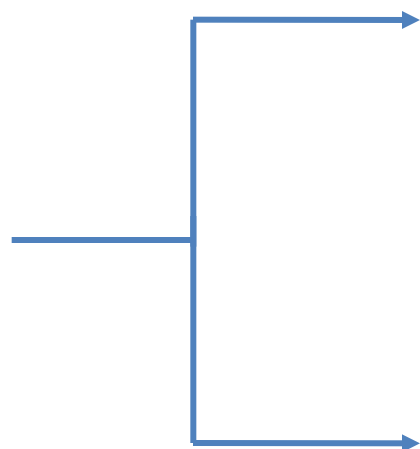


Catalisi di Polimerizzazione¹

Sintesi di
nuovi polimeri



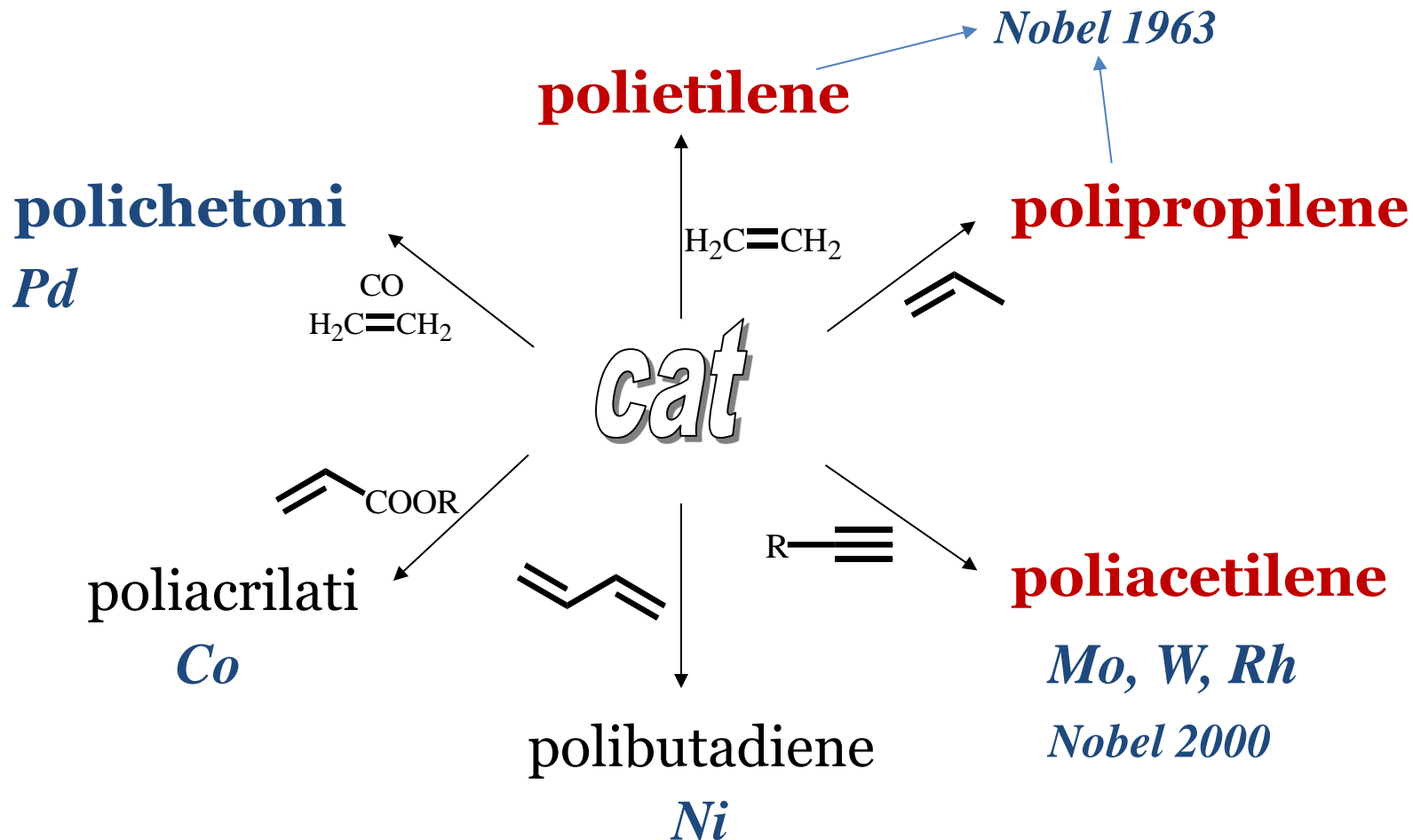
Progettazione di **nuovi monomeri**
Sintesi organiche multi-
stadio

Sviluppo di **nuovi catalizzatori** che possono
polimerizzare **monomeri già noti, semplici**, in modo
nuovo

Polimerizzazione di precisione

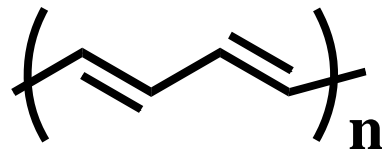
¹G. Chen, X. S. Ma, Z. Guan *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6697.

Catalisi di polimerizzazione¹



¹S. Kobayashi, *Catalysis in Precision Polymerisation* 1997, Ed. Wiley.

Polyacetylene and substituted polyacetylene

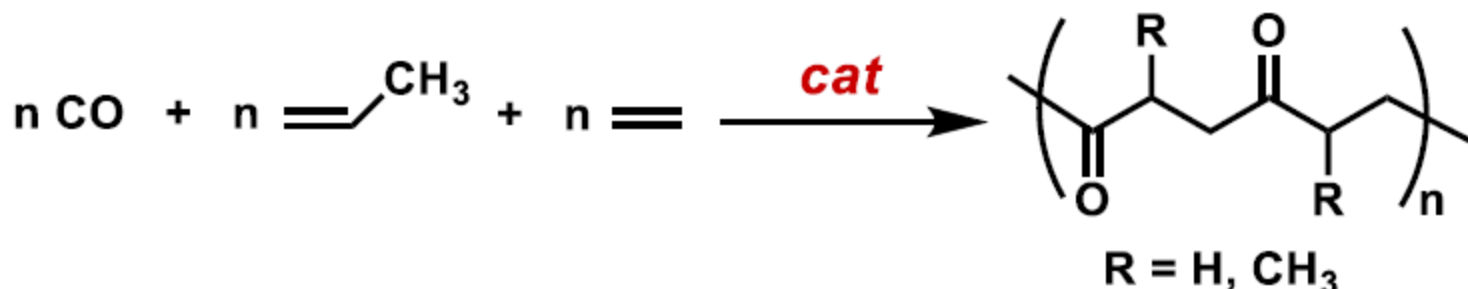


The polymers are featured by **conjugated C-C** double bonds. Thus, they show peculiar properties not found in polyolefins. The most important is the conductivity of electricity.

Polyacetylene is a **black solid, unstable** in air. It behaves like a **semiconductor**, but when properly **dopped** with AsF_5 or I_2 it shows the **conductivity** like a metal.

Substituted polyacetylenes have different **colors** depending on the number and the nature of the substituents; they are **soluble** in common organic solvents, they are **stable** in air for long time and they are **insulators**.

CO/terminal alkene copolymerization



Commercialized by Shell Chemicals

Drent, E. et al. *J. Organomet. Chem. Soc.* **1991**, 417, 235; Drent, E. et al. *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 663; Alperwicz, N., *Chem. Week.* **1995**, 22.

Innovative engineering plastics we have dreamed of

POKETONE is a new eco-friendly thermoplastic made of CO and olefins. With its unique balance of excellent properties, it will bring you various innovations for diverse applications.

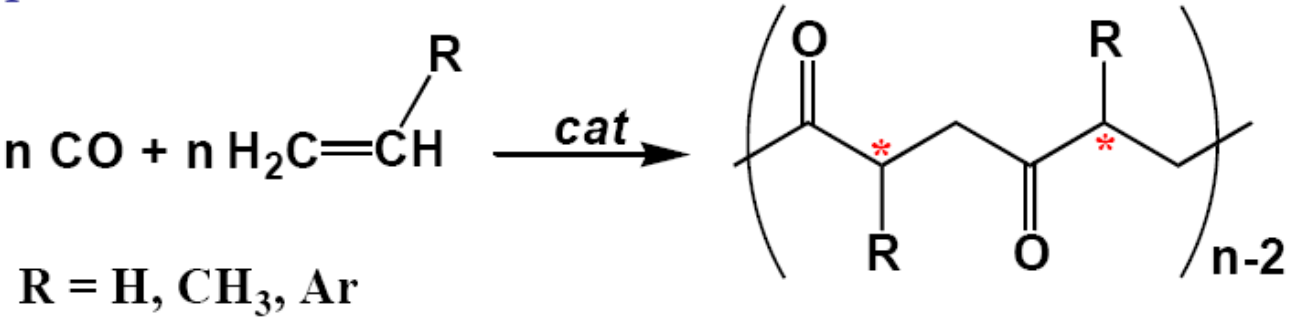


Commercialized by Hyosung

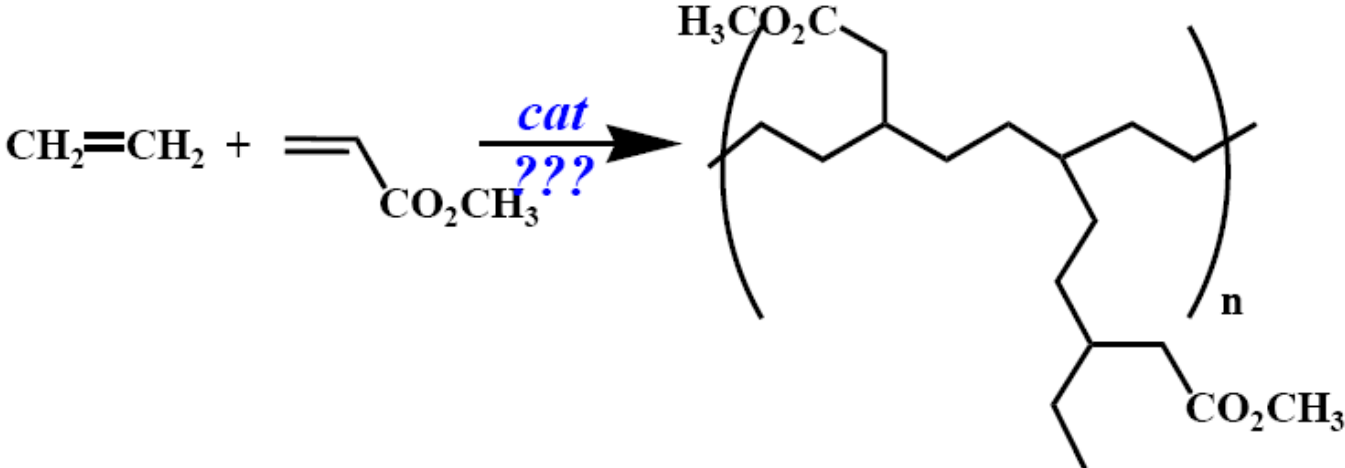
http://www.poly-ketone.com/utl/web/mediadownload.do?subpath=/download/catalogEn/poketone_catalogue2017_en.pdf

Sintesi di copolimeri

Copolimeri CO/olefina



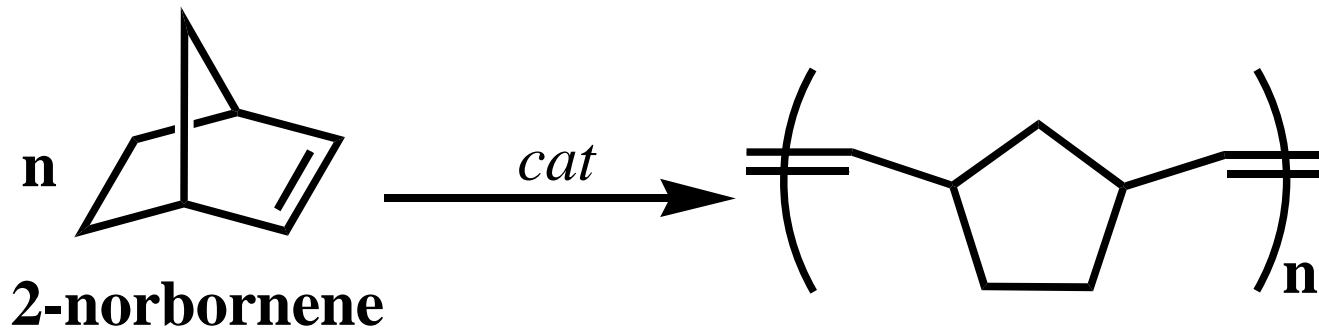
Copolimeri etilene/monomeri polari



Ring-opening metathesis polymerization

ROMP

A true success story



*Polymerization with retaining of the
functional groups.*

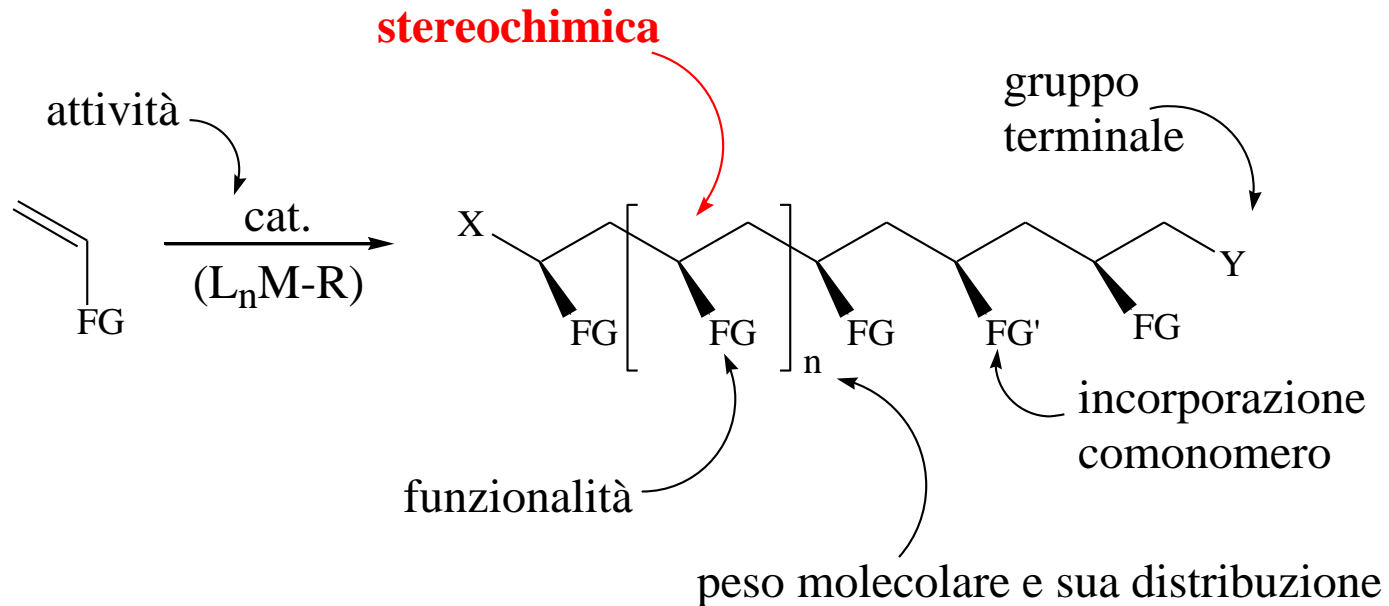
Metodi di polimerizzazione¹

Radicalica

Anionica

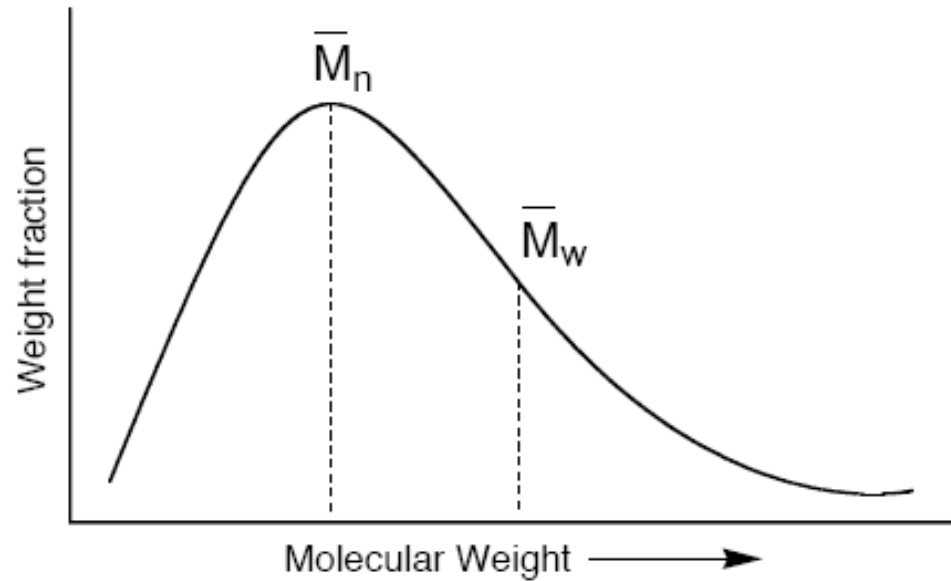
Cationica

Coordinativa



¹G. W. Coates et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2236.

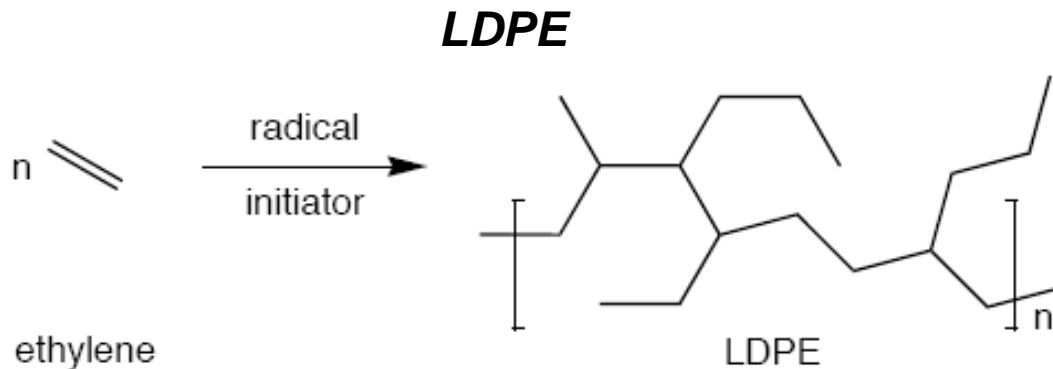
Molecular weight distribution



- In a polydisperse polymer, $M_w \geq M_n$
- The polydispersity and breadth of plot, has bearing on the mechanism of polymerization and the properties of the resulting polymer

Kind of polyolefins

	LLDPE	LDPE	HDPE	UHMWPE	iPP
Density (g cm^{-3})	0.90-0.94	0.91-0.94	0.94	0.930-0.935	0.88-0.92
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	100-125	98-115	125-132	130-136	160-166
Cristallinity (%)	22-55	30-54	55-77	39-75	30-60



- LDPE: Low density polyethylene
- Highly branched material
- Properties and usage:
 - Stretchable before tearing
 - Used for flexible plastic bags
 - Recycled material: trash bags, grocery sacks



LDPE

Worldwide production of polyolefins in 2005 (10^6 ton/year)

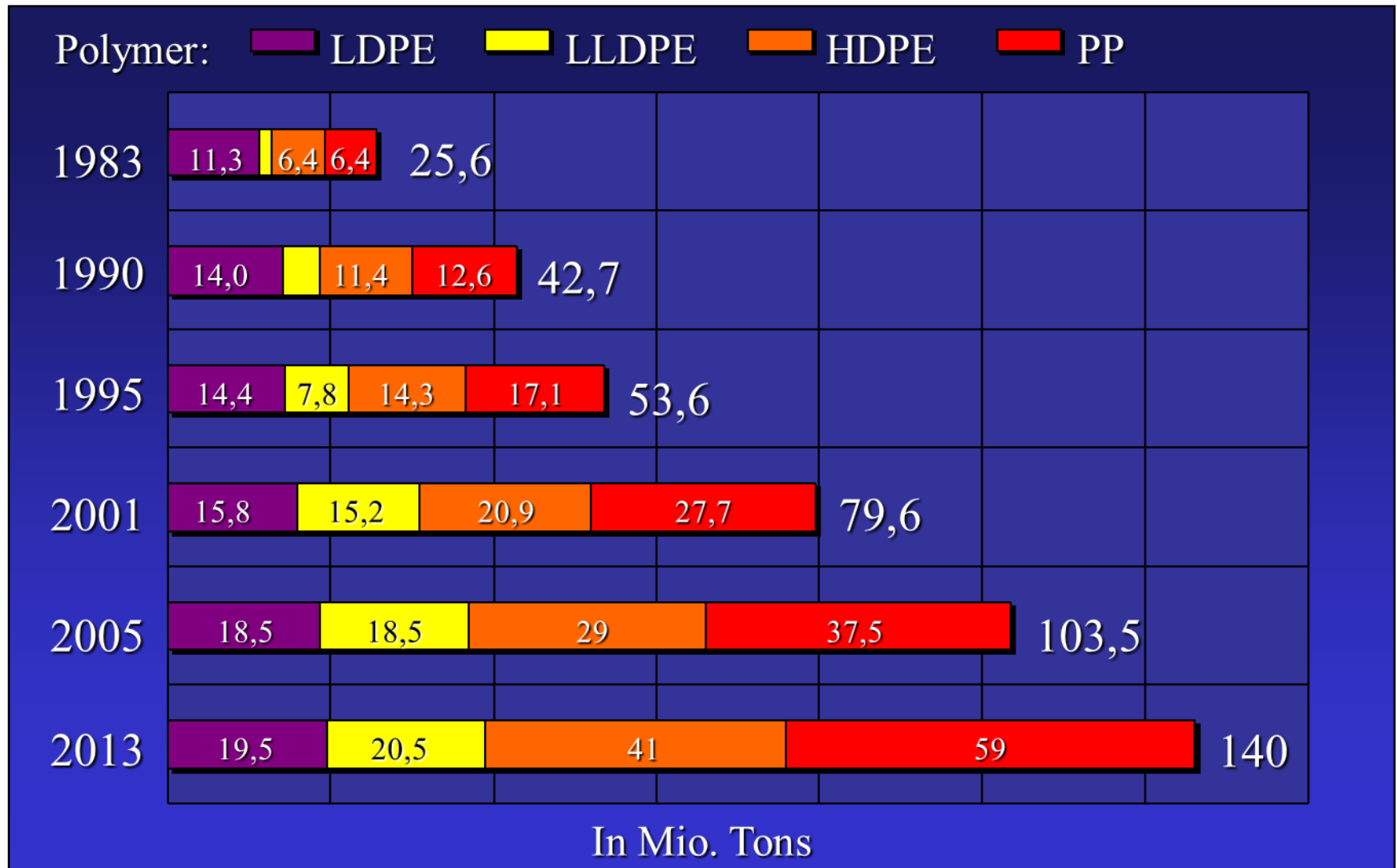


Total production in 2010: $120 \cdot 10^6$
ton.*

W. Kaminsky *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 459.

* Barzan, C.; Gianolio, D.; Groppo, E.; Lamberti, C.; Monteil, V.; Quadrelli, E. A.; Bordiga, S. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 17277.

Produzione mondiale di poliolefine¹ (10⁶ ton)



¹W. Kaminsky, *comunicazione personale*.

Polimerizzazione Coordinativa: tre date importanti.

1953. Prima sintesi del **POLIETILENE** per via catalitica con catalizzatori attivi in condizioni blande. **Ziegler**.
1954. Prima sintesi del **POLIPROPILENE STEREOREGOLARE**. Viene definito il principio di POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA. **Natta**.

***1963. Premio Nobel per la Chimica
a Ziegler e Natta***

Sintesi di poliolefine

Catalizzatori di
Ziegler Natta

1950

Catalizzatori
eterogenei

Catalizzatori a
base di **Ti o V**

Catalizzatori
metallocenici

1980

Catalizzatori
omogenei

Catalizzatori a
base di **Ti o Zr**

Catalizzatori di
Brookhart

1995

Catalizzatori
omogenei

Catalizzatori a
base di **Fe o Co
o Ni o Pd**

*early transition
metals*

*late transition
metals*

Il sistema catalitico di Ziegler – Natta¹

Catalizzatori eterogenei:

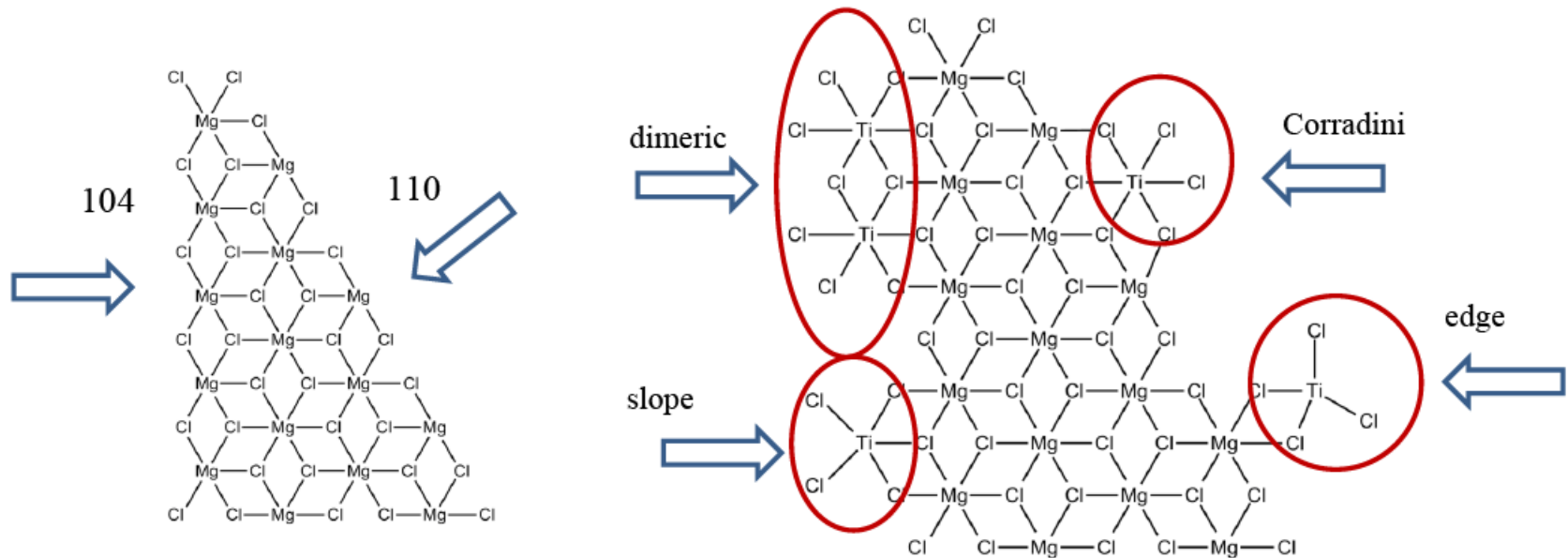


R = Et, *i*-But

P_{etilene} ≈ 1 atm;

T ≤ 0°C

Processo molto esotermico:
93.6 kJ/mol.



¹T. Masuda, *Catalysis in Precision Polymerisation* 1997, Ed. Wiley, pg. 18.

Meccanismo di polimerizzazione

Stadio di iniziazione

k_i

- ❖ formazione della specie attiva;
- ❖ reazione con le prime unità monomeriche;

Stadio di propagazione

k_p

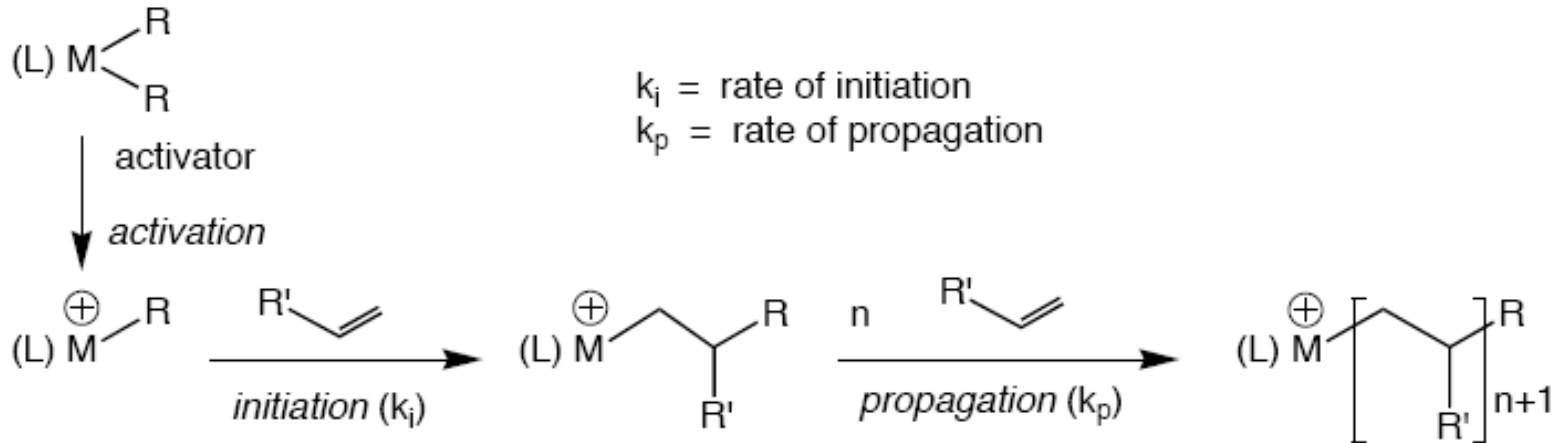
- ❖ crescita della catena polimerica sul centro metallico;

Stadio di terminazione

k_t

- ❖ interruzione della crescita della catena polimerica;
- ❖ riformazione della specie attiva.

Living polymerization: A special case



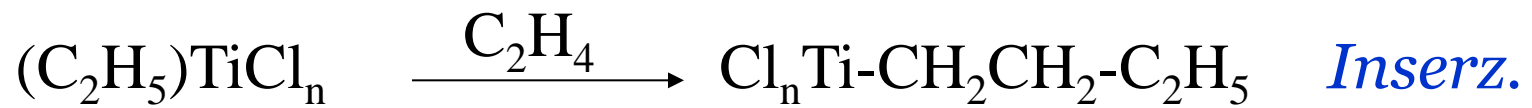
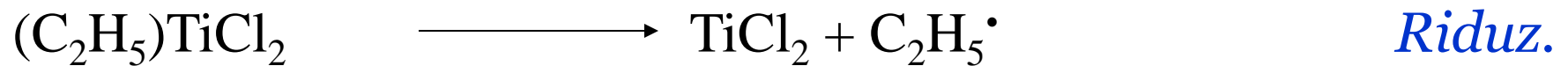
- Initiator and intermediates are stable under reaction conditions
- There is no chain termination
- $k_i \geq k_p$,

This means that the rate of initiation is greater than rate of propagation and that all the metal centers are initiated before propagation takes place

- Polymers with narrow molecular weight distributions are obtained

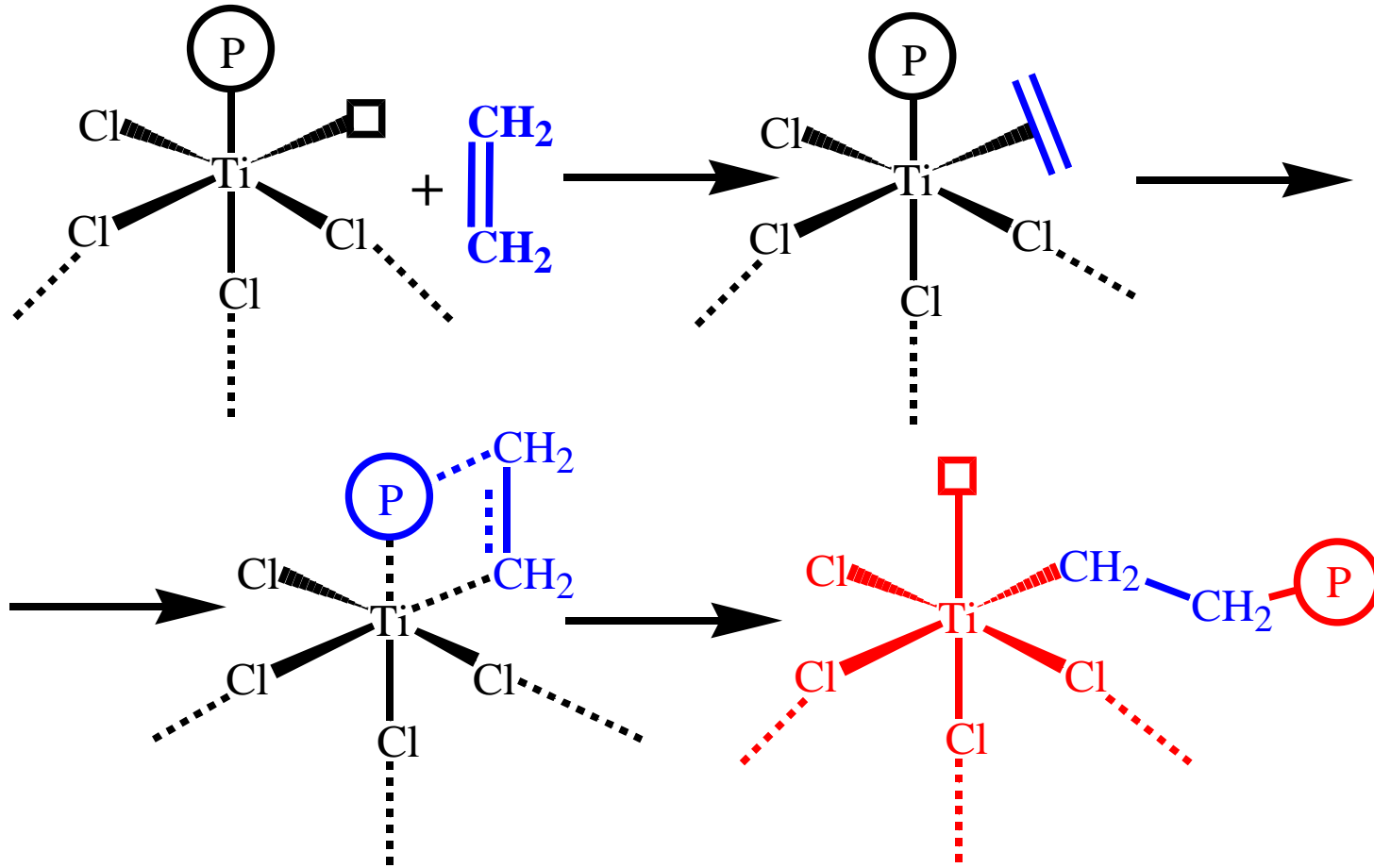
Meccanismo di polimerizzazione

Stadio di iniziazione



Meccanismo di polimerizzazione: (Cossee-Arlman)

Stadio di propagazione

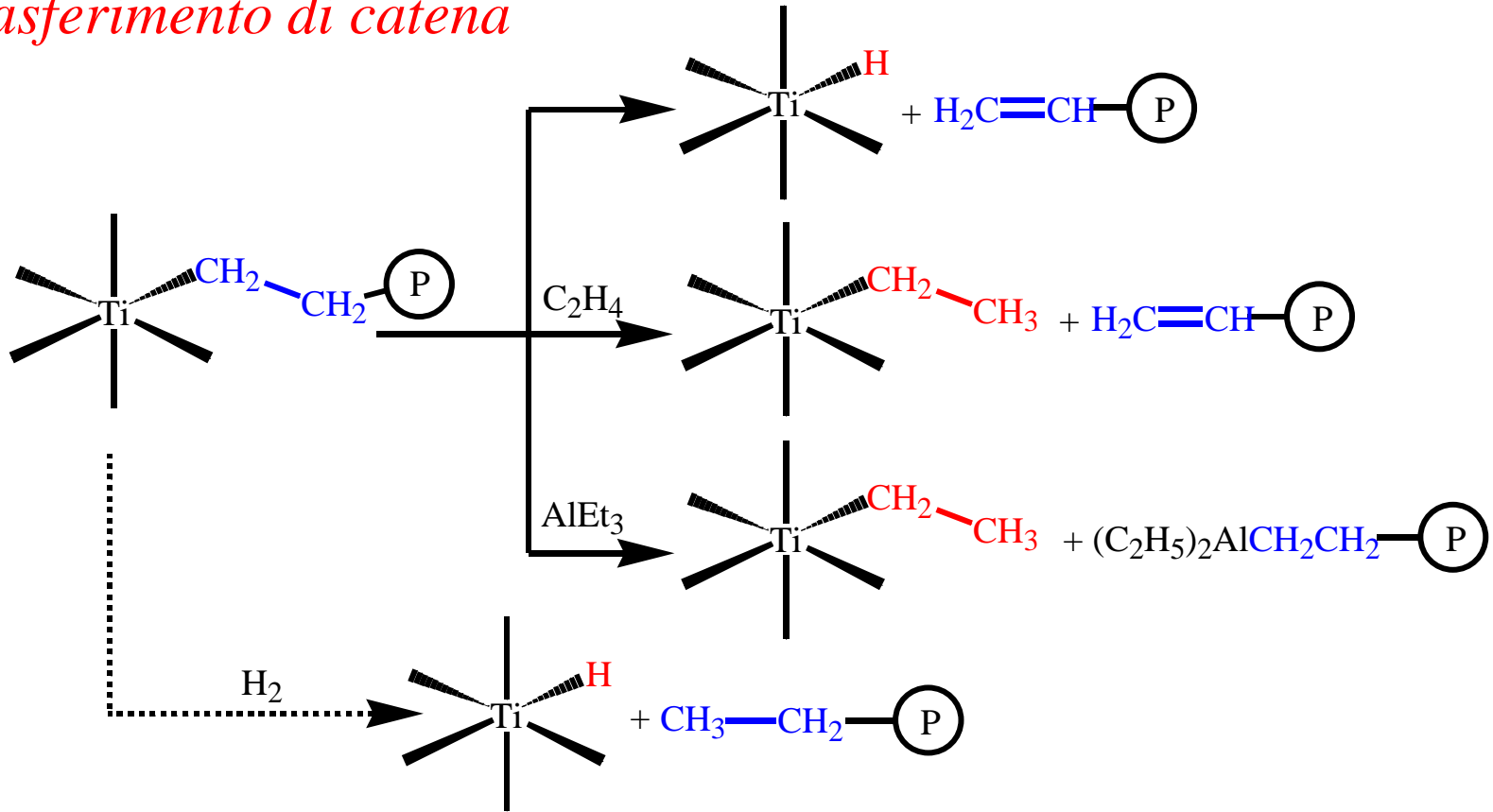


(P) = catena polimerica in crescita

$$v = k_p [C^*][M]$$

Meccanismo di polimerizzazione

*Stadio di terminazione:
trasferimento di catena*



Limiti dei catalizzatori Ziegler Natta

- ❖ bassa percentuale di siti attivi: **1 – 20 % di Ti**;
- ❖ **5 – 50 ppm di Cl₂** derivante dal supporto MgCl₂ rimangono nel polimero, con relativi fenomeni di corrosione nella lavorazione del polimero stesso;
- ❖ solo **alcuni alcheni terminali** vengono copolimerizzati con l'etilene, ma in modo **non random**;
- ❖ nel polimero rimane il **3 – 4 % di oligomeri**, che a lungo andare vengono rilasciati;
- ❖ difficoltà di **controllare la microstruttura** delle macromolecole.