
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIANFRANCO PREGAGLIA, MARCO BINAGHI, VALENTINO
ZAMBONI

Ricerche sulla copolimerizzazione alternata della formaldeide e del dimetilchetene

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.6, p. 558–564.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_6_558_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.

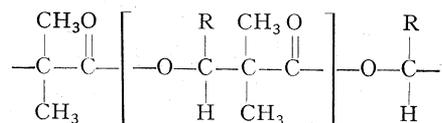
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

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

Chimica macromolecolare. — *Ricerche sulla copolimerizzazione alternata della formaldeide e del dimetilchetene* (*). Nota di GIANFRANCO PREGAGLIA, MARCO BINAGHI e VALENTINO ZAMBONI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

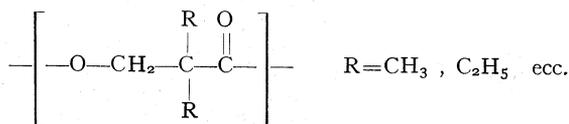
INTRODUZIONE. — La sintesi di copolimeri alternati del dimetilchetene con alcune aldeidi e chetoni è stata descritta in precedenti lavori [1, 2].

I risultati più significativi sono stati ottenuti impiegando come comonomeri composti tipo aldeide benzoica, furfurolo o acetone, cioè impiegando quei derivati carbonilici che non hanno alcuna tendenza a formare omopolimeri nelle condizioni di reazione. In presenza di alcuni catalizzatori che agiscono con meccanismo anionico (come i litioalchili [1] o gli zincoalchili [3]) si formano polimeri a struttura poliesteri che sono cristallini anche nel caso in cui le unità ripetenti contengono un atomo di carbonio asimmetrico:



In questa Nota vengono descritti alcuni risultati ottenuti nella copolimerizzazione alternata di dimetilchetene e formaldeide.

Lo studio di questa reazione è giustificato dall'interesse sia teorico che pratico che presentano i poliesteri lineari contenenti unità ripetenti del tipo:



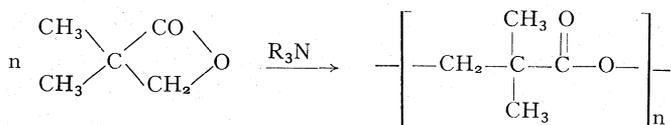
In particolare il polimero ottenuto per condensazione dell'acido β -ossipivalico fonde a temperatura superiore a 200°C e per la sua stabilità termica e chimica rientra in quella classe di poliesteri che appaiono adatti alla produzione di fibre (pur non contenendo in catena anelli aromatici). La resistenza all'idrolisi e alla saponificazione dell'acido poliossipivalico è assai vicina a quella del polietilentereftalato [4]. Queste proprietà sono eccezionali per poliesteri lineari a struttura completamente alifatica.

Recentemente ricerche in questo campo sono state condotte da autori diversi [4, 5]. In particolare poliesteri lineari a peso molecolare elevato sono

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e l'Istituto Ricerche della Divisione Petrochimica, Soc. Montecatini - Milano.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1963.

stati ottenuti dal pivalolattone (β -lattone dell'acido 2,2-dimetil-3-ossipropionico) in presenza di ammine terziarie:



COPOLIMERIZZAZIONE FORMALDEIDE-DIMETILCHETENE. - La formaldeide e il dimetilchetene copolimerizzano rapidamente anche a -80°C in presenza di catalizzatori di tipo anionico. La reazione è fortemente esotermica e può raggiungere un andamento esplosivo se i reagenti non sono diluiti in modo opportuno. Se si opera in soluzioni di idrocarburi aromatici (ad esempio in toluolo) il prodotto di reazione rimane in soluzione mentre si separa sotto forma di una massa polverulenta nel caso di idrocarburi alifatici (ad esempio in *n*-eptano). Sia composti organometallici (come il litiobutile o la sodionaftalina) sia composti del tipo delle basi di Lewis (come la tributilammina o la trifenilfosfina) sono catalizzatori molto attivi per questa reazione (Tabella I).

TABELLA I.

Copolimerizzazione di formaldeide e dimetilchetene con catalizzatori anionici.

Prova (a)	CH ₂ O g	Dimetil- chetene g	Catalizzatore moli · 10 ⁻³	Tem- pera- tura °C	Polimero		Analisi elementare della frazione solu- bile in metiletil- chetone (b)		
					g	frazione solubile in metiletil- chetone %	C %	H %	
1	6	32	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	1	- 20	11,3	28	—	—
2	6	32	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	1	+ 20	9,5	75,7	56,9	8,4
3	6	32	N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	1	- 20	7,3	100	58,8	8,2
4	6	32	NaC ₈ H ₁₀	1	0	5,8	82,9	59,5	8,4
5	4,8	11,2	P(C ₆ H ₅) ₃	0,3	- 40	6	28	—	—
6	3,6	8,8	N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	0,3	- 20	3,5	33,3	—	—
7	3,6	8,8	N(CH ₃) ₃	0,3	- 20	7,2	63	—	—
8	3,6	8,8	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₂ O,3	—	- 20	11,5	94,8	—	—

(a) Prove 1 ÷ 4; Tempo di reazione: 5 minuti; solvente *n*-eptano (300 cm³).

Prove 5 ÷ 8; Tempo di reazione: 3 minuti; solvente toluolo (400 cm³).

(b) Calcolato per $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{---COOCH}_2\text{---}$: C = 60,0 %; H = 8,0 %.

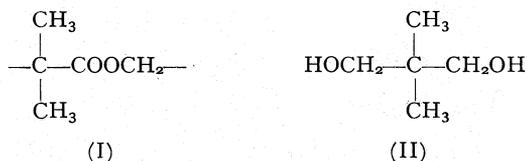
Calcolato per $-\text{CH}_2\text{O---}$: C = 40,0 % H = 6,67 %.

La scelta delle condizioni operative è essenziale per regolare la reazione di crescita delle catene polimeriche. Con l'aumentare della temperatura ma mantenendo costanti gli altri parametri di reazione diminuiscono le sequenze costituite da sole unità di dimetilchetene. Ciò è in accordo con quanto è stato osservato nella omopolimerizzazione del dimetilchetene con ammine terziarie: infatti in questo caso le rese di prodotto diminuiscono con l'aumentare della temperatura e, ad esempio, se la concentrazione iniziale del monomero è inferiore al 10 % non si formano polimeri solidi al di sopra di -20°C . Per ottenere buone rese del copolimero alternato nella reazione tra formaldeide e dimetilchetene è conveniente in pratica mantenere la temperatura tra -40 e $+20^{\circ}\text{C}$.

Dall'esame dei prodotti ottenuti è evidente che l'aumento di temperatura favorisce la formazione di copolimero alternato ma provoca una diminuzione del peso molecolare. In queste condizioni si ottengono anche oligomeri di aspetto oleoso con struttura ancora prevalentemente di tipo poli-estere. Regolando in modo opportuno il rapporto iniziale dei due monomeri è possibile ridurre (senza eliminare completamente) la formazione di sequenze ossimetileniche. Per favorire l'addizione alternata delle unità monomeriche è generalmente necessaria la presenza di un eccesso di chetene. Con un rapporto iniziale di monomeri di 2,5 a 1 si ottiene a 0°C sia con sodio-naftalina che con trialchilammine un polimero nel quale solo il 10 % delle unità derivate dalla formaldeide sono disposte secondo sequenze di tipo ossimetilenico.

Il polimero ottenuto è stabile a 160°C , temperatura a cui il poliossimetilendiidrato degrada rapidamente; si può quindi escludere la formazione di omopolimeri della formaldeide.

L'analisi spettrografica mette in rilievo la presenza di brevi tratti di catena a struttura poliossimetilenica (bande a 1080 e 935 cm^{-1}) (figg. 1 e 2). Sono invece assenti gli assorbimenti caratteristici di sequenze policheteniche. Le bande a 1738 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} e 763 cm^{-1} sono attribuibili alla presenza di aggruppamenti esteri del tipo I:



Per riduzione con LiAlH_4 si isola il 2,2-dimetilpropan-1,3-diolo (II).

Nei copolimeri con basso tenore di dimetilchetene il contenuto di gruppi esteri è determinabile per via spettrale in base alle bande a 1738 cm^{-1} ; per la taratura viene usato il poli- β -pivalolattone (in cui la struttura estere è perfettamente regolare). La determinazione della formaldeide formata per idrolisi acida del copolimero [6] e la stessa analisi elementare del prodotto grezzo costituiscono un indice della composizione media dei copolimeri ad alto tenore di dimetilchetene.

L'estrazione del polimero grezzo con opportuni solventi (ad esempio CHCl_3 o $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$) permette di separare le macromolecole in cui le sequenze ossimetileniche sono quasi completamente assenti. Ad esempio il prodotto grezzo ottenuto a -20°C in presenza di $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ con un rapporto iniziale dimetilchetene/formaldeide di 2,5 è quasi completamente solubile in metile-

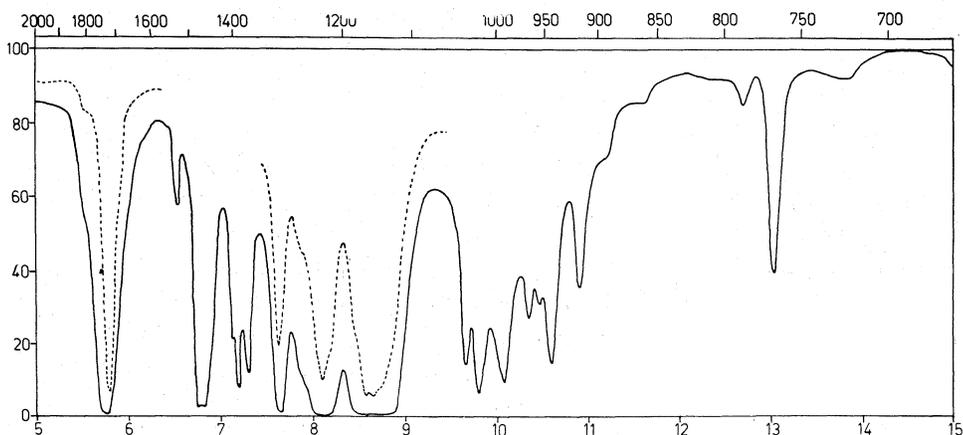


Fig. 1. - Spettro IR del poli β pivalolattone (film stampato).

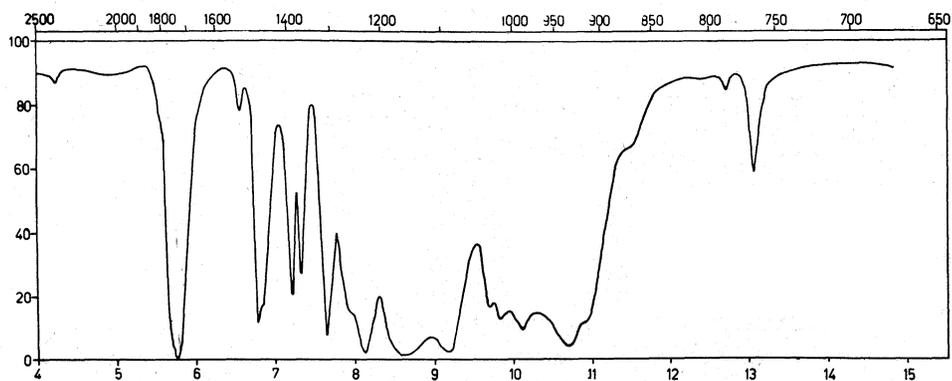


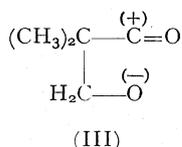
Fig. 2. - Spettro IR di un copolimero formaldeide-dimetilchetene a struttura prevalentemente alternata.

tilchetone e le sequenze ossimetileniche sono limitate a poche unità per cento. Il peso molecolare dei copolimeri alternati è relativamente basso: la viscosità inerente (in dimetilformammide a 150°C) è compresa tra 0,1 e 0,3 e alcune misure ebullioscopiche e osmometriche indicano valori di peso molecolare compresi fra 3 000 e 5 000. Facendo un confronto con i dati relativi al poli- β -pivalolattone la cristallinità dei copolimeri alternati varia notevolmente con il tipo di catalizzatore mentre la loro solubilità in solventi clorurati e chetonici è sempre relativamente elevata. Questo comportamento è solo in parte

giustificabile con la grandezza molecolare piuttosto ridotta. Infatti i prodotti di condensazione dell'acido β -ossipivalico (anche se a basso grado di polimerizzazione) hanno una elevata cristallinità e presentano una solubilità assai limitata nei più comuni solventi organici. È probabile quindi che anche la mancanza di una regolarità di struttura chimica costituisca un fattore importante per la diminuzione di cristallinità e l'aumento di solubilità.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI. - I catalizzatori usati nella copolimerizzazione alternata sono praticamente uguali a quelli descritti per la polimerizzazione del pivalolattone [5]. Non sembra però probabile che quest'ultimo composto si formi come intermedio nella reazione tra il dimetilchetene e la formaldeide. Infatti la formazione del β -lattone è catalizzata dagli acidi di Lewis [7] e inoltre la velocità di reazione del pivalolattone in presenza di trialchilammine è molto bassa nelle condizioni di copolimerizzazione del dimetilchetene e della formaldeide.

La formazione di un intermedio attivato del tipo III non può essere esclusa.



Tuttavia la presenza di sequenze ossimetileniche anche nel caso in cui il rapporto iniziale dimetilchetene/formaldeide è maggiore di uno fa pensare che la reazione di crescita delle catene decorra normalmente attraverso l'addizione delle singole unità monomeriche.

Quantunque non esistano evidenti ragioni teoriche che escludano la possibilità di ottenere un poliestere regolare per addizione alternata delle unità monomeriche, non sembra facile sintetizzare per questa via un poliestere con caratteristiche simili a quelle del poli- β -pivalolattone ad alto peso molecolare. Infatti la scelta di una temperatura relativamente alta ($-20 \div 0^\circ\text{C}$) è il criterio più semplice per favorire l'addizione alternata regolare dei due monomeri; d'altra parte in questo modo si favorisce anche l'arresto della crescita delle catene con formazione di polimeri a basso peso molecolare. Viceversa, se la reazione decorre a una temperatura inferiore a $-30/-40^\circ\text{C}$ per favorire l'aumento della lunghezza media delle catene, risulta più difficile ottenere un concatenamento alternato delle due unità monomeriche lungo tutte le catene.

Possiamo infine notare che a basse temperature e con opportuni rapporti di monomeri è possibile la formazione di tratti di catena costituiti da sequenze ossimetileniche. Questa possibilità appare interessante anche per ragioni pratiche. È noto infatti che un ostacolo ad una utilizzazione industriale del poliestere derivato dall'acido β -ossipivalico (o dal pivalolattone) è rappresentato dalla elevata velocità di cristallizzazione del materiale dopo fusione e

raffreddamento. La fragilità delle fibre o dei film ottenuti per estrusione del poliestere rende difficile il trattamento di stiro e di orientazione destinato a migliorare le caratteristiche meccaniche.

L'introduzione in modo opportuno di sequenze ossimetileniche nella catena principale caratteristica del polipivalolattone può diminuirne la cristallinità rendendo il materiale più adatto alla filatura. Non si può infine trascurare il fatto che se si modifica la struttura poliestere introducendo tratti di catena ricchi in legami acetalici si può anche influenzare in modo favorevole le caratteristiche meccaniche del materiale senza alterarne in pratica la elevata stabilità termica e chimica.

PARTE SPERIMENTALE.

La formaldeide anidra venne ottenuta per pirolisi di cicloesilemiformale e venne depurata per raffreddamento in una serie di tre trappole a -10°C .

Il dimetilchetene ottenuto per pirolisi di anidride isobutirrica e conservato in atmosfera inerte a -78°C venne utilizzato dopo distillazione in vuoto in presenza di una piccola quantità alluminio triisobutile.

I solventi impiegati furono essiccati su setacci molecolari e conservati in atmosfera di azoto.

I polimeri ottenuti vennero sottoposti all'analisi I.R. (spettrofotometro doppio raggio a prisma di NaCl con 2 cm^{-1} di risoluzione a 10 micron) in forma di film stampati. La viscosità inerente $\frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c (\text{gr}/100\text{ cm}^3)}$ venne misurata in dimetilformamide a 150°C (soluzione allo 0,5 % in peso) con viscosimetro tipo Bischoff.

Copolimerizzazione formaldeide-dimetilchetene.

In un provettone di vetro immerso in un bagno a -20°C si preparò, in atmosfera d'azoto, una soluzione di 2,5 g di formaldeide e 25 cm^3 di dimetilchetene in 100 cm^3 di toluolo. 300 cm^3 di toluolo contenenti 0,3 millimoli di tributillamina vennero raffreddati a parte in un pallone da 750 cm^3 , munito di agitatore. Quando questa soluzione fu raffreddata a -20°C il contenuto del provettone venne sifonato rapidamente sotto agitazione (circa 1 minuto). Dopo 3 minuti dall'inizio dell'aggiunta la reazione venne bloccata con un eccesso di metanolo. La maggior parte del solvente venne allontanata per evaporazione in vuoto e il residuo venne coagulato con metanolo. Per filtrazione ed essiccamento in vuoto si isolarono 3,1 g di polimero solubile per il 92,3 % in metiletilchetone bollente.

La frazione solubile in metiletilchetone presentava all'esame IR lo spettro di un copolimero alternato contenente circa il 10 % di sequenze poliossimetileniche. Lo spettro Geiger ($\text{CuK}\alpha$) mostrava cristallinità tipica del copolimero alternato.

La frazione insolubile in metiletilchetone forniva lo spettro IR tipico di un copolimero formaldeide-dimetilchetene ricco in dimetilchetene (circa 20%) e uno spettro Geiger con cristallinità da poliossimetilene. Le acque madri della polimerizzazione vennero evaporate e si isolarono g 1,5 di un prodotto ceroso che all'esame I.R. presentava uno spettro simile a quello della frazione solubile in metiletilchetone.

Riduzione del copolimero alternato.

A 1,5 g della frazione di copolimero solubile in metiletilchetone, sospesa in tetraidrofurano, vennero lentamente aggiunti sotto agitazione 20 cm³ di soluzione eterea satura di LiAlH₄.

La soluzione ottenuta fu lasciata in riposo per alcune ore e poi venne trattata con una soluzione acquosa diluita di HCl. La miscela venne estratta più volte con etere etilico. La soluzione eterea essiccata su solfato sodico ed evaporata in vuoto lasciava come residuo g 1,2 di prodotto oleoso. Dopo un riposo di alcune ore si formavano cristalli aghiformi. Ricristallizzato da benzolo, il prodotto di riduzione fondeva a 126-127°C (P. F. del 2,2-dimetil-1,3-propandiolo: 128°C) e all'analisi elementare aveva la composizione: C = 56,51 %, H = 11,7 % (calcolato per C₅H₁₂O₂: C = 57,7 %, H = 11,54%). L'estere 3,5-dinitrobenzoico del prodotto in esame fondeva a 140°C; in miscela con il 3,5-dinitrobenzoato di un campione di confronto non presentava abbassamento del punto di fusione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA, G. POZZI, « J. Polymer Sci. », 58, 1201 (1962).
- [2] G. NATTA, G. MAZZANTI, C. F. PREGAGLIA, M. BINAGHI, « J. Am. Chem. Soc. », 82, 5511 (1960).
- [3] R. MILLER, E. NIELD, A. TURNER-JONES, « Chemistry and Industry », 181 (1962).
- [4] R. THIEBAUT, N. FISCHER, Y. ETIENNE, J. COSTE, « Ind. Plastiques Mod. », 14, n. 2-13 (1962).
- [5] R. REYNOLDS, E. VICKERS, Brevetto inglese n. 766.347 (1957).
- [6] F. SABBIONI, D. GRAZIOLI, N. ODDO, Brevetto Italiano n. 651.321 (1961).
- [7] H. STONE, Brevetto U. S. 2.469.704 (1946).