
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

LORIS BUSULINI, SILVANO LORA, MIRKO OSELLAME,
GIOVANNI PEZZIN, GIOVANNI SEMERANO

**Sintesi e caratterizzazione di nuovi polimeri: i
poli[bis(fenilammino)]-fosfazeni**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 59 (1975), n.1-2, p.
101–103.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_59_1-2_101_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Sintesi e caratterizzazione di nuovi polimeri: i poli[bis (fenilammino)]-fosfazeni.* Nota di LORIS BUSULINI (*), SILVANO LORA (**), MIRKO OSELLAME (*), GIOVANNI PEZZIN (***) e GIOVANNI SEMERANO (**), presentata (****) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — A new class of inorganic polymers, the Poly[nitrilo-bis(phenylamino) phosphoranetriyl]s, has been investigated. Four polymers have been synthesized and characterized; experimental evidence shows that these substances have high molecular weights, glass transition temperatures near 100 °C, and can be hot compression molded. The second virial coefficients are close to zero.

Se si fa eccezione dei siliconi, solo recentemente l'interesse dei Ricercatori si è rivolto verso il campo dei polimeri inorganici. Ciononostante in poco tempo, specie per merito di Allcock [1], notevoli progressi sono stati fatti nello studio di una nuova classe di polimeri inorganici: i polifosfazeni, il cui interesse tecnologico è dimostrato dalla letteratura brevettuale esistente.

Aggiunti a fibre cellulosiche, i polifosfazeni, per esempio, ne aumentano la capacità all'usura e la resistenza al calore. Quest'ultima proprietà riveste particolare importanza nei derivati amminici, sia perché questi sono stati impiegati con successo nella fabbricazione degli isolanti elettrici operanti ad alta temperatura, sia per le caratteristiche antifiama dei polifosfazeni in generale.

Il primo composto fosfonitrilico sintetizzato è stato l'esaclorociclotrifeniltriene (PNCl_2)₃ che fu ottenuto da Liebig e Wohler [2] e da Rose [3], e la cui struttura ciclica, ipotizzata da Stockes [4], fu successivamente confermata.

Questo trimero, la cui preparazione venne messa a punto in modo definitivo da Schenk e Römer [5], è il composto di partenza per la preparazione di tutti i polimeri fosfazenici.

Polimeri ciclo-lineari a basso peso molecolare si possono preparare legando gli anelli fosfazenici mediante gruppi organici difunzionali quali dioli, diammine, ecc.; tuttavia questi composti hanno scarso interesse tecnologico. Di gran lunga più importanti sono invece i polimeri che derivano dalla polimerizzazione termica per apertura dell'anello del trimero (PNCl_2)₃ che, a 250 °C, dà luogo alla formazione di un elastomero, detto gomma inorganica, che mantiene inalterate le sue qualità gommosa fino a ~ -60 °C.

(*) Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Padova.

(**) Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni d'Alta Energia del C.N.R., Sezione di Legnaro, Padova, e Centro di Studio di Strutturistica e Fisica Macromolecolare dell'Università di Bologna.

(***) Centro di Studio per la Fisica delle Macromolecole del C.N.R. e Centro di Studio di Strutturistica e Fisica Macromolecolare dell'Università di Bologna.

(****) Nella seduta dell'11 giugno 1975.

L'utilizzazione pratica di questo prodotto non è tuttavia possibile perché esso subisce graduale idrolisi, ed è per questo motivo che sono stati proposti alcuni suoi derivati in cui gli atomi di cloro sono stati sostituiti da gruppi non idrolizzabili, quali alcossi, fenossi e derivati amminici alifatici. È evidente che le caratteristiche di questi polimeri sono strettamente legate alla natura dei sostituenti, come venne evidenziato dalle ricerche di Allen e Mortier [6] che hanno in particolare discusso la preparazione e le proprietà del polimero $[PN(OR_1)_{2-X}(OR_2)_X]_n$ dove $OR_1 = OCH_2CF_3$ e $OR_2 = OC_6H_4C_6H_5$.

Considerato quindi il crescente e diffuso interesse nei riguardi dei polifosfazeni, in questo Laboratorio sono state messe a punto le condizioni di sintesi per la preparazione dei polimeri corrispondenti alla formula: $[NP(NHC_6H_4X)_2]_n$ in cui X è rappresentato da H, Cl, CH_3 , OCH_3 , in posizione para. Una volta standardizzata la preparazione, questi polimeri sono stati inoltre caratterizzati mediante analisi elementare, spettroscopia I.R., misure di viscosità, di diffusione della luce e di pressione osmotica. I dati di analisi elementare sono risultati in accordo con la composizione teorica ed hanno confermato la pressoché totale sostituzione del cloro esistente nella molecola del polidiclorofosfazene coi gruppi sostituenti sopracitati, il 2 % di cloro riscontrato essendo con tutta probabilità attribuibile a cloro di salificazione. Questa ultima ipotesi è convalidata dall'assenza negli spettri I.R., ottenuti con pastiglie di KBr e usando lo spettrofotometro Perkin-Elmer 337, delle bande attribuibili al legame P—Cl (542 cm^{-1}). Gli spettri infrarossi hanno inoltre messo in evidenza l'esistenza dei legami P— NHC_6H_4X .

Le misure di viscosità intrinseca $[\eta]$ sono state eseguite a 25° , usando come solvente il tetraidrofurano, mediante un viscosimetro a livello sospeso, mentre quelle di diffusione della luce sono state condotte, sempre a 25°C e in tetraidrofurano, con il fotogoniometrisatore SOFICA mod. 42.000 utilizzando la luce verde del mercurio. I pesi molecolari medi numerici (M_n) sono stati invece determinati a 37°C in tetraidrofurano con l'osmometro veloce MECROLAB mod. 502. Alcuni risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella seguente:

TABELLA

Derivati	X = H	Cl	CH_3	OCH_3
$[\eta]$ (ml/g)	121	100 (*)	115	117
$M_n \cdot 10^{-5}$	0,87	0,55	0,93	1,24
$M_w \cdot 10^{-6}$	1,16	0,76	1,53	1,82
M_w/M_n	13,4	13,9	16,5	14,7
$A_2 \cdot 10^4$	—1,26	—3,06	00,7	0
$A_{2\pi} \cdot 10^4$ (ml·mole/g ²) .	—0,055	—0,015	+0,007	0
$A_{2LS} \cdot 10^4$ (ml·mole/g ²) .	—0,072	—0,033	+0,007	0
$\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ (Å)	548	479	665	418

(*) Determinata in cloroformio.

I dati di viscosità, di M_n e M_w indicano chiaramente che i composti preparati sono polimeri ad alto peso molecolare e gli elevati rapporti di polidispersità possono essere tentativamente interpretati ipotizzando una struttura ramificata, in accordo con il fatto da noi rilevato che ad elevate conversioni si osserva formazione di polimero altamente reticolato. Una completa comprensione della struttura di questi polimeri sarà possibile però solo quando saranno condotte ulteriori misure, già in corso di effettuazione, riguardanti tra l'altro, l'analisi termica e la «gel permeation chromatography».

I polimeri ottenuti sono solidi, amorfi, fragili, autoestinguentisi, con temperature di transizione vetrosa prossime a 100 °C e possono inoltre essere stampati a caldo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. R. ALLCOCK (1972) - *a*) «Chem. Revs.», 72, 317. *b*) Phosphorous Nitrogen compounds, Academic Press, New York.
- [2] J. LIEBIG (1834) - «Ann. Chem.», 11, 139.
- [3] H. ROSE (1834) - «Ann. Chem.», 11, 131.
- [4] H. N. STOCKES (1895) - «Amer. Chem. J.», 17, 225; (1896) - 18, 629; (1896) - 18, 780; (1897) - 19, 782; (1898) - 20, 740.
- [5] R. SCHENCK e G. RÖMER (1924) - «Chem. Ber.», 57B, 1343.
- [6] G. ALLEN e R. M. MORTIER (1972) - «Polymer», 13, 253.