia di massa.



**Schema 2A.1** Sintesi di 1,1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil]ciclopentano

Lo spettro FT-IR del BAMPC (**Fig 2A.3**) ha mostrato bande di assorbimento N-H che si allungano a 3464 (allungamento asimmetrico N-H) e 3377 cm<sup>-1</sup> (allungamento simmetrico N-H) e C-O-C che si allungano a 1223 cm<sup>-1</sup> e 1122 cm<sup>-1</sup>. La banda a 3010 cm<sup>-1</sup> è dovuta all'allungamento aromatico C-H e la

banda a 2957 e 2869 cm<sup>-1</sup> è dovuta all'allungamento alifatico C-H del ciclopentano.

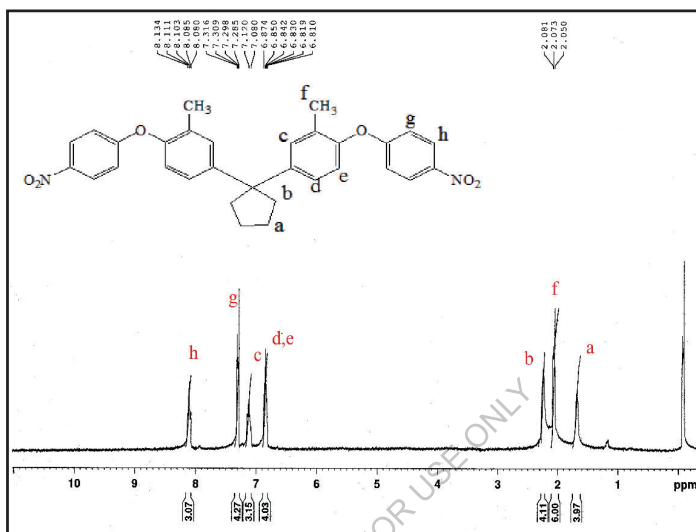
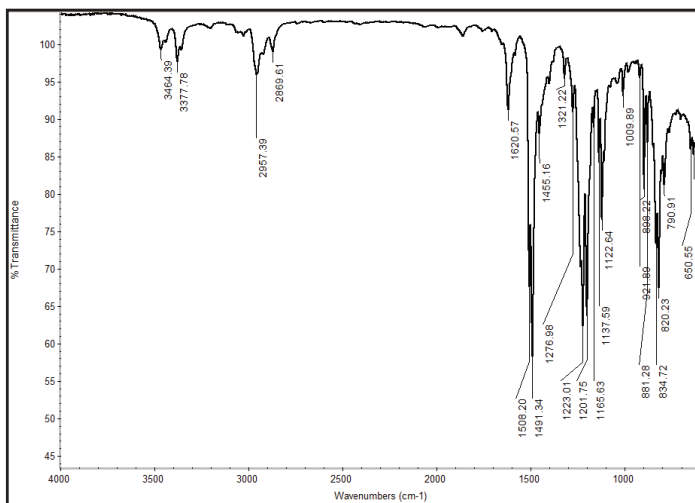


Fig 2A.2 <sup>1</sup>H NMR spettro di 1,1-bis[4-(4-nitro fenossia)-3-metilfenil]ciclopentano



**Fig 2A.3** FT-IR spettro di 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  di 1, 1-bis[4-(4-amminofenossi)-3-metilfenil]ciclopentano (BAMPC) è rappresentato nella **Fig 2A.4**.

I protoni alifatici 'a' e 'b' sono stati osservati per il gruppo metilene dell'anello di ciclopentilidene a 1,70 e 2,25  $\delta$ , ppm. I protoni alifatici 'f' a 2,25  $\delta$ , ppm si sono sovrapposti al protone 'b' ed è corrispondente al gruppo metilico attaccato all'anello aromatico. I protoni aromatici 'd' ed 'e' mostravano i picchi a 6,78 e 6,68  $\delta$ , ppm, appaiati rispettivamente come doppietta. Il protone aromatico 'g' e 'i' apparve come un doppietto a 7,02  $\delta$ , ppm e 7,28  $\delta$ , ppm corrispondente all'anello fenilico attaccato all'anello di ciclopentilidene. il protone 'h' apparve come un singoletto a 7,11  $\delta$ , ppm. Il segnale a 3,35  $\delta$ , ppm è dovuto ai protoni  $-\text{NH}_2$ .

Lo spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  di 1, 1-bis [3- metil-4 (4-ammino fenossi) fenil]ciclopentano (BAMPC) insieme alle assegnazioni è presentato in **Fig 2A.5**. Lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR mostrava quattordici segnali NMR a 14 tipi di atomi di carbonio diversi. I segnali NMR apparivano a 127,84, 125,26, 119,77, 116,75, 116,27  $\delta$ ; corrispondenti ai carboni CH aromatici. I carboni terziari hanno mostrato segnali a 153.93, 149.80,

143.28 (C-NH2), 141.84, 129.79  $\delta$ , e 54.64  $\delta$ , mentre il carbonio CH2 ha dato segnali NMR a 38.94, 23.02  $\delta$  confermando l'anello alifatico di ciclopentilidene. Il carbonio mostrava il segnale 16,55  $\delta$  che confermava il gruppo metilico attaccato all'anello aromatico.

Anche lo spettro DEPT (Fig-2A.6) del BAMPC conferma la struttura del composto amminico, tutti i carboni quaternari sono assenti nello spettro e i picchi dei carboni CH e CH3 sono rispettivamente a 129,79, 125,26, 119,80, 116,80, 116,71, 116,27  $\delta$  e 16,58. I picchi di CH2 appaiono sul lato inferiore a 38.93, 23.0  $\delta$ .

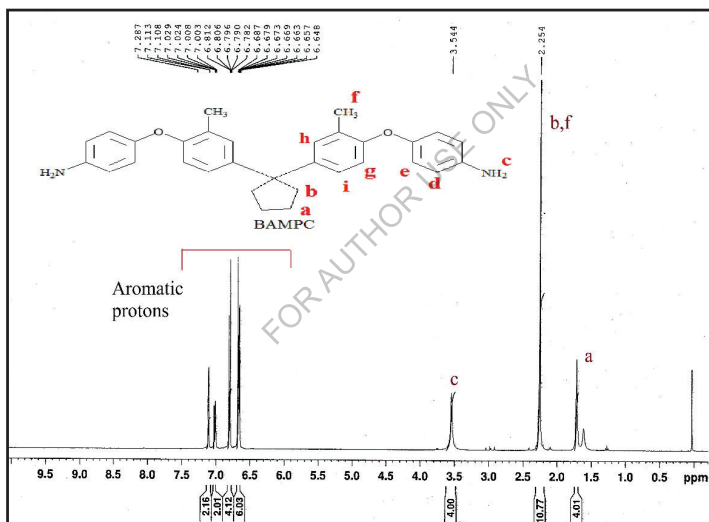


Fig 2A.4 <sup>1</sup>H NMR spettro 1, 1-bis [4- (4-amino fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano

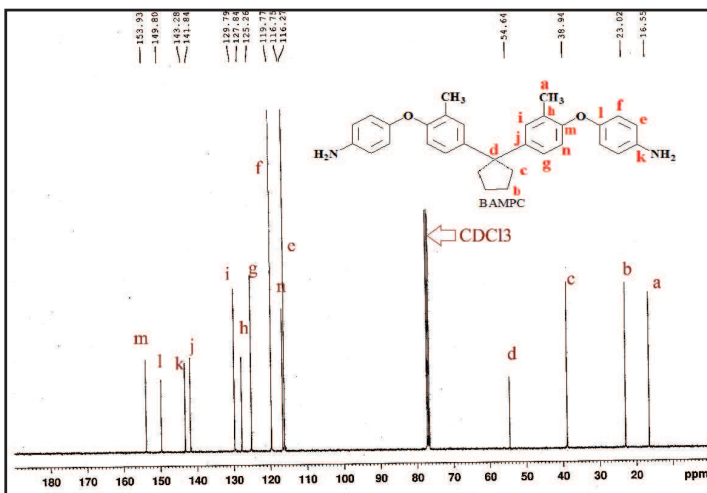


Fig 2A.5  $^{13}\text{C}$  Spettro NMR di 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossi) - 3-metilfenil] ciclopentano

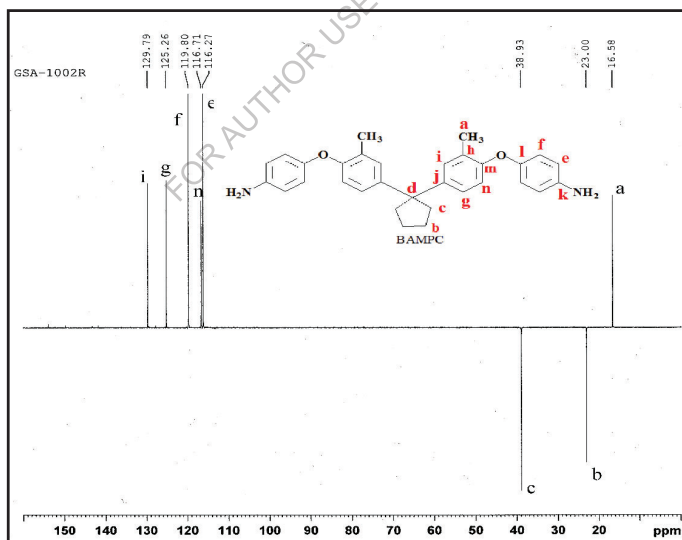
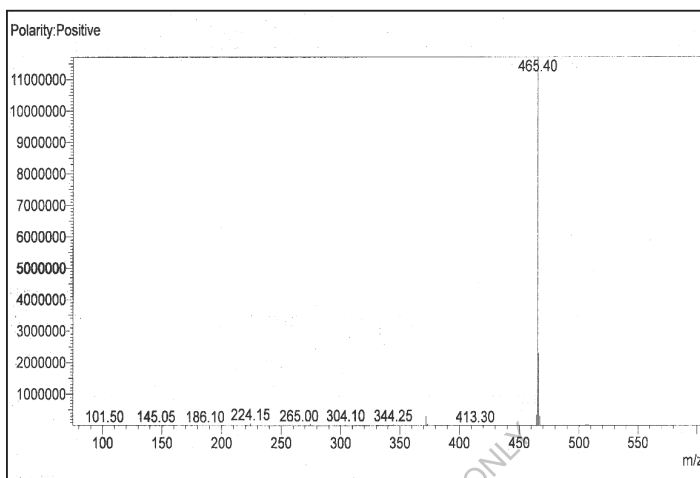


Fig 2A.6 DEPT-135 spettro di 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano

Lo spettro di massa di (Fig-2A.7) BAMPC ha mostrato un picco di ioni molecolari a m/e 465 corrispondente al peso molecolare di BAMPC.



**Fig 2A.7** Spettro di massa di 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano

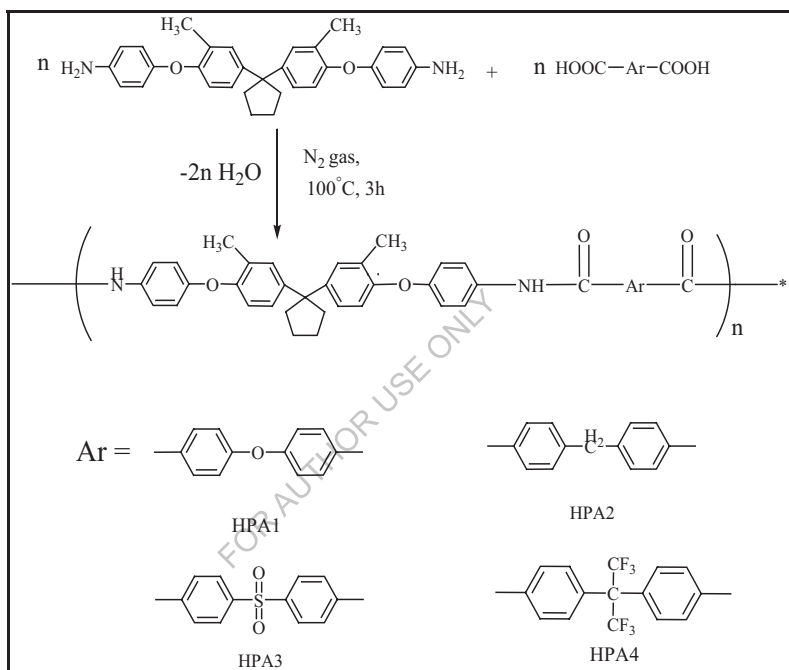
## Sintesi del polimero

### 2A.2.2 Sintesi di poli(etereammide)s da 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano

Come delineato nello **Schema 2A.2**, una serie di nuove poliammidi aromatiche è stata sintetizzata dalla policondensazione diretta di Fosforilazione Yamazaki di 1, 1-bis[4- (4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano con vari diacidi aromatici in NMP contenenti cloruro di litio, utilizzando trifenil fosfito e piridina come agenti condensanti.

La tecnica della policondensazione diretta riportata da Yamazaki et al. è un metodo di laboratorio ben accettato e molto valido per la sintesi delle poliammidi [164-166]. Questo metodo comprende la policondensazione in un solo punto di diammine aromatiche con diacidi aromatici in presenza di un fosfito arilico come il trifenilfosfito e di una base organica come la piridina. L'aggiunta di sali inorganici come il LiCl aumenta la solubilità del polimero e massimizza i pesi

molecolari raggiungibili. Il vantaggio di questa tecnica è che evita l'uso di cloruri diacidi sensibili all'umidità. Le reazioni di policondensazione sono state effettuate a 100°C per 3h. Le polimerizzazioni sono state omogenee durante tutta la reazione e hanno permesso di ottenere soluzioni polimeriche viscosi. I risultati della polimerizzazione sono riassunti nella **Tabella 2A.1**.



**Schema 2A.2** Sintesi delle politereammidi da 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano

**Tabella 2A.1** Rendimento e viscosità del poli (etero-ammidi)

Polimero	Monomeri		Rendi mento	Viscosità intrinseca dL/g <sup>a</sup>
	Diamine	Diacidi		
<b>HPA-01</b>	BAMPC	ODCA	99	0.45



<b>HPA-02</b>	BAMPC	BPDCA	99	0.41
<b>HPA-03</b>	BAMPC	SDCA	95	0.50
<b>HPA-04</b>	BAMPC	6-FDCA	99	0.46

<sup>aLe</sup> viscosità intrinseche sono state misurate ad una concentrazione dello 0,5% (W/V) in DMF a 30°C

Le viscosità intrinseche delle poliammidi erano nell'intervallo 0,41-0,50 dL/g che indicano la formazione di polimeri di peso molecolare da medio a ragionevolmente alto. Pellicole di poliammidi resistenti, trasparenti e flessibili potevano essere colate dalle loro soluzioni DMF.

### Caratterizzazione strutturale

La formazione di poliammidi è stata confermata dalla spettroscopia FT-IR. La **Fig-2A.8** illustra lo spettro FT-IR della poliammide HPA-1 derivata da 1, 1-bis [4-(4-ammino fenossi)-3-metil fenil]ciclopentano e 4,4'-Oxybis(acido benzoico). La formazione di poliammide è stata caratterizzata dalla frequenza di allungamento -NH come banda larga intorno a 3300 cm<sup>-1</sup>. A causa del legame con l'idrogeno, la banda di vibrazione di allungamento >C=O si è spostata verso il numero d'onda più basso ed è apparsa a 1648 cm<sup>-1</sup>.

Il polimero HPA-4 (Fig-2A.9) mostrava bande di assorbimento simili, che sono leggermente spostate sul lato della frequenza più bassa, cioè a 3311 (allungamento N-H), 1492 (piegatura N-H), 1660 cm<sup>-1</sup> (allungamento ammidico C=O).

La scomparsa di picchi di -COOH & -NH<sub>2</sub> e la comparsa di picchi di -COOH & -NH<sub>2</sub> e l'apparizione di picchi di carbonile ammidico & -NH confermano la formazione di poliammidi.

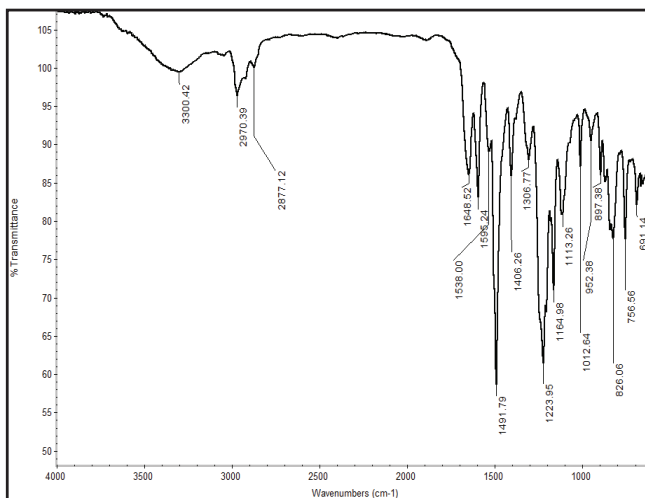


Fig 2A.8 Spettro FT-IR di HPA-1

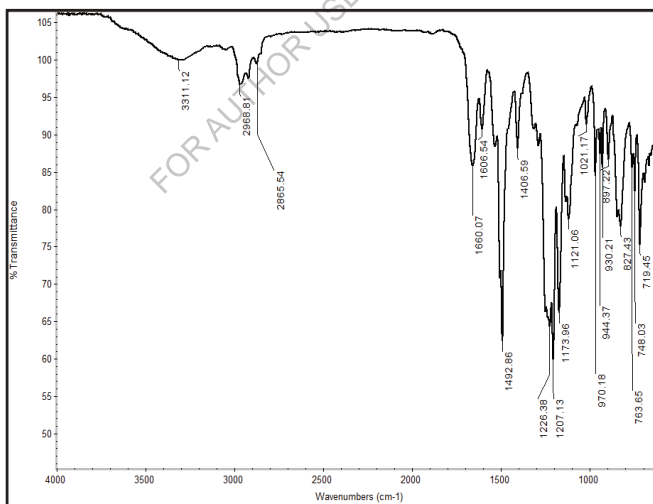


Fig 2A.9 Spettro FT-IR di HPA-4

### A. 2.3 Proprietà del poli(etereammide)

#### Solubilità delle poliammidi

La solubilità delle poliammidi è stata testata in vari solventi organici a una concentrazione del 3 % in peso e i dati sono riassunti nella tabella 2A.2.

**Tabella 2A.2** Comportamento della solubilità del poli (etereammide)

Polimero	Solventi								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	m-Cresol	THF	CHCl <sub>3</sub>	DCM	C.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HPA-01	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-02	+	+	-	+	+	+	-	-	+
HPA-03	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-04	+	+	-	+	-	+	-	-	+

+ : Solubile;

- : Insolubile al riscaldamento;

± : Poco

solubile

Le poliammidi erano solubili in DMF, DMAc, DMSO, NMP, m-cresolo e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sia a temperatura ambiente che a riscaldamento. Mentre le poliammidi di riferimento derivate da diacidi rigidi come il bifenil-4, l'acido 4'dicarbossilico o l'acido tereftalico con 1,3-fenilendiammina sono state segnalate come insolubili nei solventi di cui sopra [167-169]. La migliore solubilità delle poliammidi contenenti l'anello di ciclopentidene del cardo e il gruppo metilico del pendente rispetto a quello dei polimeri di riferimento potrebbe essere attribuita alla presenza dell'anello di ciclopentano e del gruppo metilico. L'anello di ciclopentilidene cardo e il gruppo metilico del pendente lungo la spina dorsale del polimero riducono notevolmente le forti interazioni molecolari dei polimeri aromatici a catena rigida, producendo un efficace effetto di separazione a catena che impedisce il loro stretto imballaggio a catena e aumenta il volume libero.

L'imballaggio disturbato delle catene macromolecolari facilita la diffusione di piccole molecole di solvente che porta ad un miglioramento della solubilità.

### Proprietà termiche

Il comportamento termico dei polimeri è stato valutato mediante termogravimetria dinamica e calorimetria differenziale a scansione. La **tabella 2A.3** incorpora i dati termici come la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la temperatura di decomposizione iniziale ( $T_i$ ), la temperatura per la perdita di 10 % Wt. ( $T_{10}$ ) e il peso residuo a 900°C.

**Tabella 2A.3** Proprietà fisiche del Poli (etereammide)

Polimero	Comportamento termico <sup>b</sup>			
	$T_i$ °C	$T_d$ °C	Residuo -Peso % a 900°C	$T_g$ °C
<b>HPA-1</b>	297	448	16	225
<b>HPA-2</b>	285	401	25	240
<b>HPA-3</b>	285	472	33	245
<b>HPA-4</b>	283	457	29	196

<sup>b</sup> Temperatura alla quale l'inizio della decomposizione è stato registrato da TG ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min.

$T_g$ - Temperatura di transizione vetrosa determinata al secondo riscaldamento da DSC ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min

$T_d$  - Temperatura di decomposizione del 10%.

$T_i$  - Temperatura di decomposizione iniziale.

La stabilità termica delle poliammidi è stata determinata mediante analisi termogravimetrica (TGA) ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min in atmosfera di azoto. Le curve TG delle poliammidi sono mostrate in **Fig 2A.10**.

I valori di decomposizione del 10% ( $T_d$ ) ottenuti dalle curve TG per le poliammidi erano nell'intervallo 401-472°C

che indica la loro buona stabilità termica, che ovviamente può essere attribuita alla struttura dei monomeri diametrali e diacidi. Lungo la serie di poliammide valore massimo  $T_d$  ottenuto per HPA-3 che è dovuto alla struttura del diacido. Il

residuo di peso delle poliammidi riscaldate a 900°C in azoto era nell'intervallo 16-33%.

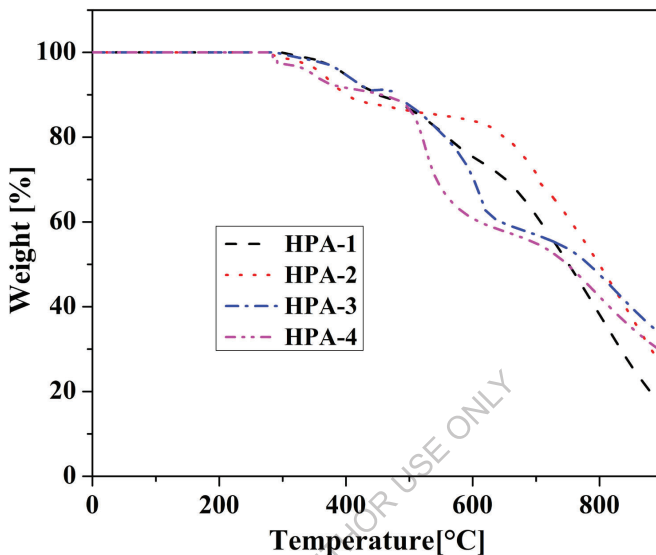
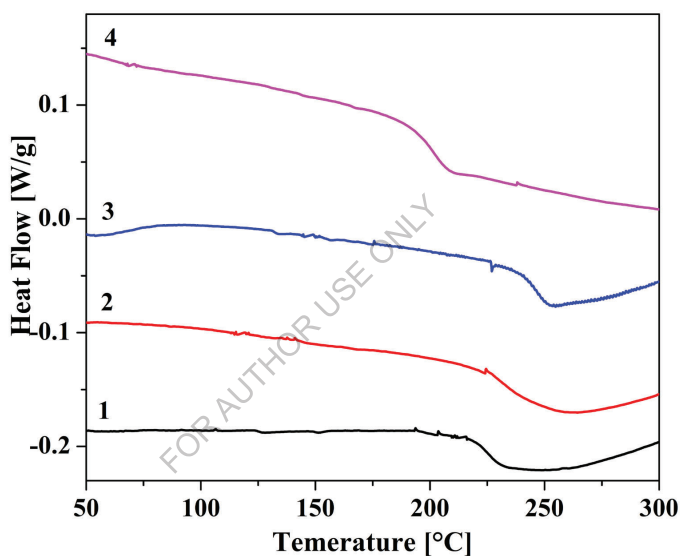


Fig 2A.10 Curva TGA delle poliammidi da HPA-1 a HPA-4.

La temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) delle poliammidi è stata valutata con calorimetria a scansione differenziale (DSC). I valori  $T_g$  sono stati ottenuti da seconde scansioni di riscaldamento di campioni di poliammide ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Le curve DSC sono riprodotte nella Fig 2A.11 e i valori  $T_g$  sono riportati nella Tabella 2A.3.

$T_g$  di poliammidi contenenti la frazione di ciclopentilidene di cardo erano nell'intervallo 196°C-245°C. L'ordine crescente di  $T_g$  corrisponde all'aumento della rigidità del diacido. La poliammide HPA-4 mostra il valore  $T_g$  più basso (196°C) a causa dei sostituti trifluorometilici del monomero del diacido che ostacolano l'impaccamento della catena e aumentano il volume libero. L'HPA-3 mostra il valore  $T_g$  più alto (245°C) tra le serie di poliammidi a causa della

struttura del diacido. Questi risultati sono ragionevoli e possono essere attribuiti al fatto che la frazione di ciclopentilidene cardo e i gruppi metilici pendenti lungo la spina dorsale del polimero, che agisce come plastificante interno, aumenta il volume libero e quindi aumenta la mobilità segmentale, con conseguente riduzione del Tg. Una grande differenza nella Tg e nella temperatura di decomposizione delle poliammidi offre un'ampia finestra di elaborazione.



**Fig 2A.11** Curva DSC delle poliammidi da HPA-1 a HPA-4.

I diffrattogrammi a raggi X di poliammidi derivate da 1, 1-bis [4-(4-ammino 3-metil fenossi) fenil] ciclopentano e diacidi aromatici sono mostrati in **Fig 2A.12**.

I diffrattogrammi a raggi X di tutti i polimeri mostravano un ampio alone nella regione grandangolare (a circa  $2\theta \approx 20^\circ$ ) che indicava che tutti i polimeri erano di natura amorfa. Questo risultato potrebbe essere spiegato in termini di presenza

dei gruppi metilici pendenti e della frazione di ciclopentilidene cardo-ciclopentidene nella spina dorsale del polimero che hanno ostacolato il confezionamento delle catene polimeriche e diminuito le forze intermolecolari, causando successivamente una diminuzione della cristallinità. Questo comportamento è stato ben supportato dalla solubilità dei polimeri.

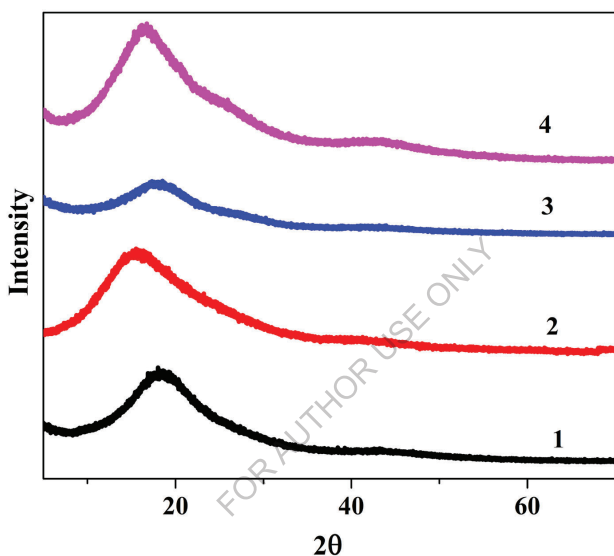


Fig 2A.12 Curva XRD della poli(etereammide)s HPA-1 a HPA-4

### 2A.3 Sintesi e conclusioni

Sulla base dei risultati presentati, sono state tratte le seguenti conclusioni e sintesi.

- Monomero romanzo; 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano (BAMPC), è stato sintetizzato e caratterizzato da costanti fisiche, IR, NMR e tecniche spettrali di massa.
- Una serie di nuove poliammidi (da HPA-1 a HPA-4) contenenti il gruppo metilico pendente e la frazione di ciclopentilidene del cardo è stata sintetizzata

dalla policondensazione diretta di 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metil fenil] ciclopentano e diacidi aromatici.

- Le viscosità intrinseche delle nuove poliammidi erano nell'intervallo 0,41-0,50 dL/g che indicano la formazione di polimeri a medio-alto peso molecolare.
- Le poliammidi sono risultate solubili in DMF, DMAc, DMSO, NMP e *m-cresolo* a temperatura ambiente o a riscaldamento. Ciò indica che l'incorporazione del gruppo metilico flessibile pendente, del collegamento con l'etere e della frazione di ciclopentilidene del cardo porta ad un significativo miglioramento della solubilità delle poliammidi.
- Pellicole dure, trasparenti e flessibili delle poliammidi potrebbero essere colate dalla soluzione DMAc.
- I modelli di diffrazione a raggi X ad ampio angolo indicano che le poliammidi contenenti il gruppo metilico pendente e il ciclopentidene del cardo erano di natura amorfa.
- I valori di Td per le poliammidi erano nell'intervallo 401-472°C che indica una buona stabilità termica delle poliammidi.
- I valori Tg delle poliammidi erano nell'intervallo 196-245°C. La depressione nei valori di Tg delle poliammidi potrebbe essere attribuita alla presenza del gruppo del ciclopentilidene del cardo, dei gruppi metilici pendenti e dei diacidi commerciali utilizzati nella polimerizzazione.
- Una grande differenza nella Tg e nella temperatura di decomposizione delle poliammidi offre un' ampia finestra di lavorazione per questa nuova serie di poliammidi.



## Capitolo 2B

*Sintesi e caratterizzazione di Co-Poly(eteroammide)s basata su  
Monomeri di Diamina sostitutiva del metile con il metodo  
della policondensazione a bassa temperatura.*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Negli ultimi anni sono stati compiuti diversi sforzi per migliorare la lavorabilità e la solubilità delle poliammidi attraverso l'alterazione chimica della loro struttura. Queste trasformazioni strutturali possono essere realizzate sia producendo nuove diammine sia sintetizzando nuovi diacidi che finalmente costituiscono la spina dorsale del polimero. Studi precedenti hanno riportato che l'integrazione di gruppi di cardo come il ciclododecilidene [170.171], l'adamantina [172.173], il tricyclo [5.2.1.0], il decano [174.175], il *tert-butilcicloesilidene* [176] nella spina dorsale delle poliammidi dà come risultato polimeri con una migliore solubilità e un'elevata stabilità termica. La sintesi e la caratterizzazione di co-poli(etereammide)s a partire dal monomero di cardo diammina di nuova preparazione, cioè 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BAMPC) e IPC/TPC commerciale è riportato nel presente lavoro.

## **2B. 1 Sperimentale**

### **2B.1.1 Materiali**

Il cloruro di isoftaloile (IPC) e il cloruro di tereftaloile (TPC) sono stati acquistati da Sigma Aldrich e utilizzati come ricevuti.

Carbonato di litio essiccato sotto vaccino a 150°C per 6 ore.

### **2B. 1.2 Sintesi della dieterediammina sostitutiva del metile**

Lo stesso monomero Dieter-diamina, cioè 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano sintetizzato in 2A.1.2 è stato utilizzato per la sintesi di Co-poli(etereammide)s.

### **2B. 1.3 Sintesi di Co-poli(etereammide)s da 1, 1-bis [4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano**

In un pallone a fondo rotondo a tre colli da 100 mL dotato di un agitatore magnetico, sono stati aggiunti 0,464 g (0,001mol) di 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BAMPC) e 3 mL di DMAc secco. La miscela è stata mescolata sotto atmosfera di azoto fino al completo scioglimento. La

miscela di reazione è stata raffreddata a  $-15^{\circ}\text{C}$  con l'aiuto di miscela ghiaccio-sale. Poi sono stati aggiunti 0,203 g (0,001 mol) di cloruro di tereftaloile in due lotti e tenuti sotto agitazione per 2 h a  $0^{\circ}\text{C}$  e 12 h a temperatura ambiente. La miscela di reazione è stata neutralizzata con 0,075 g (0,00104 mol) di carbonato di litio e riscaldata a  $80^{\circ}\text{C}$ , per 20 min. È stato poi degasato sotto vuoto e il polimero è stato precipitato versando soluzione polimerica viscosa in eccesso di metanolo rapidamente mescolato. Il polimero precipitato è stato filtrato, lavato con acqua e infine con metanolo. È stato essiccato a  $80^{\circ}\text{C}$  sotto vuoto per 6 h. La resa del polimero (CPA-1) è stata del 99% e la viscosità intrinseca del polimero è stata di 0,83 dL/g.

Le altre copoli(etereammide)s CPA-2 a CPA-5 sono state sintetizzate utilizzando una procedura simile, dove in una miscela di diverse mol % di (TPC) e (IPC) sono stati policondensati con BAMPC.

### **Spettro IR**

**CPA 1:** 3297 (tratto N-H), 2919, 2860, 1666 (C=O), 1606, 1206, 1182, 720  $\text{cm}^{-1}$

**CPA 3:** 3297 (tratto N-H), 2970, 2865, 1649(C=O), 1602, 1225, 1182, 722  $\text{cm}^{-1}$

**CPA 5:** 3306 (tratto N-H), 2919, 2865, 1660 (C=O), 1603, 1207, 1182, 722  $\text{cm}^{-1}$

### **2B.2 Risultati e discussione**

Le poliammidi aromatiche hanno un valore commerciabile, perché le fibre e i film di questi polimeri non solo possiedono eccellenti proprietà fisiche a temperatura ambiente, ma mantengono la loro resistenza e un'eccellente risposta al carico a temperature elevate per un lungo periodo di tempo. La maggior parte di queste poliammidi sono sintetizzate da diammine aromatiche e cloruri diacidi aromatici con il metodo della policondensazione in soluzione a bassa temperatura. Molti dei polimeri termicamente stabili sono difficili da lavorare a causa della loro limitata solubilità. Sono stati fatti diversi tentativi per modificare

le poliammidi aromatiche al fine di ottenere una solubilità e una stabilità termica superiori.

Nel presente lavoro, la diammina contenente la frazione di ciclopentilidene, vale a dire 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil]ciclopentano (BAMPC), contenente il sostituto metilico pendente, l'anello di ciclopentilidene del cardo e il collegamento dell'etere; sono stati preparati e utilizzati come blocchi per la sintesi di omo e co-poliammidi con TPC/IPC.

### **2B.2.1 Sintesi di 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano**

Il nuovo ciclopentano bis (etereamina), 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BAMPC) è stato prodotto a partire dal ciclopentanone in numerose fasi (**Schema 2A.1**) come riportato nel **capitolo 2A**.

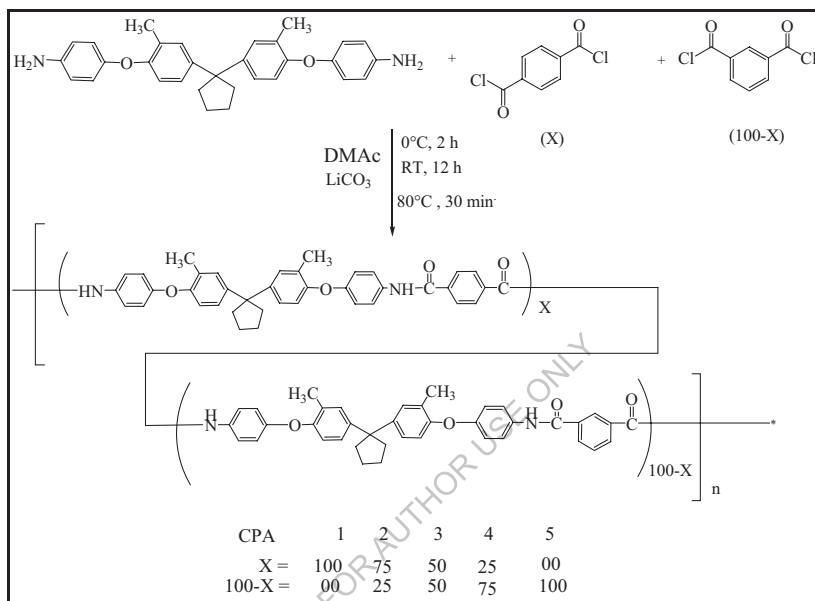
1, 1-bis (4-idrossi-3-metilfenil) ciclopentano è stato ottenuto come descritto nel **capitolo 2A**. Il 1, 1-bis [4-(4-nitro fenossi)-3-metilfenil]ciclopentano (BMNPC) è stato sintetizzato per condensazione di 1, 1-bis(4-idrossi-3-metilfenil) ciclopentano con 4-cloro nitrobenzene. La struttura del (BMNPC) è stata confermata dagli spettri IR, <sup>1</sup>H NMR.

1, 1-bis [4- (4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BAMPC) è stato preparato mediante idrogenazione catalitica del composto bis (etere-nitro) BMNPC utilizzando l'idrogeno Pd/C catalizzato riduzione. La struttura del nuovo bis (etere amminico) (BAMPC) è stata confermata da IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR e spettri di massa.

### **2B.2.2 Sintesi di Co-poli(etereammide)s da 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano**

Il copoli(etereammide)s contenente la frazione di ciclopentidene cardo e i gruppi metilici sono stati sintetizzati mediante la reazione di policondensazione in soluzione a bassa temperatura di 1, 1-bis[4-(4-ammino fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano e IPC e/o TPC in DMAc a temperatura ambiente (**Schema 2B.1**). I rapporti di alimentazione IPC/TPC variavano dal 25% al 100%. I polimeri risultanti sono stati precipitati versando le soluzioni viscosi in metanolo.

La resa e la viscosità della copolia (etero-ammide) sono presentate nella **Tabella 2B.1**. Tutti i polimeri sono stati ottenuti con buoni rendimenti (dal 98 al 99 %). Le viscosità intrinseche dei polimeri erano nell'intervallo da 0,81 a 0,84 dL/g; ciò indica la formazione di un elevato peso molecolare dei polimeri.



**Schema 2B.1** Sintesi di poli (eteroammide)s da 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano

### Caratterizzazione strutturale

Le copoliammidi erano caratterizzate da FT-IR. Uno spettro rappresentativo FT-IR della poliammide CPA-1 basato su 1, 1-bis [4- (4-ammino fenossia)-3-metilfenil] ciclopentano e TPC è mostrato in **Fig 2B.1**. Lo spettro FT-IR della poliammide mostrava la frequenza di allungamento -NH come banda larga a 3297 cm<sup>-1</sup>. La banda medio-I, associata alla vibrazione di stiramento del gruppo carbonile, è apparsa a 1666 cm<sup>-1</sup>. La banda in mezzo-II, attribuita all'accoppiamento della flessione -N-H, è apparsa a 1491 cm<sup>-1</sup>.

**Tabella 2B.1** Rendimento e viscosità della Co-poliestere (etereammide)

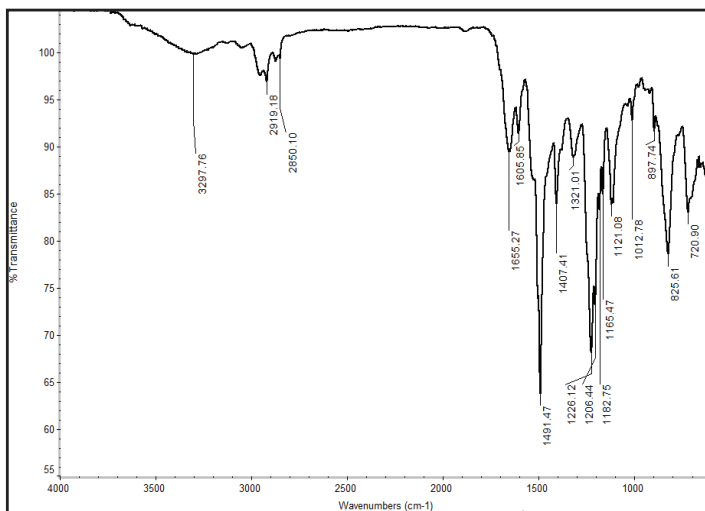
Polimero	Monomeri			Rendimento	Viscosità intrinseca dL/g <sup>a</sup>
	Diamine (BAMPC) Mol % molare	TPC mol%	IPC Mol % molare		
CPA-1	100	100	0	99	0.83
CPA-2	100	75	25	98	0.84
CPA-3	100	50	50	99	0.82
CPA-4	100	25	75	99	0.83
CPA-5	100	0	100	99	0.81

<sup>a</sup>Le viscosità intrinseche sono state misurate ad una concentrazione dello 0,5% (W/V) in DMF a 30°C

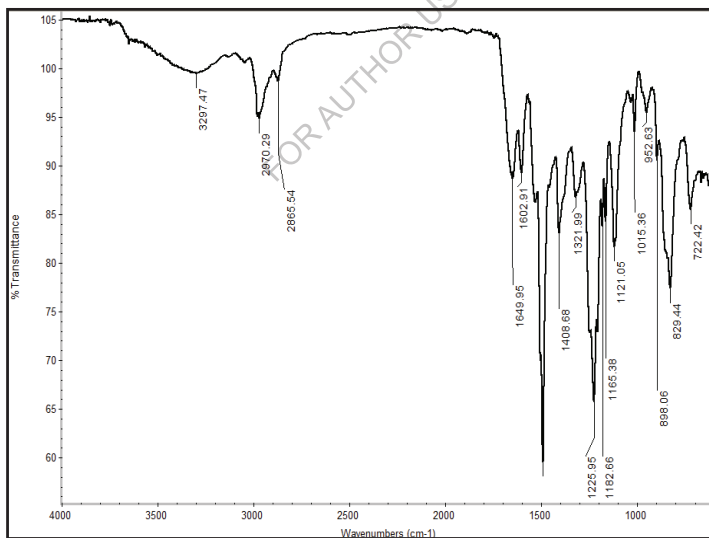
Il polimero CPA-3 (**Fig 2B.2**) ha mostrato bande di assorbimento simili a 3297 (allungamento N-H), 1501 (piegatura N-H), 1649 cm<sup>-1</sup> (allungamento amide C=O).

Lo spettro FT-IR della poliammide CPA-5 a base di 1, 1-bis [3-metil-4-(4-ammino fenossi)fenil] ciclopentano e IPC è mostrato in **Fig 2B.3**. Lo spettro FT-IR della poliammide ha mostrato la frequenza di stiramento -NH come banda larga a 3306 cm<sup>-1</sup>. La banda amide-I, associata alla vibrazione di stiramento del gruppo carbonile, è apparsa a 1660 cm<sup>-1</sup>. La banda in mezzo-II, attribuita all'accoppiamento della flessione -N-H, è apparsa a 1536 cm<sup>-1</sup>.

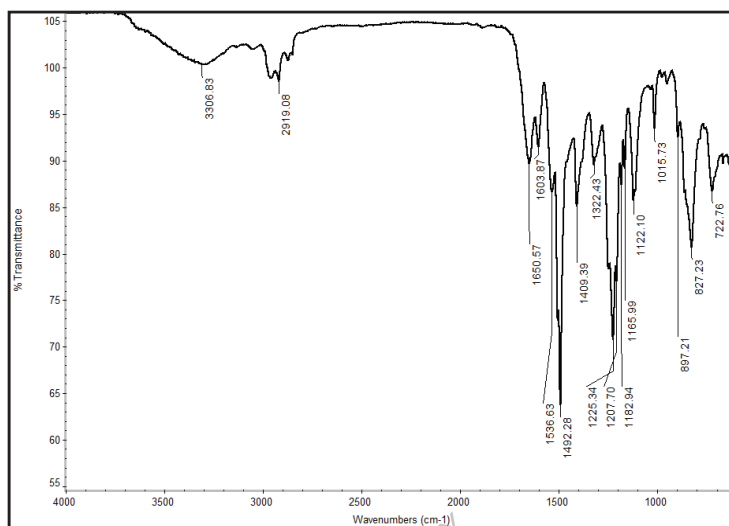
Anche tutti gli altri poli (etereammide) CPA-1, CPA-3 e CPA-5 hanno mostrato forti caratteristiche di bande di assorbimento a circa 1225 e 1182 cm<sup>-1</sup> (allungamento C - O -C asimmetrico e simmetrico, dovuto al gruppo etere).



**Fig 2B.1** Spettro FT-IR della CPA-1



**Fig 2B.2** Spettro FT-IR della CPA-3



**Fig 2B.3** Spettro FT-IR della CPA-5

### 2B.2.3. Proprietà del poli(etereammide)

#### Solubilità delle poliammidi

La solubilità delle poliammidi è stata testata in diversi solventi organici alla concentrazione del 3 wt % (w/v) e i dati sono riassunti nella **Tabella 2B.2**.

**Tabella 2B.2** Comportamento della solubilità del poli(etereammide) s

Polimero	Solventi							
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Piridina	THF	DCM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub>
CPA-1	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-2	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-3	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-4	+	+	+	+	-	-	-	+
CPA-5	+	+	+	+	-	-	-	+

+ : Solubile;

- : Insolubile al riscaldamento;

± : Poco

solubile



Le copoliammidi sono risultate solubili in DMF, DMAc, DMSO, NMP, piridina e conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente ed erano insolubili in DCM e THF. E' eccezionalmente riportato che la poliammide derivata da BAMPC con TPC è solubile in piridina a temperatura ambiente, ma la poliammide derivata da BAMPC con IPC è insolubile in piridina. Questi risultati hanno indicato che l'incorporazione del gruppo metilico del ciclopentidene del cardo e del gruppo metilico del pendente ha disturbato l'impallaggio chiuso delle catene polimeriche.

Così una migliore solubilità di questi copoli (etereammide), come previsto, può essere attribuita all'introduzione del gruppo del ciclopentidene cardo, del collegamento flessibile dell'etere e del gruppo metilico pendente nella spina dorsale del polimero.

### Proprietà termiche delle poliammidi

Il comportamento termico dei polimeri è stato valutato mediante termogravimetria dinamica e calorimetria differenziale a scansione. La **tabella 2B.3** incorpora i dati termici come la temperatura di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>), la temperatura per la perdita di 10% Wt. (T<sub>d</sub>) e il peso residuo a 900°C.

**Tabella 2B.3** Proprietà **fisiche** del poli(etereammide)

Polimero	Comportamento termico			
	T <sub>i</sub> °C	T <sub>d</sub> °C	Residuo Peso % a 900°C	T <sub>g</sub> °C
<b>CPA-1</b>	310	439	13	197
<b>CPA-2</b>	305	444	15	192
<b>CPA-3</b>	300	450	25	192
<b>CPA-4</b>	300	458	16	190
<b>CPA-5</b>	298	418	8	189

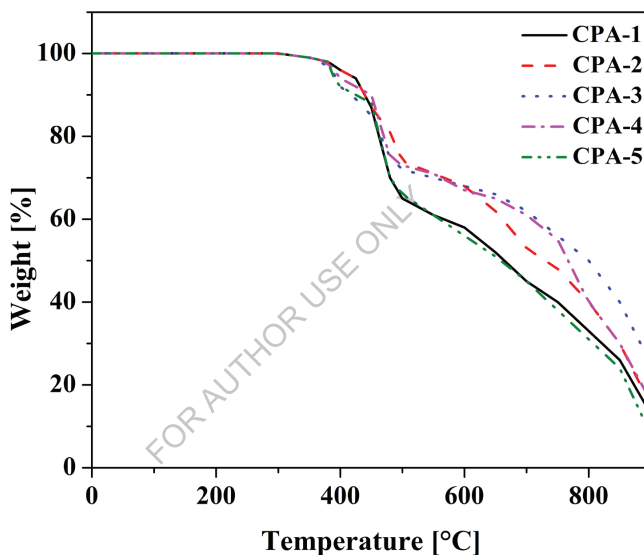
<sup>b</sup> Temperatura alla quale l'inizio della decomposizione è stato registrato da TG ad **una** velocità di riscaldamento di 10°C /min.

Tg- Temperatura di transizione vetrosa determinata al secondo riscaldamento da DSC ad una velocità di riscaldamento di 10°C /min

Td - Temperatura di decomposizione del 10 %.

Ti- Temperatura di decomposizione iniziale

La stabilità termica delle poliammidi è stata determinata mediante analisi termogravimetrica (TGA) alla velocità di riscaldamento di 10°C /min in atmosfera di azoto. Le curve TG delle poliammidi sono mostrate in **Fig 2B.4**



**Fig 2B.4** Curva TGA della poli(etereamide)s CPA-1 a CPA-5.

I valori Td ottenuti dalle curve TG per le poliammidi erano nell'intervallo 418-458°C, indicando la loro buona stabilità termica. L'intervallo di decomposizione iniziale era nell'intervallo 298-310°C. Il residuo di peso delle poliammidi riscaldate a 900°C in azoto era nell'intervallo 8-28%. Questa buona stabilità termica dei polimeri può essere attribuita alla struttura del nuovo diamante e del cloruro di diacido monomero.

Le curve DSC dei poli (etereammide) della BAMPC sono mostrate nella Fig 2B.5.

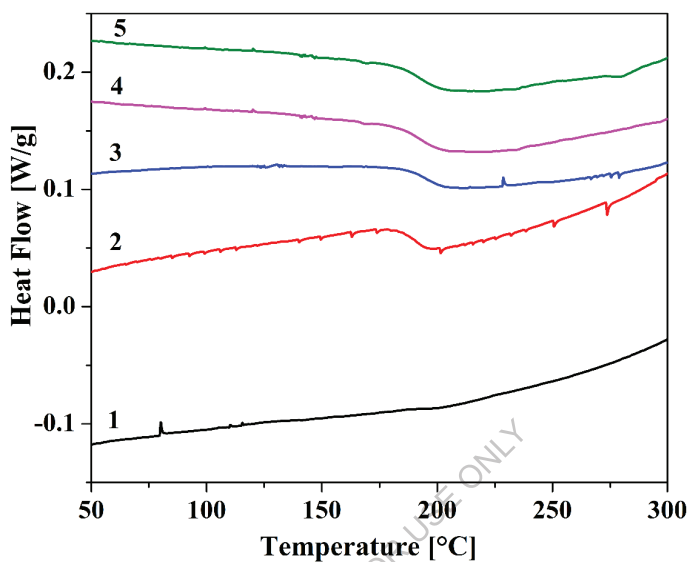


Fig 2B.5 Curva DSC della poli(etereammide)s CPA-1 a CPA-5.

Le temperature di transizione vetrosa delle copolie (etereammide) sono comprese tra 189°C e 197°C. Le curve DSC per tutti i polimeri hanno mostrato un andamento simile con valori quasi identici per Tg. La poliammide CPA-1 ha mostrato un valore di Tg più alto a causa della para catenazione di TPC. La poliammide CPA-5 ha mostrato un valore Tg inferiore, è attribuita alla metacatenazione di IPC.

I modelli di diffrazione a raggi X ad ampio angolo (WAXD) di poliammidi contenenti gruppi di ciclopentilidene cardo sono mostrati in Fig 2B.6. Le copolie (etereammide) mostrano un ampio alone nell'intervallo  $2\theta \approx 10-20^\circ$ , che indica la loro natura da amorfa a parzialmente cristallina. La poliammide (CPA-1) derivata da BAMPC con TPC è stata osservata parzialmente cristallina in natura, a differenza di IPC (CPA-5). Apparentemente, l'introduzione di gruppi metilici di ciclopentilidene cardo, etere e gruppi metilici pendenti in poliammide,

interferisce con l'imballaggio a catena densa, risultando così nella loro natura amorfa.

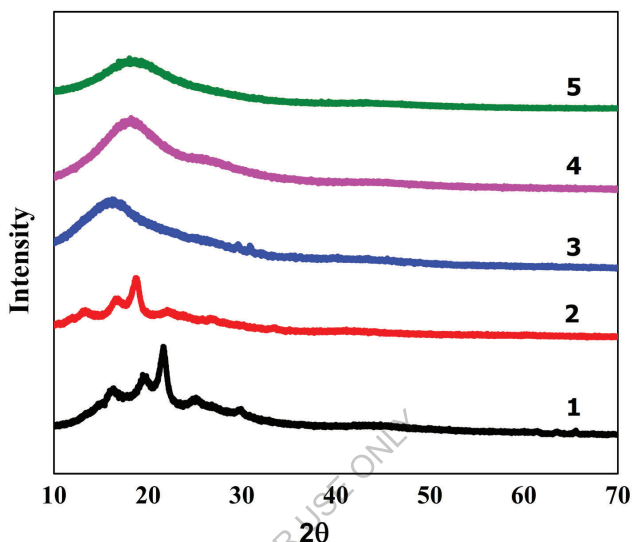


Fig 2B.6 Curva XRD della Co-poli(eteroamide)s CPA-1 a CPA-5

### 2B.3 Sintesi e conclusioni

- Utilizzando la soluzione a bassa temperatura soluzione di polimerizzazione romanzo bis (eteroamide); BAMPC è stato polimerizzato con IPC e / o TPC in proporzione molare diversa in solvente DMAc per sintetizzare la nuova serie di co-poli (eteroamide) CPA1 a CPA-5.
- Le viscosità intrinseche di queste poliammidi erano nell'intervallo da 0,81 a 0,84 dL/g, il che indica la presenza di pesi molecolari moderatamente elevati.
- La solubilità del poli(eteroamide) è stata testata in diversi solventi. Tutti i polimeri erano solubili in solventi aprotici polari quali DMF, DMSO, DMAc, NMP ecc. Questi polimeri si sono sciolti anche in piridina e m-cresolo caldo. I polimeri avevano una migliore solubilità a causa della disposizione casuale e non ordinata e della natura meno cristallina (cioè più amorfa). Ciò è stato

attribuito alla flessibilità del sistema causata dalla maggiore mobilità dei segmenti molecolari quando i polimeri amorfi interagiscono con il solvente. L'incorporazione di BAMPC ha aumentato notevolmente la solubilità. Così l'approccio di incorporazione di BAMPC è stato più efficace per migliorare la solubilità dei polimeri nei solventi organici; perché ha dato etere e metile contenente cardo ciclopentilidene moiety.

- La temperatura di transizione vetrosa del poli(etereammide) (189°C a 197°C) può consentire la lavorazione di polimeri al di sopra dei 197°C.
- La stabilità termica dei poli(etereammide) è stata valutata mediante analisi termogravimetrica dinamica in atmosfera di azoto, e tutti i polimeri hanno mostrato una perdita di peso del 10% tra 418°C e 458°C.
- Il modello di diffrazione dei raggi X dei polimeri ha suggerito che l'introduzione del gruppo del ciclopentano del cardo, del gruppo metilico del pendente, del collegamento dell'etere e della copolimerizzazione (che coinvolge TPC, IPC; catenazione di para-para e meta-meta) può aver interrotto la regolarità della catena e l'imballaggio che porta alla natura amorfa. L'osservazione di cui sopra supporta anche le proprietà di solubilità dei polimeri indagati.

## Capitolo 2C

### *Sintesi e caratterizzazione della copolimerica (ester-amide) a base di monomero di diester-diamina*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Le poliammidi aromatiche (aramidi) hanno un'eccellente resistenza meccanica e resistenza alle alte temperature. Tuttavia la loro infusibilità e la loro limitata solubilità nei solventi organici limita le applicazioni [177-181], quindi, molti sforzi sono stati fatti con l'obiettivo di progettare la struttura chimica della spina dorsale aromatica rigida con alcuni legami alifatici o eterociclici per ottenere aramidi che sono processabili con tecniche convenzionali [182.183]. I tentativi in questo settore includono l'introduzione di collegamenti flessibili, m, m'-linkages e gruppi di pendenti ingombranti nella catena polimerica, la conformazione non coplanare, che porta ad una diminuzione della cristallinità [184-186]. Questi cambiamenti abbassano la temperatura di fusione e portano a polimeri solubili e amorfi che possono aprire applicazioni nei settori delle membrane di separazione dei gas, dell'ingegneria, dei film, dei rivestimenti, delle materie plastiche, delle miscele di polimeri e dei compositi [187.188]. Gli studi si sono concentrati sull'inserimento di gruppi pendenti sia di estere che di gruppi pendenti ingombranti lungo la spina dorsale delle aramidi per ridurre al minimo il compromesso tra la lavorabilità e le proprietà utili delle aramidi. L'introduzione di legami di estere è nota per migliorare la lavorabilità e la durezza dei polimeri aromatici senza una significativa riduzione della stabilità termica [189-192]. Inoltre, l'integrazione del gruppo cardo può diminuire il legame con l'idrogeno e le interazioni a catena nelle poliammidi e in generale disturbare la co-planarità delle unità aromatiche per ridurre la densità di imballaggio e la cristallinità [193-196]. Questo dovrebbe migliorare la solubilità [197-198].

Nella presente indagine è stato sintetizzato e caratterizzato da tecniche spettrali un nuovo meta-orientato cardo aromatico diammina contenente ciclopentidene moiety, 1, 1-bis (3-aminobenzoilossifenil)ciclopentano; m-BAPCP, (III) è stato sintetizzato e caratterizzato da tecniche spettrali. Una serie di poli (ester-ammide) è stato sintetizzato da (III) con il metodo di policondensazione in soluzione a bassa temperatura con diverse proporzioni di

mol di IPC e TPC. I polimeri sono stati caratterizzati dalla misura degli spettri FT-IR, solubilità, viscosità intrinseca, calorimetria differenziale a scansione (DSC), analisi termogravimetrica (TGA) e modello di diffrazione dei raggi X in modo da studiare l'effetto dell'inserimento di moiety cardo ciclopentidene e collegamento estere così come la struttura di cloruro diacido aromatico diacido nella spina dorsale polimerica. È stato dimostrato che l'integrazione delle unità di cardo sia di estere che di ciclopentilidene nella spina dorsale del polimero è una via di successo per aumentare la solubilità delle aramidi, pur mantenendo un'elevata stabilità termica.

## **2C. 1 Sperimentale**

### **2C. 1.1 Materiali**

- Fenolo, acido 4-nitrobenzoico, acido acetico glaciale, acido cloridrico Conc. sono stati acquistati da S.D. prodotti chimici fini e utilizzati come ricevuto.

### **2C. 1.2 Sintesi del monomero Diester-Diamina**

#### **2C.1.2.1 Sintesi del cloruro di m- nitrobenzoile (MNBC).**

In un pallone a fondo rotondo da 100 ml dotato di condensatore a ricadere e tubo di protezione del cloruro di calcio, sono stati collocati 20 g (0,12 mol) di acido m- nitrobenzoico (MNBA) e 35 mL (0,48 mol) di cloruro di tionile. La miscela è stata mescolata con agitatore magnetico, e 4 mL di dimetilformammide sono stati aggiunti. La miscela di reazione è stata riscaldata a 80 ° C per 5 ore per ottenere soluzione chiara. L'eccesso di cloruro di tionile è stato rimosso per distillazione e le tracce di cloruro di tionile sono stati rimossi azeotropicamente utilizzando benzene secco. Il residuo è stato sciolto in esano secco e filtrato rapidamente sotto azoto, e il filtrato è stato sottoposto a distillazione per rimuovere l'esano. Il cloruro acido residuo (PNBC) è stato purificato mediante distillazione sotto vuoto e il distillato è stato ricristallizzato dall'esano secco.

Rendimento: 81 %.

M.P.: 74-76°C (Lit. 75°C).



### 2C. 1.2.2 Sintesi di 1, 1-bis (4-idrossifenilico) ciclopentano (BHPP) (I)

In un pallone a fondo rotondo da 500 mL dotato di pozzetto termometrico, sono stati collocati 141 g (1,5mol) di fenolo e 21 g (0,25 mol) di ciclopentanone. A questa soluzione sono stati aggiunti 100 mL di HCl al 36 % e 50 mL di acido acetico glaciale. La miscela di reazione risultante è stata mescolata per 8 ore a 45°C e tenuta per una notte a temperatura ambiente. Poi il prodotto di colore rosa è stato isolato per filtrazione e lavato con acqua calda fino a quando non è privo di fenolo e acido. Un bisfenolo grezzo (I) è stato purificato sciogliendo in quantità minima di 2 M NaOH a temperatura ambiente e la soluzione risultante è stata filtrata per rimuovere il prodotto gommoso. Il filtrato è stato acidificato con HCl conc. per produrre il precipitato. Il prodotto precipitato è stato filtrato, lavato con acqua fino a liberarlo dall'acido ed essiccato. Infine il bisfenolo grezzo, è stato reprecipitato dalla miscela metanolo-acqua per ottenere deboli cristalli rosa brillante.

**Rendimento:** 28,6 g (45,03 %)

**P.M.:** 168-170°C

**IR:** 3582, 3387, 3299, 2967, 2967, 2865, 1633, 1533, 1592, 1449, 1373, 1251, 1178, 1083, 835, 735, 681 cm<sup>-1</sup>

### 2C. 1.2.3 Sintesi di 1, 1-bis(3-nitrobenzoilossifenilico) ciclopentano (BNPC) (II)

1, 1- bis (4-idrossifenil)ciclopentano (BHPP) (10,16 g, 0,04 mol) è stato sciolto in 120 mL di N, N- dimetil acetammide (DMAc) secco; e trietil ammina (12 mL, 0,088 mol) sono stati mescolati in un pallone a fondo rotondo a tre collo da 500 mL dotato di un tubo di protezione di cloruro di calcio, un condensatore, un pozzetto termometrico e un agitatore magnetico. La miscela di reazione risultante è stata raffreddata a 5°C e una soluzione di cloruro di 3-nitrobenzoile (15,6 g; 0,084 mol) in DMAc (40 mL) è stata aggiunta a goccia per un periodo di circa 1 h. Dopo l'aggiunta completa, la miscela di reazione è stata mescolata a temperatura ambiente per 1 h e a 80°C per 8 h. La miscela di reazione è stata poi

versata in 600 mL di acqua. Il precipitato è stato raccolto per filtrazione, lavato accuratamente con acqua, metanolo ed essiccato. Il prodotto era di colore giallognolo chiaro.

**Rendimento:** 19,90 g (90 %)

**P.M.:** 186-188°C.

**IR:** 1742 cm<sup>-1</sup> (allungamento C=O); 1548, 1324 cm<sup>-1</sup> (allungamento -NO<sub>2</sub>) e 1284, 1170 cm<sup>-1</sup> (allungamento C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 9,04 (s, 2H), 8,54 (s, 2H), 8,52 (dd, 2H), 7,77 (dd, 2H), 7,28 (d, 4H), 7,18 (d, 4H), 2,36 (m, 4H), 1,80 (m, 4H).

### **2C. 1.2.4 Sintesi di 1, 1-bis(3-amminobenzoilossifenil) ciclopentano (BABPC) (III)**

Una miscela di 13,80 g (0,025 mol) del composto bis(estere-nitro) BNPC e 0,284 g di 10% Pd/C in 150 mL di DMAc è stata mescolata a temperatura ambiente sotto una pressione di 4 kg/cm<sup>2</sup> di idrogeno. L'avanzamento della reazione è stato supervisionato da TLC. Il tempo necessario per la completa conversione del dinitro in diamina è stato di circa 30 h. La soluzione è stata filtrata per rimuovere il catalizzatore, e il filtrato ottenuto è stato versato in 700 mL di acqua agitata per dare un prodotto verde chiaro, m-BABPC. Infine il bis (esteramina) (m-BABPC) è stato ricristallizzato da DMF-metanolo miscela, filtrato lavato con metanolo ed essiccato.

**Rendimento:** 9,6 g (78 %)

**P.M.:** 264-266°C.

**IR:** 3450 cm<sup>-1</sup> (allungamento N-H), 3360, 2960 (allungamento C-H), 1728 cm<sup>-1</sup> (allungamento C=O), e 1292, 1168 cm<sup>-1</sup> (allungamento C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 7,59 (d, *J* = 8,9Hz, 2H), 7,49 (d, *J* = 8,6Hz, 2H), 7,46 (s, 2H), 7,24 (d, *J* = 7,6Hz, 4H), 7,06 (t, *J* = 7,8Hz, 4H), 6,96 (d, *J* = 7,8Hz, 2H), 5,12 (s, NH<sub>2</sub>, 4H), 2,30 (m, 4H), 1,68 (m, 4H)

**<sup>13</sup>C NMR (100MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 165,47, 152,61, 148,88, 146,08, 129,95, 128,95, 127,96, 121,46, 119,64, 118,05, 115,31, 55,14, 38,65, 22,82

### **2C. 1.3 Sintesi di poli(ester-ammide)s da 1, 1-bis(3-aminobenzoilossifenil) Ciclopentano**

In un pallone a fondo rotondo a tre colli da 100 mL dotato di un agitatore magnetico, è stato aggiunto al pallone un ingresso per gas azoto, un tubo di protezione per il cloruro di calcio e un pozzetto termometrico da 0,492 g (0,001 mol) 1, 1-bis (3- aminobenzoilossifenilico) ciclopentano (m-BABPC) e 3 mL di DMAc secco. La miscela è stata mescolata sotto atmosfera di azoto fino al completo scioglimento. La miscela di reazione è stata raffreddata a -15°C con l'aiuto di miscela ghiaccio-sale. Il cloruro di tereftaloile da 0,203 g (0,001 mol) è stato aggiunto in due lotti con agitazione continua per 2 h a 0°C. Poi la miscela è stata mescolata per 12 ore a temperatura ambiente; e neutralizzata con 0,075 g (0,00104 mol) di carbonato di litio e riscaldata a 80°C, per 20 min. È stato poi degassato sotto vuoto e il polimero è stato precipitato aggiungendo la miscela di reazione in eccesso di metanolo rapidamente mescolato. Il polimero precipitato è stato filtrato, lavato con acqua e infine con metanolo. È stato essiccato a 80 ° C sotto vuoto per 6 h. La resa del polimero (PEA-1) era del 100 % e la viscosità intrinseca del polimero era 0,46 dL/g. L'altro poli (ester-ammide) PEA-2 a PEA-5 sono stati prodotti utilizzando procedura simile, dove in una miscela di mol % diversa percentuale di (TPC) e (IPC) sono stati policondensati con (m-BABPC).

### **2C.2 Risultati e discussione**

Le diammine sono preziosi mattoni per la sintesi di polimeri ad alte prestazioni, tra cui le poliammidi e i loro copolimeri. Per estendere l'efficacia di questi polimeri ad alte prestazioni è stato un obiettivo a lungo desiderato progettare e preparare le diammine, che producono poliammidi solubili e lavorabili senza sacrificare troppo la stabilità termica. Inoltre, la copolimerizzazione è un approccio efficace per migliorare la solubilità delle poliammidi [199-201]. Anche se la maggior parte dei polimeri solubili è stata preparata mediante combinazioni delle modifiche strutturali, sembra che un collegamento flessibile o attorcigliato sia un requisito necessario per la solubilità.

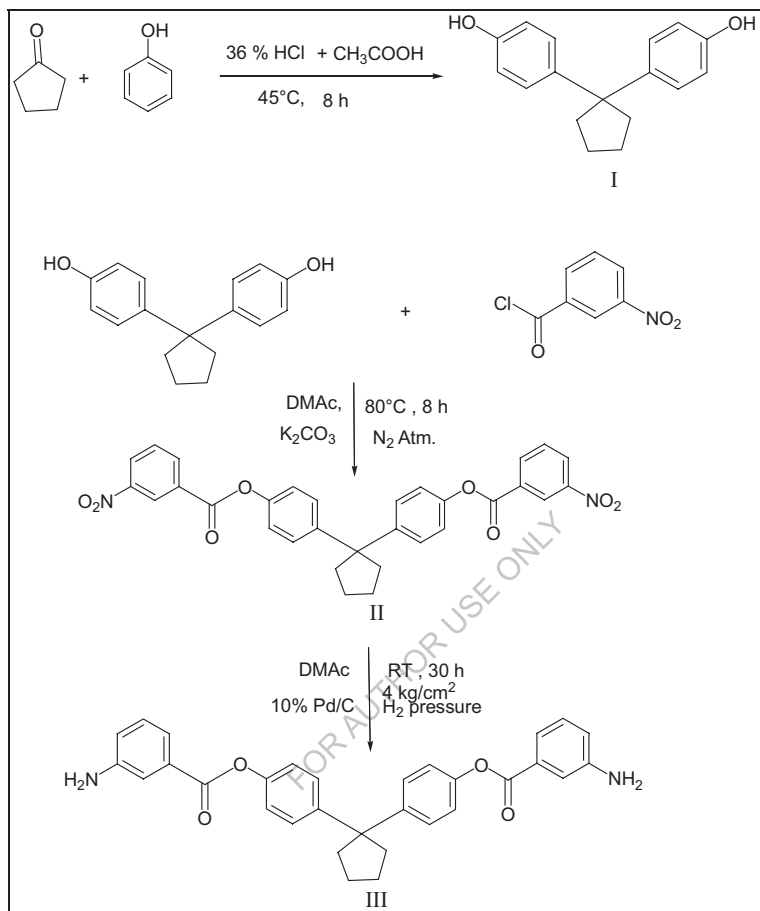
I co-polimeri con legami di etere ed estere portano alla flessibilità delle poliammidi senza negoziare la stabilità termica.

L'obiettivo principale di questo studio è stato quello di migliorare la solubilità delle nuove poliammidi attraverso la progettazione e la sintesi di nuove diammine. Pertanto, per la preparazione di una diammina flessibile con gruppo estere incorporato, è stata eseguita una serie di reazioni.

### **2C.2.1 Sintesi di 1, 1-bis(3- amminobenzoilossifenil) ciclopentano**

Il romanzo diester-diamina, 1, 1-bis (3-amminobenzoilossifenilico) ciclopentano (III) (m-BABPC) è stato sintetizzato da fenolo e ciclopentanone in diverse fasi. (**Schema 2C.1**)

FOR AUTHOR USE ONLY

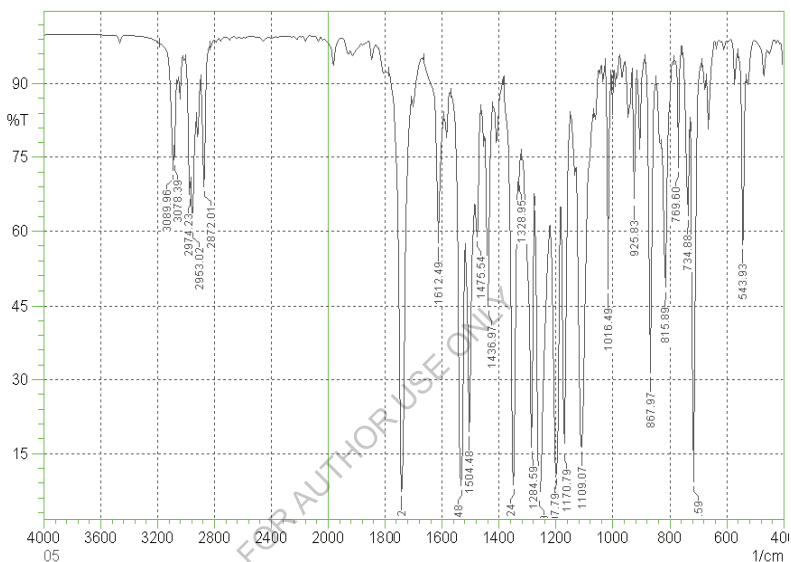


**Schema 2C.1** Sintesi di 1, 1-bis(3- amminobenzoilossifenil) ciclopentano (III)

1, 1-bis (4-idrossifenilico) ciclopentano (I) è stato sintetizzato facendo reagire il fenolo con il ciclopentanone in presenza di catalizzatore acido. Il cloruro di m-nitrobenzoile (MNBC) è stato sintetizzato da m- acido nitrobenzoico (MNBA) e cloruro di tionile.

1, 1-bis (3- nitrobenzoilossifenilico) ciclopentano (BNPC) (II) è stato preparato per condensazione di BHPP con due moli di m- nitrobenzoil cloruro. La struttura del nuovo BNPC è stata confermata dagli spettri IR, <sup>1</sup>H NMR.

Lo spettro infrarosso di (II) ha mostrato assorbimenti caratteristici a 1742 carbonile ( $>C=O$ ) stiramento; 1548, 1324 nitro ( $-NO_2$ ) stiramento e 1284, 1170  $cm^{-1}$  etere (C-O-C) stiramento (Fig 2C.1). La banda di assorbimento a 867  $cm^{-1}$  e 702  $cm^{-1}$  è dovuta alla metasostituzione ad anello aromatico.



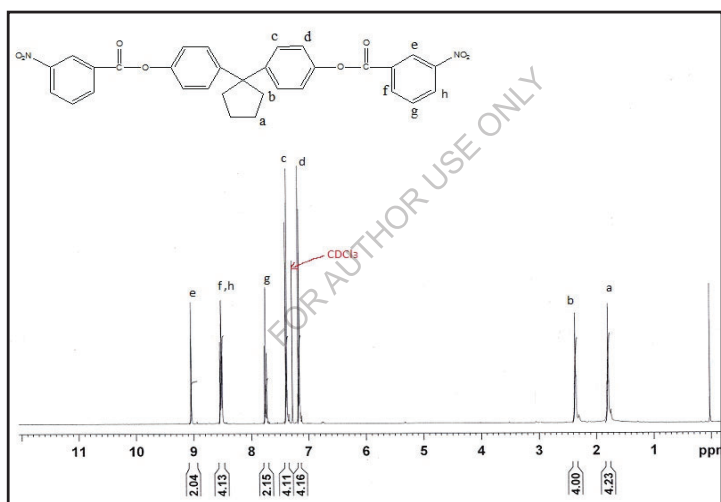
**Fig 2C.1** FT-IR di 1, 1-bis (3- nitrobenzoiossifenilico) ciclopentano (II)

Lo spettro  $^1H$  NMR (Fig 2C.2) della (II) mostrava il singoletto a 9,04; 9,02; il singoletto a 8,54; 8,52; il singoletto a 7,77; 7,75; 7,63  $\delta$  corrispondente ai protoni aromatici dell'anello fenilico fissato al gruppo nitro e a 7,48; 7,28; 7,18; 7,16  $\delta$  per il protone aromatico dell'anello fenilico con la frazione di ciclopentilidene. I picchi a 2,36 e 1,80  $\delta$  corrispondono al protone alifatico della frazione di ciclopentilidene.

Il composto di bis (estere-nitro) (II) su idrogenazione catalitica (Pd/C) ha prodotto 1, 1-bis (3-amminobenzoilossifenil) ciclopentano (III) (m-BABPC). La

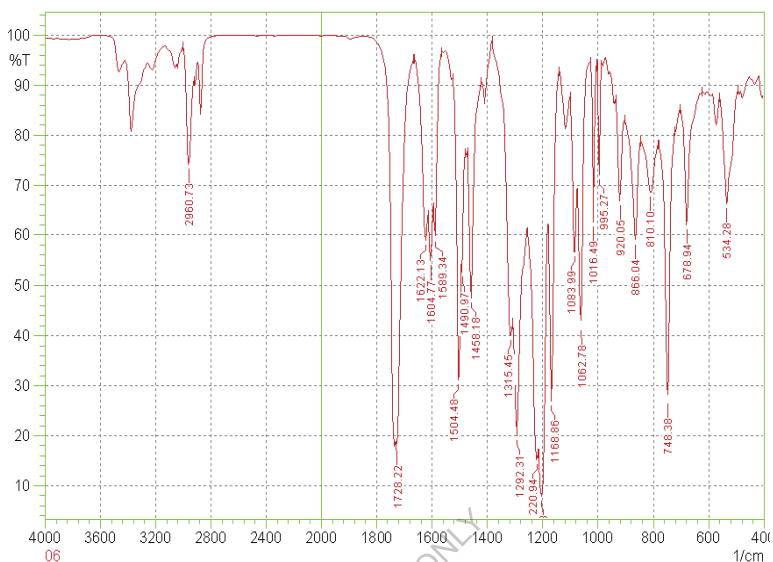
struttura del bis (ester-amina) (III) è stata confermata da IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, DEPT-135 spettri.

Lo spettro FT-IR dello spettro m-bis(ester-amina) (III) (**Fig 2C.3**) mostra la caratteristica banda di assorbimento a 1728  $\text{cm}^{-1}$  (C=O allungamento). Sono state osservate bande di assorbimento a 3440-3360  $\text{cm}^{-1}$  (allungamento N-H) e 1220, 1168  $\text{cm}^{-1}$  (allungamento C-O-C). La banda a 3010  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta all'allungamento aromatico C-H e la banda a 2939  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta all'allungamento alifatico C-H del ciclopentano. La banda di assorbimento a 866  $\text{cm}^{-1}$  e 748  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta alla metasostituzione ad anello aromatico.



**Fig 2C.2**  $^1\text{H}$  NMR di 1, 1-bis (3- nitrobenzoirossifenilico) ciclopentano (II)

Lo spettro NMR del protone (**Fig 2C.4**) della (III) mostrava segnali protonici aromatici a 7,59; 7,49; 7,24; 7,06; 6,86  $\delta$  come previsto con l'integrazione e lo schema di divisione desiderato. Il segnale del gruppo amminico è apparso a 5.12  $\delta$ . Picchi a 2,30 e 1,68  $\delta$  corrispondono a protoni di metilene della frazione di ciclopentilidene.



**Fig 2C.3** Spettro FT-IR di 1, 1-bis (3-aminobenzoilossifenil) ciclopentano (III)

Lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR (**Fig 2C.5**) della (III) mostrava quattordici segnali NMR a 14 tipi di atomi di carbonio diversi. I segnali NMR del carbonio carbonilico apparivano a 165,47  $\delta$ ; mentre i carboni terziari mostravano segnali a 152,61 (C-NH<sub>2</sub>); 148,88, 146,08, 129,95 e 55,14  $\delta$ . I carboni CH apparivano a 128,95, 127,99, 121,23, 119,64, 118,05, 115,31  $\delta$ , mentre il carbonio CH<sub>2</sub> dava segnali NMR a 38,65, e 22,82  $\delta$  confermando la formazione di composti amminici.

Anche lo spettro DEPT-135 di bis (estere - ammina) conferma la struttura della (III), tutti i carboni quaternari erano assenti nello spettro e i picchi dei carboni CH apparivano come rovescio (segnali positivi) a 129.34, 127.97, 121.47, 114.39  $\delta$  e CH<sub>2</sub> apparivano come rovescio (segnali negativi) a 38.65 e 22.82  $\delta$ .(Fig-2C.6)



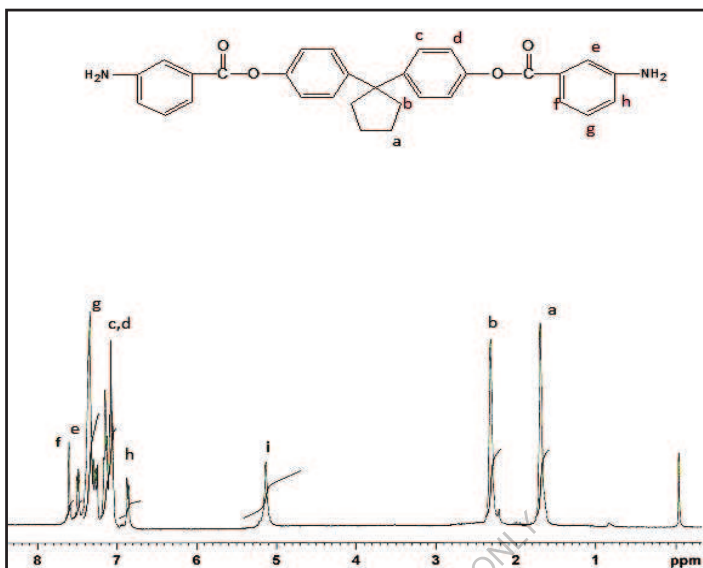


Fig 2C.4  $^1\text{H}$  NMR di 1, 1-bis (3- aminobenzoilossifenil) ciclopentano

(III)

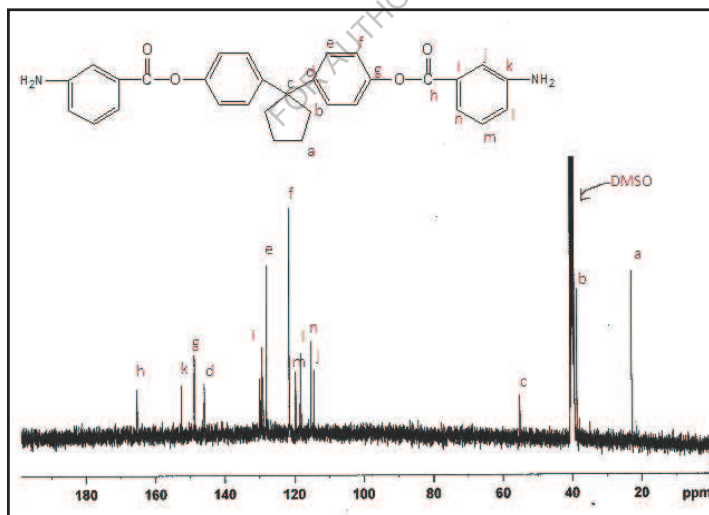
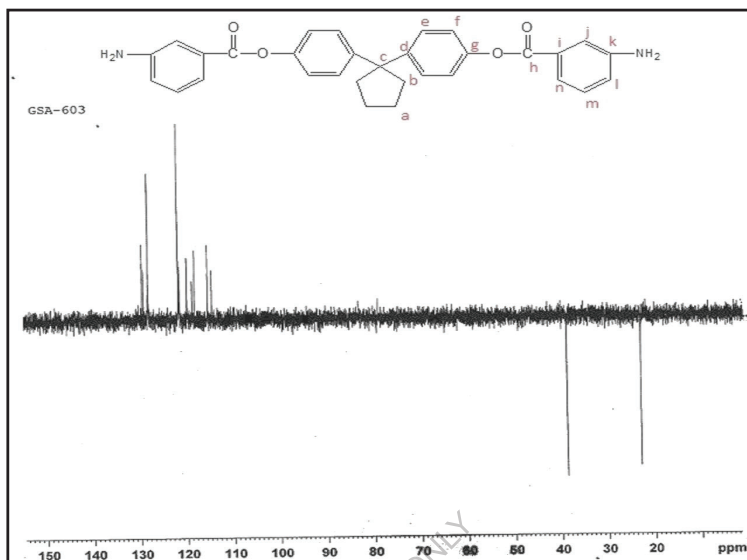


Fig 2C.5  $^{13}\text{C}$  NMR di 1, 1-bis (3- aminobenzoilossifenil) ciclopentano

(III)



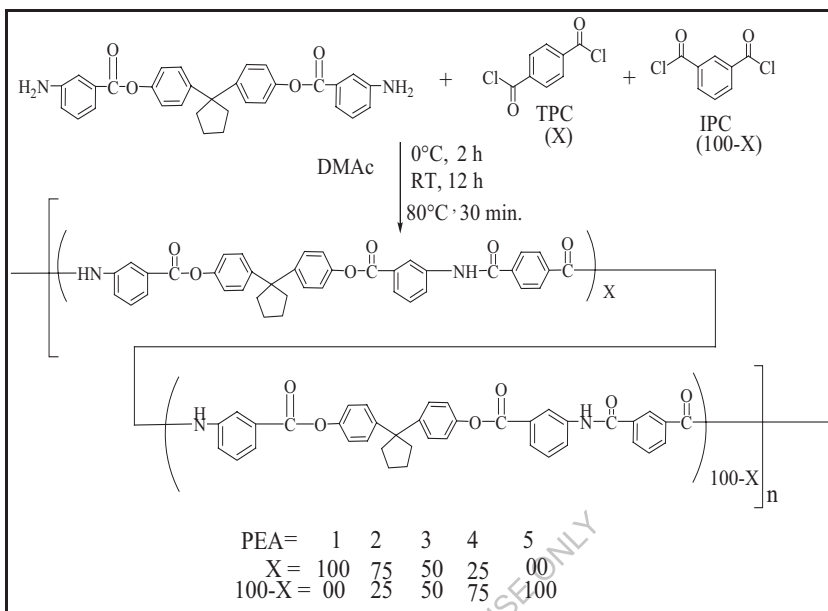
**Fig 2C.6** DEPT-135 di **1**, 1-bis(3- amminobenzoilossifenilico) ciclopentano  
(III)

### 2C.2.2 Sintesi di poli(ester-ammidi) da **1**, 1-bis(3-amminobenzoilossifenil) ciclopentano

Poli (ester-amide) aromatici sono stati sintetizzati (**Schema 2C.2**) per condensazione di (m-BABPC), (III) con IPC e / o TPC in diverse proporzioni molli da polimerizzazione a bassa temperatura soluzione di polimerizzazione in DMAc. La polimerizzazione è stata preceduta da una soluzione viscosa. I polimeri risultanti sono stati precipitati versando le soluzioni viscosi in metanolo.

#### 2C.2.3 Proprietà del poli(ester-ammide)

I dati di Mol %, resa e viscosità del poli (ester-ammide) da (m-BABPC), (III) sono presentati nella **Tabella 2C.1**. Tutti i polimeri sono stati ottenuti con buoni rendimenti (dal 98 al 100 %). Le viscosità intrinseche dei polimeri erano nell'intervallo da 0,30 a 0,46 dL/g; ciò indica la formazione di polimeri di peso molecolare da moderato a ragionevolmente alto.



**Schema 2C.2** Sintesi del poli(ester-amide) (da PEA-1 a PEA-5)

**Tabella 2C.1** Rendimento e viscosità di poli(ester-amide)<sup>a,cn</sup>

Polimero	Monomeri			Rendimento	Viscosità intrinseca
	Diamine BABCP Mol % molare	TPC Mol % molare	IPC mol%		
PEA-1	100	100	0	100	0.46
PEA-2	100	75	25	99	0.32
PEA-3	100	50	50	98	0.36
PEA-4	100	25	75	99	0.33
PEA-5	100	0	100	100	0.30

<sup>a</sup>Le viscosità intrinseche sono state misurate ad una concentrazione dello 0,5% (W/V) in NMP a 30°C

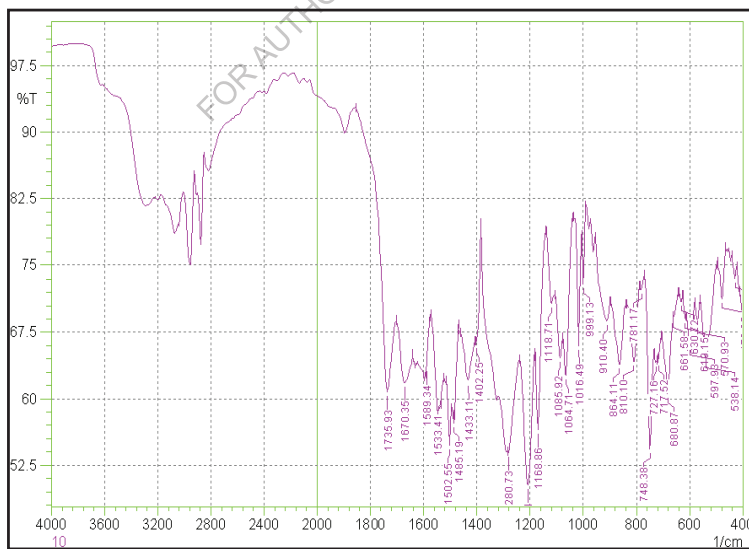
<sup>b</sup>Polimerizzazione è stata effettuata con 1 mmol di m-BABPC (III) e 1 mmol di TPC e/o IPC.

## Caratterizzazione strutturale

Le caratteristiche strutturali dei poli (ester-amide) sono state caratterizzate dalla spettroscopia FT-IR. Lo spettro infrarosso del polimero PEA-1 ha mostrato caratteristiche di assorbimento a 3320 cm<sup>-1</sup> (allungamento N-H), 1502 cm<sup>-1</sup> (piegatura N-H), 1670 cm<sup>-1</sup> (allungamento C=O dell'ammide). La banda di assorbimento a 864 cm<sup>-1</sup> e 748 cm<sup>-1</sup> indica la metacatenazione (**Fig 2C.7**).

Il polimero PEA-2 ha mostrato bande di assorbimento simili, che sono leggermente spostate verso il lato di frequenza più bassa, cioè a 3343 (N-H stretching), 1502 (N-H bending), 1650 cm<sup>-1</sup> (ammide C=O stretching). La banda di assorbimento a 862 cm<sup>-1</sup> e 747 cm<sup>-1</sup> indica la metacatenazione (**Fig 2C.8**).

Il polimero PEA-5 ha mostrato bande di assorbimento simili, che sono leggermente spostate verso il lato di frequenza più bassa, vale a dire a 3310 (N-H stretching), 1504 (N-H bending), 1660 cm<sup>-1</sup> (ammide C = O stretching). La banda di assorbimento a 864 cm<sup>-1</sup> e 750 cm<sup>-1</sup> indica la metacatenazione (**Fig 2C.9**).



**Fig 2C.7** Spettro FT-IR di PEA-1

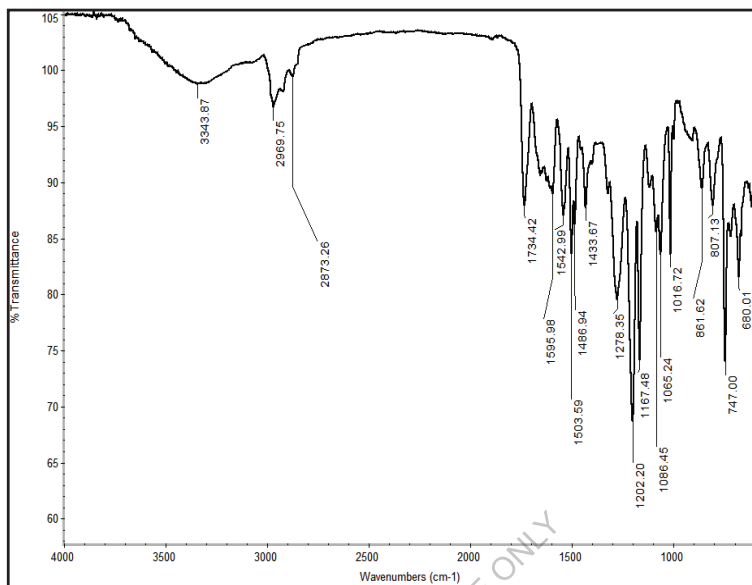


Fig 2C.8 Spettro FT-IR di PEA-2

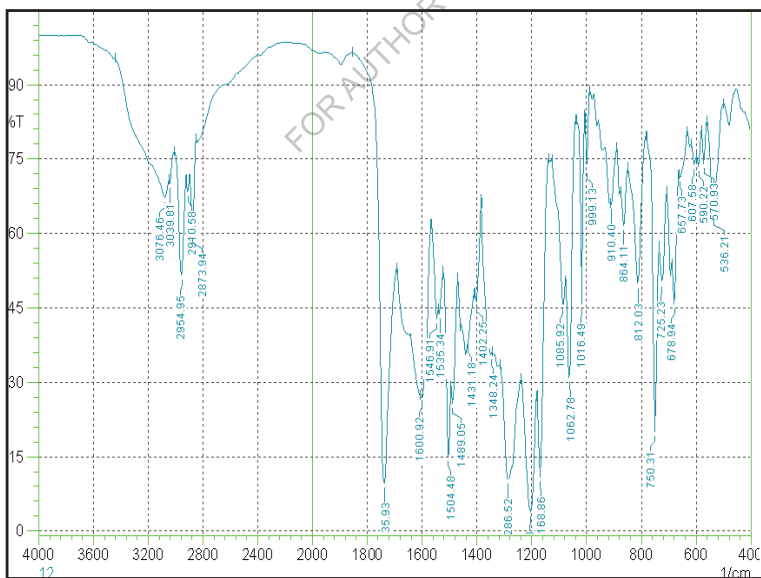


Fig 2C.9 Spettro FT-IR di PEA-5



polimerica, meta catenazione di nuovo monomero e la copolimerizzazione ha portato alla natura amorfa dei polimeri.

### Proprietà termiche

Il comportamento termico dei polimeri è stato valutato mediante termogravimetria e calorimetria differenziale a scansione.

La tabella 2C.3 comprende i dati termici come la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la temperatura di decomposizione iniziale ( $T_i$ ), la temperatura di perdita del 10 % Wt. di perdita ( $T_d$ ) e il peso residuo a 900°C

**Tabella 2C.3** Proprietà termiche del Poli(estero-ammide)s

Polimero	Comportamento termico			
	$T_i$ °C	$T_d$ °C	Peso Residuo % in peso a 900°C	$T_g$ °C
PEA-1	245	425	44	222
PEA-2	205	355	35	214
PEA-3	215	315	40	202
PEA-4	205	375	47	200
PEA-5	215	365	35	196

<sup>b</sup>Temperatura alla quale l'inizio della decomposizione è stato registrato da TG ad una velocità di riscaldamento di 10°C /min.

$T_g$  - Temperatura di transizione vetrosa determinata al secondo riscaldamento da DSC ad una velocità di riscaldamento di 10°C /min

$T_d$  - Temperatura di decomposizione del 10%.

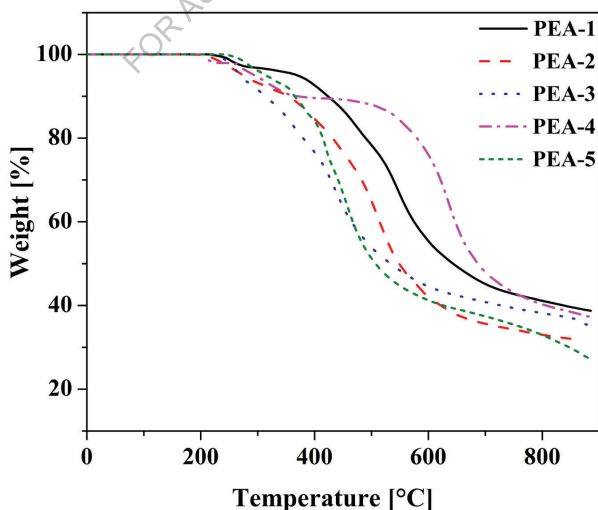
$T_i$  - Temperatura di decomposizione iniziale.

La stabilità termica delle poliammidi è stata studiata mediante analisi termogravimetrica (**Fig 2C.10**) ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min in atmosfera di azoto. La temperatura di decomposizione iniziale ( $T_i$ ), la temperatura alla quale la perdita di peso del 10 % ( $T_d$ ) e la resa del carbone a 900°C sono state determinate dai termogrammi originali. I valori di  $T_i$  e  $T_d$  variano rispettivamente

tra 205°C e 245°C e tra 315°C e 425°C. La perdita di peso residua a 900°C era compresa tra il 35 e il 47%. L'effetto della meta e della para catenazione era chiaramente visibile lungo la serie di polimeri, poiché la composizione del TPC aumenta la stabilità.

Le curve DSC mostrate in **Fig 2C.11** rappresentano la Tg delle poliammidi sintetizzate dalla nuova diammina m-BABPC. Le temperature di transizione vetrosa di queste poliammidi sono nell'intervallo da 196°C a 222°C.

Le temperature di transizione vetrosa (Tg) dei polimeri PEA-1, hanno mostrato un valore più alto 222°C in quanto deriva dal cloruro di tereftaloile (TPC) che ha la para catenazione e che attribuisce a formare una catena rigida, ma il polimero PEA-5 ha indicato valori di Tg relativamente più bassi a causa della metacatenazione del cloruro di isoftaloile (IPC). I polimeri hanno mostrato Tg nell'intervallo 196 -222°C. Questa diminuzione del valore di Tg può essere spiegata sulla base dell'uso di nuovo monomero contenente metacatenazione, linkage estere così come ciclopentilidene cardo moiety che disturba la regolarità della catena e la chiusura dell'imballaggio.

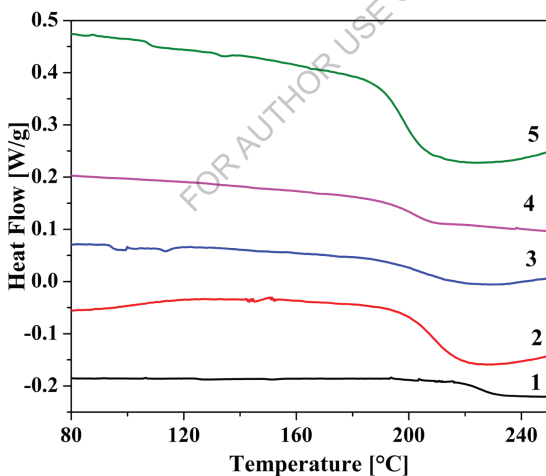


**Fig 2C.10** TGA di Poli(ester-amide)s PEA-1 a PEA-5

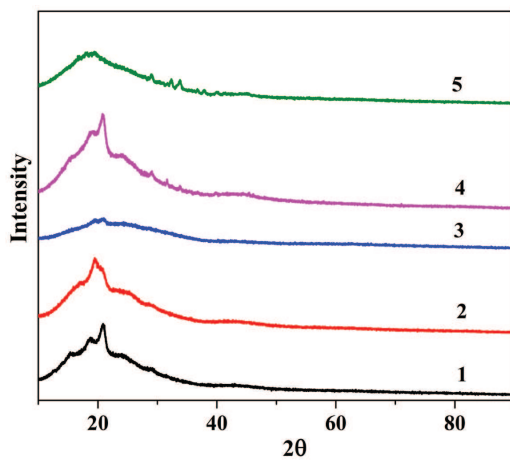


## Studi XRD

Tutti i poli (ester-amide) sono stati strutturalmente caratterizzati da studi di diffrazione a raggi X ad ampio angolo (WAXD) (**Fig 2C.12**). Si osserva che tutti i polimeri presentano una natura da semicristallina ad amorfa. Ulteriori miglioramenti in natura amorfa del polimero PEA-3 possono inoltre essere attribuiti al posizionamento casuale dei monomeri, causato dalla combinazione di due monomeri (TPC e IPC) in copolimerizzazione con un nuovo monomero contenente metacollegamento, che riduce la disposizione ordinata delle catene polimeriche con conseguente riduzione della cristallinità e portando alla natura amorfa. Questo comportamento è supportato dalla solubilità, in cui la PEA-3 è solubile in tutti i solventi aprotici polari e i polimeri rimanenti scarsamente solubili in DMF, DMAc, DMSO, ecc.



**Fig 2C.11** DSC di Poli(ester-amide)s PEA-1 a PEA-5



**Fig 2C.12** XRD di Poli (ester-amide)s PEA-1 a PEA-5

FOR AUTHOR USE ONLY

### 2C. 3 Sintesi e conclusioni

- Monomero romanzo; 1, 1-bis (3-aminobenzoilossifenil) ciclopentano (m-BABPC), è stato sintetizzato e caratterizzato da costanti fisiche, IR, NMR e tecniche spettrali di massa.
- Utilizzando la soluzione a bassa temperatura soluzione di polimerizzazione romanzo bis (estere - ammina); m-BABPC è stato polimerizzato con IPC e / o TPC in diverse proporzioni di mol mol in solvente DMAc.
- I valori di viscosità intrinseca erano nell'intervallo da 0,25 a 0,46 dL/g che indicano la presenza di pesi molecolari moderatamente elevati.
- La solubilità del poli (ester-ammide) è stata testata in diversi solventi. Tutti i polimeri erano solubili in solventi aprotici polari, cioè NMP e piridina. Questi polimeri sono stati anche parzialmente disciolti in DMF, DMAc e DMSO. I polimeri avevano una solubilità moderata a causa della disposizione casuale e non ordinata e della natura meno cristallina (cioè più amorfa). Così una migliore solubilità di questi poli (estero-amide) s come previsto; può essere attribuito all'introduzione di cardo ciclopentilidene moiety, collegamento estere flessibile nella spina dorsale del polimero, struttura a manovella di monomero romanzo e copolimerizzazione ha portato a natura semicristallina ad amorfa del polimero
- La temperatura di transizione vetrosa del poli (ester-ammide) è stata nell'intervallo 196 -222°C.
- La stabilità termica del poli(ester-ammide)s è stata valutata mediante analisi termogravimetrica dinamica in atmosfera di azoto, e tutti i polimeri hanno mostrato una perdita di peso del 10% tra 315°C e 425°C. Questa elevata stabilità termica è caratteristica dei poli (estero-ammide) aromatici.
- Il modello di diffrazione a raggi X dei polimeri ha suggerito che l'introduzione del gruppo di ciclopentilidene pendente e del collegamento degli esteri e della copolimerizzazione (che coinvolge TPC, IPC; catenazione di para-para e

meta-meta) potrebbe aver interrotto la regolarità della catena e l'imballaggio che porta alla natura amorfa. L'osservazione di cui sopra supporta anche le proprietà di solubilità dei polimeri indagati.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Capitolo-2D

### *Sintesi e caratterizzazioni di Poli(etereammide) a base di Monomeri Diacidi*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Le poliammidi aromatiche attirano molta attenzione per le loro resistenze chimiche e termiche, nonché per la loro elevata resistenza e l'alto modulo in forma di fibra. Tuttavia questi materiali soffrono di una scarsa lavorabilità a causa della loro inadeguata solubilità, delle temperature di transizione vetrosa estremamente elevate e dell'infusibilità causata dall'elevata cristallinità e rigidità delle spine dorsali dei polimeri e che li rendono molto difficili da lavorare con metodi di spin coating o termoformatura [202-203]. Molto sforzo è stato fatto per produrre polimeri aromatici strutturalmente modificati che hanno migliorato la solubilità e la lavorabilità con il mantenimento della loro elevata stabilità termica. È noto che la solubilità dei polimeri è spesso aumentata quando legami flessibili come [-O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-], gruppi pendenti voluminosi (come t-butile, adamantyl e naftile), grandi gruppi pendenti o costituenti polari come segmenti eterociclici sono integrati nella spina dorsale del polimero che altera la cristallinità e le interazioni intermolecolari [204-206]. Se il gruppo cardo o pendente viene scelto con cura, è possibile aumentare la solubilità senza compromettere le proprietà meccaniche e termiche in misura maggiore [207-215]. Nello studio di letteratura abbiamo osservato che la sintesi di diverse poliammidi che contengono moieties pendenti o cardo come cicloesilidene, t-butile, adamantio, naftile, così come l'inserimento di legami flessibili come O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- nella catena principale con una maggiore solubilità e proprietà termiche [216-239].

In questo articolo, la sintesi e la caratterizzazione di sei nuove poliammidi da SPA-1 a SPA-6 contenenti moieties di ciclopentilidene nella catena principale è riportata dalla reazione di policondensazione fosforilata dello Yamazaki di 1,1-bis[4-(4-carbossimetilene fenossi) fenil]ciclopentano (BCMPP) e 4,4'-diamino difenil etere (SPA-1); 4,4'-diamino difenilmetano (SPA-2); 4,4'-diamino difenil solfone (SPA-4); 1,4'-diamino difenil solfone (SPA-3); 1,1-bis(4(4'-aminofenossi)fenil)ciclopentano (SPA-5) e 1,3-bis(4-ammino fenossi)benzene (SPA-6) utilizzando N-metil-2-pirrolidone (NMP), trifenilfosfito e piridina come

agenti condensanti. Questi polimeri hanno un anello di ciclopentilidene come componente del cardo e -O-, -CH<sub>2</sub>- legami flessibili nella catena principale per migliorare la solubilità nei solventi organici senza sacrificare la stabilità termica. Pertanto la sintesi di poliammidi solubili e lavorabili è stato un importante interesse di ricerca. È altamente auspicabile che questi polimeri siano solubili in alcuni solventi organici specifici per facilitare la lavorazione, tuttavia dovrebbero mantenere la resistenza ai solventi comuni durante il loro uso. Abbiamo riportato la serie di nuovi poli(etereammide)s da diacidi di nuova sintesi.

## **2D. 1 Sperimentale**

### **2D. 1.1 Materiali**

- Tutti i reagenti come 4, 4'-Oxydianiline; 4, 4'-metilendianilina; 4, 4'-Sulfonyl dianiline, trifenil fosfato sono stati acquistati da Sigma Aldrich e utilizzati come ricevuti.
- La p-Fenilene diammina è stata purificata mediante ricristallizzazione in etanolo.
- I monomeri 1, 3-bis(4-amminofenossi) benzene (BAPB) e 1, 1'-bis(4(4-amminofenossi)fenil)ciclopentano (BAPC) sono stati ricristallizzati dall'etanolo.
- Il 4-fluoronitrobenzene è stato acquistato da Spectrochem e utilizzato come ricevuto.
- N, N'-dimetilformammide (DMF) refluxo su P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, decantato e purificato da distillazione vaccinale. Lo zolfo disponibile in commercio è stato anche purificato per refluxo con ossido di calcio per 30 minuti e riprecipitato con 1:1 HCl.

### **2D. 1.2 Sintesi del monomero di etere diacido**

#### **2D. 1.2.1 Sintesi di 1, 1-bis(4-idrossifenil) ciclopentano (I)**

Il bisfenolo (I) è stato sintetizzato secondo la procedura riportata nel capitolo 2C.1.2.2

### **2D. 1.2.2 Sintesi di 1, 1-bis [4 (4-acetil fenossio) fenil]ciclopentano(II)**

In un pallone a fondo rotondo a tre collo da 500 mL, dotato di tubo di protezione al cloruro di calcio, pozzetto termometrico, ingresso gas N<sub>2</sub> e agitatore magnetico, sono stati inseriti 12,7 g di bisfenolo (I) (0,05 mol) e 13,814 g di fluoroacetofenone (0,1 mol) in 125 mL di N,N-dimetil acetammide (DMAc), poi sono stati aggiunti 13,821 g di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro. La miscela di reazione risultante è stata reflussata per 12 ore, poi lasciata raffreddare a temperatura ambiente e l'acqua è stata aggiunta per precipitare il prodotto. Il prodotto è stato isolato per filtrazione, lavato con acqua e infine essiccato sotto vuoto. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante ricristallizzazione da metanolo.

Rendimento: 21,7 g (88,97%)

P.M.: 90-92°C.

**IR:** 2972, 2868, 1985, 1591, 1497, 1452, 1355, 1321, 1243, 1169, 1159, 1159, 1107, 1012, 957, 880, 848, 828, 768, 712 cm<sup>-1</sup>

### **2D.1.2.3 Sintesi di 1, 1-bis[4-(4-tioacetomorfolide fenossifenilico)fenil]ciclopentano (III)**

In un pallone a fondo rotondo da 100 mL dotato di condensatore a riflusso e agitatore magnetico sono stati posti 9,8 g (0,02 mol) di dichetone (II); 1,84 g (0,06 mol) di zolfo e 5,227 g (0,06 mol) di morfolina (5,2 mL). La miscela di reazione risultante è stata mescolata inizialmente sotto leggero riflusso fino a quando l'evoluzione dell'idrogeno solforato si è calmata e più vigorosamente a 140°C per 14 h. La miscela di reazione è stata lasciata raffreddare e poi sono stati aggiunti 90 mL di etanolo per ottenere un prodotto colorato a tampone che è stato filtrato, lavato con eccesso di etanolo ed essiccato.

Rendimento: 11,0 g (79,47 %)

M.P.: 90°C.

**IR:** 2930, 2861, 1684, 1494, 1453, 1240, 1169, 1160, 1029, 1013, 957, 879, 879, 868, 849, 839 cm<sup>-1</sup>.



#### **2D.1.2.4 Sintesi di 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene)fenossimetilene] fenil] ciclopentano (BCMPP) (IV)**

In un pallone a fondo rotondo da 500 mL dotato di condensatore a reflusso, agitatore magnetico sono stati posti 10,38 g (0,015 mol) di (III) e 200 mL di soluzione etanolica al 10% di NaOH, la miscela di reazione è stata mantenuta per il reflusso sotto agitazione per 14 h. Poi la maggior parte dell'etanolo è stato distillato sotto pressione ridotta. Al prodotto residuo sono stati aggiunti 200 mL di acqua calda e filtrati. Il filtrato è stato acidificato con HCl 1:1. Il prodotto precipitato è stato filtrato, lavato accuratamente con acqua calda ed essiccato. Poi il prodotto è stato sciolto in soluzione di bicarbonato di sodio e reprecipitato da 1:1 HCl. Il prodotto filtrato e lavato accuratamente con acqua, asciugato sotto vaccino.

Rendimento: 7,0 g (89,39 %)

P.M.: 110-114°C.

**IR:** 3500-3260, 2959, 2873, 1707, 1593, 1500, 1408, 1240, 1170, 878, 826, 540 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO, δ):** 7,27-6,83 δ (m, 16H), 3,5 δ (s, 4H), 2,23δ (4H.), 1,62 δ (4H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO, δ):**

173,156,154,143,143,131,129,128,119,117,117,54,40,38,22 δ.

#### **2D. 1.3 Sintesi di poli(etereammide)s da 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene)fenossimetilene] fenil] ciclopentano**

In un pallone a fondo rotondo a tre collo da 100 mL dotato di condensatore a reflusso, agitatore magnetico, tubo di protezione del cloruro di calcio e ingresso del gas azoto sono stati collocati 0,522 g (1 mmol) 1,1-bis [4- (4-carbossimetilene)fenossimetilene] fenilico] ciclopentano (BCMPP); (IV), 0.200 g (1 mmol) 4,4'-diaminodifenil etere (ODA), 0,115g cloruro di litio [5 wt % a base di solvente N-metilpirrolidone (NMP) e miscela di piridina] e 0,744g (0,63 mL,

2,4 mmol) trifenilfosfito (TPP), 0,5 mL piridina e 2 mL NMP. La miscela è stata mescolata bene e la temperatura è stata lentamente portata a 100°C per un periodo di 30 min. La miscela di reazione è stata riscaldata a 100°C per 3 ore sotto azoto. Dopo il raffreddamento la soluzione polimerica risultante viscosa è stata versata in 200 mL di metanolo rapidamente mescolato. Il polimero precipitato (SPA-1) è stato filtrato, lavato con metanolo ed essiccato. Il polimero è stato purificato sciogliendo in N, N-dimetilacetammide (DMAc) e precipitando nuovamente in metanolo. È stato filtrato, lavato con metanolo ed essiccato sotto vuoto a 100°C per 6 h. La resa è stata del 100% e la viscosità intrinseca del polimero in DMAc è stata di 0,20 dL/g.

Le poliammidi da SPA-2 a SPA-6 sono state prodotte con diametri variabili con procedura simile.

### **Spettro IR**

**SPA-1:** 3269, 3194, 3035, 2954, 2916, 2873, 1658, 1532, 1490, 1235, 1170, 1014, 875, 831, 756, 692, 557 cm<sup>-1</sup>

**SPA-4:** 3290, 3005, 2953, 2840, 1674, 1591, 1400, 1309, 1250, 1149, 1107, 875, 835, 758, 690, 553 cm<sup>-1</sup>

**SPA-5:** 3309, 2980, 2919, 2865, 1669, 1601, 1543, 1405, 1300, 1183, 1013, 1013, 962, 875, 796, 692, 668 cm<sup>-1</sup>

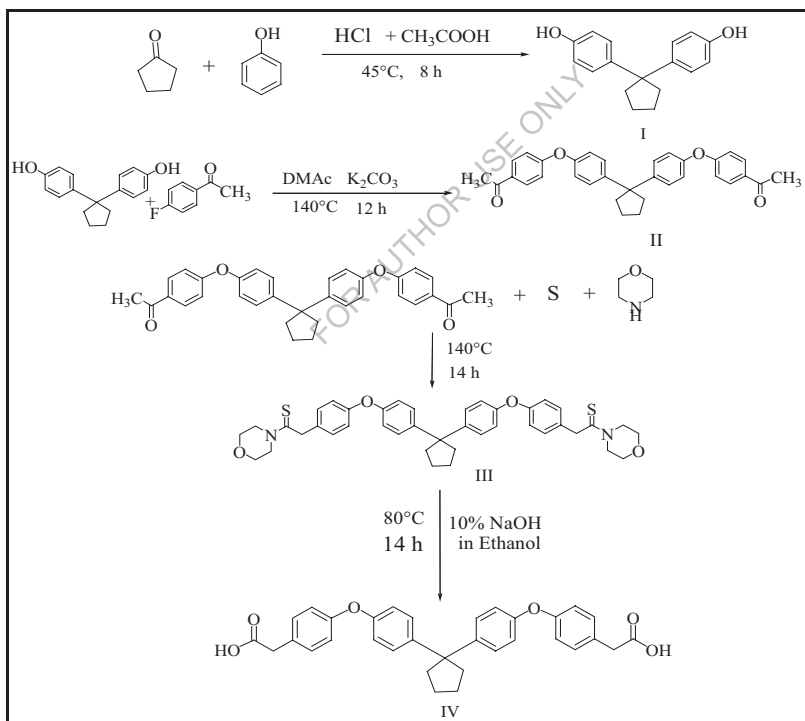
## **2D.2 Risultati e discussione**

L'obiettivo principale di questo studio è stato quello di migliorare la solubilità delle nuove poliammidi attraverso la progettazione e la sintesi di nuovi monomeri diacidi. Quindi, per la preparazione di un diacido flessibile con collegamento metilene incorporato, cardo moiety e gruppo etere, è stata eseguita una reazione Willigerodt-Kindler. Pertanto nel presente lavoro, i diacidi che contengono la parte di ciclopentilidene, cioè 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene)fenossimetilene] fenil] ciclopentano (IV) sono stati sintetizzati e utilizzati come blocchi di costruzione per la preparazione di poli(etereammide)s.

### 2D.2.1 Sintesi di 1, 1-bis [4-(4-carbossimetilene fenossifenilico) fenil] ciclopentano

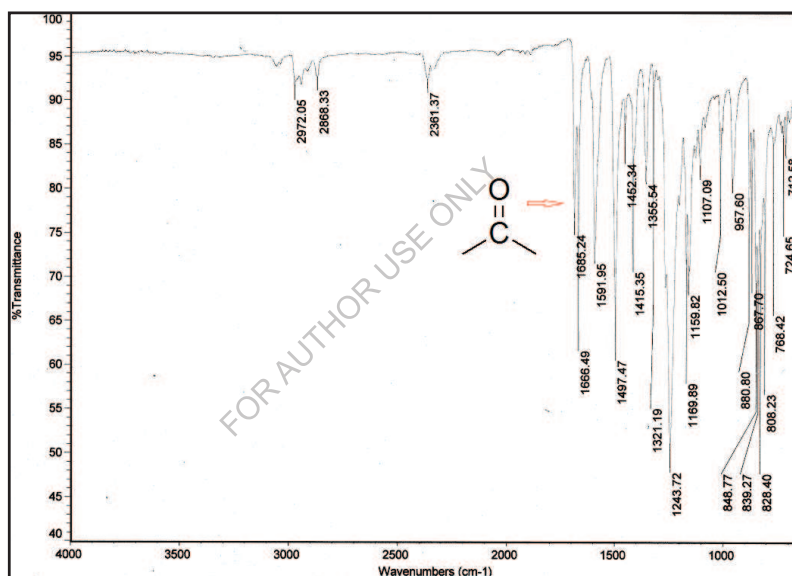
Il nuovo acido dicarbossilico, 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene fenossifenilico) fenilico] ciclopentano (IV) è stato preparato a partire da fenolo e ciclopentanone in diverse fasi. (Schema. 2D.1)

Il 1, 1-bis(4-idrossifenilico) ciclopentano (I) è stato preparato facendo reagire il fenolo con il ciclopentanone in presenza di un catalizzatore acido. Il 1, 1-bis[4-(4-acetilfenossifenil)fenil] ciclopentano (II) è stato ottenuto per reazione di (I) con 4 fluoroacetofenone e carbonato di potassio in DMAc. La struttura di (II) è stata confermata dalla spettroscopia a infrarossi.



**Schema 2D.1** Sintesi di 1, 1-bis [4 (4-carbossimetilene fenossimetilene) fenil] ciclopentano (IV)

Lo spettro infrarosso di II (**Fig 2D.1**) mostrava bande di assorbimento medio forte a 2972 e 2868 cm<sup>-1</sup> mostrando la presenza di allungamento alifatico C-H corrispondente alla vibrazione in fase e fuori fase dell'anello di ciclopentano e dei gruppi di metilene. IR mostra anche l'assorbimento per lo stiramento C-H aromatico vicino a 3030 cm<sup>-1</sup>. Lo spettro mostra anche l'assorbimento vicino al 1497 a causa della vibrazione di flessione C-H. L'assorbimento a 1685 cm<sup>-1</sup> di carbonile (C=O) che si estende adsorbendo indica l'assorbimento di acetilcarbonile.

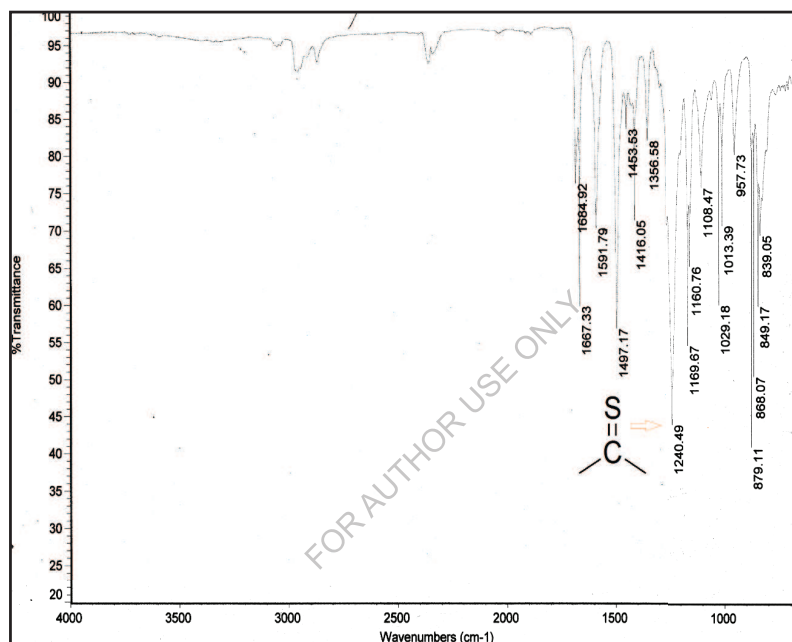


**Fig 2D.1** Spettro FT-IR di I, 1-bis [4 (4-acetil fenoxi) fenilico] ciclopentano (II)

L'1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene fenossimetilene) fenil]ciclopentano (IV) è stato ottenuto dalla reazione di Conrad Willgerodt con la variante Kindler.

La formazione di un derivato intermedio del tiomorfolide (III) è stata confermata dalla spettroscopia a infrarossi. Lo spettro infrarosso di III (**Fig 2D.2**) ha mostrato bande di assorbimento mediamente forti a 2930 e 2861 cm<sup>-1</sup>, dovute

alla presenza di allungamento alifatico C-H corrispondente alla vibrazione in fase e fuori fase dell'unità ciclopentano e del gruppo metilene. Lo spettro mostra anche un assorbimento vicino a 1497 cm<sup>-1</sup>, dovuto alla vibrazione di flessione C-H. La comparsa di assorbimento a 1240 cm<sup>-1</sup> (C=S) conferma la formazione di tiomorfolide.



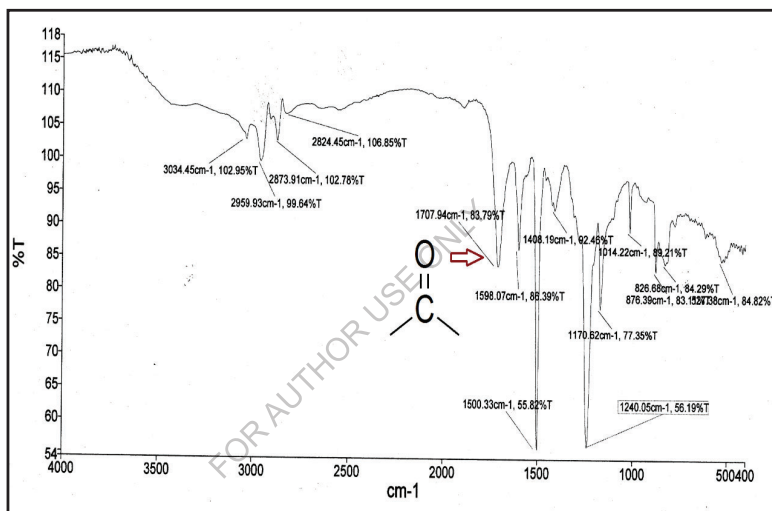
**Fig 2D.2** Spettro FT-IR di 1, 1-bis [4- (4- tioacetomorfolide fenossi) fenil] ciclopentano (III)

Il derivato tiomorfolide su idrolisi alcalina ha prodotto il 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene-fenossimetilene) fenil] ciclopentano (IV). La struttura di IV è stata confermata da IR, NMR (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e spettrometria di massa.

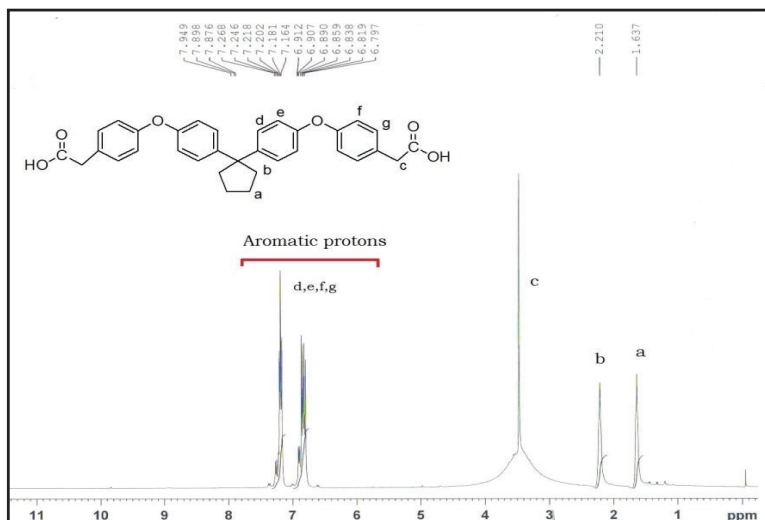
Lo spettro infrarosso di IV (**Fig 2D.3**) mostrava bande di assorbimento a 3500-3260 cm<sup>-1</sup> (-OH stretching) e 1707 cm<sup>-1</sup> (C=O) indicando la presenza del gruppo carbossile. Lo spettro infrarosso mostrava anche le bande di assorbimento a 2959

e 2873 cm<sup>-1</sup> corrispondenti alle vibrazioni di stiramento in piano e fuori piano del (-CH<sub>2</sub>-) del gruppo metilene e dell'unità ciclopentano.

Lo spettro NMR del protone (**Fig 2D.4**) di IV mostrava il singoletto NMR a 3,50 δ corrispondente al gruppo di metilene (2H) di -CH<sub>2</sub>COOH. I segnali nell'intervallo da 7,27 a 6,83 δ della (16H) sono attribuiti ai protoni aromatici degli anelli di fenilene, mentre il segnale a 2,23 e 1,61 δ è assegnato al protone ciclopentano.

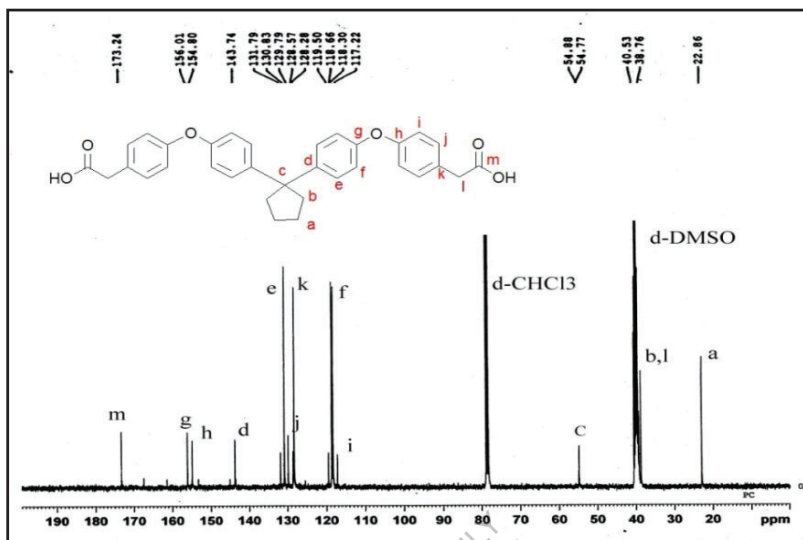


**Fig 2D.3** Spettro FT-IR di 1, 1-bis [4 (4-carbossimetilene)fenossimetilene] fenil ciclopentano (IV)



**Fig 2D.4**  $^1\text{H}$  NMR di 1, 1-bis [4- (4-carbossimetilenefenossimetilene) fenil] ciclopentano (BCMPP) (IV)

Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR (**Fig 2D.5**) di (V) mostrava tredici segnali NMR corrispondenti a tredici tipi di carboni diversi, di cui il carbonio carbonilico appariva a 173.24  $\delta$  per (C=O); mentre i carboni terziari mostravano segnali a 156.01; 154.80, 143.74, 128.57 e 54.88  $\delta$ . I carboni CH apparivano a 131.79, 129.79, 118.30 e 117.22  $\delta$ , mentre il carbonio CH<sub>2</sub> dava segnali NMR a 40.53, 38.76, 22.86  $\delta$  conferma la formazione di monomero diacido (V).



**Fig 2D.5**  $^{13}\text{C}$  NMR di 1, 1-bis [4 (4-carbossimetilene)fenil] ciclopentano (IV)

Lo spettro DEPT (**Fig 2D.6**) della (IV) conferma anche il monomero diacido in cui tutti i carboni quaternari sono assenti nello spettro e i picchi dei carboni CH sono nella parte superiore a 131,80, 128,58, 119,52, 118,65, 118,30  $\delta$  e CH<sub>2</sub> appaiono nella parte inferiore a 40,52, 38,74, 22,85  $\delta$ .

Lo spettro di massa di (**Fig 2D.7**) (IV) mostrava il picco ionico molecolare a m/e 521 corrispondente al peso molecolare del BAMPC.



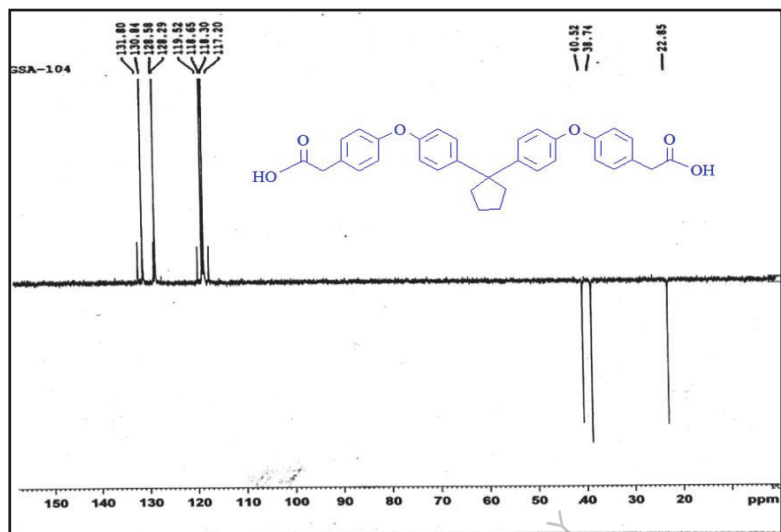


Fig 2D.6 DEPT di 1, 1-bis [4 (4-carbossimetilene)fenossimetilene] fenil] ciclopentano (BCMPP) (IV)

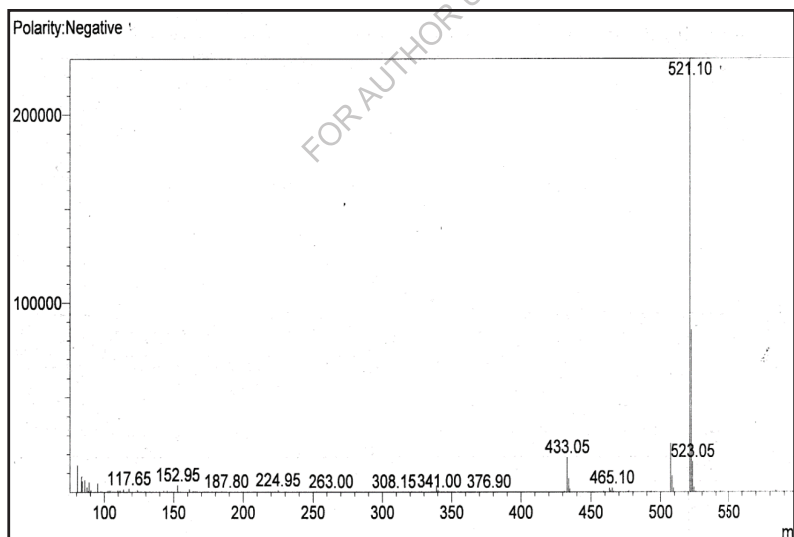
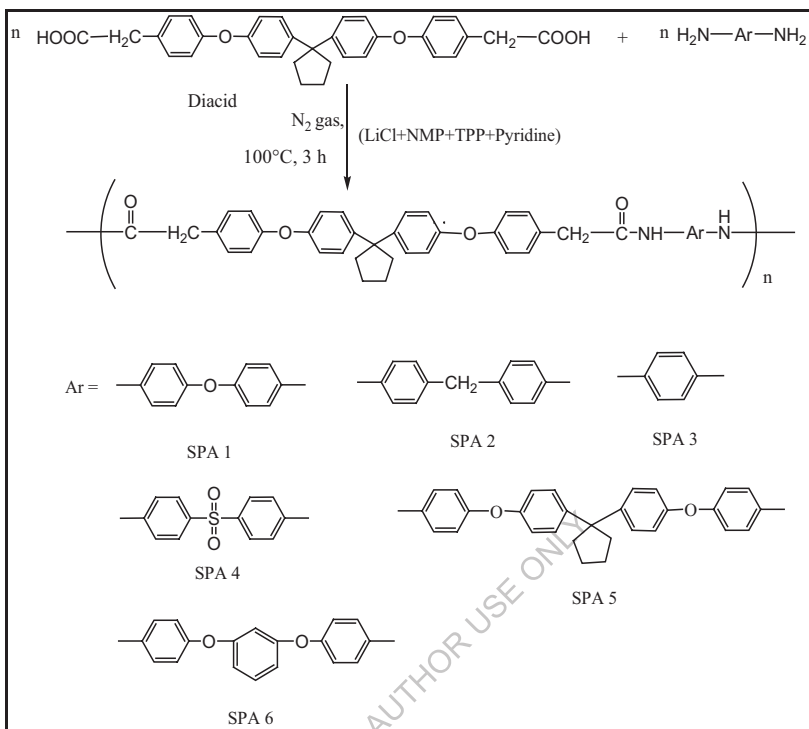


Fig 2D.7 Spettro di massa di 1, 1-bis [4 (4-carbossimetilene)fenossimetilene] fenil] ciclopentano (BCMPP) (IV)

### 2D.2.2 Sintesi dei poli (etereammide)

I poli(etereammide) sono stati prodotti con il metodo della fosforilazione di Yamazaki[128]. Le serie di poli (etereammide) sono state preparate a partire dalle quantità stechiometriche di 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene-fenossimetilene)fenil]ciclopentano (IV) e numerose diammine aromatiche con il metodo della policondensazione diretta (**Schema. 2D.2**). Come agente di condensazione è stato usato il trifenilfosfito, dove nella miscela di NMP e piridina (4,1 in volume) contenente cloruro di litio anidro all'8 wt. % di cloruro di litio anidro è stato impiegato come solvente. La polimerizzazione è stata effettuata a 100°C per 3 h. Le diverse diammine aromatiche utilizzate sono riportate di seguito. La polimerizzazione è avvenuta senza problemi, dando una soluzione altamente viscosa. I polimeri risultanti sono stati precipitati versando le soluzioni viscosi in metanolo.

FOR AUTHOR USE ONLY



**Schema 2D.2** Sintesi dei poli(etereammide)

La resa e la viscosità delle poliammidi sintetizzate da 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] cyclopentane (IV) sono presentate nella **Tabella 2D.1**. Tutti i polimeri sono stati ottenuti nei buoni rendimenti (dal 96 al 100 %) come materiali fibrosi da giallo pallido a bianco. Le viscosità intrinseche di questi polimeri erano nell'intervallo da 0,20 a 0,40 dL/g; ciò indica la formazione di polimeri di peso molecolare da moderato ad alto. La polimerizzazione è stata effettuata con 1 mmol di diamina e 1 mmol di diacido (BCMPP) (IV).

**Tabella 2D.1** Rendimento e viscosità del poli(etereammide)s

Polimer o	Monomeri		Rendimen to %	Viscosità intrinseca dL/g <sup>a</sup>
	Diacido romanzo	Diamine		
SPA-1	BCMPP	ODA	100	0.20
SPA-2	BCMPP	MDA	99	0.28
SPA-3	BCMPP	p-PDA	100	0.40
SPA-4	BCMPP	SDA	97	0.35
SPA-5	BCMPP	BAPC	96	0.24
SPA-6	BCMPP	BAPB	96	0.21

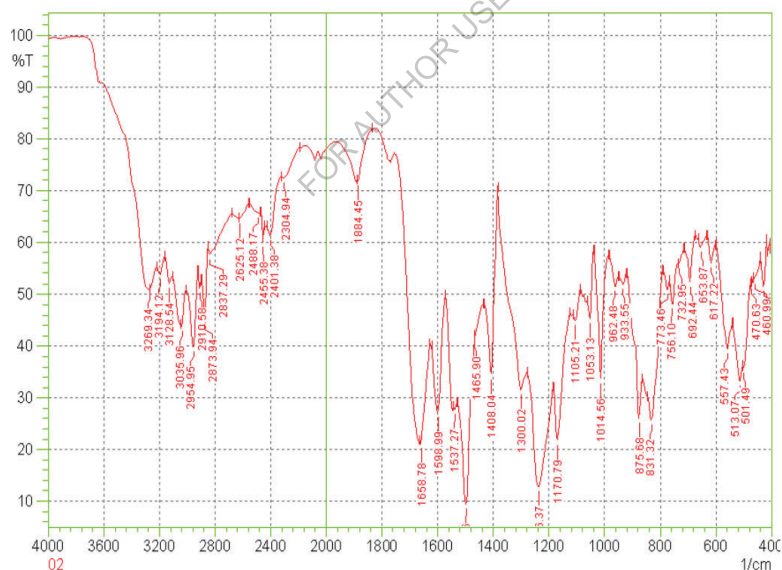
<sup>a</sup>Le viscosità intrinseche sono state misurate ad una concentrazione dello 0,5% (W/V) in DMF a 30°C.

Le poliammidi erano caratterizzate dalla spettroscopia a infrarossi. La poliammide SPA-1 (**Fig 2D.8**) mostrava una banda di assorbimento a 3269 cm<sup>-1</sup> (allungamento -NH), una banda tagliente a 1495 cm<sup>-1</sup> (caratteristica per la flessione -NH) e una banda di assorbimento a 1658 cm<sup>-1</sup> (dovuta a >C=O nel gruppo delle ammidi). La banda di assorbimento a 3035 cm<sup>-1</sup> caratteristica per lo stiramento aromatico -CH; e la banda di assorbimento a 2954 cm<sup>-1</sup> corrispondente al collegamento alifatico (-CH stretch) del metilene sono state osservate. La scomparsa delle bande di assorbimento a 3500 e 3340 cm<sup>-1</sup> ha indicato che tutti i gruppi acido e amminico hanno reagito completamente per produrre poliammide.

Analogamente la Poliammide SPA-4 (**Fig 2D.9**) ha mostrato una banda di assorbimento a 3290 cm<sup>-1</sup> (allungamento -NH), una banda tagliente a 1500 cm<sup>-1</sup> (caratteristica per la flessione -NH) e una banda di assorbimento a 1674 cm<sup>-1</sup> (dovuta a C=O nel gruppo ammidi). La banda di assorbimento a 3035 cm<sup>-1</sup> caratteristica per lo stiramento aromatico -CH; e la banda di assorbimento a 2953 cm<sup>-1</sup> corrispondente al collegamento alifatico (-CH stretch) del metilene sono

state osservate. La scomparsa delle bande di assorbimento a 3500 e 3340  $\text{cm}^{-1}$  ha indicato che tutti i gruppi acido e amminico hanno reagito completamente per produrre poliammide.

La poliammide SPA-5 (**Fig 2D.10**) mostrava una banda di assorbimento a 3309  $\text{cm}^{-1}$  (allungamento -NH), una banda tagliente a 1496  $\text{cm}^{-1}$  (caratteristica per la flessione -NH) e una banda di assorbimento a 1669  $\text{cm}^{-1}$  (dovuta a C=O nel gruppo ammide). La banda di assorbimento a 2980  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>-1</sup> caratteristica per lo stiramento aromatico -CH; e la banda di assorbimento a 2919  $\text{cm}^{-1}$  corrispondente al collegamento alifatico (-CH stretch) del metilene sono state osservate. La scomparsa delle bande di assorbimento a 3500 e 3340  $\text{cm}^{-1}$  ha indicato che tutti i gruppi acido e amminico hanno reagito completamente per produrre poliammide.



**Fig 2D.8** Spettro FT-IR della SPA-1

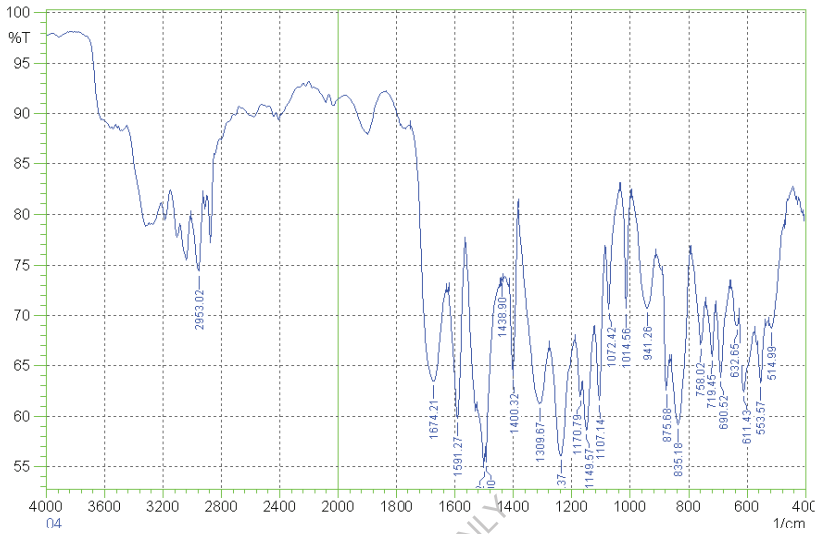


Fig 2D.9 Spettro FT-IR di SPA-4

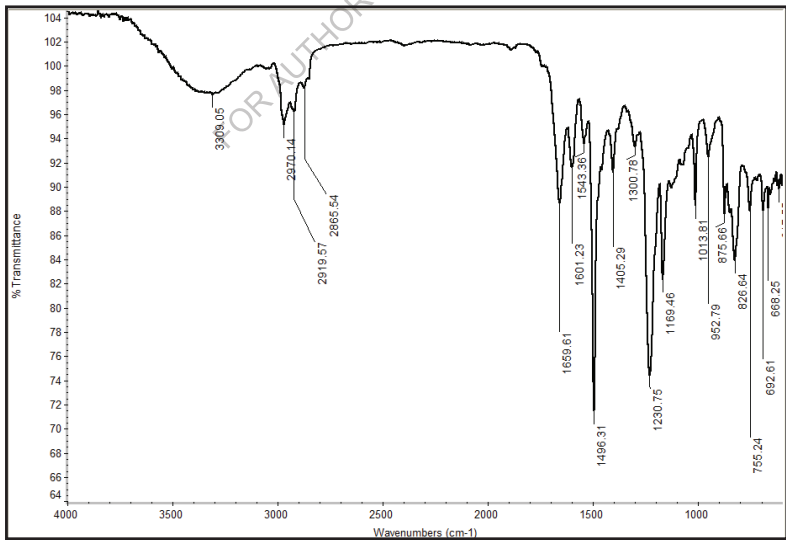


Fig 2D.10 Spettro FT-IR di SPA-5

### 2D.2.3 Proprietà del poli (etereammide)

#### Solubilità

Le caratteristiche di solubilità delle poliammidi sono riportate nella **tabella 2D.2**. La solubilità dei polimeri è stata determinata in diversi solventi organici comuni. È stato osservato che le poliammidi sintetizzate da 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene-fenossimetilene) fenilico] ciclopentano (IV) hanno mostrato una migliore solubilità in vari solventi aprotici polari come N-metilpirrolidone (NMP), N, N-dimetilsolfossido (DMSO), N, N-dimetilacetammide (DMAc), N, N-dimetilacetammide (DMF). Tutti questi poli (etere -ammide) sono anche disciolti in piridina, e Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tutte queste poliammidi (da SPA-1 a SPA-6) sono insolubili in solventi comuni come THF, DCM e cloroformio, ma i polimeri SPA-3 derivati da p-PDA sono insolubili in DMSO. D'altra parte le poliammidi fenilate (SPA-6) parzialmente solubili in DMSO. Questo può essere assegnato all'effetto della frazione di ciclopentilidene cardo con metilene e unità distanziatrice di etere in struttura monomerica.

Quindi una migliore solubilità di queste poliammidi; come previsto; può anche essere attribuito all'effetto combinato dell'introduzione del gruppo metilene alifatico, del legame etereo nella spina dorsale del polimero e della frazione di ciclopentilidene.

**Tabella 2D.2** Comportamento della solubilità del poli(etereammide)

Polimero	Solventi								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Piridina	THF	CHCl <sub>3</sub>	DCM	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
SPA-1	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-2	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-3	+	+	-	+	+	-	-	-	+
SPA-4	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-5	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-6	+	+	±	+	+	-	-	-	+

+ : Solubile;

- : Insolubile al riscaldamento;

± : Poco solubile

## Proprietà termiche

Il comportamento termico dei polimeri è stato valutato mediante analisi termogravimetriche e calorimetria a scansione differenziale. La **tabella 2D.3** incorpora i dati termici come la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la temperatura di decomposizione iniziale ( $T_i$ ), la temperatura di perdita del 10 % Wt. di perdita ( $T_d$ ) e il peso residuo a 900°C.

La stabilità termica delle poliammidi è stata studiata mediante analisi termogravimetrica (**Fig 2D.11**) ad una velocità di riscaldamento di 10°C/ min in atmosfera di azoto. La temperatura di decomposizione a cui la perdita di peso del 10% ( $T_d$ ), e la resa del carbone a 900°C sono state determinate dai termogrammi originali. I valori di  $T_d$  variano tra 425 e 495°C rispettivamente. La perdita di peso residuo in percentuale a 900°C era compresa tra il 38 e il 53%.

**Tabella 2D.3** Proprietà fisiche del poli(etereammide)

Polimero	Comportamento termico <sup>b</sup>			
	$T_i$ °C	$T_d$ °C	$T_g$ °C	Residuo Peso % a 900°C
SPA-1	305	475	208	48
SPA-2	295	455	200	47
SPA-3	325	495	220	53
SPA-4	295	475	186	44
SPA-5	285	425	181	38
SPA-6	295	475	177	46

<sup>b</sup> Temperatura alla quale l'inizio della decomposizione è stato registrato da TG ad una velocità di riscaldamento di 10°C /min.

$T_g$ - Temperatura di transizione vetrosa determinata al secondo riscaldamento da DSC ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min

$T_d$  - Temperatura di decomposizione del 10%.

$T_i$ - Temperatura di decomposizione iniziale.



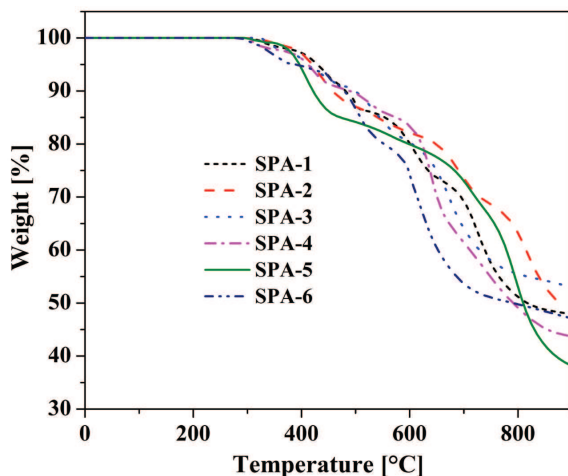


Fig 2D.11 Curva TGA di Poly (etereammide)s SPA-1 a SPA-6

Le curve DSC mostrate in **Fig 2D.12** rappresentano la Tg delle poliammidi sintetizzate da un nuovo diacido (IV). La temperatura di transizione vetrosa (Tg) di varie poliammidi era nell'intervallo tra 177°C e 220°C che è mostrato nella **Tabella 2D.3**. Le temperature di transizione vetrosa dei polimeri SPA-1, SPA-2 e SPA-3 valori di Tg più alti ma il polimero SPA-4, SPA-5 e SPA-6 hanno indicato valori di Tg leggermente più bassi. Questo può essere spiegato sulla base del nuovo diacido e della diammina commerciale nei corrispondenti polimeri. Tg più alto per SPA-3 era dovuto alla struttura del p-fenilene diammina.

Il modello di diffrazione dei raggi X ad ampio angolo di tutte le poliammidi è mostrato nella **Fig 2D.13**. Si osserva che tutti i polimeri mostrano una natura amorfa, ad eccezione della SPA-3, che mostra una natura semicristallina dovuta alla fenilendiammina para-sostituita che può essere attribuita alla chiusura delle catene. L'introduzione del ciclopentidene e del metilene alifatico può aver perturbato la regolarità della catena e l'impaccamento che porta alle poliammidi amorfe. Allo stesso modo l'introduzione della frazione di eterediammina contenente ciclopentilidene nella SPA-5 e della frazione fenilata nella SPA-6;

disturba la simmetria in larga misura e i polimeri diventano più amorfi. I polimeri di diammina come ODA, SDA, p-PDA; sono meno amorfi che possono essere attribuiti alla chiusura delle catene. Così la natura amorfa dei polimeri dipendeva dalle strutture del diacido e delle diammine scelte per la sintesi dei polimeri.

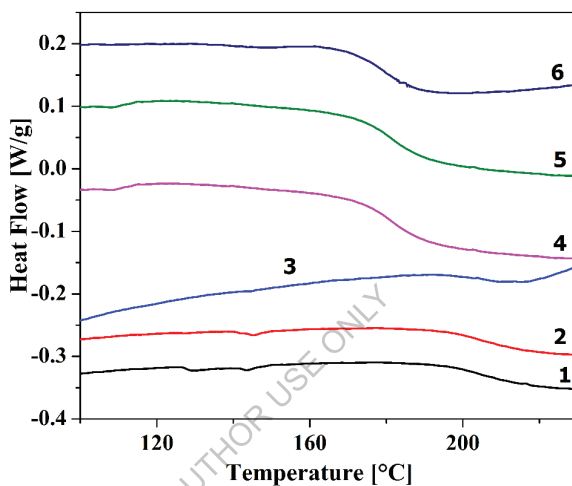


Fig 2D.12 Curva DSC della Poly (etereammide)s SPA-1 a SPA-6

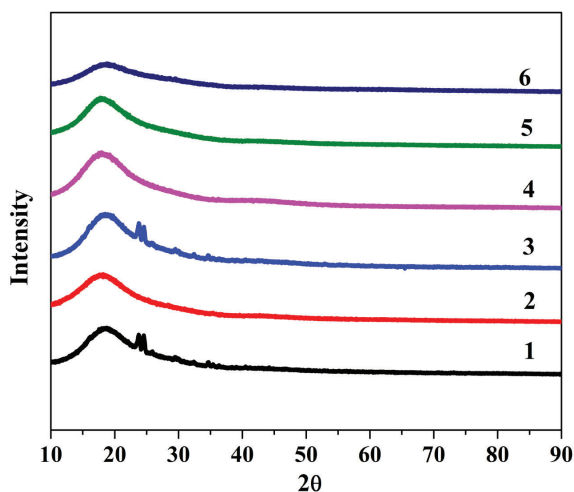


Fig 2D.13 Curva XRD della Poly (etereamide)s SPA-1 a SPA-6

### 2D.3 Sintesi e conclusioni

- Una serie di nuove poliammidi contenenti il collegamento del metilene e la frazione del ciclopentidene del cardo è stata sintetizzata dalla reazione di policondensazione fosforilativa della Yamazaki di 1,1-bis[4-(4-carbossimetilene-fenossimetilene) fenil] ciclopentano (BCMPP); (IV) e diammine commerciali.
- Le viscosità intrinseche delle poliammidi erano nell'intervallo 0,20-0,40 dL/g, indicando la formazione di polimeri di peso molecolare da medio a ragionevolmente alto.
- Le poliammidi sono state trovate solubili in DMF, DMAc, DMSO, NMP e piridina a temperatura ambiente o a riscaldamento. Ciò indica che l'incorporazione del gruppo metilene flessibile e della frazione di ciclopentilidene del cardo porta ad un significativo miglioramento della solubilità delle poliammidi.
- I modelli di diffrazione a raggi X ad ampio angolo indicano che le poliammidi contenenti metilene linkage e il ciclopentilidene cardo erano di natura amorfa.

- I valori di  $T_d$  per le poliammidi erano nell'intervallo  $425^{\circ}\text{C}$  - $495^{\circ}\text{C}$  che indica una buona stabilità termica delle poliammidi.
- I valori di  $T_g$  delle poliammidi erano nell'intervallo  $177^{\circ}\text{C}$  - $220^{\circ}\text{C}$ . La depressione nei valori  $T_g$  delle poliammidi potrebbe essere attribuita alla presenza di catene pendenti di ciclopenti di ciclopentilidene.
- Una grande differenza nella  $T_g$  e nella temperatura di decomposizione delle poliammidi offre un'ampia finestra di elaborazione.
- Diversi nuovi poli(etereammide) aromatici contenenti unità di cardo di ciclopentilidene nella spina dorsale del polimero sono stati sintetizzati con l'obiettivo di migliorare la solubilità e la lavorabilità dei polimeri. Le viscosità intrinseche di questi polimeri variano da 0,20 a 0,40 dL/g. La maggior parte di questi polimeri sono amorfi e solubili in una serie di solventi organici, come DMF, NMP, DMAc e DMSO. I  $T_g$  e i  $T_d$  per la perdita di peso del 10% erano rispettivamente nell'intervallo  $177$ - $220^{\circ}\text{C}$  e  $425$ - $495^{\circ}\text{C}$ , a seconda dell'esatta struttura del polimero

## Capitolo 2E

### *Sintesi e caratterizzazione di poli(etereammide) s a base di monomeri di diacido sostituito del metile*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Anche se le poliammidi sono diventate di grande importanza commerciale, la fabbricazione di poliammidi aromatiche non sostituite si è rivelata di solito difficile perché, mostrano affinità a decomporsi durante, o anche prima della fusione e sono insolubili nella maggior parte dei comuni solventi organici. Tuttavia, la lavorazione di questi materiali è impegnativa a causa della loro limitata solubilità e infusibilità. Per superare questi limiti, sono stati fatti molti sforzi per migliorare le caratteristiche di lavorazione di queste poliammidi, pur mantenendo altre proprietà vantaggiose. Alcuni degli approcci che hanno avuto successo sono l'introduzione di gruppi pendenti ingombranti [240-244], catene flessibili alchiliche laterali [245, 246], sostituti asimmetrici [247, 248], anelli eterociclici [249, 250], e gruppi cardo [251, 252]. Recentemente Guo, D.D., et.al. hanno riportato il monomero diacido e il polimero da esso derivante da legami etere-cuscinetto e sostituzione metilica nella spina dorsale [253]. È stato stabilito che la combinazione di etere arilico, legami metilenici, gruppi di sostituti metilici ingombranti e cardo lungo la spina dorsale del polimero potrebbe aumentare la solubilità delle poliammidi senza sacrificare le loro elevate proprietà termiche. Pertanto, c'è stato un maggiore interesse nella sintesi delle poliammidi con i sostituti del metile che presentano legami con l'etere e il metilene nella spina dorsale del polimero, al fine di migliorare la loro lavorabilità.

Nel presente studio, la sintesi e la caratterizzazione di sette nuove poliammidi da SPA-7 a SPA-13 contenenti moieties di ciclopentilidene nella catena principale è riportata dalla reazione di policondensazione fosforilativa dello Yamazaki di 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene-fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BCMMP) e 4, 4'-diamino difenil etere, 4,4'-diamino difenil metano, 1,4-fenilendiammina, 4,4'-diamino difenil solfone, 1, 1 bis (4-(4'-aminofenossi)fenil) ciclopentano e 1, 3-bis(4-ammino fenossi)benzene utilizzando N-metil-2-pirrolidone (NMP), trifenilfosfito e piridina come agenti condensanti. Questi polimeri hanno un anello di ciclopentilidene come cardo moiety ed etere; il

metilene flessibile linkage così come il sostituto del metile nella catena principale per migliorare la solubilità nei solventi organici senza sacrificare la stabilità termica. Pertanto la preparazione di poliammidi solubili e lavorabili è stato un importante interesse di ricerca. È altamente auspicabile che questi polimeri siano solubili in alcuni solventi organici specifici per facilitare la lavorazione, tuttavia essi dovrebbero mantenere la resistenza ai solventi comuni durante il loro uso.

## **2E. 1 Sperimentale**

### **2E. 1.1 Materiali**

- La p-Fenilene diammina è stata purificata mediante ricristallizzazione in etanolo.
- I monomeri 1, 3-bis(4-amminofenossi) benzene (BAPB) e 1, 1'-bis(4(4-amminofenossi)fenil)ciclopentano (BAPC) sono stati ricristallizzati dall'etanolo.

### **2E. 1.2 Sintesi del monomero dietero-diacido sostituto del metile**

#### **2E. 1.2.1 Sintesi di 1, 1-bis(4-idrossi-3-metilfenil) ciclopentano (BHMPC)(I)**

Il bisfenolo (I) è stato sintetizzato secondo la procedura riportata nel capitolo 2A.

1.2.1

**2E.**

**1.2.2**

**Sintes**

#### **i di 1, 1-bis[4-(4-acetyl phenoxy)-3-methyl phenyl] ciclopentano (II)**

In un pallone a fondo rotondo a tre collo da 500 mL, dotato di tubo di protezione al cloruro di calcio, pozzetto termometrico, ingresso del gas N<sub>2</sub> e agitatore magnetico, sono stati posti 14,1 g 1, 1-bis (4-idrossi-3-metilfenil)ciclopentano (I) (0,05 mol) e 13,814 g 4 fluoroacetofenone (0,1 mol) in 125 mL N,N-dimetil acetammide (DMAc), poi sono stati aggiunti 13,82 g di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro. La miscela di reazione risultante è stata reflussata per 12 ore, lasciata raffreddare a temperatura ambiente e ha fatto precipitare il prodotto dalla

soluzione con l'aggiunta di acqua. Il prodotto è stato isolato per filtrazione, lavato con acqua, poi lavato con metanolo e infine essiccato sotto vuoto.

Rendimento: 23,30 g (89,96 %)

M.P.: 130°C.

**IR:** 2955, 2866.1666.1597.1491.1273.1252.1180.1130.1019.881.769.688 cm<sup>-1</sup>

### **2E. 1.2.3 Sintesi di 1, 1-bis[4-(4-tioacetomorfolide fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (III)**

In un pallone a fondo rotondo da 100 mL dotato di condensatore a riflusso e agitatore magnetico sono stati posti 10,36 g (0,02 mol) di 1, 1-bis[4-(4-acetilfenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (II); 1,84 g (0,06 mol) di zolfo e 5,227 g (0,06 mol) di morfolina (5,2 mL). La miscela di reazione risultante è stata mescolata inizialmente sotto leggero riflusso fino a quando l'evoluzione dell'acido solfidrico si calma e più vigorosamente per 14 h a 140°C. La miscela di reazione è stata lasciata raffreddare e sono stati aggiunti 90 mL di etanolo per ottenere un prodotto colorato a tampone che è stato filtrato, lavato con eccesso di etanolo ed essiccato.

Rendimento: 11,80 g (81,94 %)

M.P.: 110°C.

**IR:** 2969, 2861, 1657, 1594, 1490, 1230, 1181, 1062, 898, 747 cm<sup>-1</sup>.

### **2E.1.2.4 Sintesi di 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilfenossimetilene fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BCMMP) (IV)**

In un pallone a fondo rotondo da 500 mL dotato di condensatore a reflusso, sono stati collocati 10,80 g (0,015 mol) di 1, 1-bis [4- (4- tioacetomorfolide fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (III) e 200 mL di soluzione etanolica al 10% NaOH, la miscela di reazione è stata reflussata con agitazione per 15 h. Poi la maggior parte dell'etanolo è stata distillata sotto pressione ridotta. Al prodotto residuo sono stati aggiunti 200 mL di acqua calda e filtrati. Il filtrato è stato acidificato con HCl 1:1. Il prodotto precipitato è stato filtrato, lavato



accuratamente con acqua calda ed essiccato. Poi il prodotto è stato sciolto in soluzione di bicarbonato di sodio e reprecipitato da 1:1 HCl. Il prodotto filtrato è stato lavato accuratamente con acqua, asciugato sotto vaccino.

Rendimento: 7,45 g (90 %)

P.M.: 90-94°C.

**IR:** 3324 (tratto -OH), 2989, 2869, 1702 (tratto C=O), 1601, 1492, 1230, 1162, 1014, 810, 668 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO, δ):** 7,28(d, 2H); 7,16(s, 2H); 7,09(d, 4H); 6,92(d, 4H); 6,80(d, 2H); 3,62(s, 4H); 2,30(m, 4H); 2,20(s, 6H); 1,70 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO, δ):** 177,86(C=O);157,38; 152,02; 46,68; 132,46; 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35; 54,95 (quaternario C); 40,26 (metilene CH<sub>2</sub>); 38,93; 23,02;16,47(-CH<sub>3</sub>).

**Messa:** 549,05 (m-1 Picco)

## **2E. 1.3 Sintesi di poli(etereammide)s da 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilenefenossi)-3-metilfenil] ciclopentano**

In un pallone a fondo rotondo a tre collo da 100 mL dotato di condensatore a reflusso, agitatore magnetico, tubo di protezione del cloruro di calcio e ingresso del gas di azoto sono stati collocati 0,552g 1, 1-bis [4-(4-carbossimetilenefenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BCMMP), 0,200 g (1 mmol) di 4,4'-diaminodifenil etere (ODA), 0,115 g di cloruro di litio [5 wt % a base di solvente N-metilpirrolidone (NMP) e miscela di piridina] e 0,744g (0,63 mL, 2,4 mmol) di trifenilfosfito (TPP), 0,5 mL di piridina e 2mL di NMP. La miscela è stata mescolata vigorosamente e la temperatura è stata lentamente portata a 100°C per un periodo di 30 min. La miscela è stata riscaldata a 100°C per 3 ore sotto azoto. Dopo il raffreddamento, la soluzione viscosa risultante è stata versata in 200 mL di metanolo sotto vigorosa agitazione. Il polimero precipitato (SPA-7) è stato filtrato, lavato con metanolo ed essiccato. Il polimero è stato purificato sciogliendo in N, N-dimetilacetammide (DMAc) e precipitando nuovamente in metanolo. È stato filtrato, lavato con metanolo ed essiccato sotto

vuoto a 100°C per 6 h. La resa è stata del 96% e la viscosità intrinseca del polimero in DMAc è stata di 0,30 dL/g.

Il poli(eteroammide)s SPA-8 a SPA-13 è stato sintetizzato con diametri variabili con procedura simile.

### **Spettro IR**

**SPA-7:** 3307; 2969; 1660; 1603; 1494; 1405; 1405; 1227; 1165; 1013; 757; 826; 690 cm<sup>-1</sup>.

**SPA-10:** 3344; 2970; 2915; 2853; 1663; 1589; 1400; 1181; 1073; 826; 668 cm<sup>-1</sup>.

**SPA-11:** 3306; 2970; 2911; 1663; 1601; 1492; 1168; 1014; 826; 703 cm<sup>-1</sup>.

### **2E.2 Risultati e discussione**

Nel presente lavoro, il diacido metil-sostituito contenente la frazione di ciclopentidene, vale a dire 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilfenossimetilene)-3-metilfenil]ciclopentano (BCMMP); (IV) sono stati sintetizzati e utilizzati come blocchi per la preparazione di poli(eteroammide) metil-sostituito. Questi poli (etero-ammide) metil-sostituiti sono stati caratterizzati da IR, viscosità intrinseca, solubilità, studio termico e modello XRD.

#### **2E.2.1 Sintesi di 1, 1-bis [4-(4-carbossimetilenefenossimetilene)-3-metilfenil] ciclopentano**

Il nuovo acido dicarbossilico, 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilenefenossimetilene)-3-metil fenil]ciclopentano (BCMMP); (IV) è stato sintetizzato da fenolo e ciclopentanone in diverse fasi (**Schema. 2E.1**).

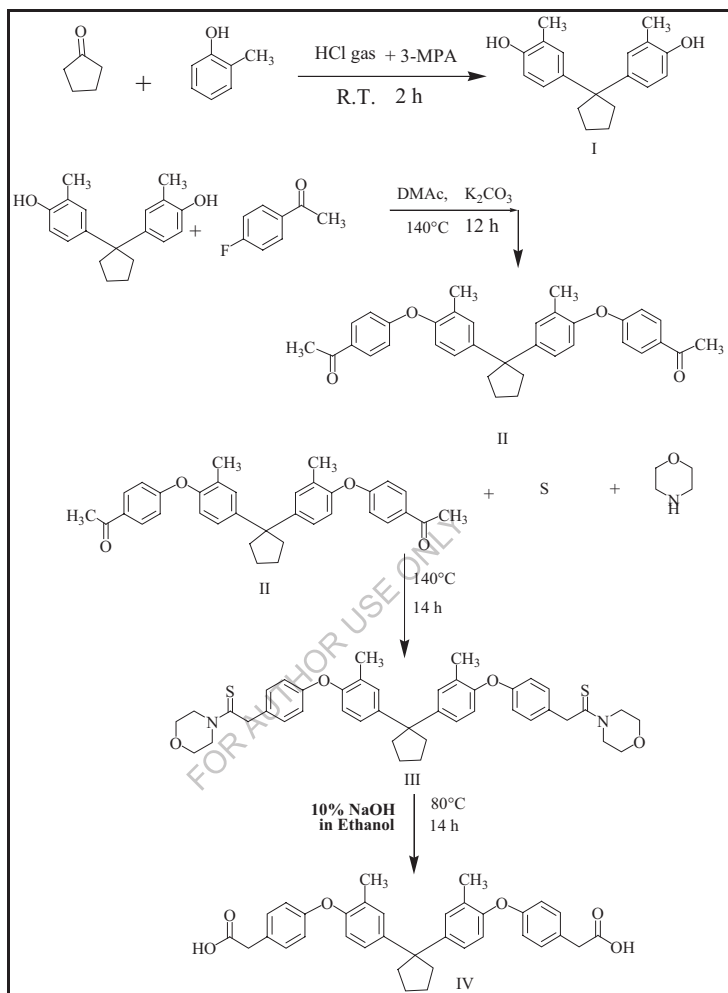
Il 1, 1-bis (4-idrossi-3-metilfenil) ciclopentano (I) è stato sintetizzato facendo reagire o-cresolo con ciclopentanone in presenza di 3-MPA come catalizzatore. Il 1, 1-bis[4-(4-acetil fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (II) è stato ottenuto per reazione del BHMPC con 4-fluoroacetofenone e carbonato di potassio in DMAc. La struttura di (II) è stata confermata dalla spettroscopia a infrarossi.

Lo spettro infrarosso di II (**Fig 2E.1**) mostrava bande di assorbimento medio forte a 2955 e 2866 cm<sup>-1</sup> mostrando la presenza di allungamento alifatico C-H

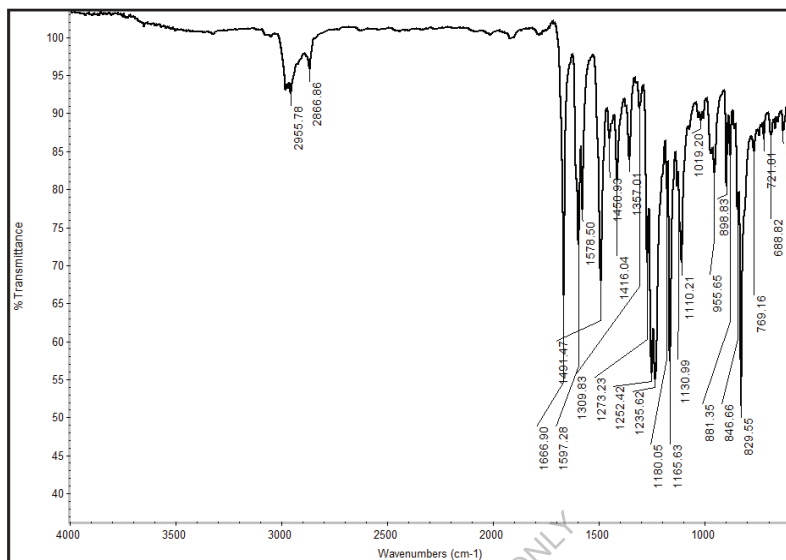
corrispondente alla vibrazione in fase e fuori fase dell'anello di ciclopentano e dei gruppi di metilene. Lo spettro mostra anche un assorbimento vicino al 1491 dovuto alla vibrazione di flessione C-H. L'assorbimento a 1666  $\text{cm}^{-1}$  di carbonile ( $>\text{C}=\text{O}$ ) adsorbimento di stiramento indicava l'adsorbimento di acetilcarbonile moiety. Il picco a 1252 e 1019 mostra l'allungamento C-O-C.

La formazione di un derivato intermedio del tiomorfolide (III) è stata confermata dalla spettroscopia a infrarossi. Lo spettro infrarosso di III (**Fig 2E.2**) ha mostrato bande di assorbimento mediamente forti a 2969 e 2861  $\text{cm}^{-1}$ , dovute alla presenza di allungamento alifatico C-H corrispondente alla vibrazione in fase e fuori fase dell'unità ciclopentano e del gruppo metilene. Lo spettro mostra anche un assorbimento vicino a 1490  $\text{cm}^{-1}$  a causa della vibrazione di flessione C-H. La comparsa di assorbimento a 1230  $\text{cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{S}$ ) conferma la formazione di tiomorfolide.

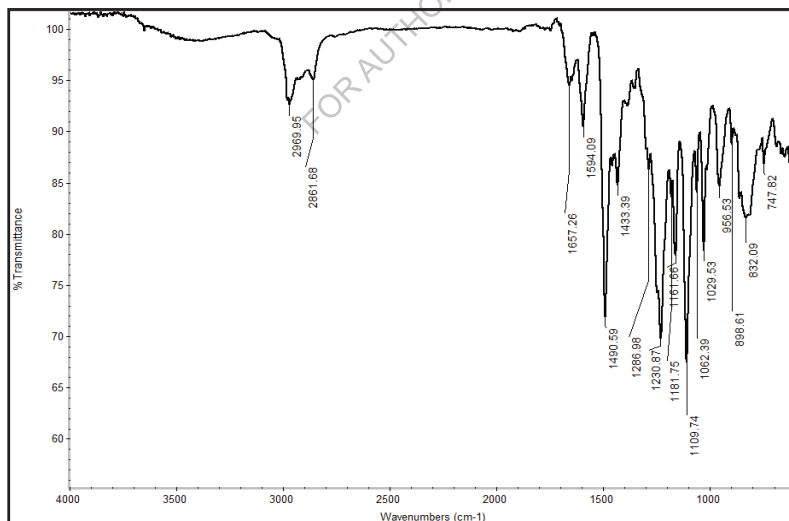
FOR AUTHOR USE ONLY



**Schema 2E.1** Sintesi di 1, 1-bis [4 (4-carbossimetilene)fenossimetilene]-3-metilfenil] ciclopentano (BCMMP)



**Fig 2E.1** Spettro FT-IR di 1, 1-bis [4 (4-acetilfenossia)-3-metilfenil] ciclopentano



**Fig 2E.2** FT-IR spettro di 1, 1-bis [4- (4- tioacetomorfolide fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano

Il ciclopentano (IV) 1, 1-bis[4- (4-carbossimetilfenilene fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (IV) è stato ottenuto dalla reazione di Conrad Willgerodt con la variazione di Kindler.

Il derivato tiomorfolide su idrolisi alcalina ha prodotto il 1, 1-bis [4 (4-carbossimetilenefenossimetilene)-3-metilfenil] ciclopentano (IV). La struttura di IV è stata confermata da IR, NMR ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e spettroscopia di massa.

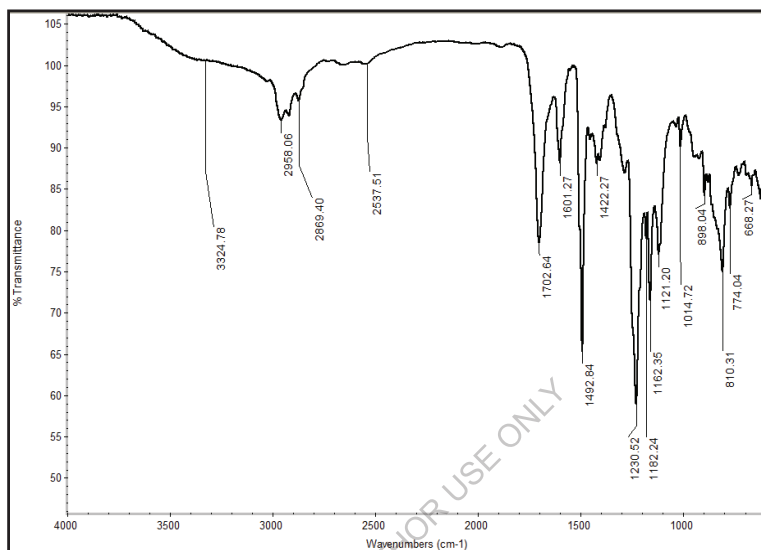
Lo spettro infrarosso di (BCMMP); IV (**Fig 2E.3**) mostrava bande di assorbimento a 3324 (-COOH stretching) e 1702  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) indicando la presenza di gruppo carbossile. Lo spettro IR mostrava anche le bande di assorbimento a 2989 e 2869  $\text{cm}^{-1}$  corrispondenti alle vibrazioni di stiramento in piano e fuori piano del (-CH<sub>2</sub>-) del gruppo metilene, del gruppo metilene e dell'unità ciclopentano. Lo spettro mostra anche un assorbimento vicino a 1492  $\text{cm}^{-1}$  dovuto alla vibrazione di flessione C-H.

Lo spettro NMR del protone (**Fig 2E.4**) di IV mostrava il singoletto NMR a 3,62 $\delta$  corrispondente al gruppo del metilene (2H) di -CH<sub>2</sub>COOH. I segnali nell'intervallo da 7,28 a 6,80  $\delta$  della (14H) sono attribuiti ai protoni aromatici degli anelli di fenilene, mentre il segnale a 2,30 e 1,70  $\delta$  è assegnato al protone ciclopentano. Il segnale appare a 2,20 singoletto attribuito al gruppo metilico attaccato all'anello aromatico.

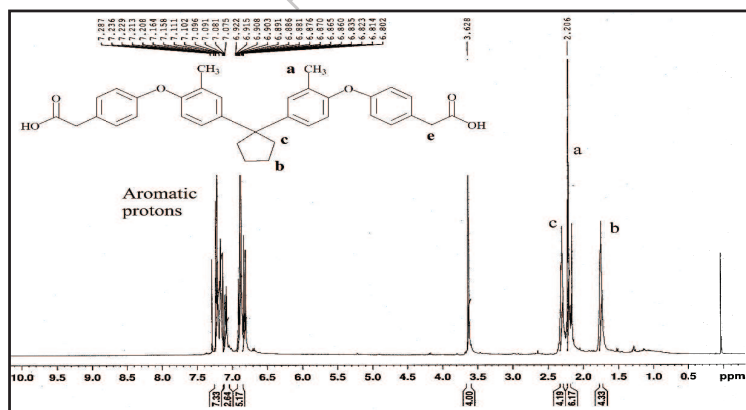
Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR (**Fig 2E.5**) di (BCMMP); (IV) mostrava sedici segnali NMR corrispondenti a sedici tipi di carboni diversi, di cui il carbonio carbonilico appariva a 177,86  $\delta$  per (C=O); mentre i carboni quaternari mostravano segnali a 157,38; 152,02; 146,68; 132,46 e 54,95  $\delta$ . I carboni CH apparvero a 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35  $\delta$ , mentre il carbonio CH<sub>2</sub> dava segnali NMR a 40,26, 38,93, 23,02  $\delta$  e i carboni metilici a 16,47  $\delta$  confermano la formazione di diacido metilsostituito (BCMMP);(IV) monomero.

Lo spettro DEPT (**Fig 2E.6**) di (BCMMP);(IV) conferma anche il monomero diacido in cui tutti i carboni quaternari sono assenti nello spettro e i picchi dei carboni CH sono i lati superiori a 130,57, 130,00, 125,68, 119,28, 117,40, 117,35

$\delta$  e CH<sub>2</sub> sono apparsi sul lato inferiore a 40,27, 38,92, 23,00  $\delta$ . Il carbonio metilico primario mostra anche il lato superiore del segnale a 16,49 $\delta$  conferma la presenza di sostituto metilico ad anello aromatico.



**Fig. 2E. 3** FT-IR spettro di 1, 1-bis [4- (4-carbossimetilene fenossimetilene)-3-metilfenil] ciclopentano (BCMMP)



**Fig. 2E. 4** Spettro <sup>1</sup>H NMR di 1, 1-bis [4-(4-carbossimetilmetilene fenossi)-3-metil fenil] ciclopentano (BCMMP)

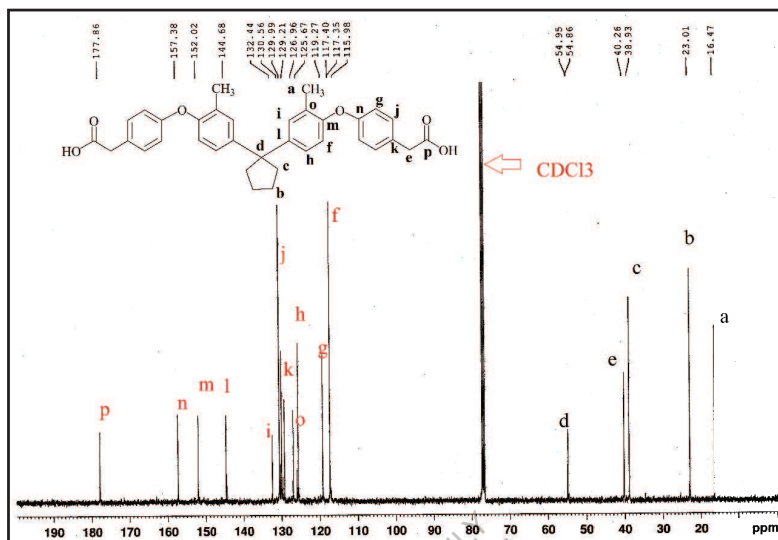


Fig. 2E. 5  $^{13}\text{C}$  Spettro NMR di 1, 1-bis [4- (4-carbossimetilmetilene fenossi)-3-metil fenil] ciclopentano (BCMMP)

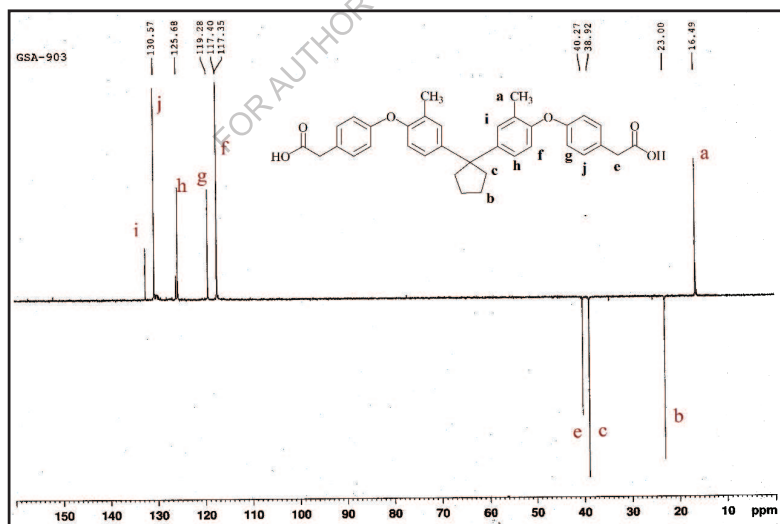


Fig. 2E. 6 Spettro DEPT di 1, 1-bis [4- (4-carbossimetilenefenossimetilene)-3-metilfenil] ciclopentano (BCMMP)



Lo spettro di massa di (Fig 2E.7) BCMMP (IV) ha mostrato il picco ionico molecolare a  $m/e$  ( $m-1$ ) 549,05 corrispondente al peso molecolare del BCMMP.

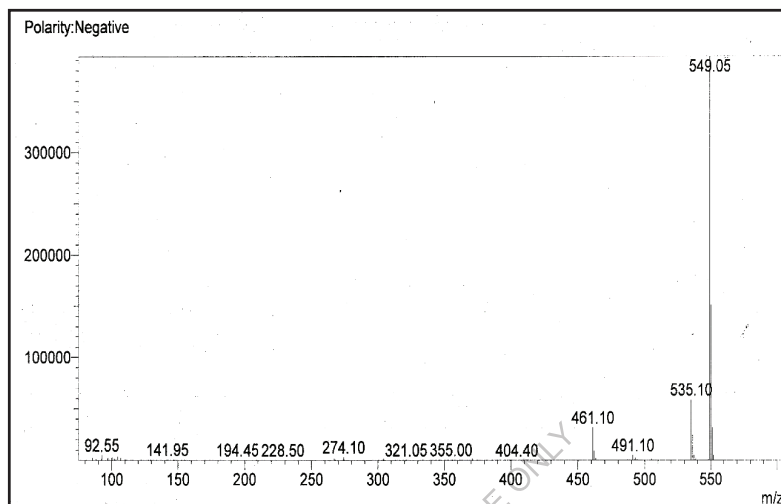
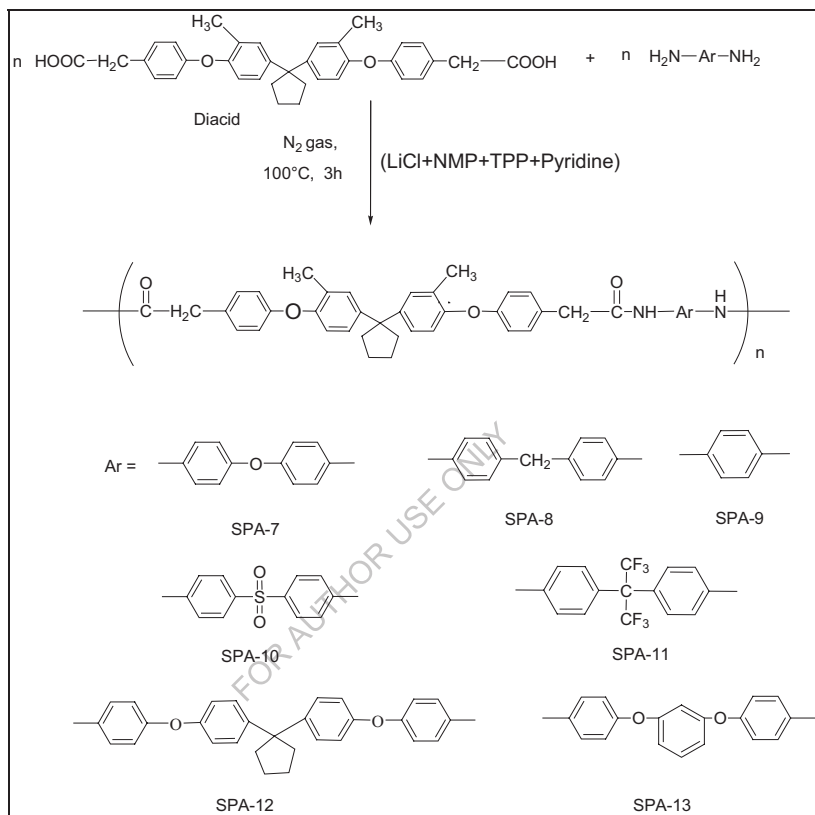


Fig. 2E. 7 Spettro di massa di 1, 1-bis [4- (4-carbossimetilfenossimetilene fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BCMMP)

### 2E.2.2 Sintesi di poli(eteroammide)s da 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene fenossimetilene) 3-metilfenil]ciclopentano

Il poli(eteroammide) metil-sostituito è stato sintetizzato con il metodo di fosforilazione di Yamazaki [228]. Serie di poli (etero-ammide) metil-sostituiti sono stati sintetizzati dalle quantità stechiometriche di 1, 1-bis [4 (4-carbossimetilene fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (BCMMP); (IV) e varie diammine aromatiche con metodo di policondensazione diretta (Schema 2E.2), il trifetil fosfito è stato utilizzato come agente di condensazione, dove nella miscela di NMP e piridina (4.1 in volume) contenente 8 wt. % di cloruro di litio anidro cloruro di litio è stato utilizzato come solvente. La polimerizzazione è stata effettuata a 100°C per 3 h. Per la polimerizzazione sono state utilizzate le diverse diammine aromatiche. La polimerizzazione è stata preceduta da una soluzione

altamente viscosa. I polimeri risultanti sono stati precipitati versando le soluzioni viscosose in metanolo.



**Schema 2E.2** Sintesi delle polietereammidi da 1, 1-bis [4- (4-carbossimetilfenossi)-3-metilfenil] ciclopentano

La resa e la viscosità delle poliammidi prodotte da 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilfenossimetilene fenossi)-3-metilfenil] ciclopentano (IV) sono presentate nella **Tabella 2E.1**. Tutti i polimeri sono stati ottenuti nelle buone rese (dal 96 al 100 %) come materiali fibrosi da giallo pallido a bianco. Le viscosità intrinseche di questi polimeri erano nell'intervallo da 0,30 a 0,42 dL/g; ciò indica

la formazione di polimeri di peso molecolare da moderato ad alto. La polimerizzazione è stata effettuata con 1 mmol di diacido metil-sostituito (BCMMP) (IV) e 1 mmol di diamina.

**Tabella 2E.1** Rendimento e viscosità del poli(etereammide)

Polimero	Monomeri		Rendi mento	Viscosità intrinseca dL/g <sup>a</sup>
	Diacido romanzo	Diamine		
<b>SPA-7</b>	BCMMP	ODA	96	0.30
<b>SPA-8</b>	BCMMP	MDA	97	0.35
<b>SPA-9</b>	BCMMP	p-PDA	100	0.42
<b>SPA-10</b>	BCMMP	SDA	96	0.25
<b>SPA-11</b>	BCMMP	6-FDA	98	0.33
<b>SPA-12</b>	BCMMP	BAPC	98	0.32
<b>SPA-13</b>	BCMMP	BAPB	99	0.30

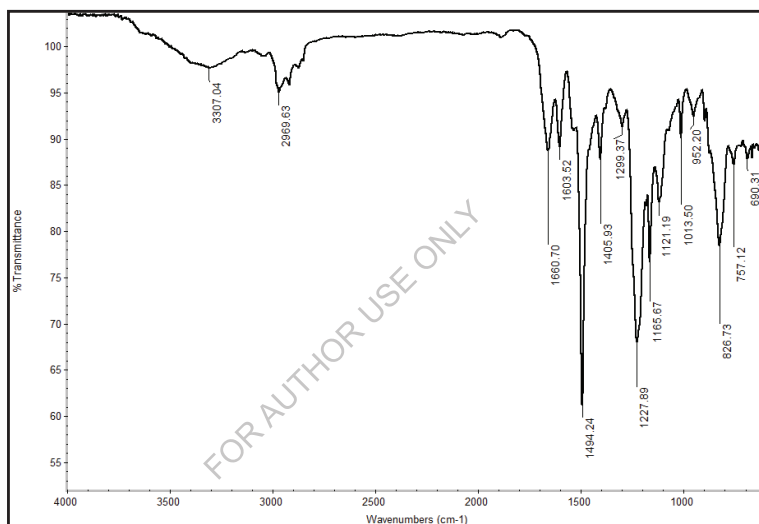
<sup>a</sup>Le viscosità intrinseche sono state misurate ad una concentrazione dello 0,5% (W/V) in DMF a 30°C.

Le strutture dei polimeri erano caratterizzate dalla spettroscopia a infrarossi. Gli spettri rappresentativi di SPA-7, SPA-10 e SPA-11 sono discussi di seguito. La poliammide SPA-7 (**Fig 2E.8**) ha mostrato una banda di assorbimento a 3307 cm<sup>-1</sup> (allungamento -NH), una banda acuta a 1494 cm<sup>-1</sup> (caratteristica per la flessione -NH) e una banda di assorbimento a 1660 cm<sup>-1</sup> (dovuta a C=O nel gruppo ammidico). La banda di assorbimento a 3036 cm<sup>-1</sup> caratteristica per lo stiramento aromatico -CH; e la banda di assorbimento a 2969 cm<sup>-1</sup> corrispondente al collegamento alifatico (-CH stretch) del metilene sono state osservate.

La Poliammide SPA-10 (**Fig 2E.9**) mostrava una banda di assorbimento a 3344 cm<sup>-1</sup> (allungamento -NH), una banda tagliente a 1492cm<sup>-1</sup> (caratteristica per la flessione -NH) e una banda di assorbimento a 1663 cm<sup>-1</sup> (dovuta a C=O nel gruppo ammidico). La banda di assorbimento a 2970 cm<sup>-1</sup> e 2853 cm<sup>-1</sup>

corrispondente al collegamento alifatico (allungamento -CH) del metilene è stata osservata.

La Poliammide SPA-11 (**Fig 2E.10**) mostrava una banda di assorbimento a 3306 cm<sup>-1</sup> (allungamento -NH), una banda tagliente a 1500 cm<sup>-1</sup> (caratteristica per la flessione -NH) e una banda di assorbimento a 1663 cm<sup>-1</sup> (dovuta a C=O nel gruppo ammidico). La banda di assorbimento a 2970 cm<sup>-1</sup> caratteristica per il collegamento alifatico (allungamento -CH) del metilene è stata osservata.



**Fig 2E.8** Spettro FT-IR di SPA-7

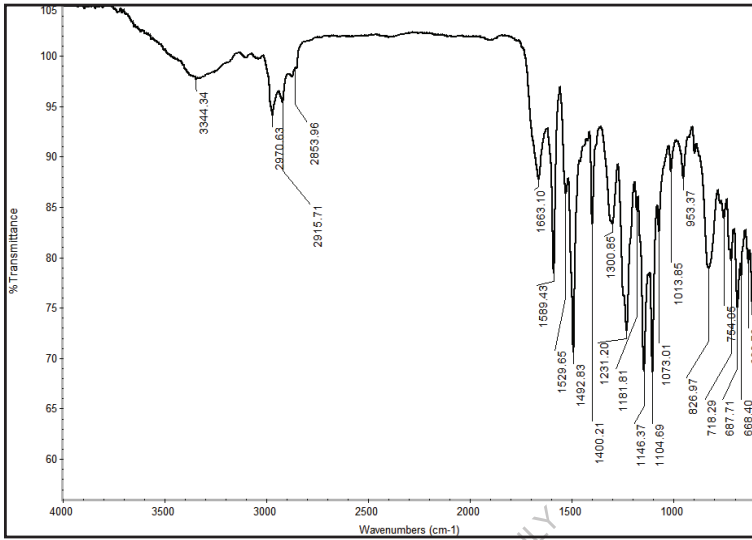


Fig 2E.9 Spettro FT-IR della SPA-10

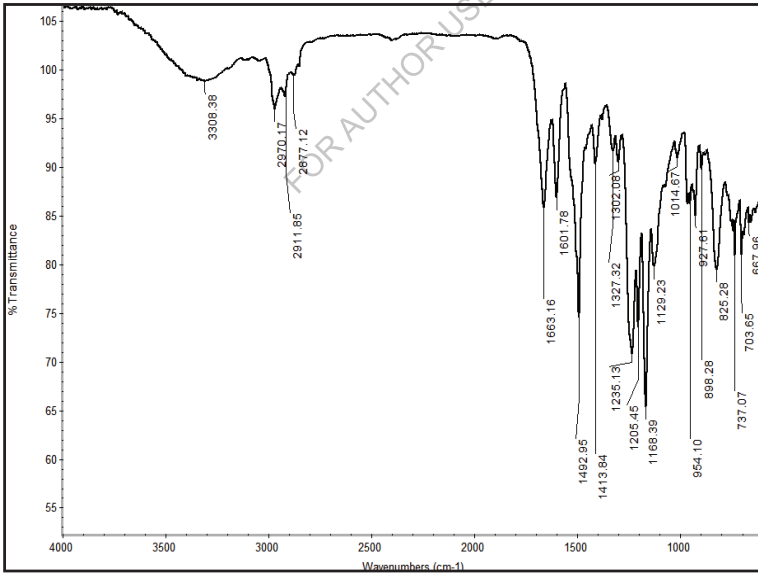


Fig 2E.10 Spettro FT-IR della SPA-11

### 2E.2.3 Proprietà dei poli(etereammide) metil-sostituiti

#### Solubilità

Le caratteristiche di solubilità delle poliammidi sono riportate nella **tabella 2E.2**.

**Tabella 2E.2** Comportamento della solubilità del poli (etereammide)

Polimero	Solubilità								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Piridina	C. <sub>H</sub> 2SO <sub>4</sub>	THF	DCM	CHCl <sub>3</sub>
SPA-7	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-8	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-9	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-10	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-11	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-12	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-13	+	+	+	+	+	+	-	-	-

+ : Solubile;

- : Insolubile al riscaldamento;

± : Poco solubile

La solubilità dei polimeri è stata determinata in diversi solventi organici comuni. È stato osservato che le poliammidi sintetizzate da 1, 1-bis [4- (4-carbossimetilene-fenossimetilene)-3-metilfenil]ciclopentano (IV) mostravano una migliore solubilità in vari solventi aprotici polari come N-metilpirrolidone (NMP), N, N-dimetilolfossido di N-dimetile (DMSO), N, N-dimetilacetammide (DMAc), N, N-dimetilformammide (DMF), piridina. Tutti questi poli (etere -ammide) metil-sostituiti anche disciolti in Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tutte queste poliammidi (da SPA-07 a SPA-13) sono insolubili nei comuni solventi come THF, DCM e cloroformio. Questo può essere assegnato all'effetto della frazione di ciclopentilidene cardo con unità distanziatrice di metilene e etere, nonché alla sostituzione del metile sulla catena aromatica in struttura monomerica. Così una migliore solubilità di queste poliammidi; come previsto può anche essere attribuito all'effetto combinato dell'introduzione del gruppo metilene alifatico, del collegamento etere nella spina dorsale del polimero, della sostituzione metilica e della frazione di ciclopentilidene.

## Proprietà termiche

Il comportamento termico dei polimeri è stato valutato mediante termogravimetria e calorimetria differenziale a scansione. La **tabella 2E.3** incorpora i dati termici come la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la temperatura di perdita del 10% Wt. ( $T_d$ ), la temperatura di decomposizione iniziale ( $T_i$ ) e il peso residuo a 900°C.

La stabilità termica delle poliammidi è stata studiata mediante analisi termogravimetrica (**Fig 2E.11**) ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min in atmosfera di azoto. La temperatura di decomposizione alla quale la perdita di peso del 10% ( $T_d$ ), la temperatura di decomposizione iniziale ( $T_i$ ) e il carboncino rendono a 900°C sono stati determinati dai termogrammi originali. I valori di  $T_d$  variano tra 413°C e 464°C rispettivamente. La perdita di peso residuo in percentuale a 900°C era compresa tra il 23 e il 51%.

**Tabella 2E.3** Proprietà fisiche del poli(etereammide)

Polimero	Comportamento termico <sup>b</sup>			
	$T_i$ °C in N2	$T_d$ °C in N2	$T_g$ °C	Residuo Peso % a 900°C
<b>SPA-07</b>	296	441	200	47
<b>SPA-08</b>	296	452	202	23
<b>SPA-09</b>	320	464	n.d.*	51
<b>SPA-10</b>	289	449	205	37
<b>SPA-11</b>	295	420	195	39
<b>SPA-12</b>	276	423	210	46
<b>SPA-13</b>	274	413	195	42

<sup>b</sup> Temperatura alla quale l'inizio della decomposizione è stato registrato da TG ad **una** velocità di riscaldamento di 10°C/min.

$T_g$ - Temperatura di transizione vetrosa determinata al secondo riscaldamento da DSC ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min

$T_d$  - Temperatura di decomposizione del 10%.

T<sub>i</sub> - Temperatura di decomposizione iniziale.

n.d\*- Tg non rilevato da DSC.

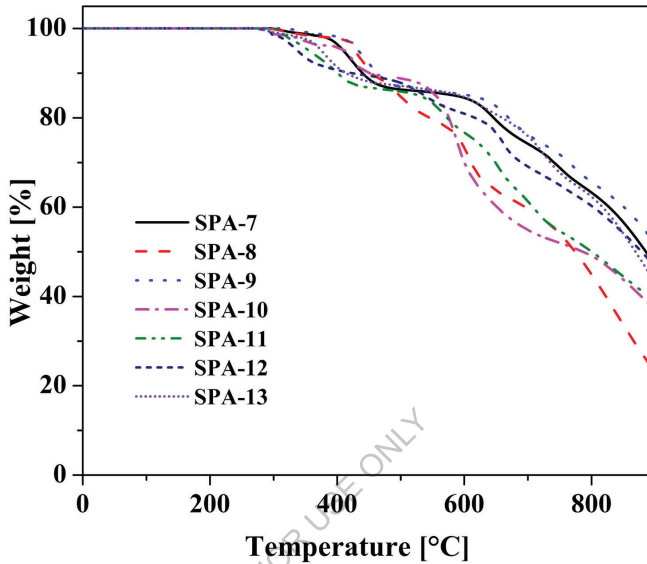


Fig 2E.11 Curva TGA di poli(eteramide)s SPA-7 a SPA-13

La curva DSC mostrata in Fig. 2E.12 rappresenta la Tg delle poliammidi sintetizzate dal nuovo diacido metil-sostituito (BCMMP); (IV). Le temperature di transizione vetrosa di queste poliammidi sono nell'intervallo 195-210°C.

Tra tutte le poliammidi sintetizzate, il valore Tg di SPA-9 non è stato rilevato dal DSC, a causa della massima rigidità, che ha inibito il movimento molecolare. L'incorporazione di unità rigide lungo una spina dorsale polimerica limita la libera rotazione delle catene macromolecolari e porta ad aumentare i valori di Tg. Mentre nelle SPA-7, SPA-8, SPA-10, SPA-10, SPA-11, SPA-12 e SPA-13, la presenza di legami flessibili abbassa la rigidità della sua spina dorsale e riduce i valori di Tg.



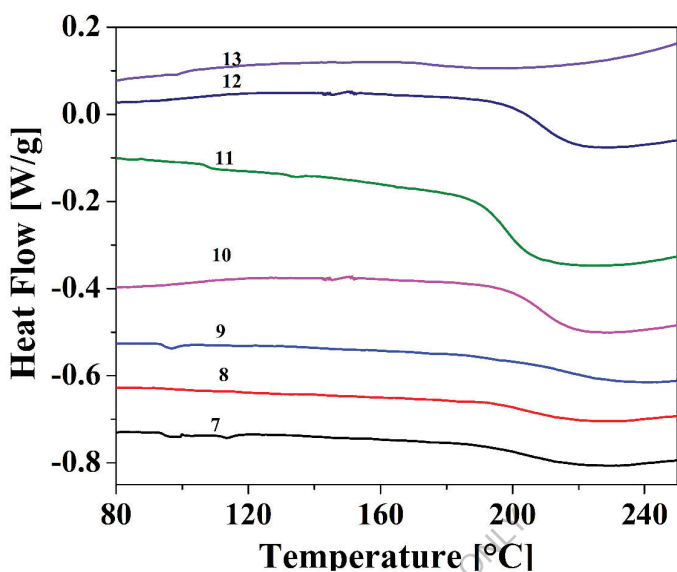


Fig 2E.12 Curva DSC di poli(eterammide)s SPA-7 a SPA-13

Il modello di diffrazione dei raggi X ad ampio angolo di tutte le poliammidi è mostrato in Fig 2E.13. Si osserva che tutti i polimeri presentano una natura amorfa. L'introduzione della frazione di ciclopentilidene, del sostituto del metile e del metilene alifatico può aver perturbato la regolarità della catena e l'imballaggio che porta alle poliammidi amorfe. Allo stesso modo l'introduzione della frazione di eterediammina contenente ciclopentilidene in SPA-12 e della frazione fenilata in SPA-13; disturba la simmetria in larga misura e i polimeri diventano più amorfi. Così la natura amorfa dei polimeri dipendeva dalle strutture del nuovo diacido e dalle diammine scelte per la sintesi dei polimeri.

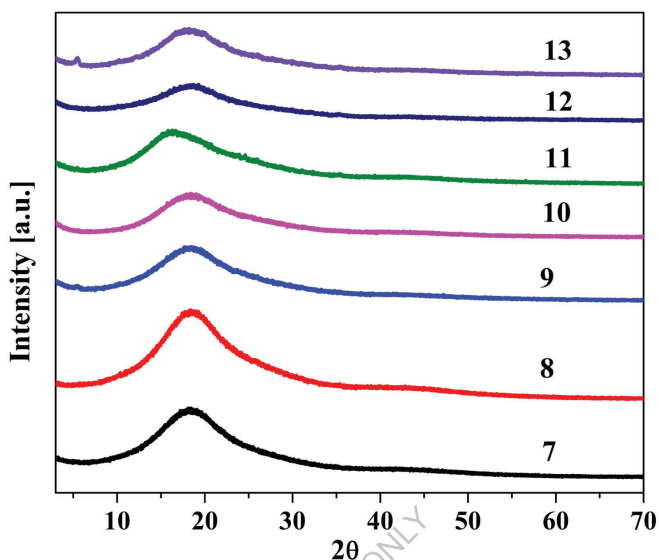


Fig. 2E.13 Curva XRD della Poly (etereammide)s SPA-7 fino a SPA-13

### 2E.3 Sintesi e conclusioni

- Una serie di nuove poli(etereammide)s contenenti il gruppo metilico pendente, il distanziatore metilene, il collegamento etere e la frazione di ciclopentidene cardo è stata sintetizzata dalla policondensazione diretta di 1, 1-bis[4-(4-carbossimetilene-fenoxy)-3-metil fenil]ciclopentano e diammine aromatiche commerciali.
- Le viscosità intrinseche delle poliammidi erano nell'intervallo 0,25-0,42 dL/g che indicano la formazione di polimeri di peso molecolare da medio a ragionevolmente alto.
- Le poliammidi sono risultate solubili in DMF, DMAc, DMSO, NMP e piridina a temperatura ambiente o a riscaldamento. Ciò indica che l'incorporazione del gruppo metilico flessibile pendente, del distanziatore metilene e della frazione di ciclopentilidene cardo porta ad un significativo miglioramento della solubilità delle poliammidi.

- I modelli di diffrazione a raggi X ad ampio angolo indicano che le poliammidi contenenti il gruppo metilico pendente, il distanziatore metilene e il ciclopentilidene cardo erano di natura amorfa.
- I valori di Td per le poliammidi erano nell'intervallo 413°C-464°C che indica una buona stabilità termica delle poliammidi.
- I valori Tg delle poliammidi erano nell'intervallo 195°C-210°C. La depressione nei valori di Tg delle poliammidi potrebbe essere attribuita alla presenza di gruppi metilici pendenti, distanziatore di metilene e moiety di ciclopentidene cardo.
- Una grande differenza nella Tg e nella temperatura di decomposizione delle poliammidi offre un'ampia finestra di elaborazione.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Riferimenti

1. a) Yang, C. J.; Jenekhe, S. A.; *Chem. Mater.*, 3, 878, 1991.  
b) Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A.; *Macromolecole*, 29, 5313, 1996.  
c) Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J. L.; Iribarren, I.; Munoz, G. S.; *Macromolecole*, 29, 2515, 1996.  
d) Li, X. C.; Tiao, Y.; Li, S.; *Eur. Polimero. J.*, 27, 1345, 1991.  
e) Lopez, M. T.; Manso, J. L. B.; Serna, F.; Garcia, F. C.; Garcia, J. M.; *Macromol. Chimica. Phy.*, 214, 2223, 2013.  
f) Billiet, L.; Hellewaere, X. K. D.; Du Prez, F. E.; *Eur. Polimero. J.*, 48, 2085, 2012.  
g) Marchildon, K.; *Macromol. Reagire. Ing.*, 5, 22, 2011.
2. a) Morgan, P. W.; in *Enciclopedia della scienza e dell'ingegneria dei polimeri*, 2° Edn., Vol.8.  
b) Mark, H. F.; Kroschwitz, J. I. (Eds.); Wiley Interscience. New York, p-221, 1988.  
c) Reisch, M. S.; *Chem. Engg. News.*, 9, 65, 1987.
3. Tanner, D.; Fitzgerald, J. A.; Philips, B. R.; *Angew Chem. Int. Ed. Ing. Avv. Mater*, 28, 649, 1989.
4. Morgan, P. W. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Edn., Vol.11, Mark, H. F., Kroschwitz, J. I. (Eds.), Wiley-Interscience. New York, p-381, 1988.
5. a) Cassidy, P.E.; *Thermally Stable Polymers*, New York. Dekker; 1980.  
b) Yang, H.H.; *Fibre aromatiche ad alta resistenza*, New York. Wiley; 1989. c) Fink, J.K.; *Polimeri ad alte prestazioni*, New York. William Andrew Inc.; 2008. (d) Vollbracht, L.; *Poliammidi aromatiche*, In. Allen, G.; Bevington, B.; Eastmond, G.V.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwald, P.; eds. *Comprehensive polymer science*, Oxford. Pergamon Press; 5, 373, 1989.

6. Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; de la Pena, J. L.; Prog. Polym. Sci., 35, 623, 2010.
7. Gallini, J. Polyamides, Gallini J. Enciclopedia della scienza e della tecnologia dei polimeri, New York. John Wiley & Sons, vol. 3, 558, 2005.
8. Preston J. Poliammidi aromatiche, In. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. redattori. Enciclopedia della scienza e dell'ingegneria dei polimeri, New York. John Wiley & Sons, Inc., 11, 381, 1988.
9. Yamazaki, N.; Higasi, F.; Kawataba, J.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica. Ed., 12, 2149, 1974.
10. a) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Aminoacidi, 37, 665, 2009. b) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Eur. Polimero. J., 44, 3615, 2008. (c) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; React. Funct. Polym., 69, 252, 2009.
11. a) Ghaemy, M.; Mojtaba, S.; Nasab, A.; Taghavi, M.; Hassanzadeh, M.; J. Polym. Res., 19, 9905, 2012. b) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Polymer, 49, 3007, 2008. c) Mallakpour, S.; ; Funct. Polym., 69, 206, 2009. d) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Polym. Bull., 62, 605, 2009. e) Mallakpour, S.; Dinari, M.; J. Appl. Polym. Sci., 112, 244, 2009.
12. Udea, M.; Kakuta, M.; Morosumi, T.; Sato, R.; Polym. J., 23, 167, 1991.
13. Higashi, F.; Yokote, S.; Murakawa, T.; J. Polym. Sc. Parte A. Polimero. Chem., 42, 4126, 2004.
14. Munoz, D.M.; Lozano, A.E.; de la Campa, J.G.; de Abajo; J. High Perform. Polym., 19, 592, 2007.
15. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Macromolecole, 20, 703, 1987.
16. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Macromolecole, 21, 547, 1988.
17. Imai, Y.; Oishi, Y.; Prog. Polimero. Sci., 14, 173, 1989.
18. Lozano, A. E.; de Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Macromolecole, 30, 2507, 1997.

19. (a) Simionescu, C.; Comanita, E.; Vata, M. *Angew. Makromol. Chimica*, 46, 135, 1975. (b) Onder, K.; Chsn, A.T. *Polym. Eng. Sci.*, 25, 942, 1985.
20. Wei, Y.; Jia, X.; Jin, D.; Davis, F. A.; Tarnier, W. E.; *Macromol. Rapid Commun.*, 17, 897, 1996.
21. Mitsui Toatsi Chemical Co. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*. JP 63.317.510, 1988.
22. Mulik, U.P.; Ghatge, N.D.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica*, 18, 1905, 1980.
23. Kubota, Y; Nakada, S.; Sugi, Y.; *Mater. Trans.*, 43, 326, 2002.
24. Gaudina, R. A.; Minnas, R. A.; Roger, H. G.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*. 23, 1249, 1987.
25. Jadhav, J. Y.; Krigbaum, W. R.; Preston, J.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*. 27, 1175, 1989.
26. Lin, J.; Sherrington, D.C.; *Avanzamenti nel polimero. Sci.*, 11, 177, 1994.
27. Reisch, M. S.; *Chem.Eng.News*, 9, 65, 1987.
28. Oishi, Y.; Harada, S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 27, 3393, 1989.
29. Chaudhari A. K.; Min B. Y.; Pearce M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chimica*, 18, 2949, 1980.
30. Kakimoto M.; Padmanaban, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chimica*, 26, 2863, 1988.
31. De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F. J.; De Abajo, J.; *Eur.Polym.J.*, 21, 1013, 1985.
32. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chimica*, 23, 1797, 1985.
33. Chaudhari A. K.; Min B. Y.; Pearce M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chimica*, 18, 2949, 1980.
34. Kakimoto M.; Padmanaban, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chimica*, 26, 2863, 1988.

35. De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F. J.; De Abajo, J.; *Eur. Polym. J.*, 21, 1013, 1985.
36. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chimica*, 23, 1797, 1985.
37. Jeong, H. J.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chimica*, 28, 3293, 1990.
38. Xie, M. L.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chimica*, 29, 55, 1991.
39. Hergenrother, P. M.; Levine, H. H. H.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 5, 1453, 1967.
40. Mukamal, H.; Harris, F. W.; Stille, J. K.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 5, 2721, 1967.
41. Wrasildo, W.; Augl, J. M.; *J. Polym. Sci., Parte A. Polimero. Chimica*, 7, 3393, 1969.
42. Harris, F. W.; Feld, W. A.; Lanier, L. H.; *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 26, 421, 1975.
43. Akutsu, F.; Kataoka, T.; Naruchi, K.; Miura, M.; Nagakubo, K.; *Polymer*, 28, 1787, 1987.
44. Imai, Y.; Kakimoto, M.; Maldar, N. N.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 60, 226, 529, 1985.
45. Cimecioglu A. L.; Weiss, R. A.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chem.*, 30, 1051, 1992.
46. Losazno, A. E.; Abazo, J.; De la Campa, J. G.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 31, 1203, 1993.
47. Liou, G. S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chimica*, 31, 3265, 1993.
48. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 22, 2189, 1984.

49. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 22, 3371, 1984.
50. Kakimoto, M.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 23, 1787, 1985.
51. Lee, S. M.; Kim, K. S.; Lee, K. S.; Lee, K. S.; Lee, S. K.; Polino, 13, 888, 1989.
52. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 23, 2077, 1985.
53. Kakimoto, M.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 24, 1511, 1986.
54. Kakimoto, M.; Akiyama, R.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 26, 99, 1988.
55. Higashi, F.; Zhang, W. X.; Nakajima, K.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 32, 89, 1994.
56. Zhang, W. X.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 32, 1923, 1994.
57. Higashi, F.; Nakajima, K.; Zhang, W. X.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 32, 747, 1994.
58. Manami, H.; Nakazawa, M.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci., Polym. Chimica, 28, 465, 1990.
59. Joseph, K. A.; Srinivasan, M.; Eur. Polimero. J., 29(5), 761, 1993.
60. Yang, C. P.; Chen, R. S.; Yu, C. W.; J. Appl. Polym. Sci., 82, 275, 2001.
61. Hsiao, S. H.; Chen, W. T.; J. Polimero. Sci. Polimero. Chem., 41, 420, 2003.
62. Hsiao, S. H.; Yang, C. P.; Chuang, M. H.; Hsiao, H. C.; J. Polimero. Sci. Polimero. Chimica, 38, 247, 2000.
63. Garcia, J. M.; Garcia, F.; Sanz, R.; De La Campa, J. G.; J. Polimero. Sci. Polimero. Chimica, 39, 1825, 2001.



64. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung, C. Y.; *Macromol.Chem. phys.*, 201, 1887, 2000.
65. Mehdipour-Ataei, S.; Sarrafi, Y.; Hatami, M.; *Eur. Polimero. J.*, 41, 2887, 2005.
66. Liaw, D. J.; Huang, C. C.; Chen, W. H.; *Macromol. Fisico chimico*, 207, 434, 2006.
67. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Lai, Su-Huei. *Macromol.Chem.phys.*, 202, 807, 2001.
68. Yang, C. P.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polimero. Sci. Polimero. Chimica*, 27, 3895, 1989.
69. Espeso J. F.; Jose G.; Ferrero, E.; De-Abajo, J.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 39, 475, 2001.
70. Hsiao, S. H. S.; Chu, K. Y.; *Macromol. Fisico chimico*, 198, 819, 1997.
71. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. J.*, 33, 204, 2001.
72. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chen, J. J. J.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 38, 797, 2000.
73. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. Adv. Tech.*, 9, 740, 1998.
74. British Patent, (a) 710237, 1954; (b) 47644, 1955.
75. Hergenrother, P. M.; Klyohaven, D. F.; *Macromolecole*. 3, 387, 1970.
76. Dulbnora, A. M.; Kotan, M. M. M. e Nekrasov, F. M. *Vysokomol Soedin Sir B*, 19, 39, 1977.
77. Chimura, K.; Shino, M.; Maeda, Y. *Jpn. Pat.* 75, 79, 495, 1977. (a Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)
78. Adducete, J. M.; Fagne, G. R.; Amici, G. D. *Polym. Pap.* 14, 1306, 1973.+
79. Chodkowski, C. E.; Stawicka, B.; Ogorzalek, A. J.; Mackowiala, W.; Domeracki, W. K. *Polymer*. 18, 414, 1973.
80. Scariah, K. J.; Krishnamurthy. V. N.; Rao, K. V. C.; Shrinivasan, M. J.; *Macromolecole. Sci. Chimica*. 22, 1753, 1985.

81. Mahajan, S. S.; Sarwade, B. D.; Maldar, N. N. N.; Polym. Toro. 24, 143, 1990.
82. Lenk, R. S.; Fellers, J. P.; Bianco, J. L.; Polimero. J. 9, 9, 1977.
83. Hinder, H. E.; Smith, R. W.; e Preston J.; J App. Polimero. Sci, Symp. 21, 1, 1973.
84. Hinder, H. E.; Preston, J.; J. App. Polimero. Sci. Symp, 21,11,1973.
85. Kakimoto, M.; Negi, Y.; Imai Y.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 23, 1787, 1985.
86. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica. 23, 1797, 1985.
87. Guey, S. L.; Sheng, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chimica. 40, 459, 2002.
88. Mikroyannidis, J. A.; Polimero. 37, 2715, 1996.
89. Lozano, A. E.; De la Campa, J. G.; De. Abajo. J.; Preston. J. J.; Polimero. 35, 872, 1994.
90. Mikroyannidis, J. A.; Macromolécule. 28, 5177, 1995.
91. Lozano, A. E.; Preston, J.; de. Abaso, J.; De la. Campa. J. G.; J. Polym. Prepr. Chimica. Soc. Div.) Polimero. Chimica. 34, 517, 1993.
92. Sugawara, S.; Ichikawa, N.; Nippon, K. K.; Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div.) Polym. Chem., 1, 161, 1972.
93. Beasley, J. K. L'evoluzione e la selezione di materiali polimerici per la membrana ad osmosi inversa, atti del congresso internazionale sulla desalinizzazione e il riutilizzo dell'acqua. Associazione Internazionale di Desalinizzazione e Ambiente, 1977.
94. Wilfong, R. E.; Zimmerman, J; J. Appl. Polym. Sci., 31, 1, 1977.
95. Simmons, J. W.; brevetto USA numero 5.266.100, 1993.
96. Ekiner, O. M.; Simmons, J. W.; brevetto USA numero 5.248.319, 1993.
97. Chern, Y.-T.; Chen, L.-W.; J. Appl. Polym. Sci., 44, 1087, 1992.
98. Shockravi, A.; Mehdipour-Ataei, S.; Abouzari-Lotf, E.; Yousefi, A.; European Polymer Journal, 42.133.2006.

99. Nakajima, K.; Sato, S.; Wakemoto, H.; Ishihara, S.; Matsuo, Y. Eur. Pat. Appl. EP 351718, 1990.
100. Myrvold, B.O.; Liq. Cryst., 5, 1139, 1989.
101. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Huang, N.K.; Yang Y.L.; Macromolecole., 5337, 2006.
102. a)Preston, J.; Polym. Ing. Sci., 16, 298, 1976. b) Wilfong, R.E.; Zimmerman, J.;J. Appl. Polym. Sci., 31, 1, 1977. c) Jenson, J.H.; U. S. Patent 3775361, a Du-Pont, 1973. d) Abajo, J.D.; De la campa, J.G.; Lozano A.E.; Macromol.Symp., 199, 293, 2003.
103. Yang, C.J.; Jenekhe, S.A.; Chem. Mater., 3.878, 1991.
104. Li, X.C.; Tiao, Y.; Li, S.; Eur. Polimero. J., 27, 1345, 1991.
105. Spiliopoulos, I.K.; Mikroyannidis, J.A.; Macromolecules, 29, 5313, 1996.
106. Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J.L.; Iribarren, I.; Munoz, G.S.; Macromolecole, 29, 2515, 1996.
107. Yang, H.H.; Fibre aromatiche ad alta resistenza; Wiley. New York, 66, 1989.
108. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Chen, J.J.; J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chem., 38, 797, 2000.
109. Kricheldorf, H.R.; Schwarz, G.; In Handbook of Polymer Synthesis, Parte B; Kricheldorf, H. R.; ed. Dekker. New York, 1673, 1992.
110. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Liaw, B.Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chem.,39, 63, 2001.
111. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Ishida, M.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica, 40, 2810, 2002.
112. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Macromolecules , 38, 4024, 2005.
113. Mallakour, S.; Kowsari, E.; Polym. Adv. Technol., 16, 732, 2005.
114. Cheng, L.; Jian, X.G.; Mao, S.Z.; J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chem., 40, 3489, 2002.

115. Wu, S.C.; Shu, C.F.; *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 41, 1160, 2003.
116. Pal, R.R.; Patil, P.S.; Salunkhe, M.M.; Maldar, N.N.; Wadgaonkar, P.P.; *Eur. Polimero. J.*, 45, 953, 2009.
117. Ghaemy, M.; Amini-Nasab, S.M.; Alizadeh, R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 3725, 2010.
118. Cheng, L.; Jian, X.G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 1516, 2004.
119. Wu, S.C.; Shu, C.F.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chem.*, 41, 1160, 2003.
120. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; *Macromolecules*, 38, 4024, 2005.
121. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Yang, C.M.; Hsu, P.N.; Hwang, C.Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym Chem.*, 39, 1156, 2001.
122. Hsiao, S.H.; Yang, C.P.; Huang, S.C.; *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 42, 2377, 2004.
123. Yang, C.P.; Chen, R.S.; Chen, C.D.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chem.*, 775, 39, 2001.
124. Hsiao, S.H.; Lin, K.H.; *Polymer*, 45, 7877, 2004.
125. In, I.; Kim, S.Y.; *Polymer*, 47, 547, 2006.
126. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; *Polymer*, 42, 839, 2001.
127. Nakata, S.; Brisson, J.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica*, 35, 2379.
128. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H. *Macromol. Symp.* 2003, 193, 159, 1997.
129. Hsiao, S.H.; Chang, Y.H.; *Eur. Polym. J.*, 40, 1749, 2004.
130. Zhang, G.; Zhang, M-L.; Wang, X-J.; Long, S-R.; Yang, J.; *J. Macromol. Sci. Parte A. Pure and Appl. Chem.*, 47, 892, 2010.
131. Hsiao, S.H.; Chang, Y.H.; *Eur. Polym. J.*, 40, 1749, 2004.
132. Zhao, J.; Xu, H.; Fang, J.; Yin, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, 244, 2012.
133. Bera, D.; Dasgupta, B.; Chatterjee, S.; Maji, S.; Banerjee, S.; *Polym. Adv. Technol.*, 23, 77, 2012.

134. Sheng, S-R.; Ma, C-X.; Jiang, J-W.; Li, Q.; Song, C-S.; *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2523, 2011.
135. Jiang, J-W.; Pei, X-L.; Sheng, S-R.; Wu, X-Y.; Liu, X-L.; Song, C-S.; *Polym. Toro*, 67, 263, 2011.
136. Kung, Y-C.; Hsiao, S.H.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica*, 49, 3475, 2011.
137. Chen, S.H.; Shiau, C.S.; Tsai, L.R.; Chen, Y.; *Polymer*, 47, 8436, 2006.
138. Chang, C.W.; Chung, C.H.; Liou, G.S.; *Macromolecole*, 41, 8441, 2008.
139. Zeng, K.; Hong, H.B.; Zhou, S.H.; Wu, D.M.; Miao, P.; Huang, Z.F.; Yang, G.; *Polymer*, 50, 5002, 2009.
140. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, W.H.; Lin, S.L.; *Macromolecole*, 35, 4669, 2002.
141. Liaw, D.J.; Huang, C.C.; Chen, W.H.; *Polymer*, 47, 2337, 2006.
142. Sheng, S.R.; Pei, X.L.; Liu, X.L.; Song, C.S.; *Eur. Polym. J.*, 45, 230, 2009.
143. Valdemoro, A.G.; Jose, N.S.; Garcia, F.C.; de La Pena, J.L.; Serna, F.; Garcia, J.M.; *Polym. Chem.*, 1, 1291, 2010.
144. Damaceanu, M-D.; Rusu, R-D.; Nicolescu, A. Bruma, M.; Rusanov, A.L.; *Polym.Int.*, 60, 1248, 2011.
145. Liou, G-S.; Huang, N-K.; Yang, Y-L.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica*, 44, 4095, 2006.
146. Behniafar, H.; Khosravi-bornia, S.; *Polym. Int.*, 58, 1299, 2009.
147. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; *Macromolecules*, 38, 4024, 2005.
148. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, J.J.; Liaw, B.Y.; Hwang, C.Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chem.*, 39, 1557, 2001.
149. Bruma, M.; Hamciuc, E.; Schulz, B.; Kopnick, T.; Kaminorz, Y.; Robinson, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 714, 2003.
150. Hsiao, S. H.; Chen, C. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chem.*, 42, 3302, 2004.

151. Liou, G. S.; Fang, Y. K.; Yen, H. J. J.; *J. Polym. Res.*, 14, 147, 2007.
152. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Salunkhe, M. M.; Maldar, N. N.; Wadgaonkar, P. P. P.; *Polym. Int.*, 54, 569, 2005.
153. Maya, E. M.; Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo; *J. Macromol. Rapid Commun.*, 25, 592, 2004.
154. Nechifor, M.; *Reagisci. Funct. Polym.*, 69, 27, 2009.
155. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, A.; *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 39, 475, 2001.
156. Sava, I.; Iosip, M. D.; Bruma, M.; Hamciuc, C.; Robison, J.; Okrasa, L.; *Eur. Polimero. J.*, 39, 725, 2003.
157. Patel, H. S.; Shah, R. R.; Patel, K. C.; *Int. J. Polym. Mater.*, 56, 499, 2007.
158. Chen, S.H.; Shiau, C.S.; Tsai, L.R.; Chen, Y.; *Polymer*, 47, 8436, 2006.
159. Chang, C.W.; Chung, C. H.; Liou, G. S.; *Macromolecole*, 41, 8441, 2008.
160. Zeng, K.; Hong, H. B.; Zhou, S. H.; Wu, D. M.; Miao, P.; Huang, Z. F.; Yang, G.; *Polimero*, 50, 5002, 2009.
161. Sheng, S.; Li, T.; Jiang, J.; He, W.; Song, C.; *Polym. Int.*, 59, 1014, 2010.
162. Liou, G. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica*, 45, 4352, 2007.
163. Sagar, A. D.; Shingte, R. D.; Wadgaonkar, P. P.; Salunkhe, M. M.; *Eur. Polimero. J.*, 37, 1493, 2001.
164. Yamazaki, N.; Higashi, F.; *J. Polym. Sci. Polimero. Lett.*, 12, 185, 1974.
165. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica*, 13, 1373, 1975.
166. Sojitra, P. N.; Patel, K. C.; Patel, H. S.; *High Perform. Polym.*, 22, 974, 2010.
167. Hsiao, S. H.; Chen, C. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 42, 3302, 2004.
168. Lin, J.; Sherrington, D.; *Adv. Polym. Sci.*, 111, 177, 1994.
169. Hsiao, S. H. S.; Yu, C. H.; *J. Polym. Res.*, 3, 239, 1966.

170. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Macromol.Chem.Phys.*, 200, 1326, 1999.
171. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Acta. Polym.*, 50, 135, 1999.
172. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Macromol. Chimica. Phys.*, 200.1023, 1999.
173. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym.Chem.*, 37, 2815, 1999.
174. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Macromol. Chimica. Phys.*, 201, 1887, 2000.
175. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. Adv. Technol.*, 9, 740, 1998.
176. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y. *Polymer*, 40.3183, 1999.
177. Yang, H. H.; "Aromatic high strength fibers", John Wiley and Sons Publication, New York, 1989.
178. Maglio, G; Paiumbo, R.; Vignola, M. C.; *Macromol. Chimica. Phys.*, 196, 775, 1995.
179. Sowrirajulu, B.; Muthusamy, S.; *J. Polym Res.*, 14, 261, 2007.
180. Shadpour, M.; Zahra, Rafiee.; *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1474, 2008.
181. Guey, S. L.; Hung, Yi. L.; *Macromolecole*, 42, 125, 2009.
182. Hsiao, S. H.; Chang, Yu. M.; Chen, H. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chem.*, 44, 4579, 2006.
183. Hsiao, S. H. H.; Yang, H. Y.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 34, 1421,1996.
184. Chang, G.; Lao, X.; Zhang, L.; Lin, R.; *Macromolecole*, 40, 8625, 2007.
185. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M. J; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 22, 2189, 1985.
186. Jadhav, A. S.; Maldar, N. N.; Vernekar, S. P.; *Polym. Int.*, 32, 5, 1993.
187. Jadhav, A. S. S. Tesi di dottorato presentata all'Università di Shivaji, Kolhapur, 1997.
188. Espeso, J. F.; De la. Campa, J.G.; Lozano, A.E.; De Abaso, J.; *J. Polym. Sci. Polimero. Chimica*, 38, 1014, 2000.

189. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; De-La. Campa. J. G.; De Abajo, J.; Lozano, A. E.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 39, 475, 2001.
190. Hsiao, S. H. S., Chang, C. F.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 20, 1528,1999.
191. Hsiao, S.; Huci, T.; Lin, H.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 40, 947,2002.
192. Hsiao, S. H. S.; Chen, Y. J. J.; J. Polym. Ris., 7, 205.2000.
193. Yamazaki, N.; Higashi, F; Kawabata, J; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 12, 2149, 1974.
194. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 13, 1373, 1975.
195. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; J. Appl. Polym. Sci., 110, 1730, 2008.
196. Basutkar, P. H.; Joshi, M. D.; Lonikar, S. V.; Maldar, N. N.; Idage, B. B.; J. Appl. Polym. Sci., 68, 1523, 1998.
197. Liou, G. S. S.; Hsiao, S. H.; J. Polym. Sci. Polimero. Chimica, 40, 459, 2002.
198. Shockravi, A.; Abouzari, L. E.; Atabaki, F.; Euro. Polimero. J., 45, 1599, 2009.
199. Kricheldorf, H. R.; Schmidt, B.; Delius, U; Eur Polym J; 26, 791, 1990.
200. Aducci, J.; Chapoy, L.L.; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, B.M.; Polym Eng Sci., 28.2069, 1983.
201. Aducci, J.; Chapoy, L.L.; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, B.M.; Polym Eng Sci, 21.712.1981.
202. Cassidy, P. E.; polimeri termicamente stabili. Dekker, New York, 1980.
203. Park, K. P.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym.Chem.,33, 1031,1995.
204. Yang, C. P.; Hsiao, S. H.; Yang, C. C.; J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica, 35, 2147, 1997.
205. Yang, C. P.; Hsiao, S. H.; Chung, C. L.; Polym. Int., 54, 716, 2005.



206. Thurber, E. L.; Rasmussen, P. G.; *J. Polym. Sci. A*, 31, 351, 1993.
207. Li, N.; Cui, Z.; Zhang, S.; Xing, W.; *Polym.*, 48, 7255, 2007.
208. Hamciuc, E.; Hamciuc, C.; Cazacu, M.; *Eur. Polym. J.*, 43, 4739, 2007.
209. Zhang, Q.; Li S.; Li, W.; Zhang, S.; *Polym.*, 48, 624, 2007.
210. Zhao, X.; Li, Y. F.; Zhang, S. J.; Shao, Y.; Wang, X. L.; *Polym.*, 48, 5241, 2007.
211. Zhu, Y.; Zhao, P.; Cai, X.; Meng, W. D.; Qing, F. L.; *Polym.*, 48, 3116, 2007.
212. Mehdipour Ataei, S.; Bahri Laleh, N.; Amirshaghghi, A.; *Polym. Degrad. & Stabilità*, 91, 2622, 2006.
213. Lee, S. B.; Shin, G. J.; Chi, J. H.; Zin, W. C.; Jung, J. C.; Hahm, S. G.; Ree, M.; Chang, T.; *Polym.*, 47, 6606, 2006.
214. Mehdipour Ataei, S.; Arabi, H.; Bahri Laleh, N.; *Eur. Polimero. J.*, 42, 2343, 2006.
215. Faghihihi, K. h.; Hajibeygi, M.; *Macromol. Ris.*, 13, 14, 2005.
216. St. Clair, T. L.; Wilson, H. D.; Stenzenberger, P. M.; Hergenrother (Eds.); *Polyimides*, Blackie, New York, Capitolo 4, 1990.
217. Yang, C. P.; Chen, Y. P.; Woo, E. M.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica.* 42, 3116, 2004.
218. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica. Ed.* 23, 1797, 1985.
219. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica. Ed.* 22, 2189, 1984.
220. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Dere, R. T.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P.; Maldar N. N.; *Polym. Int.* 54, 569, 2005.
221. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Dere, R. T.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P.; Maldar N. N.; *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 1377, 2005.
222. Calderon, V.; Garcia, F. C.; De La Pena, J. L.; Maya, C. M.; Garcia J. M.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica. Ed.* 44, 2270, 2006.

223. San, J. N.; Gornez, V. A.; Garcia, F. C.; Serna, F.; Garcia, J. M.; J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica. Ed. 45, 4026, 2007.
224. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polimero. Chimica. Ed. 45, 4352, 2000.
225. Ataei, M. S.; Heidari, H. J. J.; J. Appl. Polym. Sci. 91, 22, 2004.
226. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; J. Appl. Polym. Sci. 110, 1730, 2008.
227. Basutkar, P. H.; Joshi, M. D.; Lonikar, S. V.; Maldar, N. N.; Idage, B. B.; J. Appl. Polym. Sci. 68, 1523-1530, 1990.
228. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polimero. Sci. Polym Chem. 13, 1373, 1975.
229. Singh, A.; Bhandari, J.; Rasayan J. Chem., 2, 846-852, 2009.
230. Shockravi, A.; Mehdipour-Ataei, S.; e-polimeri, 044, 2011.
231. Tan, J.; Wang, C.; Pang, W.; Polym. Toro, 62, 195-207, 2009.
232. Sheng, S. -R.; Xinma, C.; Jiang, J. -W., 116, 1650-1659, 2010.
233. Faghihihi, K.; J. Chil. Chimica. Soc, 54, 2009.
234. Boston, H. G.; Reddy, V. S.; High Perfor. Polym., 9, 323-332, 1997.
235. Bera, D.; Bandyopadhyay, P; J. of membrane science, 407-408, 116-127, 2012.
236. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H.; Macromol.Symp, 193, 159-167, 2003.
237. Saxena, A.; Rao, V. L.; Prabhakaran, P. V.; Euro. Polimero. Giornale, 39, 401-405, 2003.
238. Hasio, S. H.; Leu, W. T.; Guo, W.; Polymer Journal, 34, 925-935, 2002.
239. Ghanwat, A. A. A.; Ubale, V. P.; Int. J. Eng. & Sci. Inv., 4, 75-82, 2319-6734, 2015.
240. Taghavi, M.; Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M.; Hassanzadeh, M.; Polymer, 54, 3828, 2013.
241. Liaw, D. J.; Hsu, P. N.; Chen, W. H.; Lin, S. L.; Macromolecole, 35, 4669, 2002.
242. Ghaemy, M.; Khajeh, S.; J. Polym cinese. Sci., 30, 82, 2012.

243. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M.; *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2311, 2011.
244. Mighani, H.; Ghaemy, M.; *J. Polym. cinese. Sci.*, 28, 147, 2010.
245. Wang, W. Z.; Zhang, Y. H.; *chinese J. Polym. Sci.*, 28, 467, 2010.
246. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S.M.; *React. Funct. Polym.*, 70, 306, 2010.
247. Sava, I.; Bruma, M.; *Macromol. Sim.*, 239, 36, 2006.
248. Ione, S.; Maria, B.; *Alto. Eseguire. Polym.*, 16, 435, 2004.
249. Zhang, G.; Bai, D. T.; Li, D. S.; Long, S. R.; Wang, X. J.; Yang, J.; *Polym. Int.*, 62, 1358, 2013.
250. Li, Z. M.; Zhang, G.; Li, D. S.; Yang, J.; *J. Polym. cinese. Sci.*, 32, 292, 2014.
251. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. J.*, 33, 204, 2001.
252. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; *J. Polym. Sci., Parte A: Polimero. Chimica. Ed.*, 45, 4352, 2007.
253. Guo, D. D. D.; Sheng, S. R.; Sang, X. Y.; Huang, Z. Z.; Liu, X. L.; *J. Macro. Sci., Parte A*, 52, 950-959; 2015.

## Contenuti

Capitolo 1: Introduzione .....	3
Riferimenti .....	33
Capitolo 2: Poliammidi .....	40
Capitolo 2A .....	53
Capitolo 2B .....	76
Capitolo 2C .....	89
Capitolo-2D .....	112
Capitolo 2E .....	136
Riferimenti .....	159

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More  
Books!**



yes  
**I want morebooks!**

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

Compra i tuoi libri rapidamente e direttamente da internet, in una delle librerie on-line cresciuta più velocemente nel mondo!  
Produzione che garantisce la tutela dell'ambiente grazie all'uso della tecnologia di "stampa a domanda".

Compra i tuoi libri on-line su  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

KS OmniScriptum Publishing  
Brivibas gatve 197  
LV-1039 Riga, Latvia  
Telefax: +371 686 20455

[info@omniscryptum.com](mailto:info@omniscryptum.com)  
[www.omniscryptum.com](http://www.omniscryptum.com)

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY



FOR AUTHOR USE ONLY