

LA CHIMICA E L'INDUSTRIA

GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE ED APPLICATA - L'INDUSTRIA CHIMICA

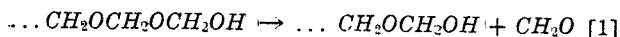
G. NATTA, G. F. PREGAGLIA, G. MAZZANTI, M. BINAGHI, V. ZAMBONI

Sintesi di un copolimero della formaldeide termicamente stabile

Per reazione di formaldeide anidra e di dimetilchetene in presenza di catalizzatori tipo basi di LEWIS si ottengono copolimeri in cui sono presenti sequenze estere e sequenze acetaliche. I polimeri a struttura prevalentemente polioossimetilenica (34% in peso di dimetilchetene) sono stabili a temperature elevate (oltre 200°C) e presentano caratteristiche meccaniche paragonabili a quelle dell'omopolimero della formaldeide stabilizzato mediante acetilazione dei gruppi terminali.

Gli alti polimeri lineari della formaldeide presentano particolare interesse anche dal punto di vista tecnologico poichè posseggono un complesso di proprietà piuttosto rare nel campo degli alti polimeri. Malgrado la notevole libertà rotazionale caratteristica dei legami C—O (la rotazione intorno ai quali non è impedita dalla barriera energetica propria dei legami C—C) questi polimeri presentano elevate caratteristiche meccaniche, elevata durezza (non accompagnata da fragilità) e una temperatura di fusione relativamente alta. Tali proprietà peculiari del polioossimetilene sono da attribuirsi alla cristallinità che è nettamente più alta di quella dei polimeri più noti, ad una grande regolarità di struttura chimica, alla mobilità della catena che facilita la diffusione e quindi la cinetica di cristallizzazione ed inoltre alla grande differenza (oltre 200°C) tra la temperatura di transizione del I ordine e del II ordine (1).

L'unico inconveniente che si era opposto all'applicazione pratica degli alti polimeri della formaldeide, già preparati e descritti da STAUDINGER (2), è la loro scarsa stabilità chimica ad alte temperature. Essa è dovuta alla presenza di gruppi ossidrilici terminali che facilitano la degradazione termica secondo la reazione:



Tra le varie soluzioni proposte per risolvere questo problema due appaiono particolarmente interessanti.

E' possibile infatti polimerizzare la formaldeide monomera con catalizzatori di tipo anionico e suc-

cessivamente, come aveva già osservato STAUDINGER (2), si possono bloccare i gruppi ossidrilici alle estremità delle macromolecole sotto forma di esteri o di eteri in modo da impedire l'inizio della smagliatura delle catene polioossimetileniche. Il punto critico di questo procedimento riguarda le condizioni operative necessarie per la stabilizzazione delle catene; ad esempio per acetilare i gruppi terminali è necessario solubilizzare il polimero in anidride acetica, operazione che richiede condizioni termiche piuttosto drastiche (16-180°C).

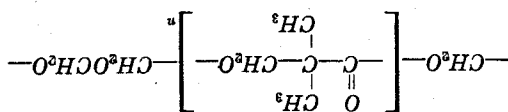
Una seconda possibilità per ottenere un polioossimetilene termicamente stabile consiste nell'introdurre nelle catene alcune sequenze di atomi di carbonio che arrestano la degradazione eventualmente iniziata alle estremità della catena (equazioni [1]). Solo la copolimerizzazione cationica dei triossano con opportuni monomeri (per es. con eteri ciclici) si era finora dimostrata di interesse pratico (3). In questo caso è richiesta una depurazione spinta dai residui del catalizzatore (BF_3 , FeCl_3 o simili) in quanto questi accelerano la rottura dei legami acetalici.

La copolimerizzazione della formaldeide anidra con altri monomeri in presenza di catalizzatori di natura basica potrebbe presentare alcuni vantaggi ad esempio sarebbe evitata la trasformazione in termedia di CH_2O in $(\text{CH}_2\text{O})_3$. Inoltre l'uso di catalizzatori anionici renderebbe meno essenziale l'allontanamento dei residui catalitici dal prodotto di polimerizzazione.

D'altra parte la possibilità di copolimerizzare la formaldeide anidra è limitata dalla sua elevatissima reattività rispetto a quella dei più comuni mo-

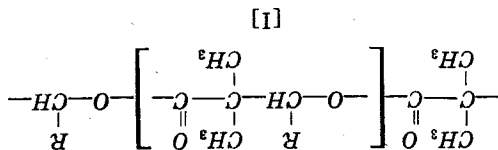
tene in assenza di altri comonomeri reagisce con
tura. È interessante osservare che il dimetiliche-
una notevole omogeneità e regolarità di strut-
me la trifenilfosfina) permettono di raggiungere
ta del catalizzatore; alcune fosfine terziarie (co-
questo aspetto ha una notevole importanza la scel-
golarmente distribuite lungo tutte le catene. Sotto
rivate dal dimetilichetene (1-3% in moli) siano re-
ficiente omogeneità è necessario che le unità de-
temente poliossimetilica, per assicurare una suf-
Nella sintesi di copolimeri a struttura prevalen-

telemente poliossimetilica, per assicurare una suf-
pivalico (?).
tura del prodotto di condensazione dell'acido ossi-
tetzare un poliestere lineare con la stessa strut-
L'omopolimero della formaldeide, dall'altro di sin-
nali caratteristiche meccaniche vicine a quelle del-
l'ossimilene termicamente stabile con eccezio-
ha quindi permesso da un lato di ottenere un po-
de. La scelta di opportune condizioni operative ci
dove *n* può essere 1 o un numero molto più gran-



macromolecole è la seguente:

Negli ultimi due casi la struttura assegnabile alle
limero statistico o di un copolimero a blocchi.
zione di un copolimero alternato [I], di un copo-
crescita delle catene in modo da favorire la forma-
abbiamo osservato che è possibile controllare la
zzazione della formaldeide con il dimetilichetene
Estendendo le nostre ricerche alla copolimeriz-

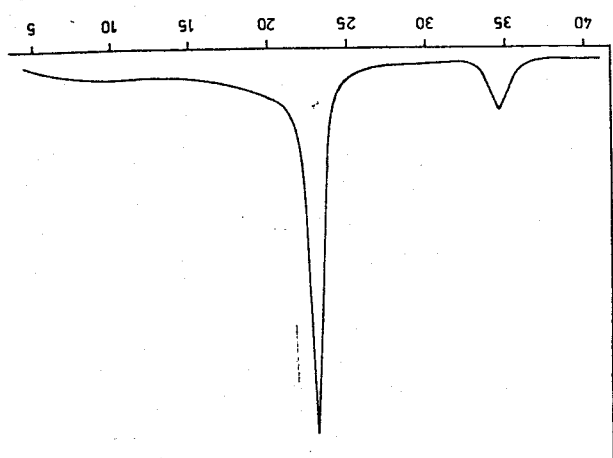


ze del tipo I:
macromolecole cristalline caratterizzate da sequen-
che nel caso di un composto *RCHO*, si ottengono
aldeidi o chetoni (5) e, ad esempio, si è trovato
condizioni forma copolimeri alternati con alcune
tionica (4). Inoltre il dimetilichetene in particolari
re sia con catalizzatori di natura anionica che ca-

tochetti a polimerizza-
notevole tendenza del che-
vata da alcuni di noi la
centemente è stata osser-
ro della formaldeide. Re-
tizzare un nuovo copolime-
nostro Istituto per sinte-
le ricerche condotte nel
portati alcuni risultati del-
In questa nota sono ri-

in modo omogeneo.
sequenze C—C distribuite
sente qualche percento di
lunghezza in cui sia pre-
metiliche di sufficiente
sta via catene poliossi-
difficile ottenere per que-
nomeri e quindi è assai

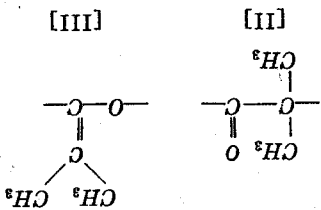
Fig. 2 - Spettro Grisen (C/Kα) del copolimero formaldeide-dimetilichetene al 4% di dimetilichetene.



Il polimero grezzo separato dalla massa di rea-
zione contiene ancora una frazione termicamente
instabile che varia a parità di condizioni operative
con il contenuto di dimetilichetene. In prodotti con
3-4% in peso di dimetilichetene questa frazione
non supera il 10-12% ed è eliminabile per riscalda-

mento con una soluzione diluita di ammoniaca op-
a 1738, 1165, 867 e 763 cm⁻¹ (fig. 1).
si notano le bande caratteristiche dei gruppi esteri
agli assorbimenti tipici dei legami ossimilicici

La presenza di dimetilichetene nel copolimero a
monomericità II).
con apertura del legame carbonio-carbonio (unità
vece il dimetilichetene si addiziona esclusivamente
Nella copolimerizzazione con la formaldeide in-



questi stessi catalizzatori formando polimeri oleo-
si o solidi nei quali le due unità monomeriche
[II] e [III], si susseguono in modo irregolare:

Fig. 1 - Spettro I.R. di un copolimero formaldeide-dimetilichetene (4% di dimetilichetene) film 0,1 mm).

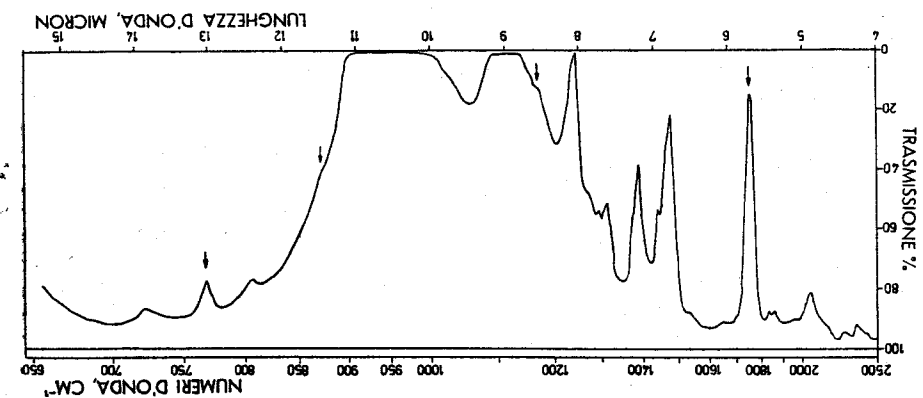
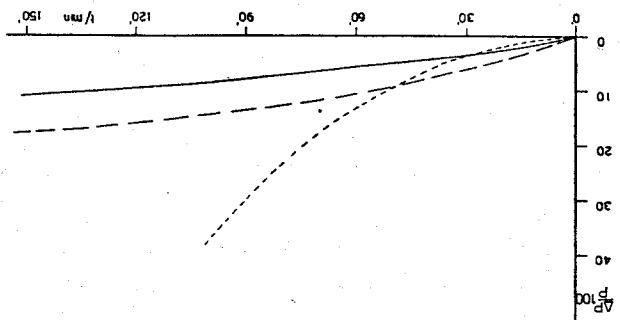


Fig. 3 - Contronto tra le curve di degradazione termica del copolimero formaldeide-dimetilchetene (dimetilchetene: 4%) e del poliossimetilendiacetato. Copolimero al 4% di dimetilchetene (+ antiossidante) a 220°C in aria. Copolimero al 4% di dimetilchetene a 250°C in azoto. omopolimero (+ bitureto) a 250°C in azoto.



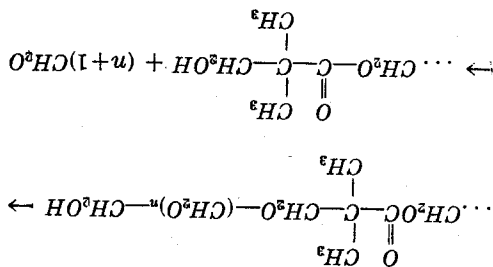
Il dimetilchetene è stato preparato per pirólisi dell'anidride isobutirrica (8) e prima dell'uso è stato distillato su una piccola quantità di alluminio alchilico.

PARTE SPERIMENTALE

I risultati ottenuti ci sembrano di notevole importanza pratica. A questo proposito si deve tener presente che il dimetilchetene può essere prodotto facilmente per pirólisi di acido e anidride isobutirrica (8) ad un costo che rende economicamente non oneroso il suo impiego nelle piccole percentuali richieste per ottenere un copolimero stabile.

La stabilità del copolimero all'idrolisi acida è paragonabile a quella dell'omopolimero acetilato, mentre la sua resistenza all'idrolisi alcalina è nettamente superiore (a parità di peso molecolare); ad es. riscaldando a 100°C per due ore sospensioni acquose alcaline (0,1 M di Na₂CO₃) dei due prodotti allo stato di polveri si misurano perdite di peso del 50% per l'omopolimero e del 10% per il copolimero.

In queste macromolecole la degradazione termica procede secondo lo schema:



In questa frazione termicamente instabile a 170-180°C sono contenuti gli omopolimeri della formaldeide (prevalentemente paraffinico) e i tratti terminali dei copolimeri a struttura prevalentemente poliossimetilica.

I campioni esaminati avevano viscosità inerente 0,6; $\eta_{sp}/c = 0,12 \pm 0,15$ è stata determinata in dimetilformamide a 150°C. (***) Misurata con bilancia termogravimetrica tipo Eyravp.

La stabilità termica del poliossimetilendiacetato e di un copolimero formaldeide-dimetilchetene al 4% di dimetilchetene.

TABELLA I

Polimero (*)	p.f., °C	Perdita in peso in aria (% a 200°C in 30')	K_{220} in azoto (**)
Poliossimetilendiacetato	176	0,8 ± 1,4	0,12 ± 0,15
Copolimero formaldeide-dimetilchetene	167	0,5 ± 1	0,08 ± 0,1

Stabilità termica del poliossimetilendiacetato e di un copolimero formaldeide-dimetilchetene al 4% di dimetilchetene.

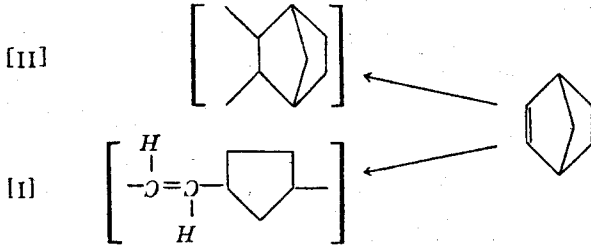
Nella tabella I sono riportati i valori di stabilità termica del copolimero formaldeide-dimetilchetene confrontati con quelli del poliossimetilendiacetato (tipo *Delrin* della « Du Pont »). E' particolarmente interessante osservare che mentre a 220°C la differenza tra le curve di stabilità in azoto dell'omopolimero acetilato e del copolimero della formaldeide qui descritti è troppo piccola per essere chiaramente rilevabile, le curve di perdita in peso registrate a 250°C mettono in evidenza un comportamento alla degradazione nettamente diverso.

Dall'esame della fig. 3 appare evidente nel caso del poliossimetilendiacetato un effetto autocatalitico.

L'analisi spettrale ai raggi X (vedi fig. 2) dimostra che per bassi contenuti di dimetilchetene la cristallinità del copolimero è praticamente uguale a quella dell'omopolimero della formaldeide preparata nelle stesse condizioni. Quando si ragguinano i contenuti di dimetilchetene dell'8-10% in peso si osservano sensibili abbassamenti di cristallinità mentre non compare ancora la cristallinità caratteristica del copolimero alternato.

La stabilità termica del copolimero formaldeide-dimetilchetene (4%) e del poliossimetilendiacetato (+ antiossidante) a 220°C in aria. Copolimero al 4% di dimetilchetene a 250°C in azoto. omopolimero (+ bitureto) a 250°C in azoto.

MICHELLOTTI e KAVANNEY (2) impiegando catalizzatori preparati da sali di metalli di transizione in



presenti unità monomeriche di tipo [II] generate per apertura del doppio legame.

Polimeri del norbornene sono stati già descritti da TRUETT e coll. (1) e da MICHELLOTTI e KAVANNEY (2). I primi AA. impiegando sistemi catalitici preparati da litio alluminio tetraepilite e $TiCl_4$, hanno ottenuto polimeri costituiti da unità monomeriche di tipo [I] generate per apertura del sistema biccicloepilite con formazione di doppi legami di tipo *trans* nella catena principale. In questi polimeri sarebbero inoltre presenti unità monomeriche di altra natura, non sufficientemente caratterizzate. Secondo SORENSON e CAMPBELL (3) accanto alle unità monomeriche di tipo [I] sarebbero

Introduzione.

Viene descritto un polimero cristallino del norbornene contenente esclusivamente unità monomeriche generate per apertura del doppio legame. Viene inoltre descritto un polinorbornene costituito esclusivamente da unità monomeriche generate per rottura del sistema biccicloepilite con formazione di doppi legami di tipo *cis*. Finora erano noti soltanto polimeri contenenti unità monomeriche generate per rottura del sistema biccicloepilite, con formazione di doppi legami di tipo *trans*, oltre ad unità monomeriche di altra natura. La determinazione della struttura delle unità monomeriche presenti nei polinorborneni da noi ottenuti è stata resa possibile da un accurato studio, effettuato mediante spettrografia I.R., di idrocarburi monociclici e di derivati del norbornano.

Polimerizzazione del norbornene

G. SARTORI, F. CIAMPPELLI, N. CAMIELI

spondente alla frazione instabile ancora presente. Su

175°C per 4 ore ha perso 10% del proprio peso, corrispondente alla frazione instabile ancora presente. Su

Un campione del polimero riscaldato in vuoto a 170-40°C si ottengono g 54 di polimero. monaca (1% di NH_3). Dopo essiccamento all'aria a lavato a 50°C con una soluzione idroalcolica di am- cesso di metanolo ed il polimero separato e filtrato e in 15 minuti. La reazione viene interrotta con un ec- e del catalizzatore in modo da completare l'aggiunta di 1 minuto si aggiungono piccole porzioni del chetene La massa si intorbidava rapidamente e il polimero co- zatore.

La massa si intorbidava rapidamente e il polimero co- zatore. temporaneamente all'aggiunta di 15 cm³ di soluzione l'alimentazione della formaldeide gassosa (4 g/min) con- Dopo aver raffreddato il reattore a -10°C si inizia in 50 cm³ di n-pentano).

(4 cm³ in 50 cm³ di n-pentano) e di trifenilfosfina (30 mg preparano nei gocciolatori le soluzioni di dimetilchetene ducono nel reattore 450 cm³ di n-pentano anidro e si uscita del gas. Operando in ambiente inerte si intro- freddata a -78°C) un tubo di entrata e un tubo di imbuti gocciolatori (di cui uno munito di camicia raf- un reattore da 1000 cm³ con agitatore meccanico, due In un tipico esempio di polimerizzazione si utilizza mento della corrente gassosa a -10°C. La formaldeide è stata ottenuta per pirolisi di ciclo-

Ricevuto il 12 novembre 1963.

- (1) E. BUTTA, P. GAVENI, *Chimica e Industria* 45, 705 (1963).
 (2) H. STAUBINGER: «Die hochmolekularen organischen Verbindungen», Springer, Berlino 1932.
 (3) CELANESE, *Brev. U.S.A.* n. 2.836.298 (1957).
 (4) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. FRAGGLIA, M. BINAGHI, *Makromol. Chem.* 44-46, 537 (1961).
 (5) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. FRAGGLIA, M. BINAGHI, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5511 (1960).
 (6) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. FRAGGLIA, G. POZZI, *J. Polymer Sci.* 58, 1201 (1962).
 (7) DU PONT, *Brev. U.S.A.* n. 2.658.055 (1951).
 (8) MONTECATINI, domanda di *Brev. Italiano* n. 15409/62.
 (9) M. MUGNO, M. BORNENGO, *Chimica e Industria* 45, 1216 (1963).
 (10) DU PONT, *Brev. U.S.A.* n. 2.848.500 (1957).

BIBLIOGRAFIA

G. NATTA, G. F. FRAGGLIA, G. MAZZANTI, M. BINAGHI, V. ZAMBONI

«Montecatini», Milano.
 e Istituto Ricerche Divisione Resine della Soc.
 Milano; Istituto Ricerche Divisione Petrochimica
 Istituto di Chimica industriale del Politecnico.

150 mg del prodotto così depurato è stata determinata la costante di degradazione termica a 222°C in azoto misurando per un periodo di tre ore la perdita in peso su una bilancia termogravimetrica a registrazione tipo Eyrard. La velocità di degradazione è approssimativa- mente del 1° ordine ($dw/dt = Kw$) e risulta di circa 0,1% min.