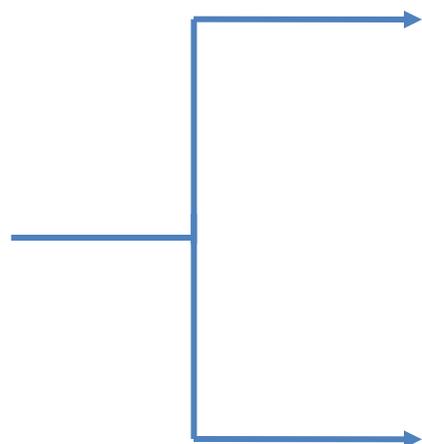


# Catalisi di Polimerizzazione<sup>1</sup>

Sintesi di  
nuovi polimeri



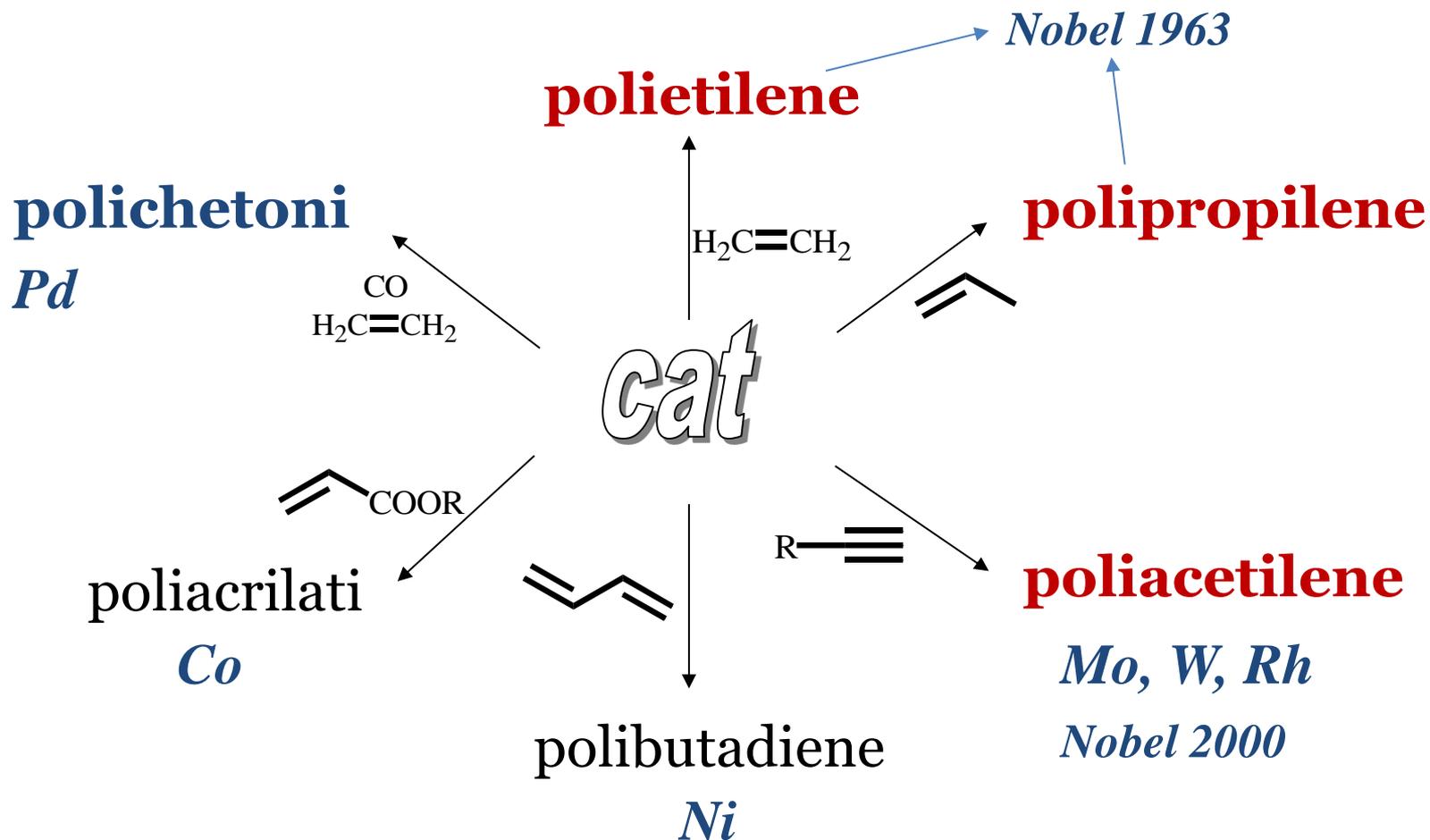
Progettazione di **nuovi monomeri**  
Sintesi organiche multi-  
stadio

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

**Polimerizzazione di precisione**

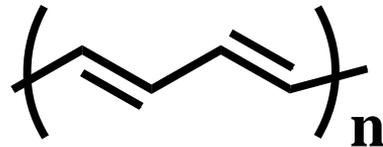
<sup>1</sup>G. Chen, X. S. Ma, Z. Guan *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6697.

# Catalisi di polimerizzazione<sup>1</sup>



<sup>1</sup>S. Kobayashi, *Catalysis in Precision Polymerisation* 1997, Ed. Wiley.

# Polyacetylene and substituted polyacetylene

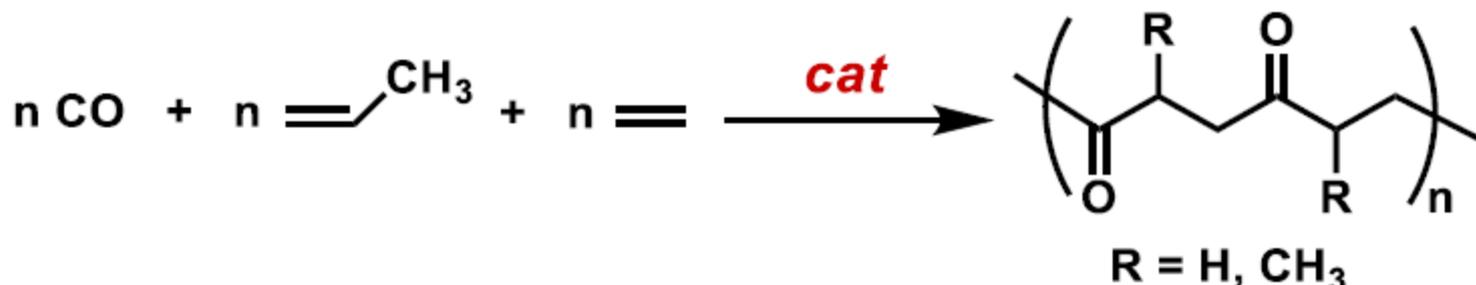


The polymers are featured by **conjugated C-C** double bonds. Thus, they show peculiar properties not found in polyolefins. The most important is the conductivity of electricity.

Polyacetylene is a **black solid**, **unstable** in air. It behaves like a **semiconductor**, but when properly **doped** with  $\text{AsF}_5$  or  $\text{I}_2$  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**

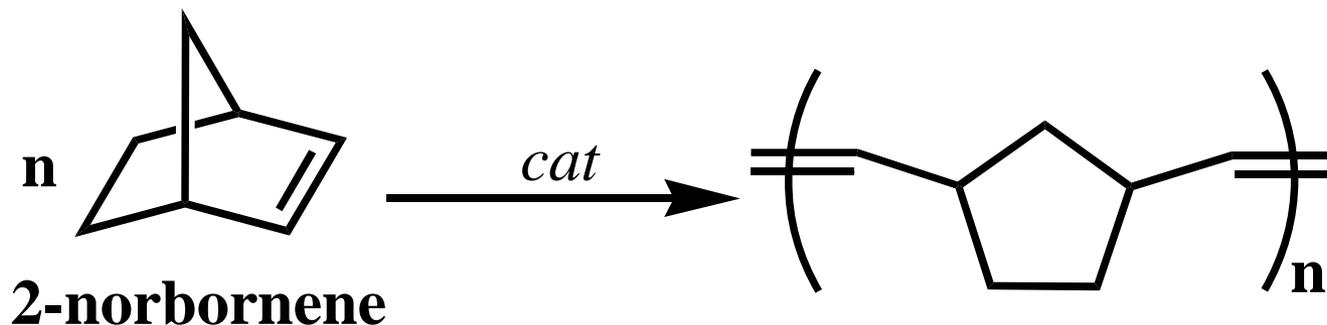
[http://www.poly-ketone.com/utl/web/mediadownload.do?subpath=/download/catalogEn/poketone\\_catalogue2017\\_en.pdf](http://www.poly-ketone.com/utl/web/mediadownload.do?subpath=/download/catalogEn/poketone_catalogue2017_en.pdf)



# Ring-opening metathesis polymerization

## ROMP

*A true success story*



*Polymerization with retaining of the  
functional groups.*

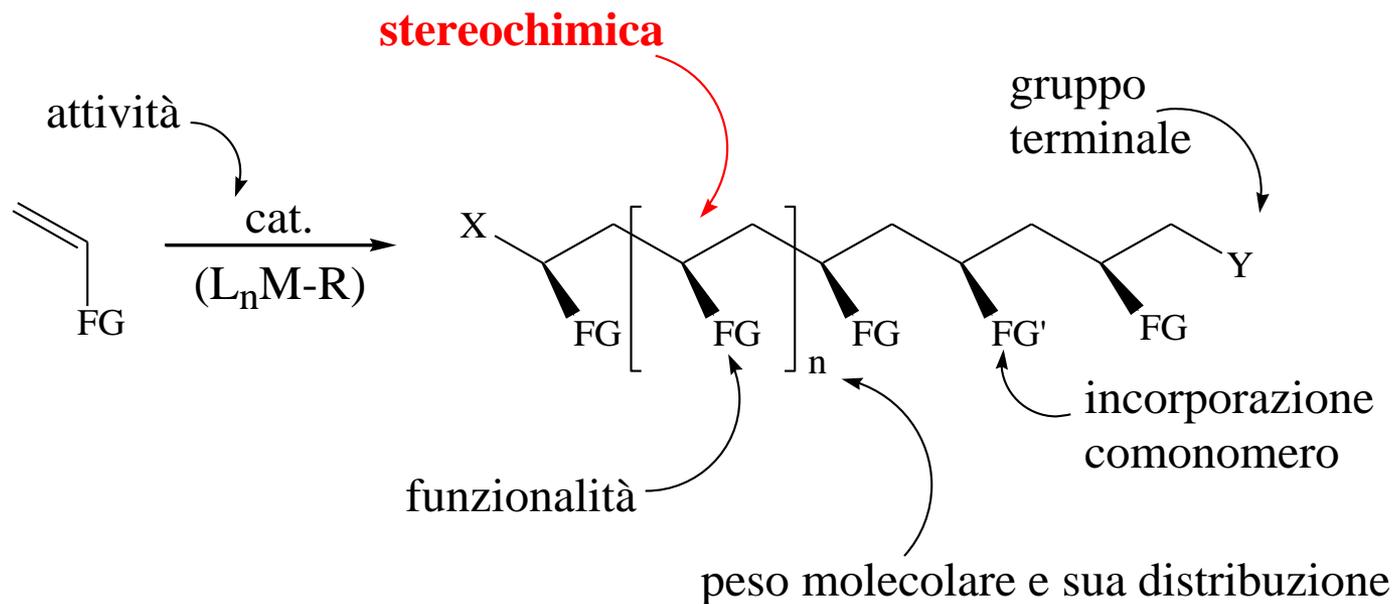
# Metodi di polimerizzazione<sup>1</sup>

Radicalica

Anionica

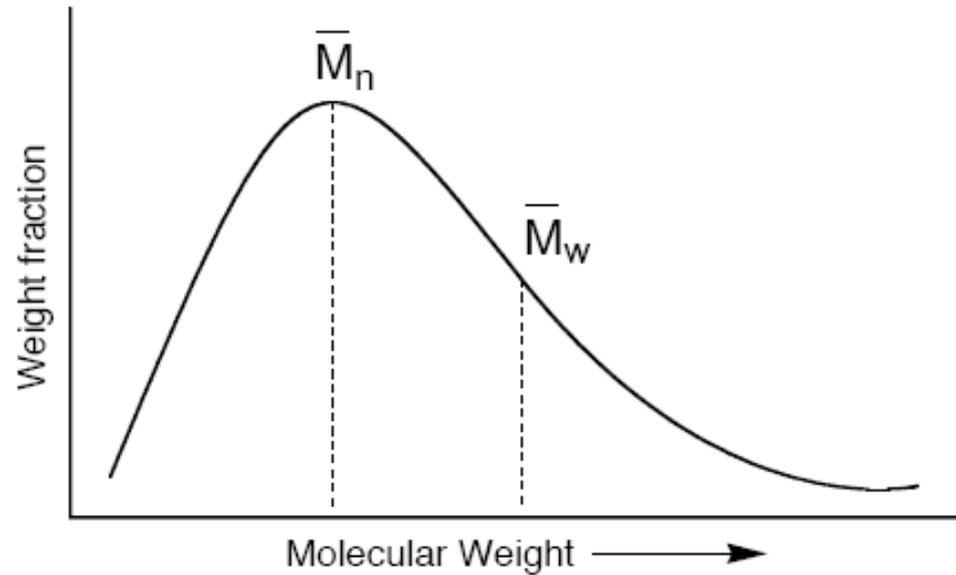
Cationica

**Coordinativa**



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

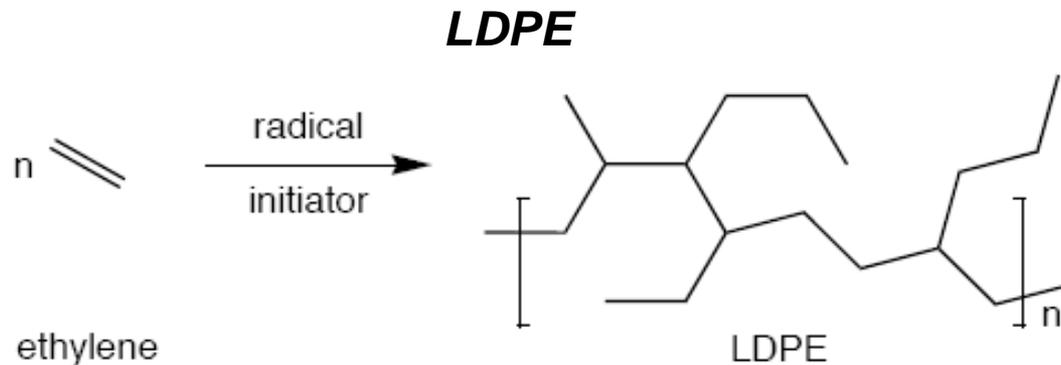
## ***Molecular weight distribution***



- 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 <sup>-3</sup> )	0.90-0.94	0.91-0.94	0.94	0.930-0.935	0.88-0.92
Melting point (°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)

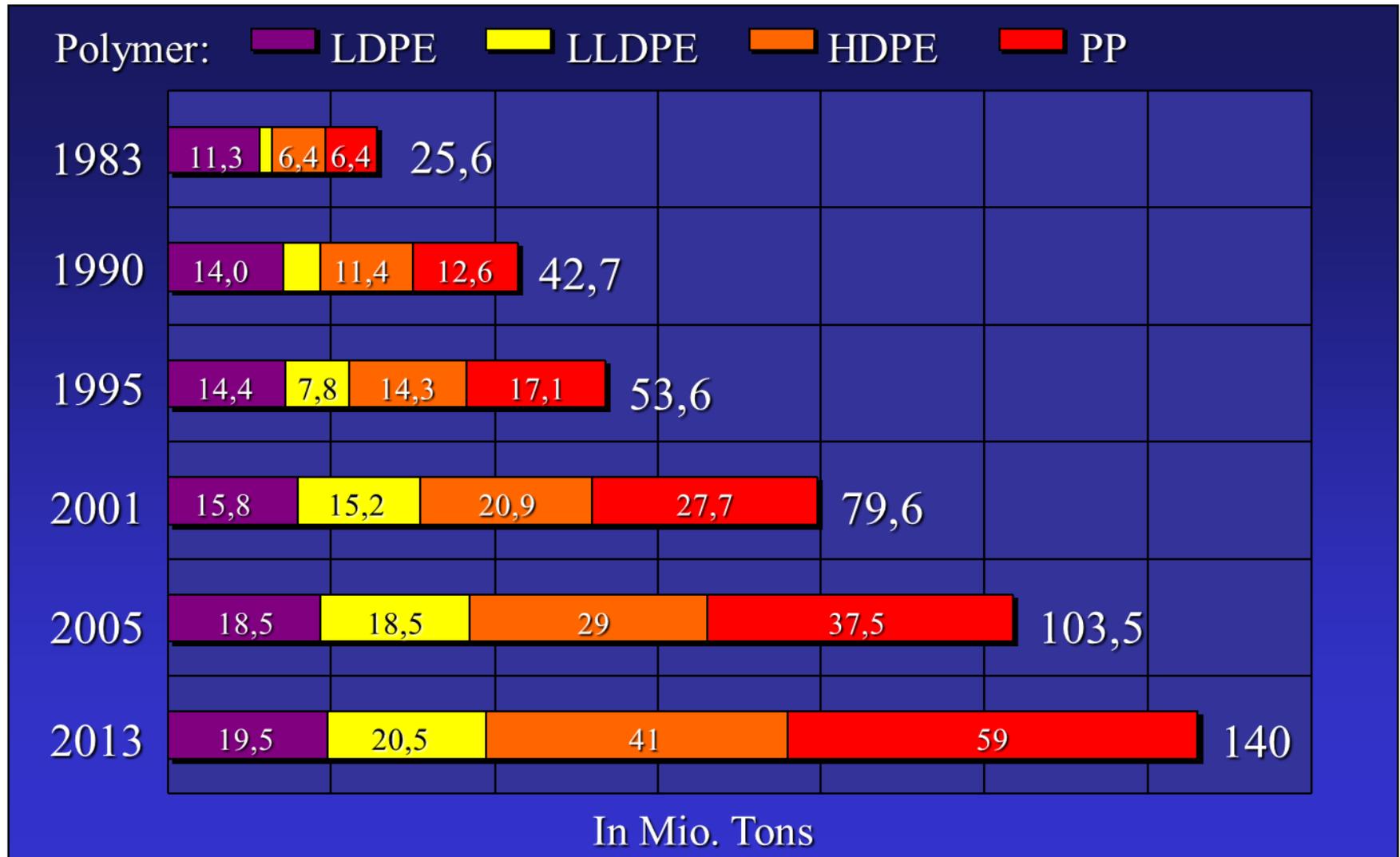


Total production in 2010:  $120 \cdot 10^6$   
ton.\*

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 poliolefine<sup>1</sup> (10<sup>6</sup> ton)



<sup>1</sup>W. 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**

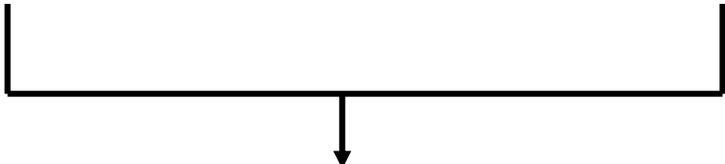
Catalizzatori a  
base di **Ti o Zr**

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 – Natta<sup>1</sup>

Catalizzatori **eterogenei**:

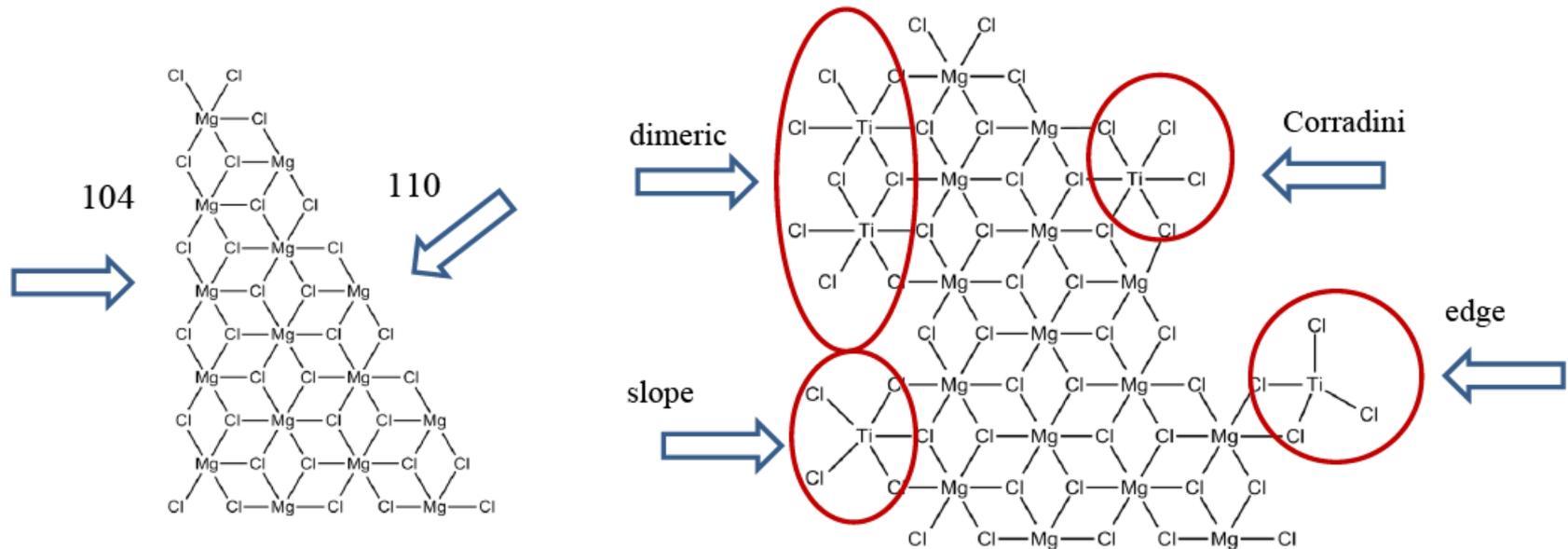


R = Et, *i*-But

P<sub>etilene</sub> ≈ 1 atm;

T ≤ 0°C

Processo molto esotermico:  
93.6 kJ/mol.



<sup>1</sup>T. 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*

$k_p$

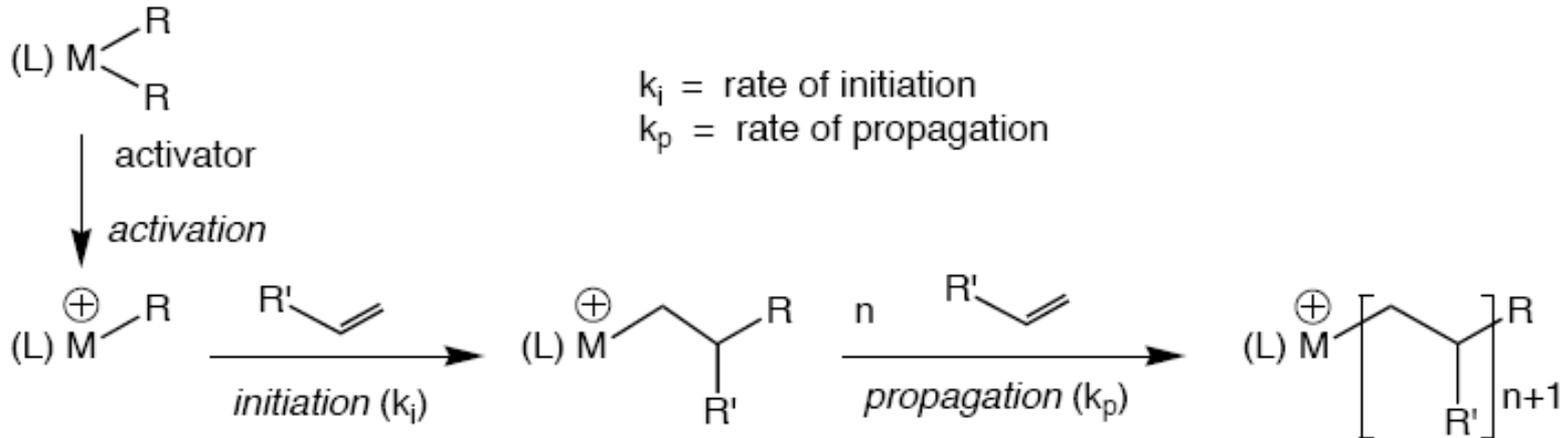
- ❖ crescita della catena polimerica sul centro metallico;

## *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

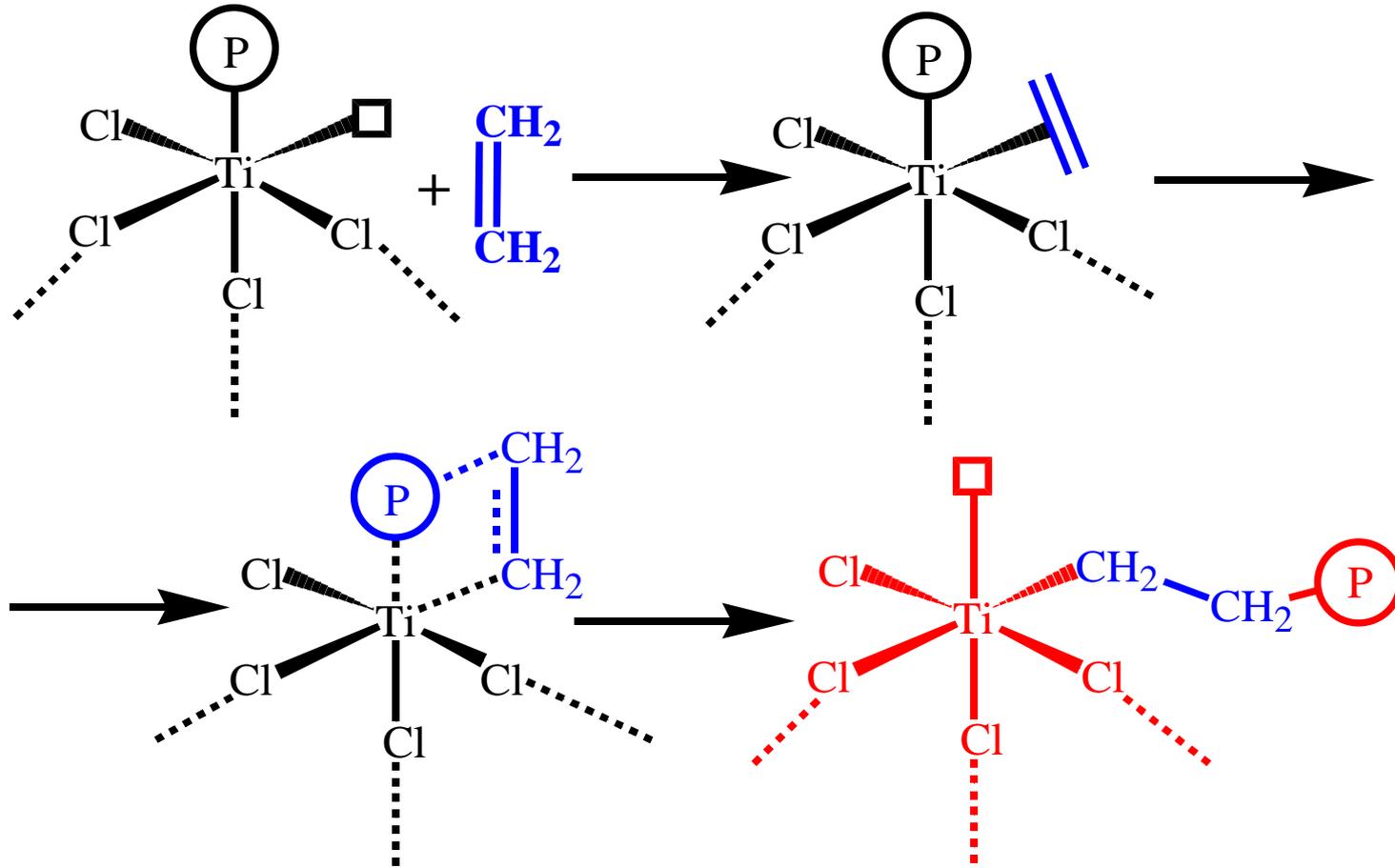
# Meccanismo di polimerizzazione

## *Stadio di iniziazione*



# Meccanismo di polimerizzazione: (Cossee-Arlman)

*Stadio di propagazione*

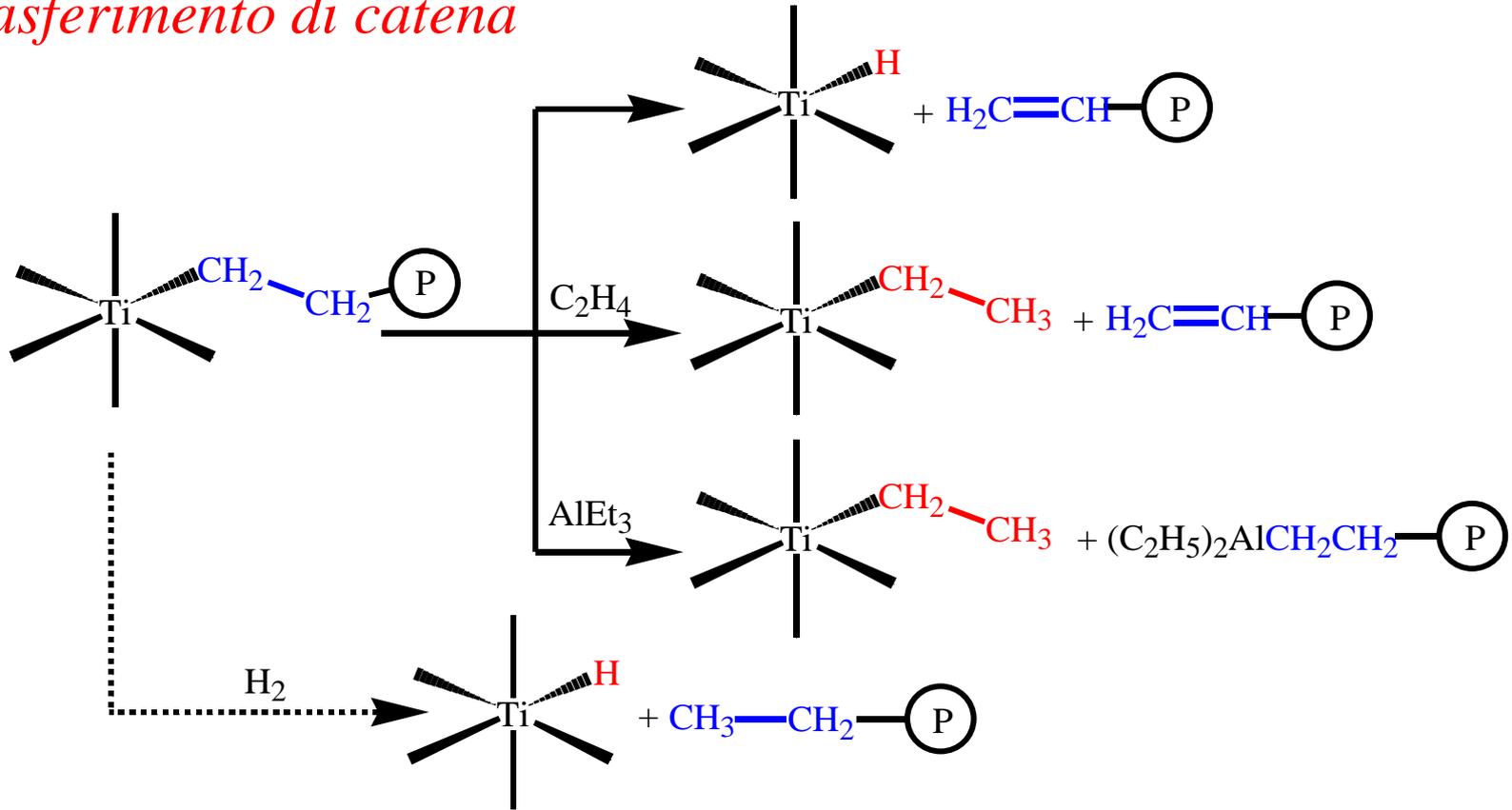


(P) = catena polimerica in crescita

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

# 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 Cl<sub>2</sub>** derivante dal supporto MgCl<sub>2</sub> 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.