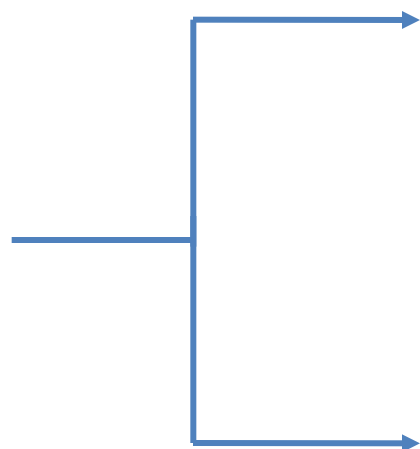


Catalisi di Polimerizzazione¹

Sintesi di
nuovi polimeri



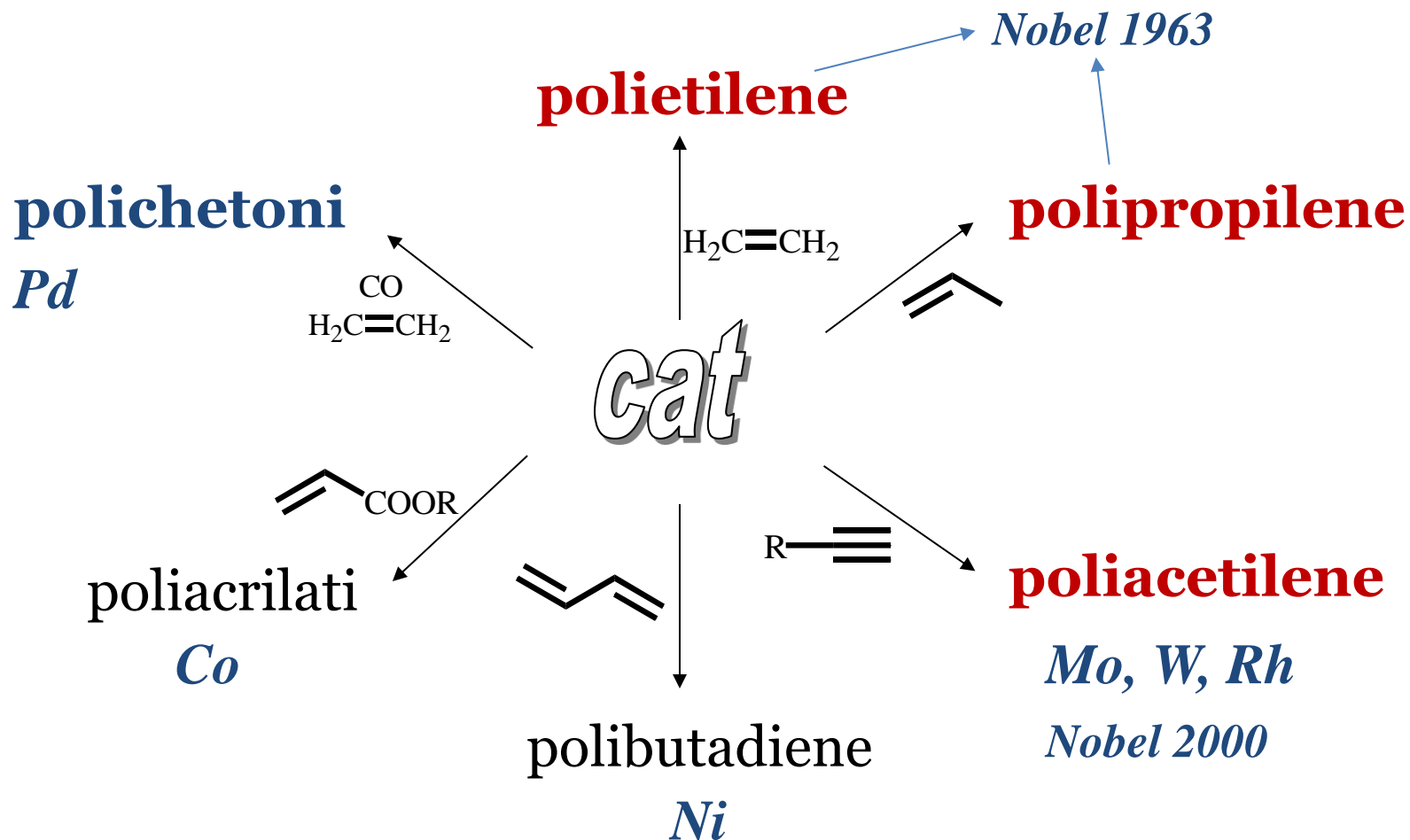
Progettazione di **nuovi monomeri**
Sintesi organiche multi-
stadio

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

Polimerizzazione di precisione

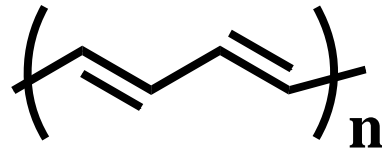
¹G. Chen, X. S. Ma, Z. Guan *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6697.

Catalisi di polimerizzazione¹



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

Polyacetylene and substituted polyacetylene

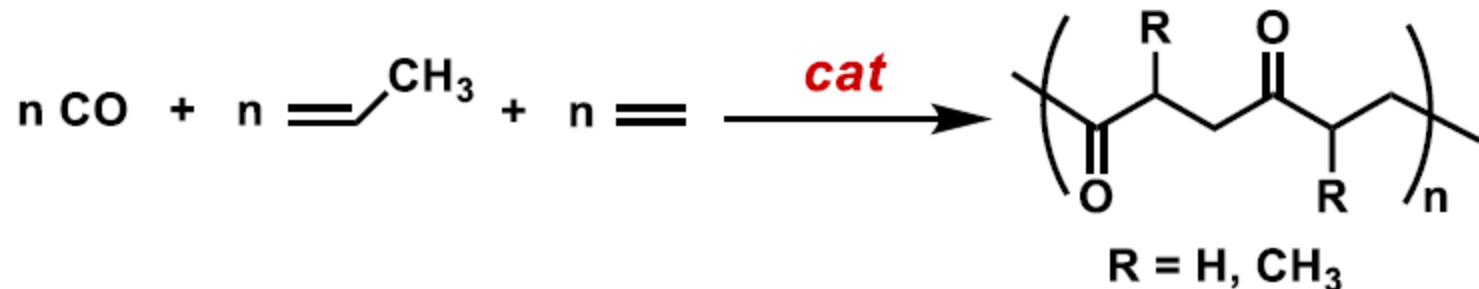


The polymers are featured by **conjugated C-C** double bonds. Thus, they show peculiar properties not found in polyolefins. The most important is the conductivity of electricity.

Polyacetylene is a **black solid**, **unstable** in air. It behaves like a **semiconductor**, but when properly **doped** 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.

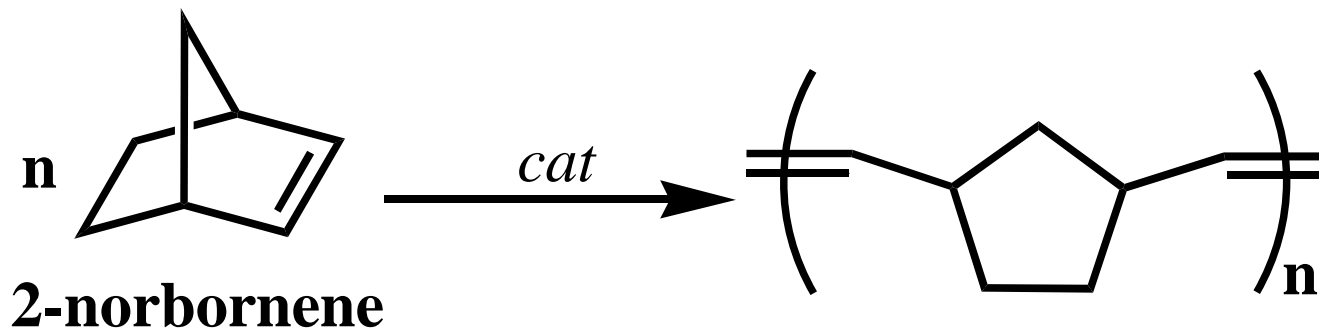


Commercialized by Hyosung

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

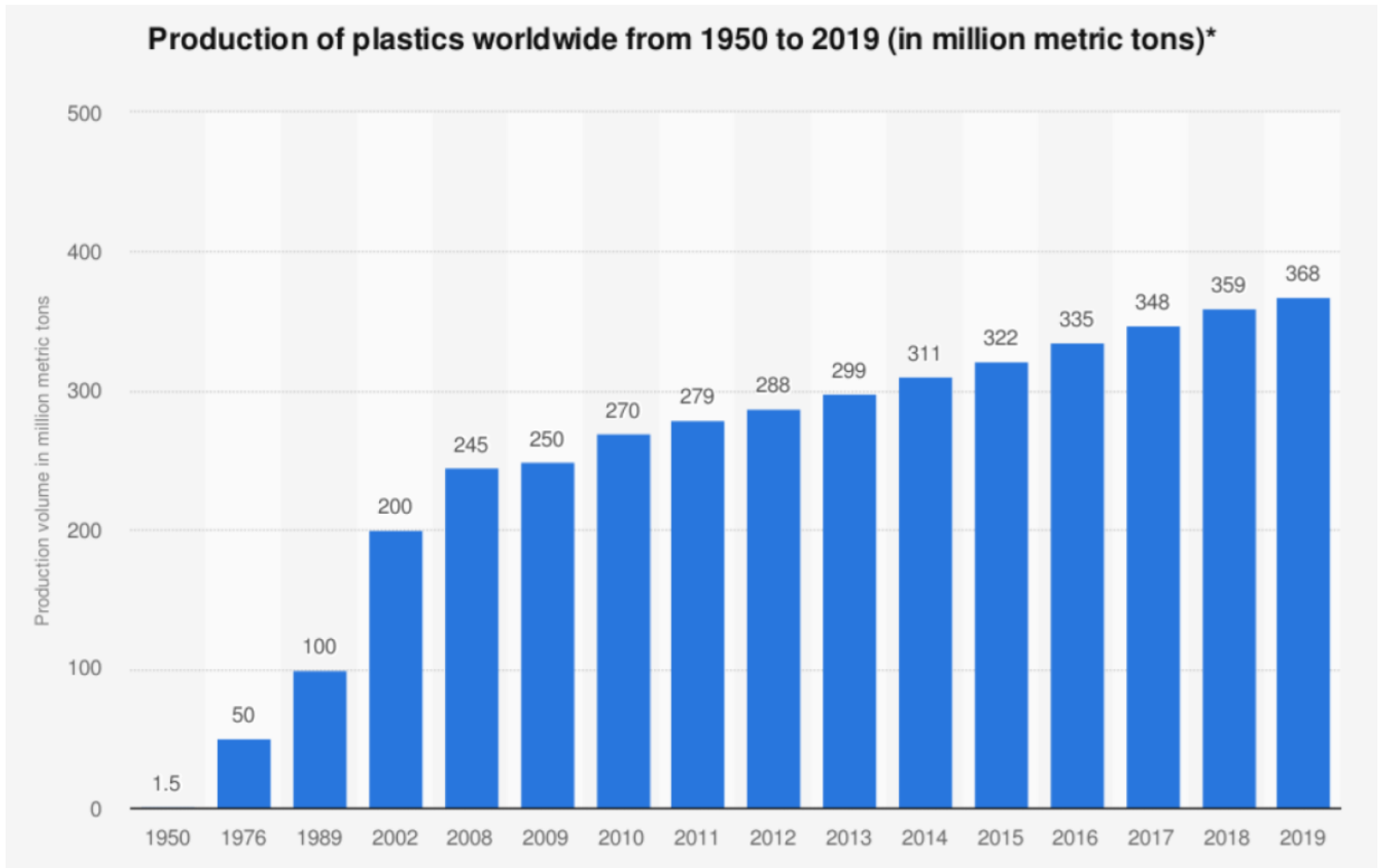
Ring-opening metathesis polymerization

ROMP

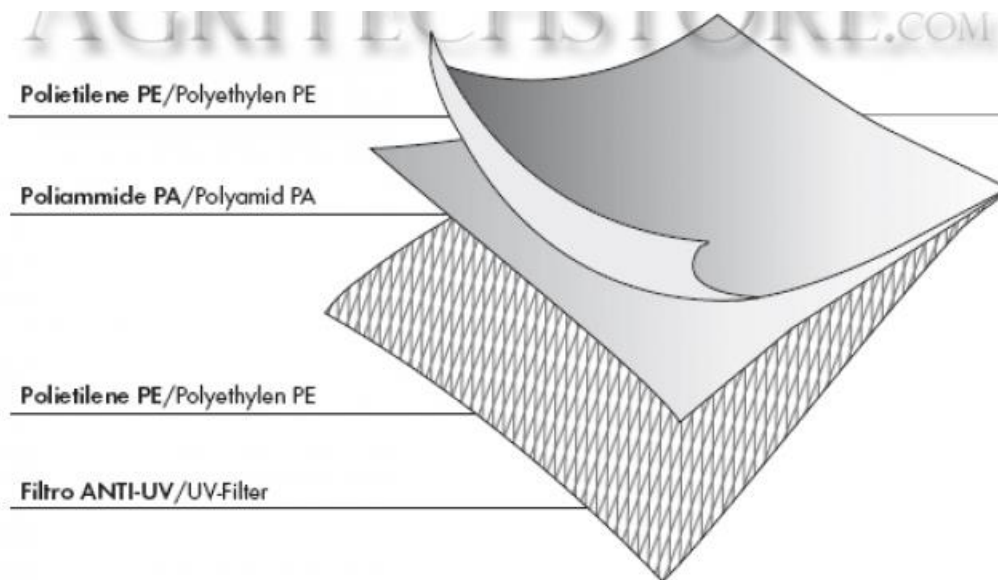


Polymerization with retaining of the functional groups.

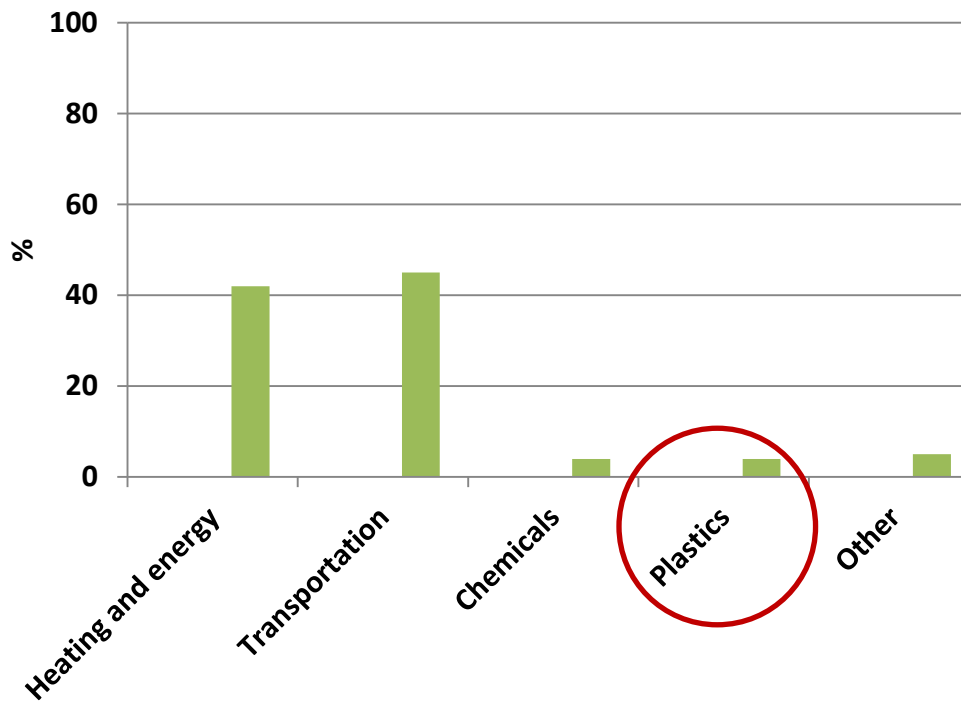
Plastica: è l'abbreviativo di **termoplastico**, un materiale che può essere modellato e processato per fusione.



I Multimateriali

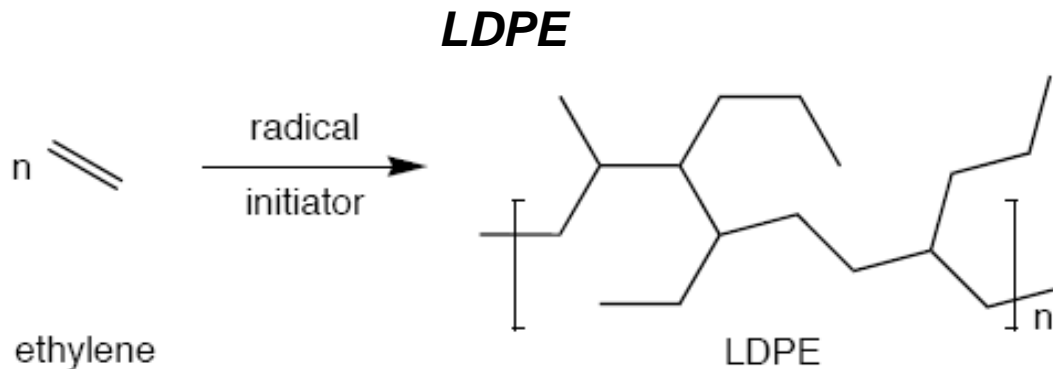


L'utilizzo del petrolio



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

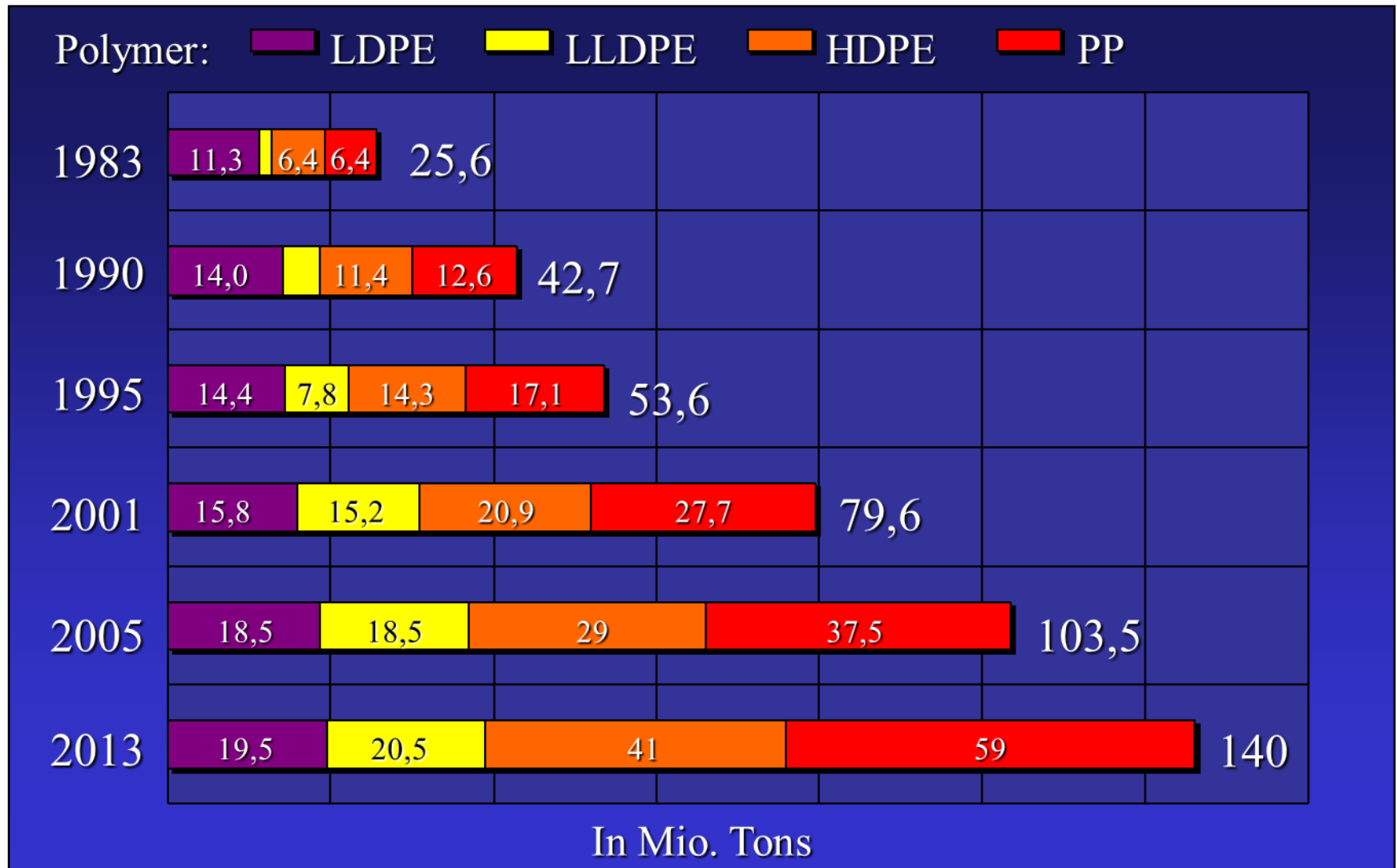


- LDPE: Low density polyethylene
- Highly branched material
- Properties and usage:
Stretchable before tearing
Used for flexible plastic bags
Recycled material: trash bags, grocery sacks



LDPE

Produzione mondiale di poliolefine¹ (10⁶ ton)



¹W. Kaminsky, *comunicazione personale*.

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.

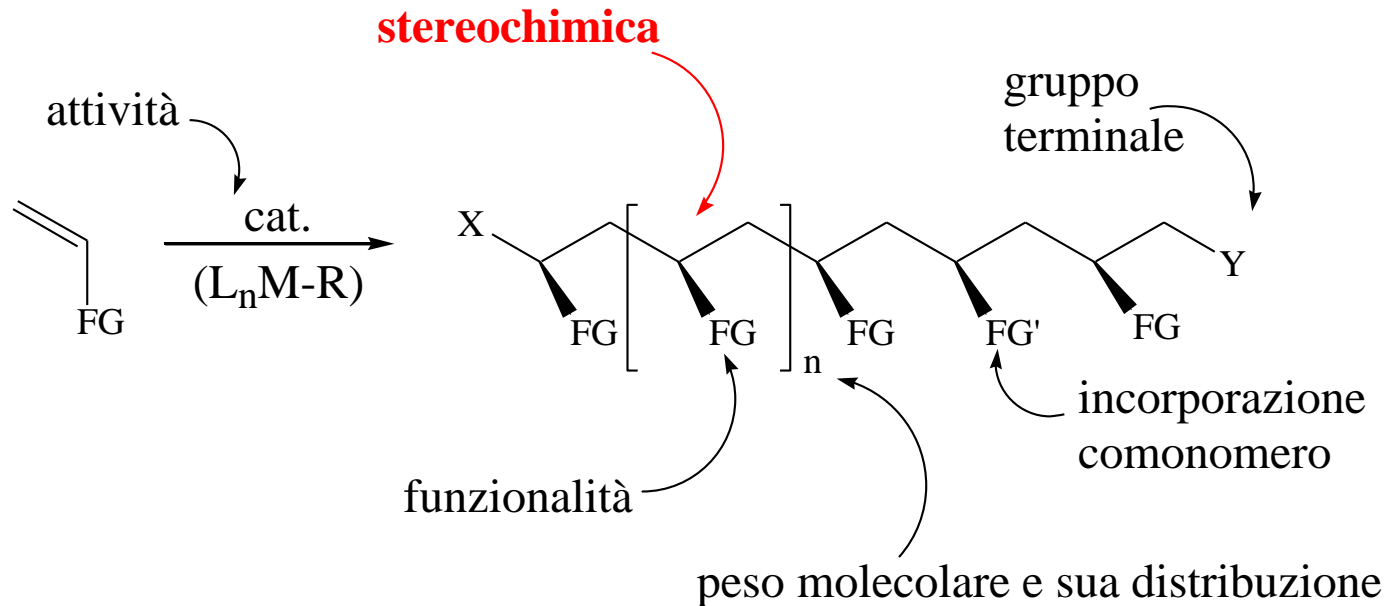
Metodi di polimerizzazione¹

Radicalica

Anionica

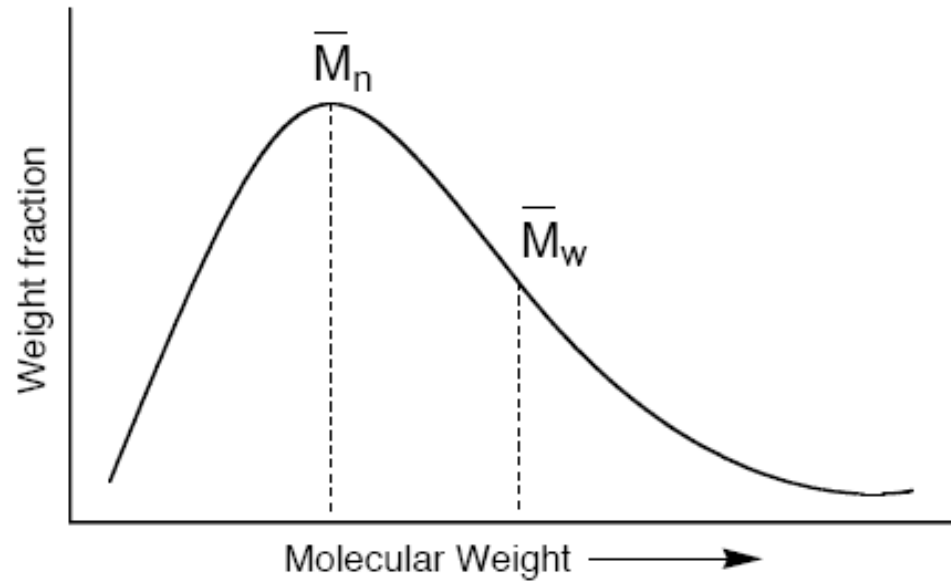
Cationica

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

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:

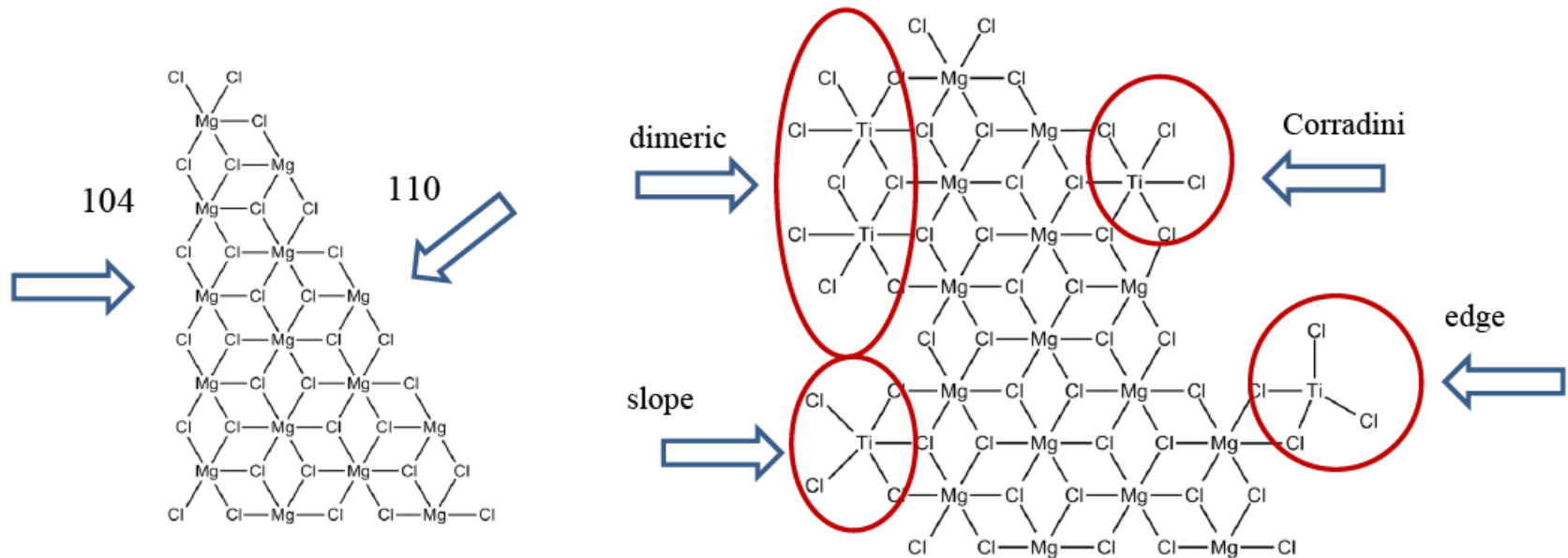


R = Et, *i*-But

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

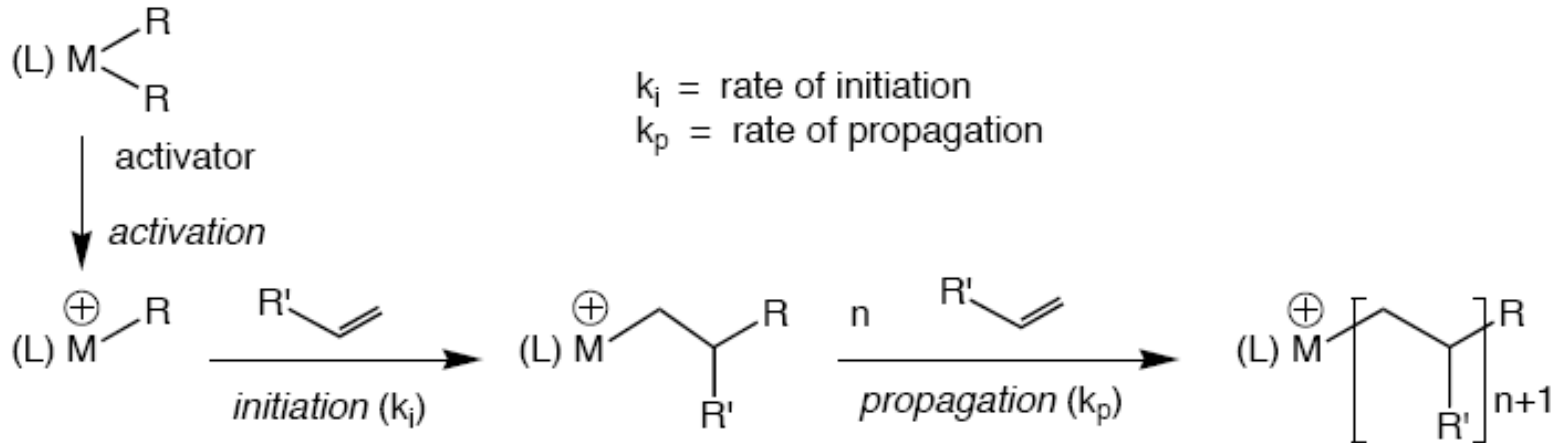
- ❖ crescita della catena polimerica sul centro metallico;

Stadio di terminazione

k_t

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

Living polymerization: A special case



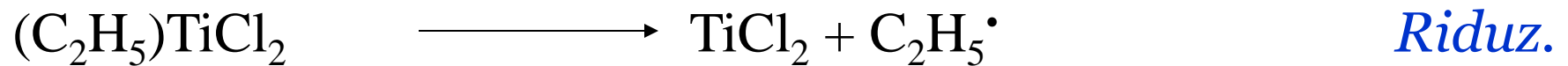
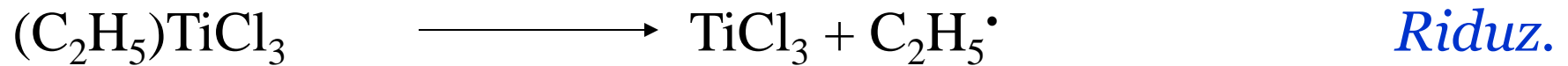
- Initiator and intermediates are stable under reaction conditions
- There is no chain termination
- $k_i \geq k_p$,

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

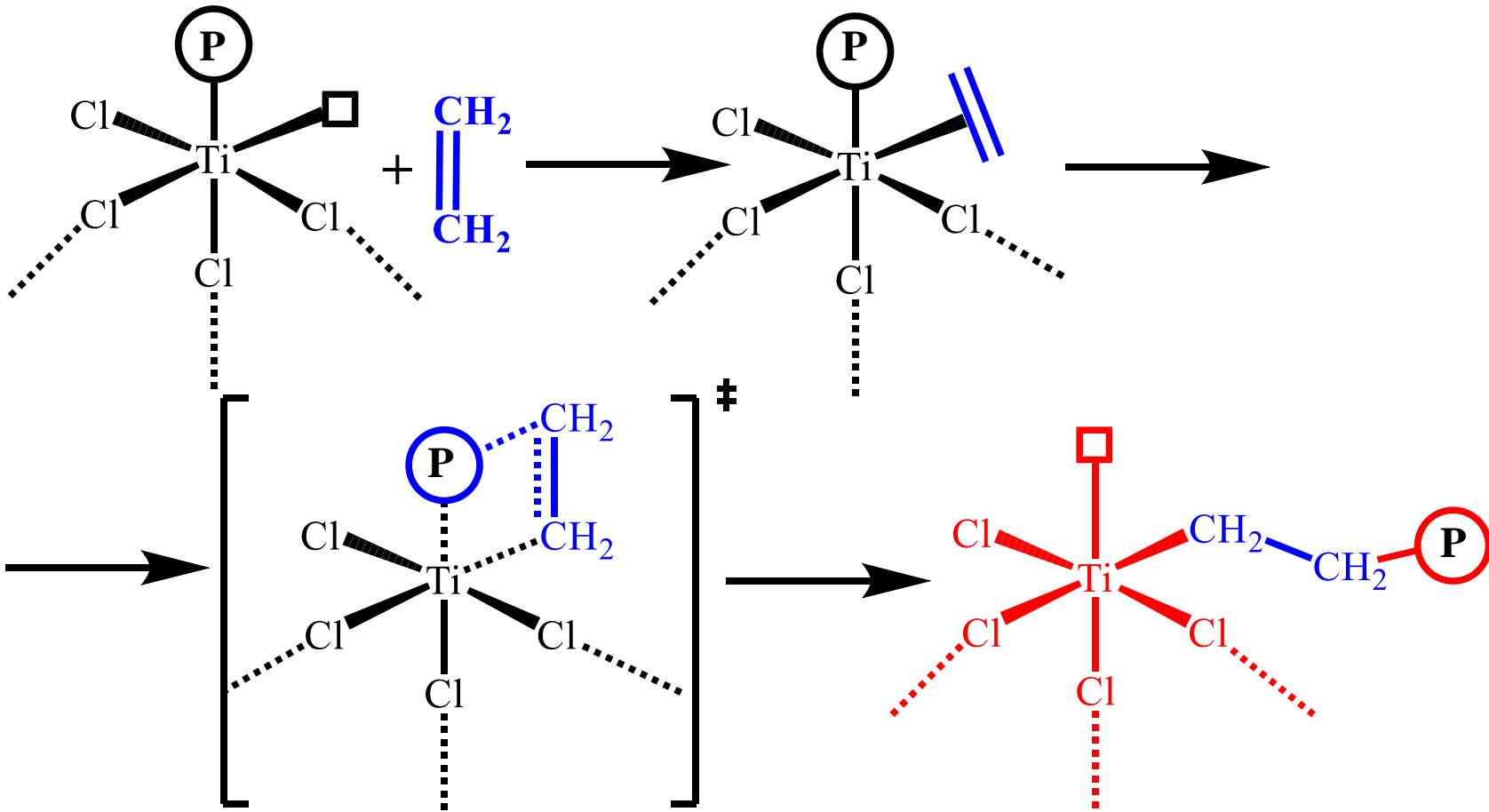
Meccanismo di polimerizzazione

Stadio di iniziazione



Meccanismo di polimerizzazione: (Cossee-Arlman)

Stadio di propagazione

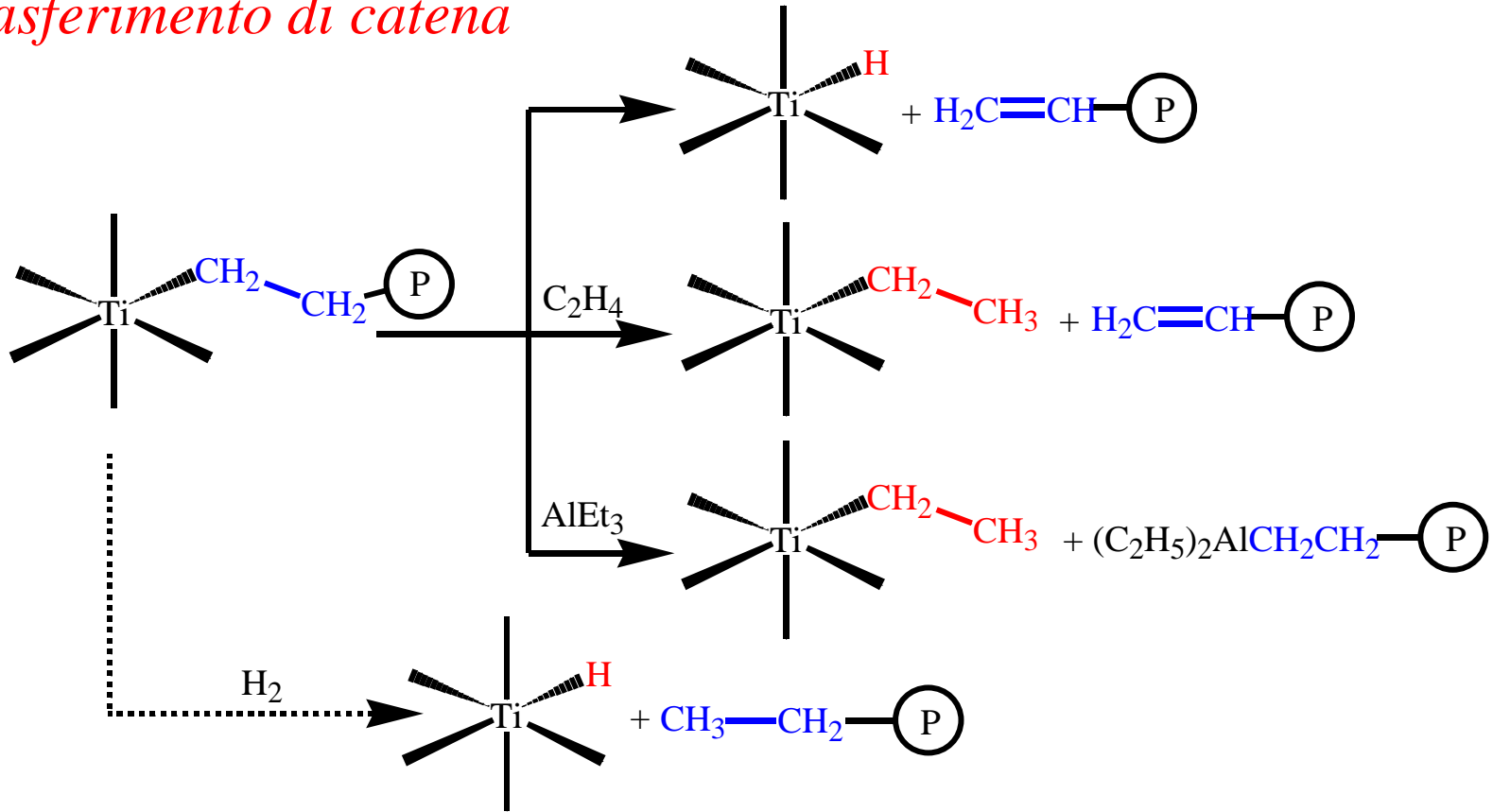


(P) = catena polimerica in crescita

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

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.