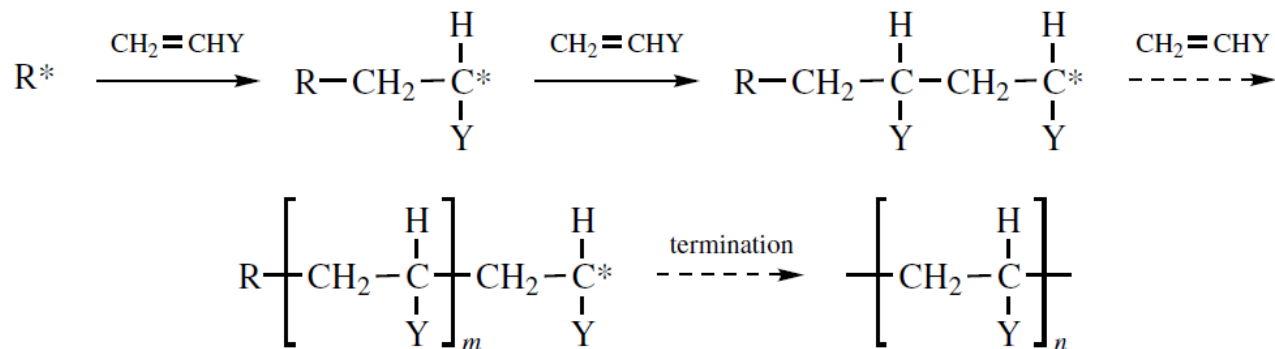


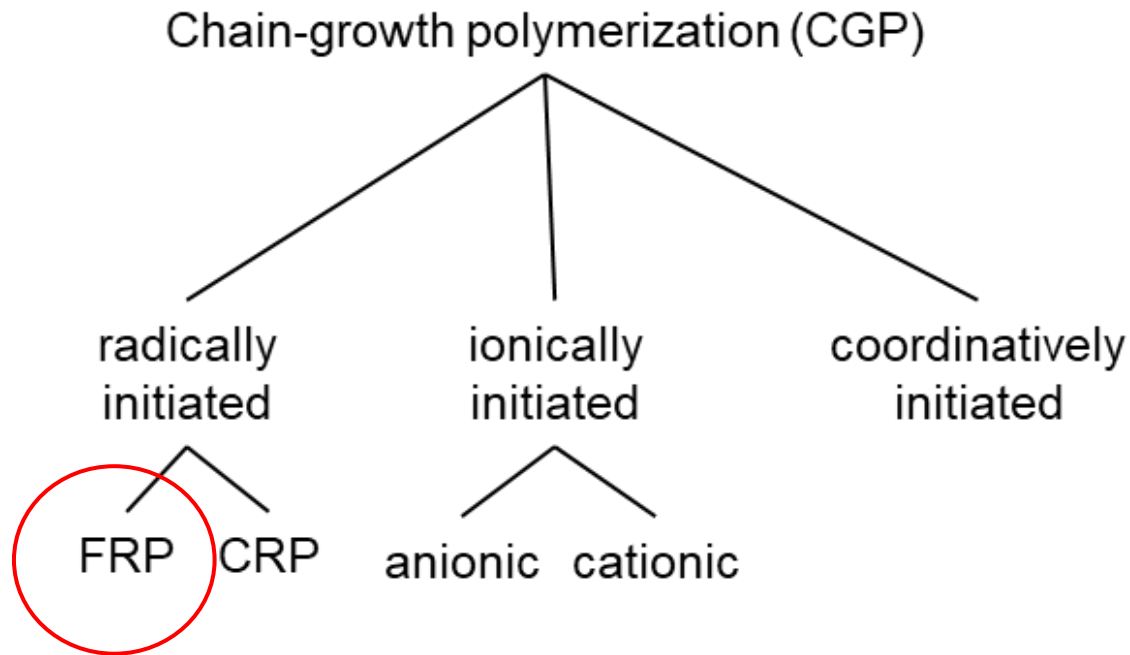
Polimerizzazioni a Catena (chain growth polymerizations)

POLIMERIZZAZIONI A CATENA:

- si utilizza un iniziatore che genera una specie R^* con un centro reattivo;
- il centro reattivo puo' essere un radicale, una specie cationica o ionica;
- la polimerizzazione avviene grazie alla propagazione del centro reattivo, attraverso l'aggiunta di un grande numero di monomeri seguendo una reazione a catena;
- la crescita del polimero avviene solo previa reazione del monomero con il centro reattivo (*monomero non reagisce con monomero, dimero non reagisce con trimero ecc.*);
- tipicamente polimeri di addizione.

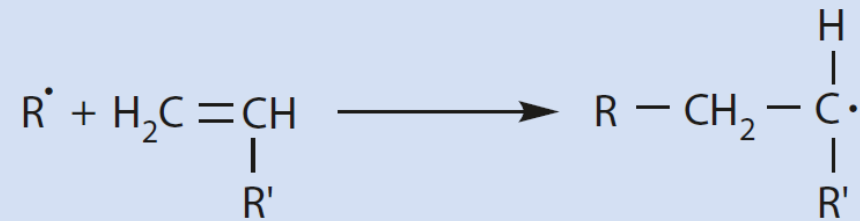


Polimerizzazioni a Catena (chain growth polymerizations)

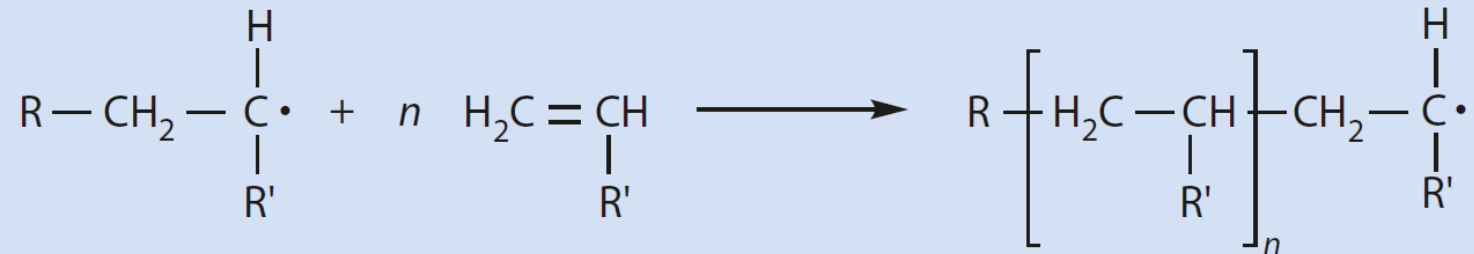


Free Radical Polymerizations

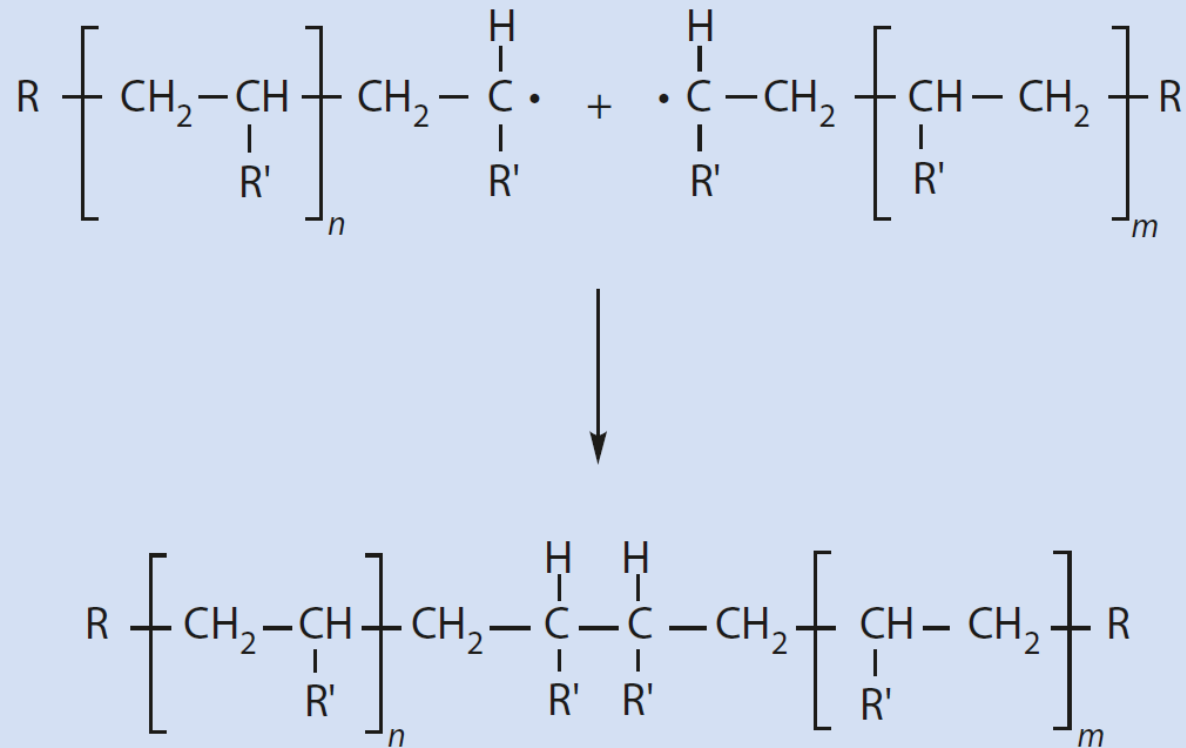
Durante FRP un radicale reagisce con un doppio legame C=C di un monomero, generando un nuovo radicale esteso di una unità monomerica.



Formazione di un macro-radicale (*macroradical*)

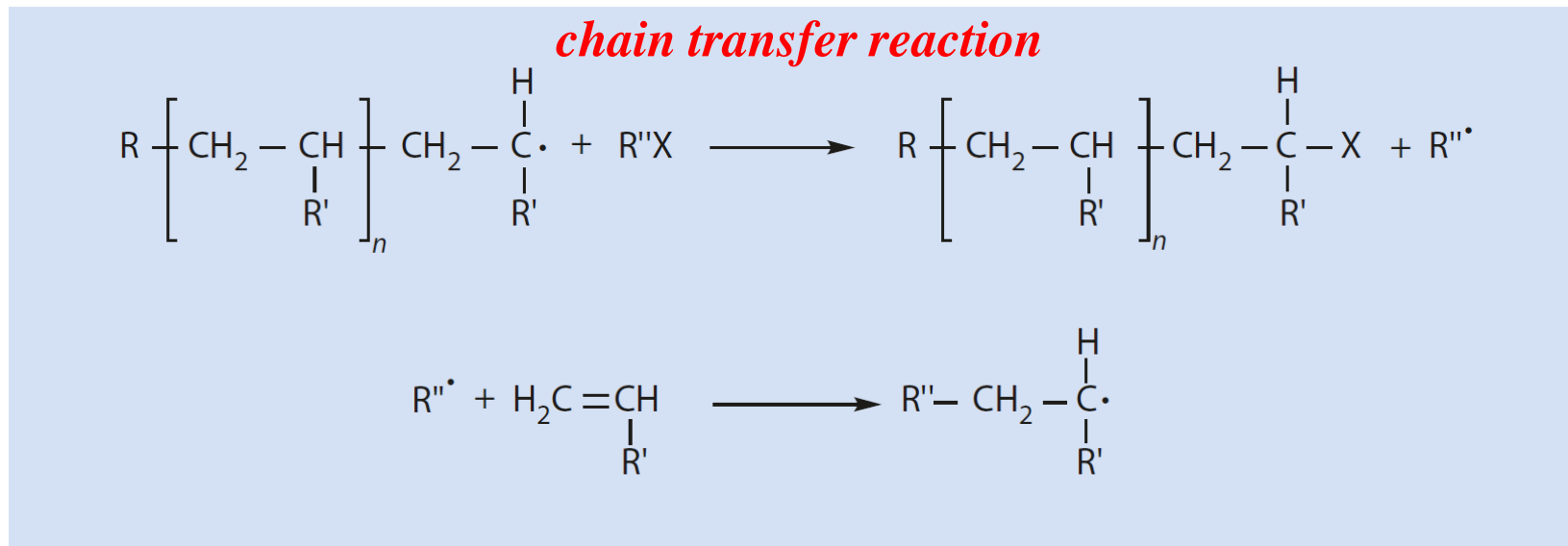


La reazione a catena continua finchè due radicali (o *macroradicali*)
si incontrano, reagiscono e formano un legame covalente...

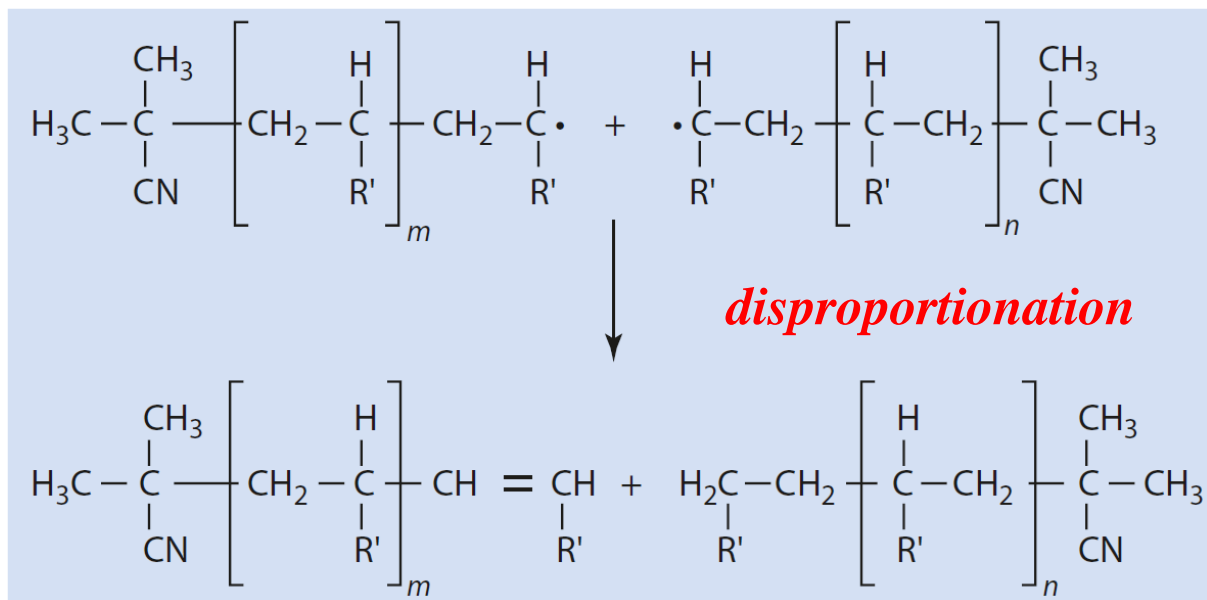


radical combination, **combinazione di due radicali.**

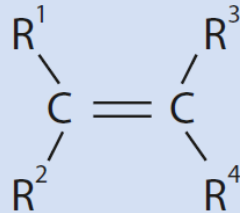
Alternativamente il radicale si puo' trasferire su un'altra specie:



Oppure due radicali si deattivano reciprocamente tramite disproporzionamento:

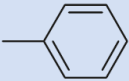

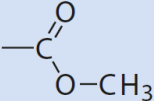
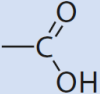
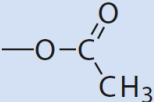


Tipici Monomeri



R¹, R², R³ sono tipicamente H (ma non sempre), R⁴ è un sostituito che stabilizza i radicali (ma non sempre)

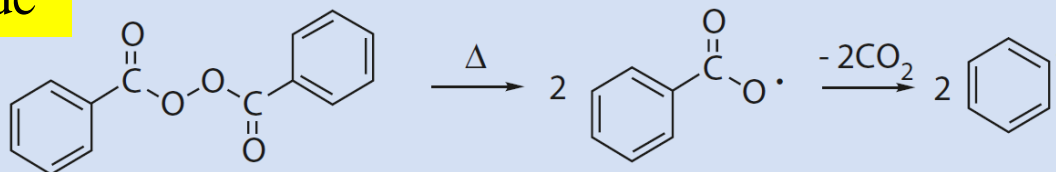
Tipici Monomeri: sostituito R⁴

Monomer	R'	Polymer
Ethene	—H	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
Styrene		$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ 
Acrylonitrile	—C≡N	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
Acrylic acid methyl ester		$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Acrylic acid		$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$
Vinyl chloride	—Cl	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
Vinyl acetate		$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$

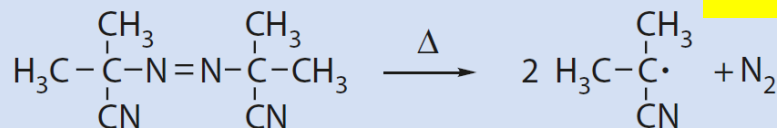
Fonti di Radicali: Iniziatori

Tipicamente perossidi o composti azo scaldati moderatamente (*termoiniziatori*, 50-100°C); oppure sostanze che se irradiate formano radicali (*fotoiniziatori*)

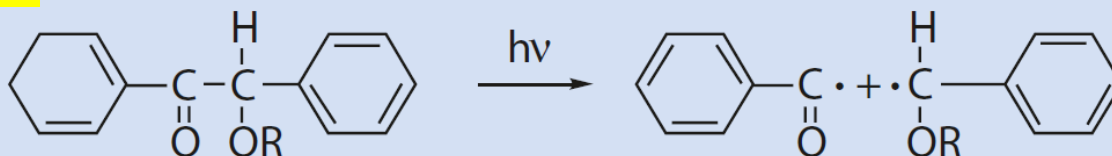
dibenzoyl peroxide



azo-bis-isobutyronitrile (AIBN)

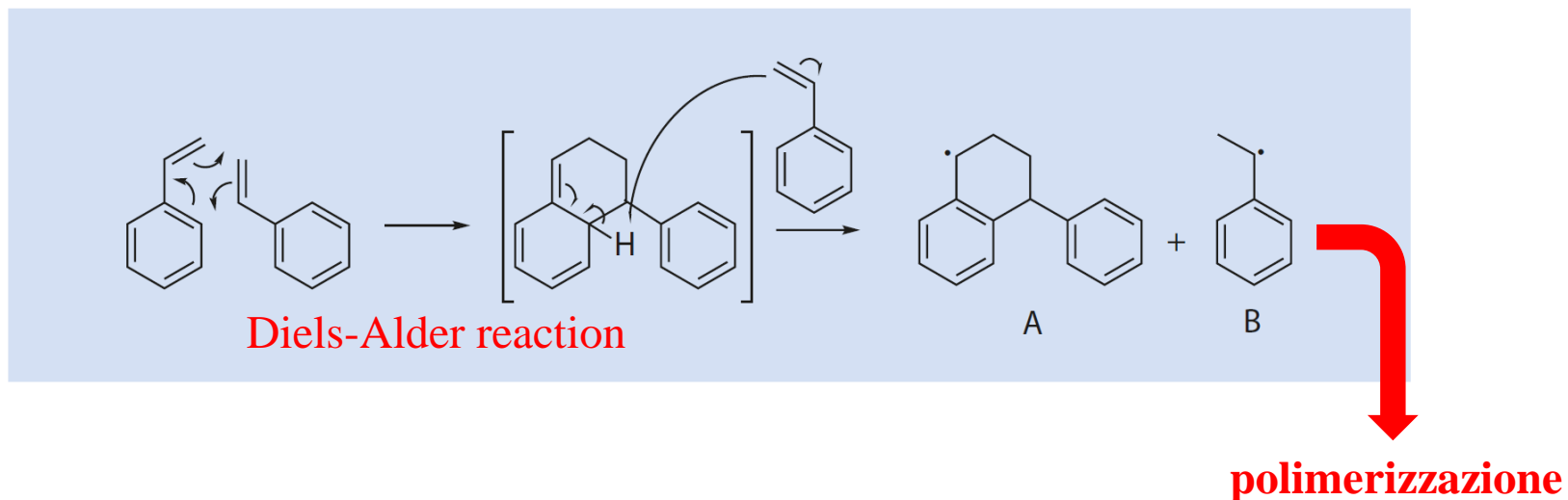


benzoin ether



È possibile anche che alcuni monomeri *auto-polimerizzino* tramite semplice riscaldamento (Styrene St, methyl methacrylate MMA)

auto-polimerizzazione (anche chiamata thermal initiation) di St:

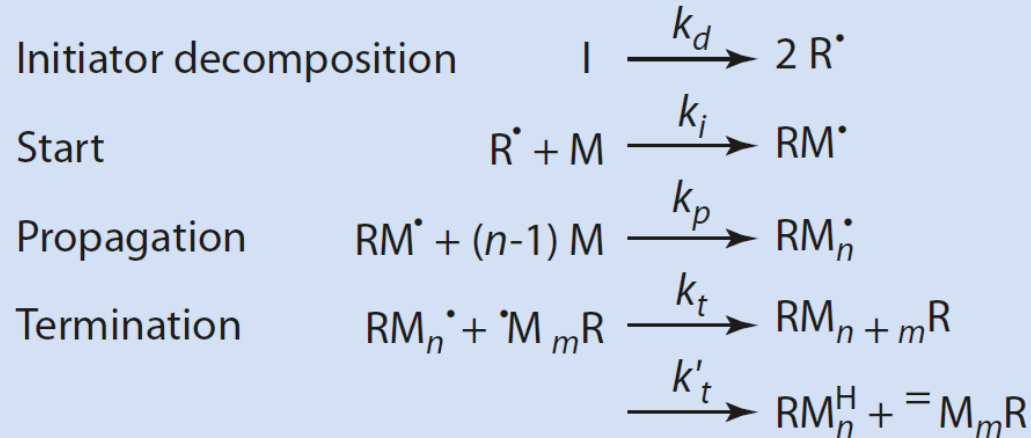


Only proven to occur with styrene.

- Mechanism involves preliminary dimer formation (via Diels-Alder reaction of two monomers), followed by hydrogen atom transfer to a third monomer.

Cinetica della Polimerizzazione Radicalica

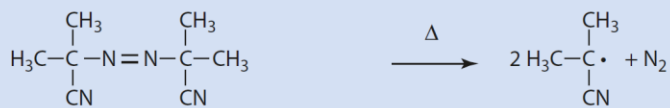
Processi: *Iniziazione, Propagazione, Terminazione*



- Iniziatore si dissocia in due speci radicaliche (k_d);
- radicali cosi generati si addizionano al monomero (k_i) formando RM^\bullet ;
 - RM^\bullet reagisce (addiziona) con altri monomeri (k_p);
- Terminazione per *combinazione* o *disproporzionamento* (k_t, k'_t), o entrambe (con aumento di T *disp.* diventa favorita).

Processi: *Dissociazione iniziatore, Iniziazione, Propagazione.*

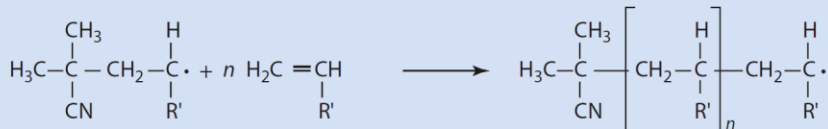
a. Initiator decomposition



b. Start of chain reaction



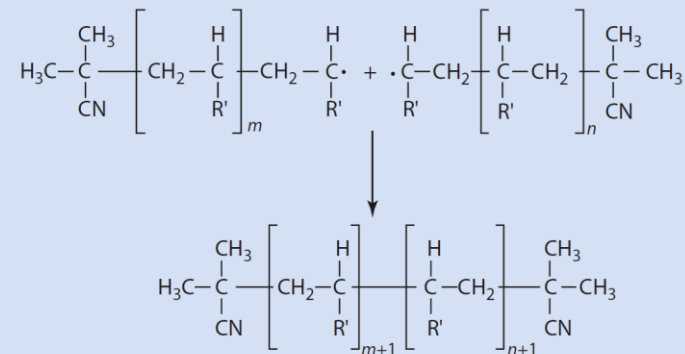
c. Propagation



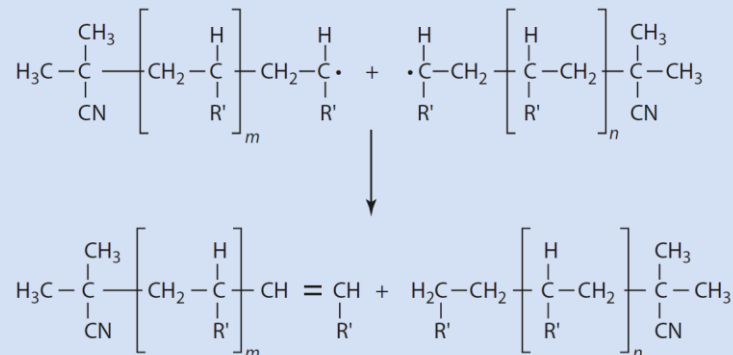
Terminazione

d. Termination

d1. Combination

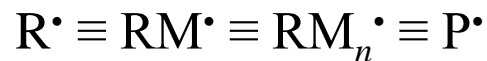
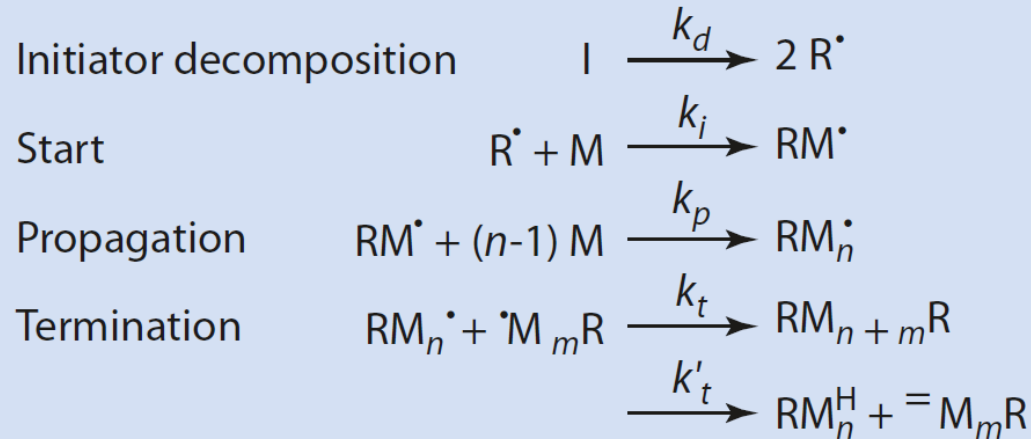


d2. Disproportionation

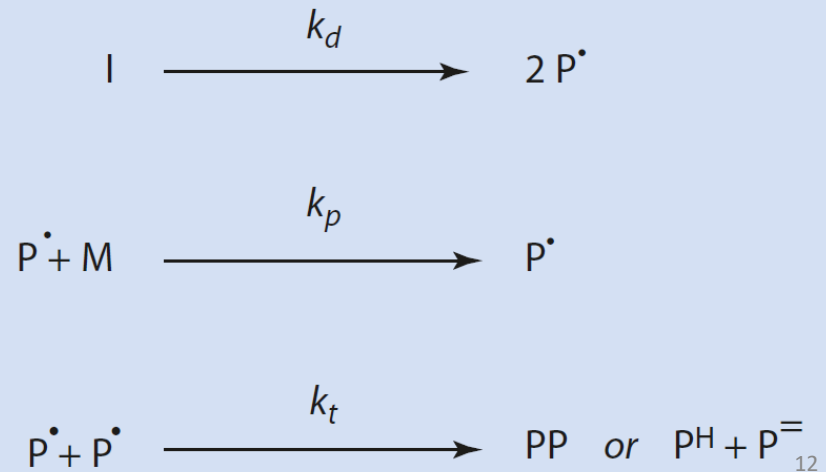


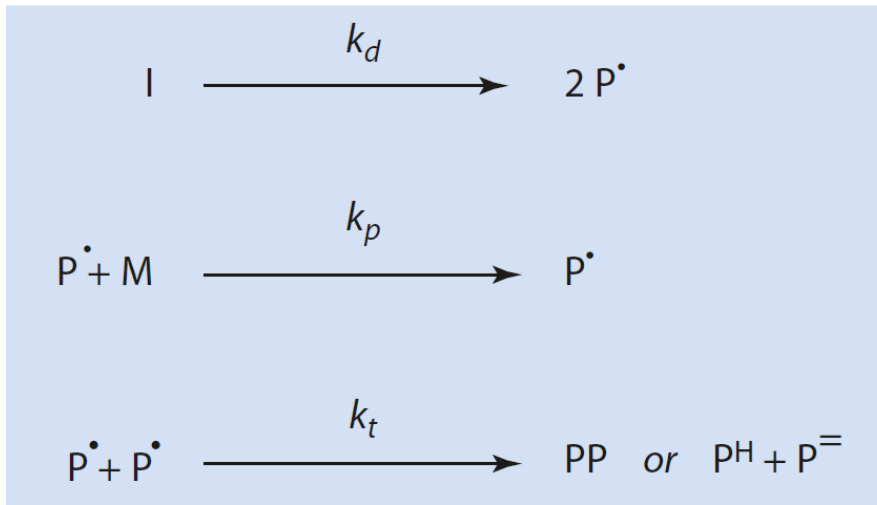
Cinetica della Polimerizzazione Radicalica

Tutti i radicali presentano la stessa reattività a prescindere dalle loro dimensioni (*lunghezza catena*)



Posso semplificare il processo con P^\bullet specie radicalica generica:





Abbiamo che

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2k_d [I] - k_t [P^\bullet]^2$$

Stato *quasi-stazionario*:

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 0$$

- Iniziazione è relativamente lenta ma continua
- la terminazione accelera con la conc. di radicali;
- la terminazione rimuove speci radicaliche.



Uno stato *quasi-stazionario* si stabilisce nei primi stadi della reazione di polimerizzazione. La concentrazione di radicali è relativamente bassa (ca. $10^{-8}M$) e pressochè costante nel tempo.

Si puo' anche dire che «*i radicali sono consumati alla stessa velocità con la quale questi vengono generati*».

$$[P^{\bullet}] = \sqrt{\frac{2k_d [I]}{k_t}}$$

Il monomero si consuma solo per l'accrescimento delle catene polimeriche.

Quindi il consumo di monomero è misura diretta della velocità di polimerizzazione:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [P^{\bullet}]$$

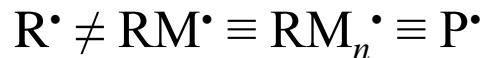
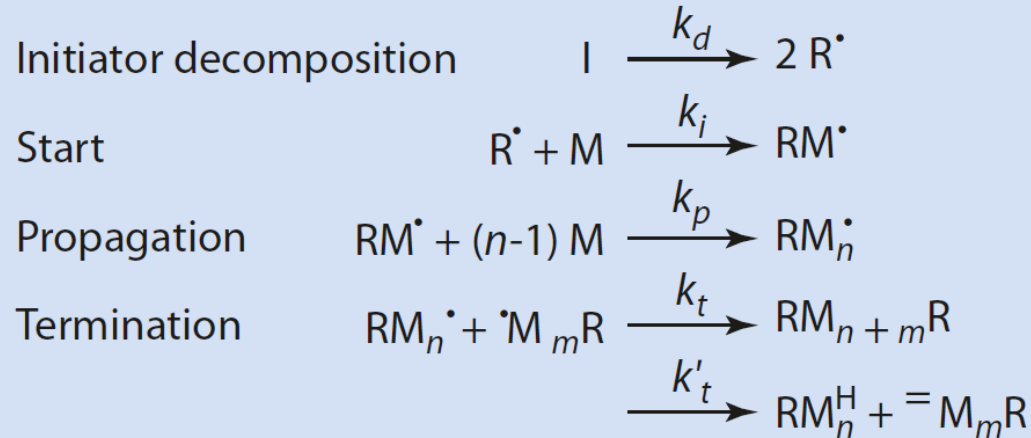
$$\Rightarrow -\frac{d[M]}{dt} = v_{br} = k_p \sqrt{\frac{2k_d [I]}{k_t}} \cdot [M]$$

Questa descrive la velocità di polimerizzazione abbastanza bene per la maggior parte dei monomeri vinilici (*brutto polymerization rate*, v_{br}).

v_{br} può essere controllata variando le $[M]$ e $[I]$ e anche dalla temperatura.

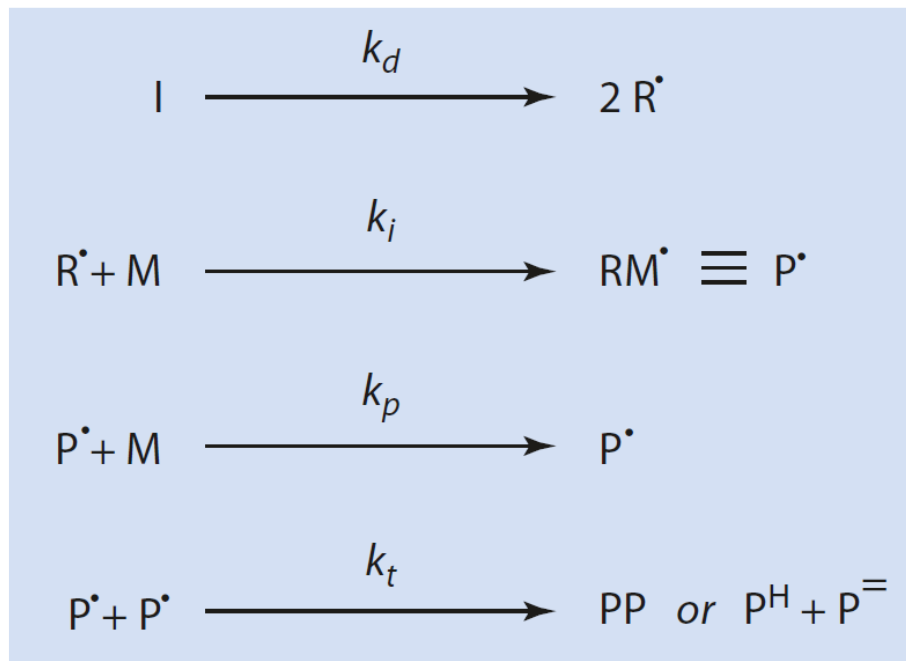
Cinetica della Polimerizzazione Radicalica

I radicali non presentano la stessa reattività



Le speci radicaliche che si generano dalla dissociazione dell'iniziatore (R^\bullet) non hanno la stessa reattività di quelli che si formano a seguito dell'addizione di monomero (*o che propagano*).

In questo caso:



stato *quasi-stazionario*:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2k_d [I] - k_i [R^\bullet][M] = 0 \quad \Rightarrow \quad [R^\bullet] = \frac{2k_d [I]}{k_i [M]}$$

Consumo di monomero:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][P^\bullet]$$

Generazione di radicali:

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_i [R^\bullet][M] - k_t [P^\bullet]^2 = 0$$

(la cui concentrazione si considera pressochè costante)

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_i [R^\bullet][M] - k_t [P^\bullet]^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad [P^\bullet] = \sqrt{\frac{k_i [R^\bullet][M]}{k_t}}$$

$$\boxed{[R^\bullet] = \frac{2k_d [I]}{k_i [M]}} \quad \Rightarrow \quad [P^\bullet] = \sqrt{\frac{k_i \cdot 2k_d [I][M]}{k_t \cdot k_i [M]}} = \sqrt{\frac{2k_d [I]}{k_t}}$$

Ora considerando il consumo di monomero, o v_{br} :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][P^\bullet] \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{2k_d [I]}{k_t}} \cdot [M]$$

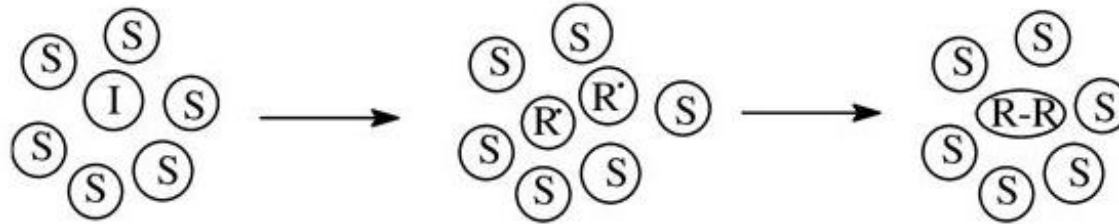
Se i radicali non presentano la stessa reattività
 $R^\bullet \neq RM^\bullet \equiv RM_n^\bullet \equiv P^\bullet$

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_{br} = k_p \sqrt{\frac{2k_d [I]}{k_t}} \cdot [M]$$

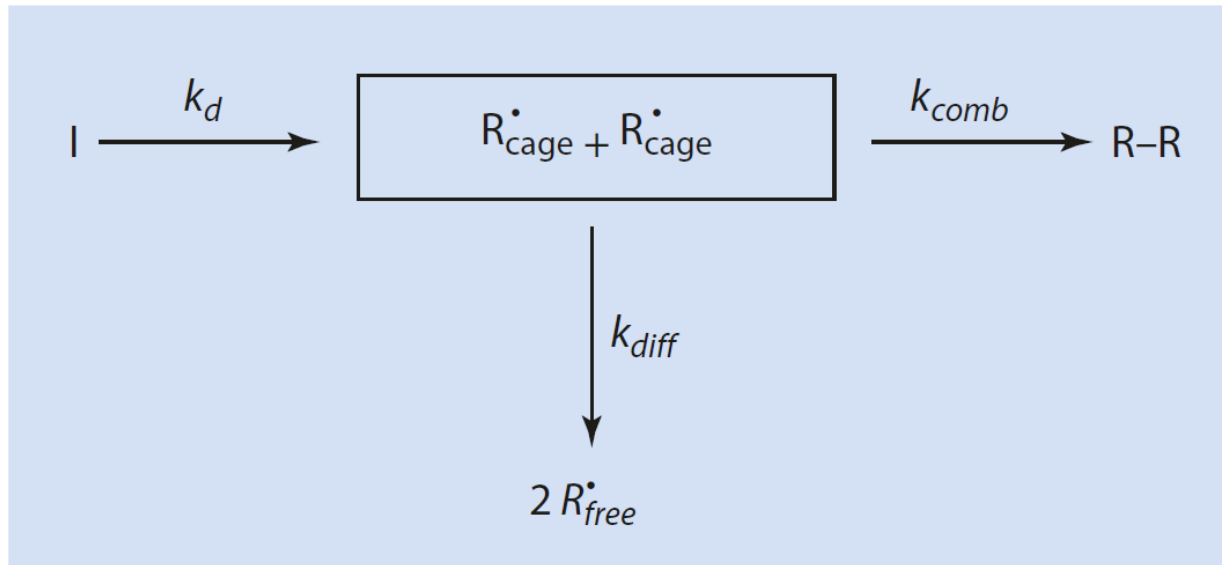
$R^\bullet \equiv RM^\bullet \equiv RM_n^\bullet \equiv P^\bullet$

In altre parole, differenti reattività di R^\bullet e P^\bullet non possono essere determinate cineticamente!

Efficienza dell'Iniziazione (*cage effect*)

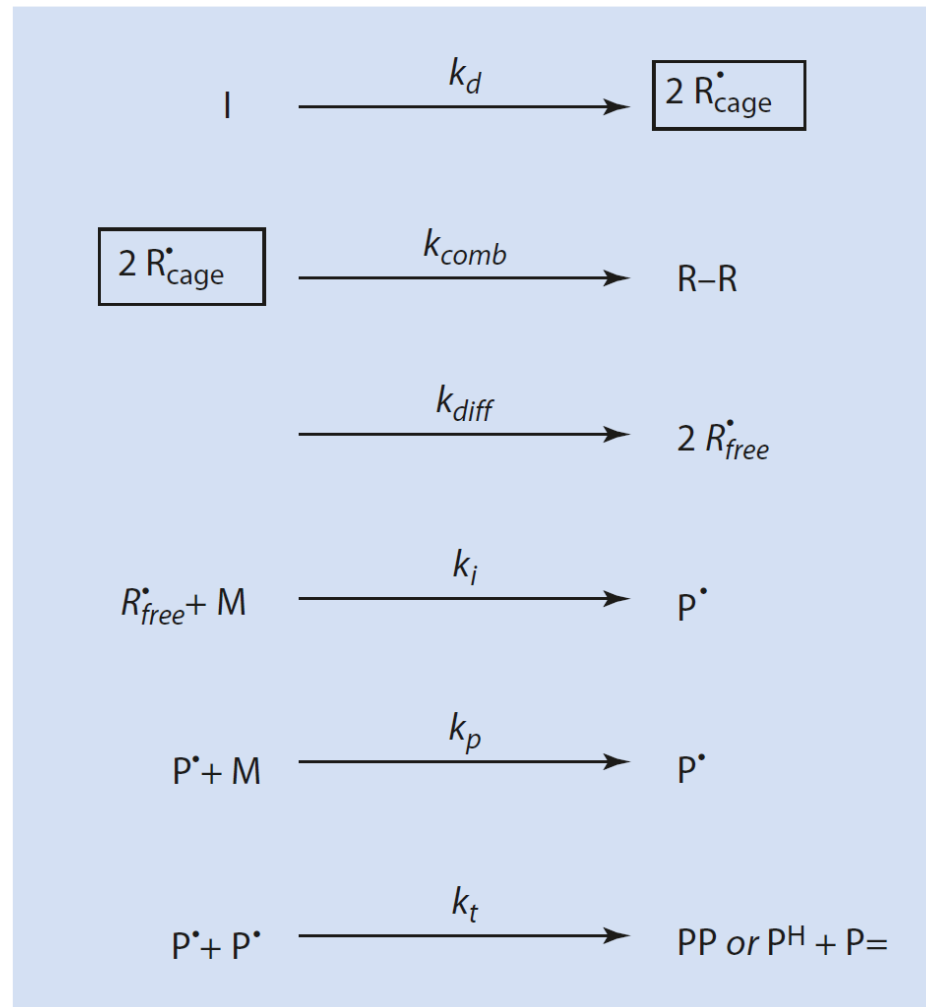


Quando un iniziatore si decompone o dissocia, i radicali R^\bullet che si generano sono solvatati in una gabbia di solvente (*cage*). Non tutti i radicali generati quindi possono diffondere e partecipare ad altre reazioni (reagire, addizionare monomero)



Solo radicali che diffondono (k_{diff}) fuori dalla gabbia di solvente possono reagire con monomero (R^\bullet_{free})

Quindi consideriamo:



Una coppia di radicali R_{cage}^{\bullet} si forma nella gabbia. Quando un radicale è presente vuol dire che inevitabilmente il secondo esiste in prossimità del primo e non ha bisogno di diffondere in questa posizione.

Quindi la *ricombinazione* nella gabbia dei radicali è un processo del primo ordine rispetto alla concentrazione di radicali:

$$\frac{d[R_{cage}^{\bullet}]}{dt} = 2k_d [I] - k_{comb} [R_{cage}^{\bullet}]^1 - k_{diff} [R_{cage}^{\bullet}] = 0$$

Se ne deriva che $[R_{cage}^{\bullet}] = \frac{2k_d [I]}{k_{diff} + k_{comb}}$

Radicali liberi di reagire R^{\bullet}_{free} :

$$\frac{d[R^{\bullet}_{free}]}{dt} = k_{diff} [R^{\bullet}_{cage}] - k_i [R^{\bullet}_{free}] [M] = 0$$

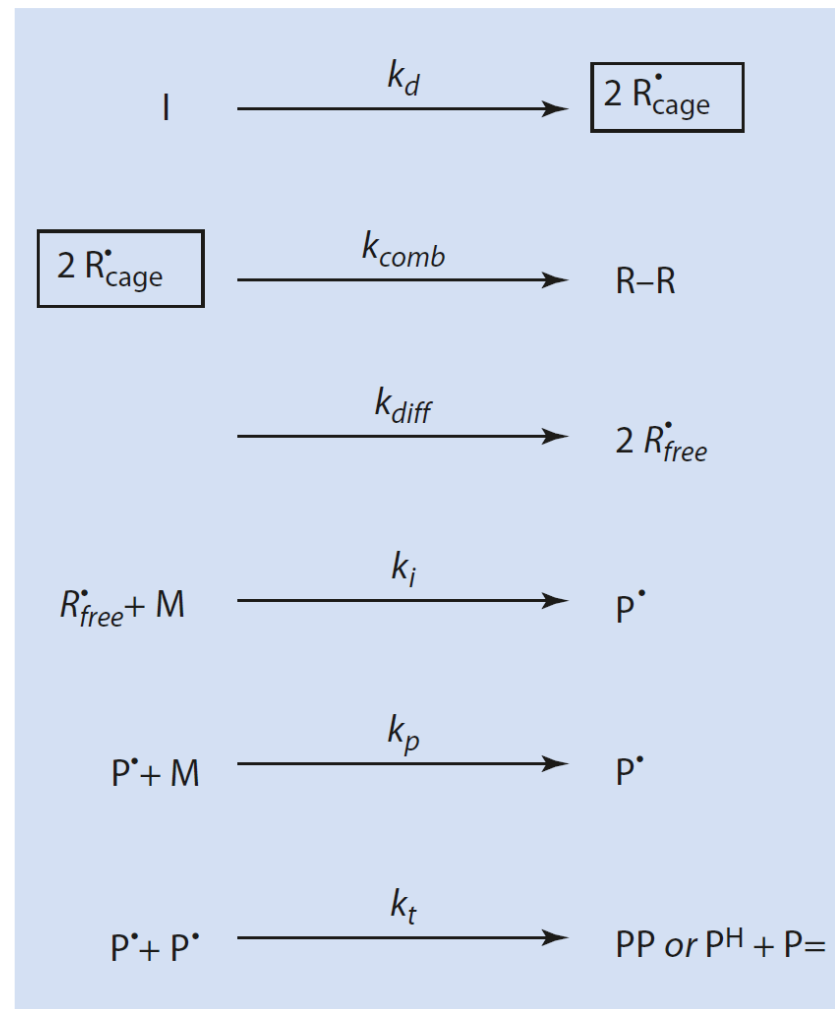
$$\Rightarrow [R^{\bullet}_{free}] = \frac{k_{diff} [R^{\bullet}_{cage}]}{k_i [M]}$$

Ricordiamo che

$$[R^{\bullet}_{cage}] = \frac{2k_d [I]}{k_{diff} + k_{comb}}$$

Quindi:

$$\Rightarrow [R^{\bullet}_{free}] = \frac{k_{diff}}{k_{diff} + k_{comb}} \cdot \frac{2k_d [I]}{k_i [M]}$$



Radicali che propagano P^\bullet (*macroradicals*) reagendo con il monomero e che vengono consumati dalla terminazione.

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_i [R][M] - k_t [P^\bullet]^2 = 0$$

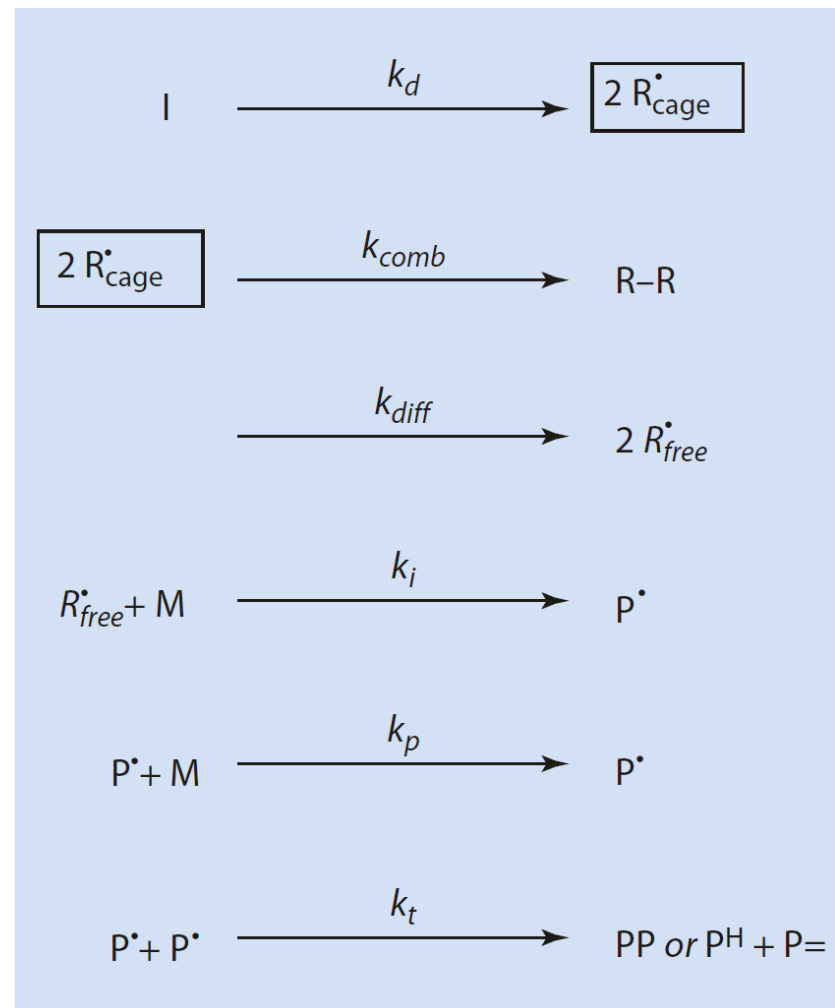
Vale a dire che

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{k_s [R_{free}^\bullet][M]}{k_t}}$$

Ricordiamo che

$$[R_{free}^\bullet] = \frac{k_{diff}}{k_{diff} + k_{comb}} \cdot \frac{2k_d [I]}{k_i [M]}$$

$$\Rightarrow [P^\bullet] = \sqrt{\frac{k_i [M]}{k_t} \cdot \frac{k_{diff}}{k_{diff} + k_{comb}} \cdot \frac{2k_d [I]}{k_i [M]}}$$



$$\Rightarrow [P^\bullet] = \sqrt{\frac{k_i [M]}{k_t} \cdot \frac{k_{diff}}{k_{diff} + k_{comb}} \cdot \frac{2k_d [I]}{k_i [M]}}$$

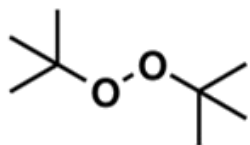
$$f = \frac{k_{diff}}{k_{diff} + k_{comb}}$$

$$\Rightarrow [P^\bullet] = \sqrt{\frac{f \cdot 2k_d [I]}{k_t}}$$

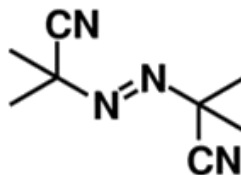
Definiamo *efficienza* (f) o *efficiency* del processo che genera radicali «attivi» per la polimerizzazione

L'efficienza di un iniziatore puo' avere valori compresi tra 0 e 1: $0 < f < 1$

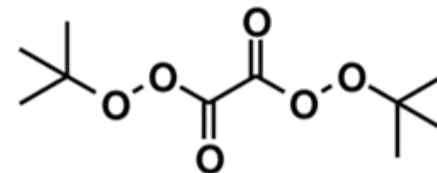
Ad esempio:



di-tert-butylperoxide
 $f = 0.65$



AIBN
 $f = 0.75$



di-tert-butylperoxalate
 $f = 0.95$

La frazione di radicali che non prendono parte alla polimerizzazione non puo' essere trascurata!

Ora (ri)considerando il consumo di monomero, o v_{br} :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][P^\bullet]$$

Ricordiamo che

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{f \cdot 2k_d [I]}{k_t}}$$

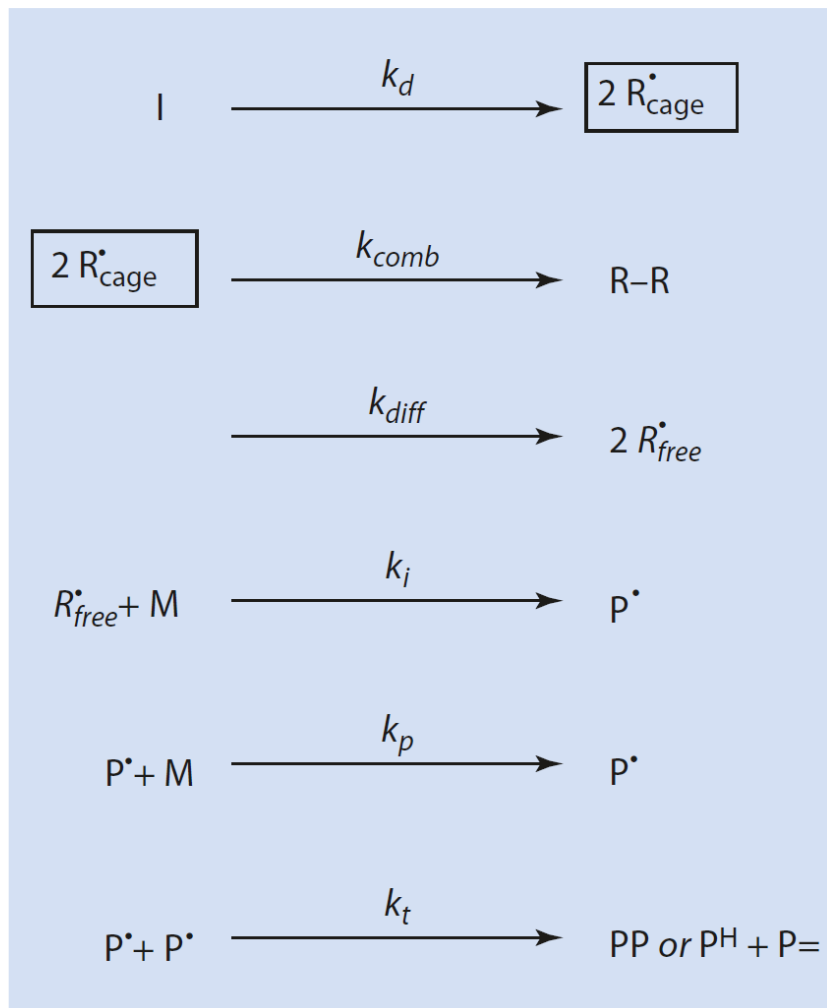
➔


$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot 2k_d [I]}{k_t}} \cdot [M]$$

Se ne evince che:

$$v_{br} = -\frac{d[M]}{dt} \propto [M]^1 \quad \text{e} \quad \propto \sqrt{[I]}$$

**v_{br} aumenta linearmente con $[M]$,
ed aumenta con $[I]^{1/2}$**




$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot 2k_d [I]}{k_t}} \cdot [M]$$

Per verificare sperimentalmente come varia v_{br} in funzione di $[M]$

- Gravimetria: peso del polimero (si determina la quantità di monomero reagita).
- UV, IR, $^1\text{H-NMR}$
- Chromatography

Dipendenza dalla Temperatura di v_{br}

$$v_{br} = \underbrace{k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot 2k_d}{k_t}}}_{T\text{-dependent}} \cdot \underbrace{[M] \cdot \sqrt{[I]}}_{T\text{-independent}}$$

v_{br} dipende da: $k_p (k_d / k_t)^{1/2}$

Ognuna di queste costanti cinetiche si può esprimere attraverso una relazione di Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT}$$

oppure $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

Dove A è il *fattore di frequenza di collisione*, e E è l'*energia di attivazione* di Arrhenius.

Possiamo determinare A e E plottando $\ln k$ vs $1/T$ (pendenza e intercetta, rispettivamente)

Ne risulta che:

$$E_p \approx 20 \text{ kJ/mol (applies for many monomers)}$$

$$E_d \approx 120 \text{ kJ/mol (applies for AIBN)}$$

$$E_{comb.} \approx 0 \text{ kJ/mol (applies for termination by combination)}$$

$$E_{disp.} \approx 10 \text{ kJ/mol (applies for termination by disproportionation)}$$

v_{br} dipende da: $k_p (k_d / k_t)^{1/2}$:

$$\ln \left[k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \right] = \ln \left[A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} \right] - \frac{[E_p + (E_d/2) - (E_t/2)]}{RT}$$

$$E_{vbr} = [E_p + (E_d / 2) - (E_t / 2)]$$

energia di attivazione totale per la velocità di polimerizzazione

$$E_{vbr} \approx 20 \text{ kJ/mol} + \frac{1}{2} \cdot 120 \text{ kJ/mol} - 0 \text{ kJ/mol} = 80 \text{ kJ/mol}$$

In aggiunta a [M] e [I] la temperatura risulta cruciale nel determinare la velocità di polimerizzazione

Dipendenza dalla Temperatura di v_{br}

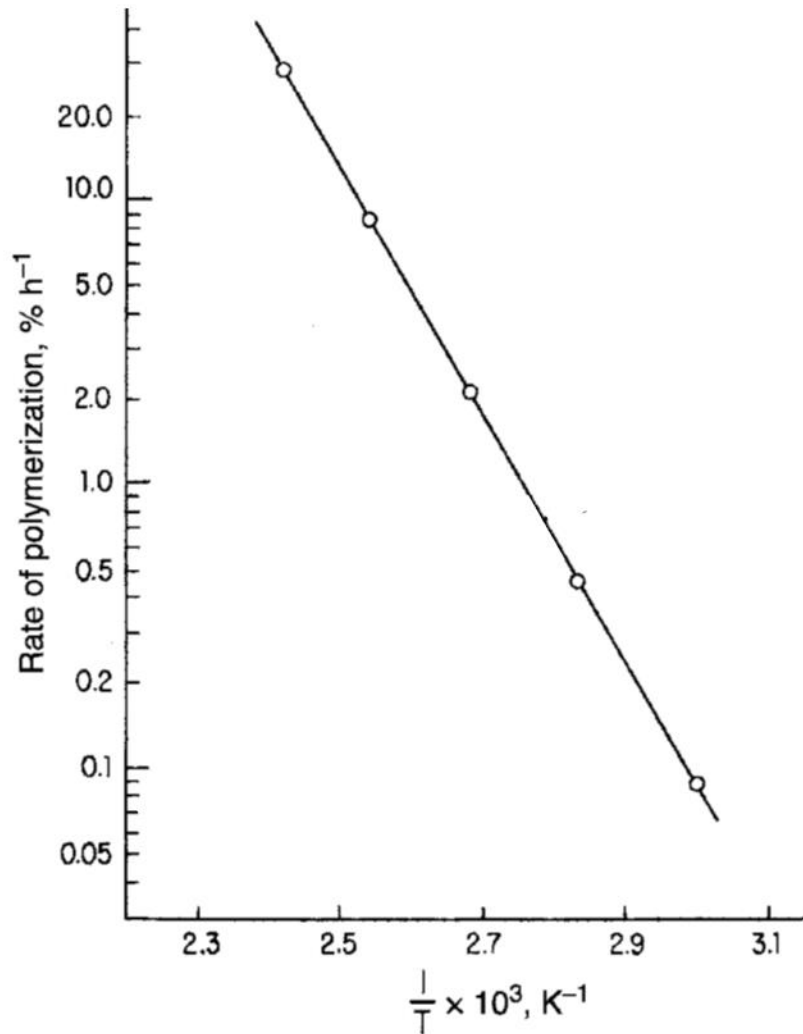


Fig. 3-13 Dependence of the polymerization rate (○) on the temperature for the thermal self-initiated polymerization of styrene. After Roche and Price [1952] (by permission of Dow Chemical Co., Midland, MI).

Lunghezza Cinetica di Catena (ν) e Grado di Polimerizzazione (P_n)

La lunghezza cinetica di catena (kinetic chain length) ν rappresenta il numero medio di monomeri che polimerizzano per ogni radicale iniziatore prima che la crescita della catena sia terminata.

Quindi si può esprimere ν come rapporto tra la «probabilità» di crescita della catena (p_p) e la «probabilità» che questa sia terminata (p_t), oppure tra la velocità di crescita (v_p) e la velocità di terminazione (v_t):

$$\nu = \frac{p_p}{p_t} = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p [M] [P^\bullet]}{k_t [P^\bullet]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t [P^\bullet]}$$

Ricordiamo che

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d [I]}{k_t}}$$

Ne segue che:

$$\nu = \frac{k_p [M]}{\sqrt{k_t \cdot 2k_d [I]}}$$

Ricordiamo che

$$v_{br} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [P^\bullet] \quad \text{E che} \quad v = \frac{p_p}{p_t} = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p [M] [P^\bullet]}{k_t [P^\bullet]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t [P^\bullet]}$$

Ne segue che:

$$v = \frac{k_p^2 \cdot [M]^2}{k_t \cdot v_{br}}$$

E' importante tenere a mente che vi è una stretta correlazione tra la *lunghezza cinetica di catena* (\mathbf{v}) e P_n .

Ricordiamo che

$$P_n = \frac{M_n}{M_M}$$

M_n

number-average molar mass

M_M

molar mass of the monomer (equal to M_{RU} : molar mass of a repeating unit)

Lunghezza Cinetica di Catena (ν) e Grado di Polimerizzazione (P_n)

La correlazione tra la *lunghezza cinetica di catena* (ν) e P_n dipende dalla natura della reazione di *terminazione* (*disproporzionamento* o *combinazione*).

Anche se la *terminazione* non viene presa in considerazione durante la nostra discussione sulla *lunghezza cinetica di catena*, dalla *terminazione* dipende P_n .


Nel caso in cui la *terminazione* sia solamente dovuta a *disproporzionamento*:

$$P_n = \nu$$

Ricordiamo che

$$\nu = \frac{k_p [M]}{\sqrt{k_t \cdot 2k_d [I]}}$$

e quindi


$$P_n = \frac{k_p [M]}{\sqrt{k_t \cdot 2k_d [I]}}$$

D'altro canto, nel caso di ***combinazione***, due catene si uniscono generando un polimero di lunghezza doppia rispetto alle prime. Quindi P_n risulta doppio rispetto a quello generato da disproporzione:

e quindi

$$P_n = 2\nu \quad \rightarrow \quad P_n = 2 \cdot \frac{k_p [M]}{\sqrt{k_t \cdot 2k_d [I]}}$$

■ **Table 9.2** Comparison of measured degree of polymerization P_n (osmotically determined) with the calculated kinetic chain length for the bulk polymerization of styrene at 50 °C (Henricí-Olivé and Olive 1969)

$[AIBN] \cdot 10^2$ (mol/L)	$v_{Br} \cdot 10^5$ (mol/(L s))	ν	2ν	P_n
0.061	0.66	3600	7200	6800
0.122	0.96	2650	5300	5500
0.305	1.52	1670	3340	3570
1.83	3.57	655	1310	1380

Polimerizzazione in bulk di St (50°C) usando AIBN come iniziatore.

Comparando i valori misurati di ν e P_n possiamo concludere che in queste condizioni e per questo particolare sistema la terminazione avviene per lo più tramite combinazione ($2\nu \sim P_n$).

disproporzione

$$P_n = \frac{k_p [M]}{\sqrt{k_t \cdot 2k_d [I]}}$$

combinazione

$$P_n = 2 \cdot \frac{k_p [M]}{\sqrt{k_t \cdot 2k_d [I]}}$$

Da queste definizioni ne segue che se vogliamo aumentare il piu' possibile P_n o aumentiamo $[M]$ oppure diminuiamo $[I]$. Notate bene che il limite per $[M]$ è lavorare in bulk (monomero = solvente).

Dipendenza dalla Temperatura di P_n

$$P_n = \underbrace{\frac{k_p}{\sqrt{2k_t \cdot k_d}}}_{T\text{-dependent}} \cdot \underbrace{\frac{[M]}{\sqrt{[I]}}}_{T\text{-independent}}$$

Se non consideriamo la variazione di volume di reazione in seguito all'aumento della temperatura, abbiamo che $[M]$ e $[I]$ non dipendono da T , mentre da questa chiaramente dipendono le costanti cinetiche.

Effetto della temperatura su P_n applicando Arrhenius:

P_n dipende da: $k_p / (k_d k_t)^{1/2}$

$$\ln \left[\frac{k_p}{(k_d k_t)^{1/2}} \right] = \ln \left[\frac{A_p}{(A_d A_t)^{1/2}} \right] - \frac{[E_p - (E_d/2) - (E_t/2)]}{RT}$$

$$E_{Pn} = [E_p - (E_d / 2) - (E_t / 2)]$$

energia di attivazione totale per il grado di polimerizzazione

$E_p \approx 20 \text{ kJ/mol}$ (applies for many monomers)

$E_d \approx 120 \text{ kJ/mol}$ (applies for AIBN)

$E_{comb.} \approx 0 \text{ kJ/mol}$ (applies for termination by combination)

$E_{disp.} \approx 10 \text{ kJ/mol}$ (applies for termination by disproportionation)

$$E_{P_n} \approx 20 \text{ kJ/mol} - \frac{1}{2} \cdot 0 \text{ kJ/mol} - \frac{1}{2} \cdot 120 \text{ kJ/mol} \approx -40 \text{ kJ/mol}$$

Il grado di polimerizzazione medio decresce con l'aumentare di T (E_{P_n} negativa).

D'altro canto, intuitivamente, se aumentiamo T la dissociazione dell'iniziatore è più veloce e quindi più radicali iniziatori si generano per unità di tempo.

Quindi in aggiunta a $[M]$ e $[I]$, la **temperatura** gioca un ruolo critico nel determinare il grado di polimerizzazione (P_n).

Dipendenza dalla Temperatura di P_n

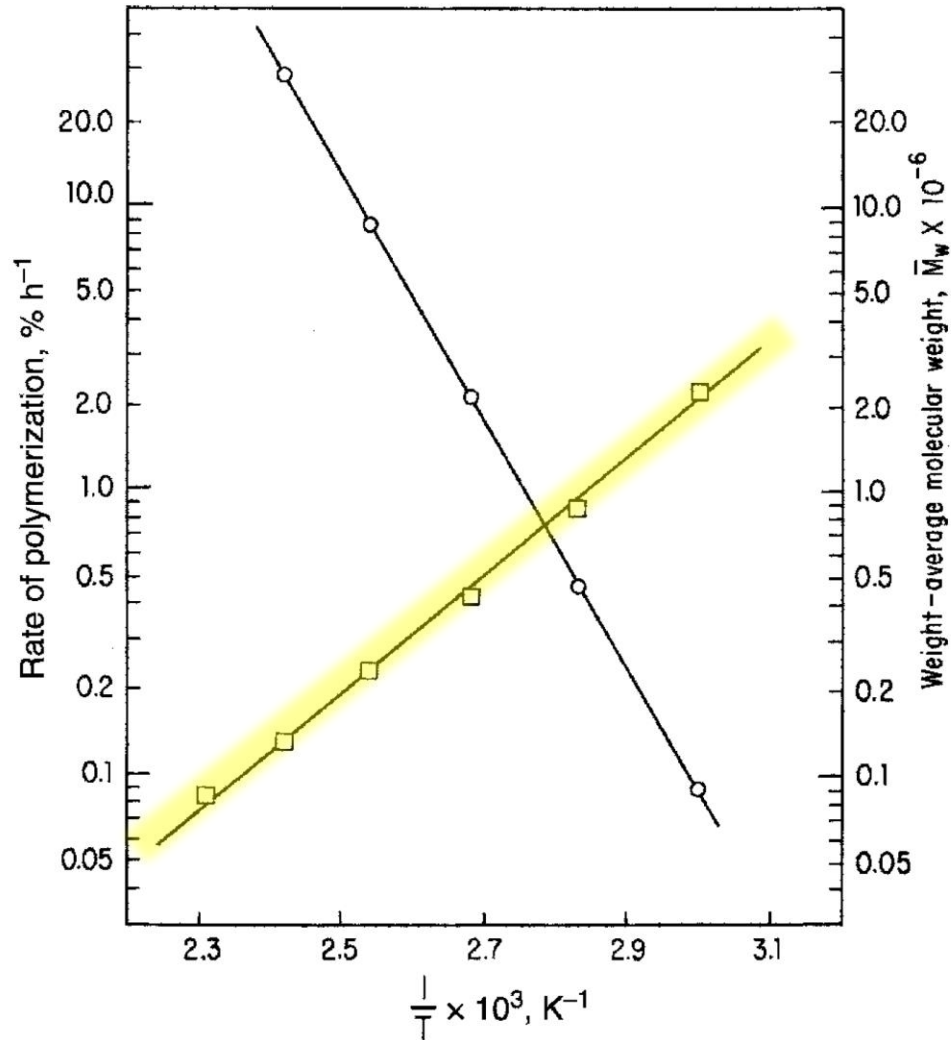


Fig. 3-13 Dependence of the polymerization rate (○) and polymer molecular weight (□) on the temperature for the thermal self-initiated polymerization of styrene. After Roche and Price [1952] (by permission of Dow Chemical Co., Midland, MI).

Regolazione di P_n attraverso *Traferimento (transfer o chain transfer)*

Reagenti che possono assumere la natura radicalica di una catena in accrescimento ed iniziare una nuova catena in crescita prendono il nome di **agenti di trasferimento di catena** o piu' semplicemente **agenti di trasferimento** (*chain transfer* o *transfer agents*).

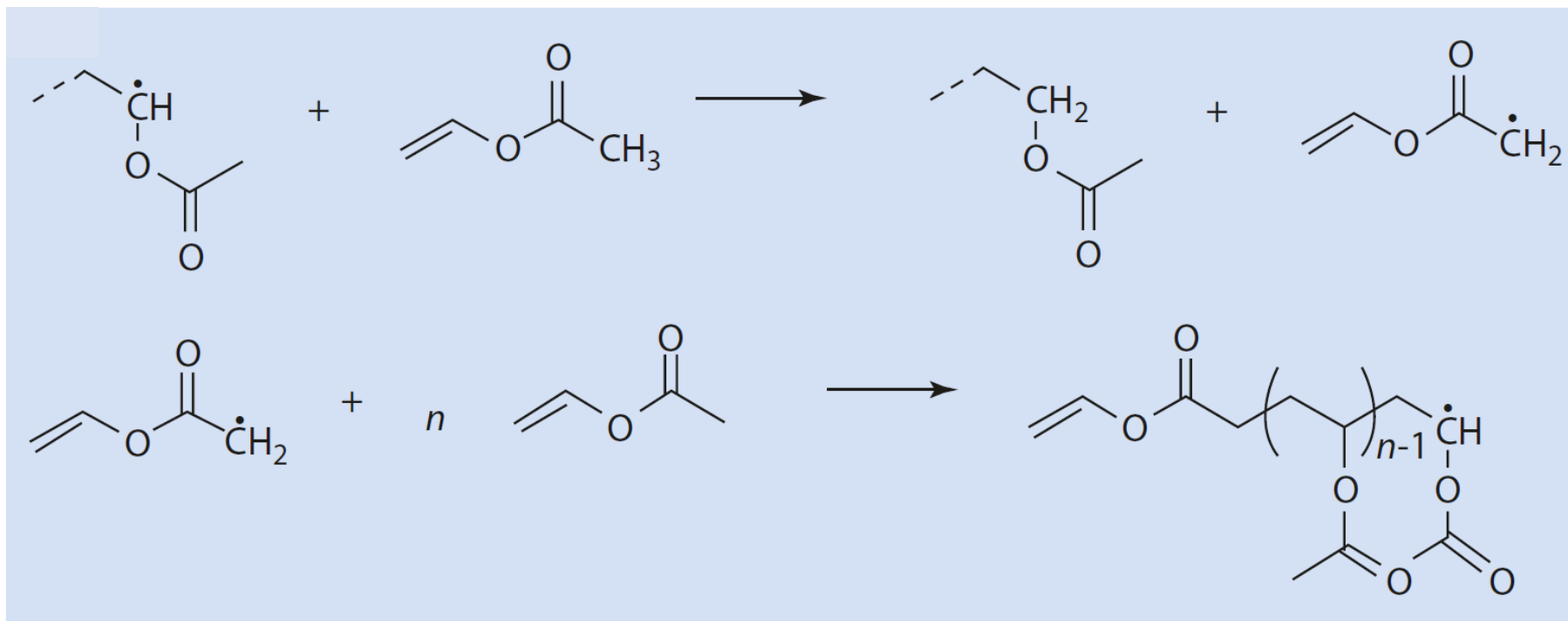
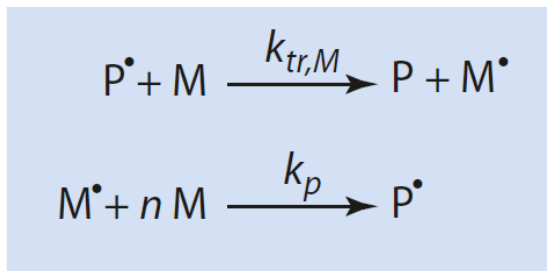
Questi possono essere un polimero, monomeri, molecole di solvente o sostanze intenzionalmente aggiunte alla reazione, come mercaptani (speci contenenti S) o aldeidi.

M^\bullet è capace di iniziare una nuova catena, ad esempio. Come altri agenti di trasf., questo termina una catena in accrescimento e ne inizia una nuova. Quindi questo processo non influenza v_{br} . Questi fenomeni pero' influiscono su P_n .

$$P_n = \frac{v_p}{v_t + \sum v_{tr}}$$

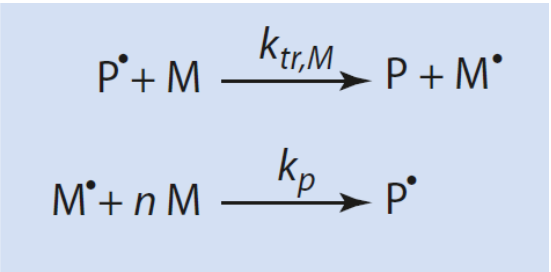
v_{tr} rappresenta la velocità di trasferimento; v_p e v_t rappresentano rispettivamente le velocità di propagazione e quella di terminazione.

Se si considera solo il trasferimento a monomero: $v_{tr, M}$ rappresenta la velocità di trasferimento al monomero.



Trasferimento a monomero durante la polimerizzazione radicalica del vinil acetato

trasferimento a monomero:
$$P_n = \frac{v_p}{v_t + v_{tr,M}}$$



$$\Rightarrow P_n = \frac{k_p [M] [P^\bullet]}{k_t [P^\bullet]^2 + k_{tr,M} [M] [P^\bullet]}$$

Che si puo' semplificare e trasformare in:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_t [P^\bullet]}{k_p [M]} = \frac{1}{P_{n,0}}$$

Ricordiamo che

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d [I]}{k_t}}$$

quindi:

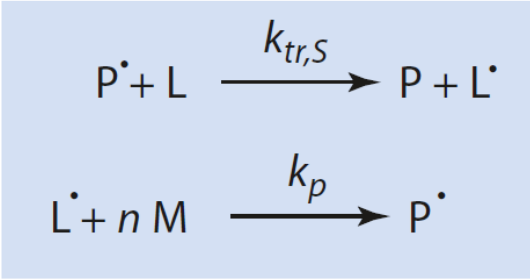
$$\frac{1}{P_{n,0}} = \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{\sqrt{2k_d \cdot k_t}}{k_p} \cdot \frac{\sqrt{[I]}}{[M]}$$

Se plottiamo $1/P_n$ contro $\sqrt{[I]}/[M]$ possiamo determinare il coefficiente di trasferimento $C_M = k_{tr,M}/k_p$ dall'intercetta.

Monomer	$C_M \cdot 10^4$
Acrylamide	0.5
Acrylonitrile	0.26
Ethylene	0.4–4.2
Styrene	0.3–0.6
Vinyl acetate	1.75–2.8
Vinyl chloride	10.8–16

Il trasferimento a monomero è intrinseco nella reazione di polimerizzazione radicalica, inevitabile e spesso è chiamato traferimento diretto di catena (*direct chain transfer*).

trasferimento a solvente:



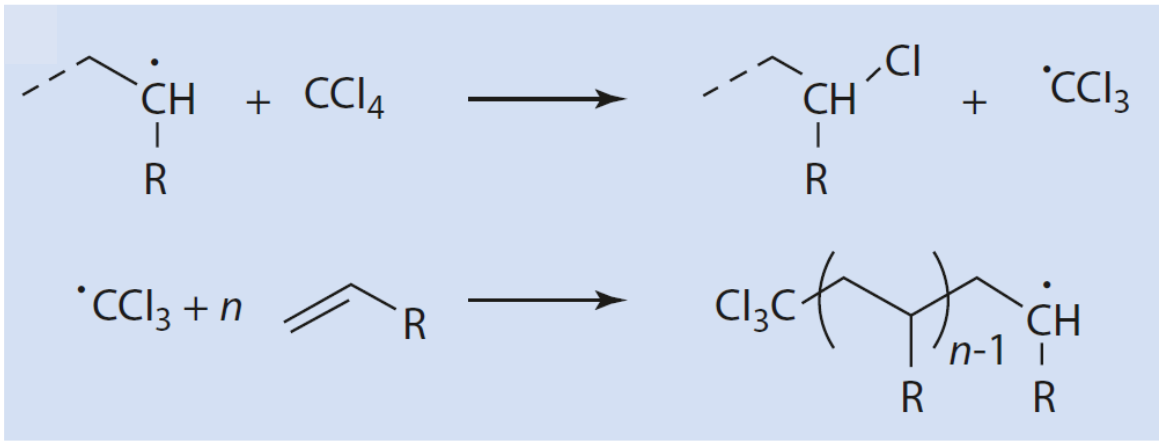
$$P_n = \frac{v_p}{v_t + v_{tr,M} + v_{tr,S}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{P_n} = \frac{k_t [P^\bullet]^2 + k_{tr,M} [P^\bullet][M] + k_{tr,S} [P^\bullet][S]}{k_p [P^\bullet][M]}$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_S \cdot \frac{[S]}{[M]}$$

Con coefficiente di trasferimento al solvente:

$$C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}$$



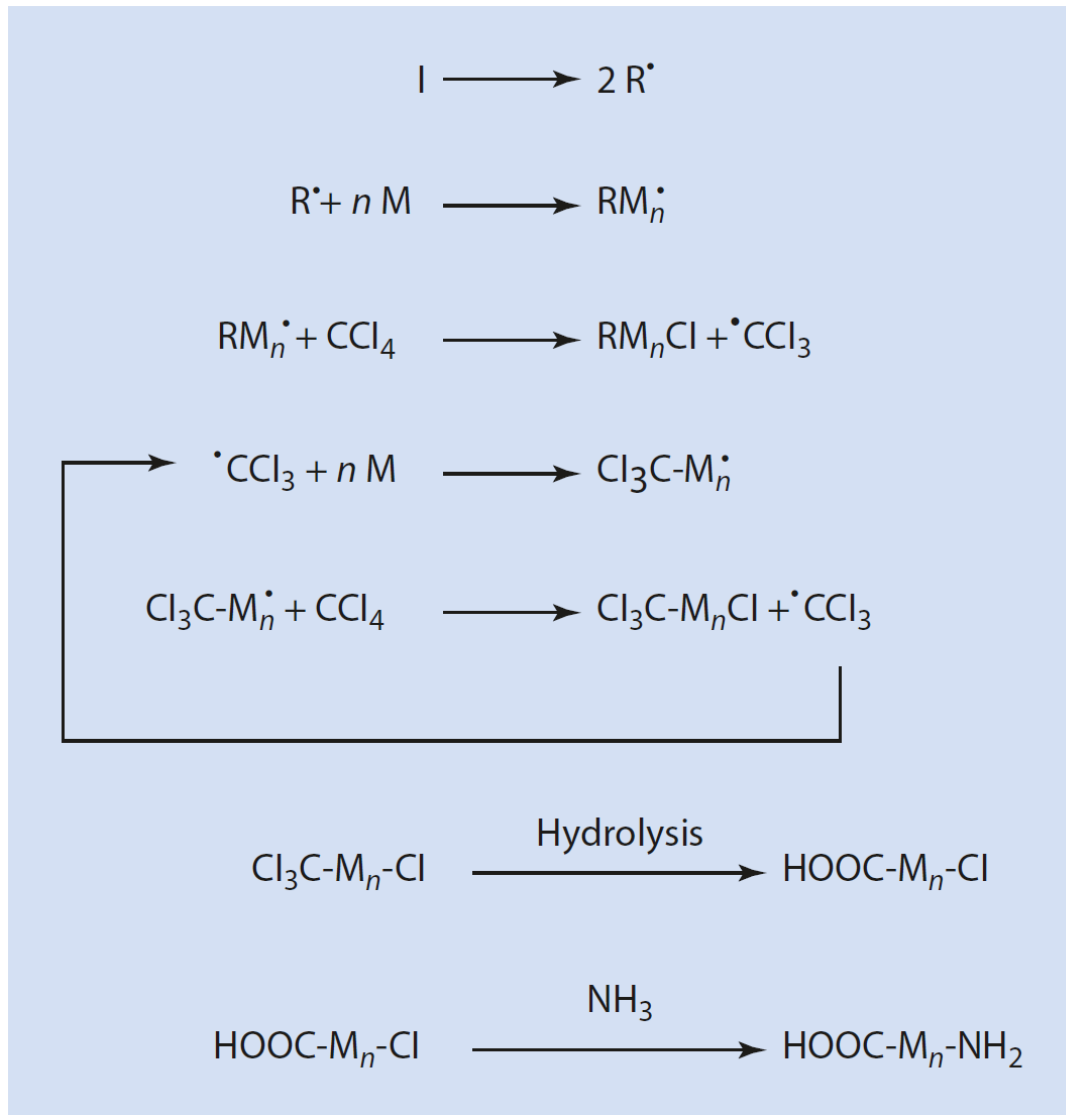
Trasferimento a solvente nel caso di CCl₄

Valori di C_S per diversi solventi nel caso della polimerizzazione radicalica di St a 60°.

Solvent	$C_S \cdot 10^4$
Benzene	0.023
Toluene	0.125
Isopropyl benzene	0.82
Chloroform	3.4
Carbon tetrachloride	110
Carbon tetrabromine	22 000
<i>n</i> -Butyl mercaptan	210 000

Mercaptani sono ottimi **agenti regolatori di catena** (*regulators*). Anche una piccolissima quantità fa diminuire drasticamente la lunghezza dei poliemri risultanti.

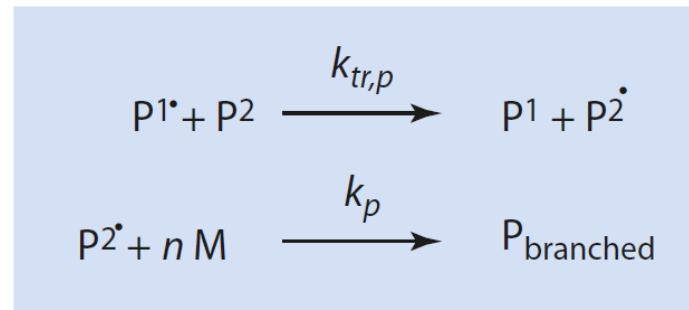
Esempio
interessante:



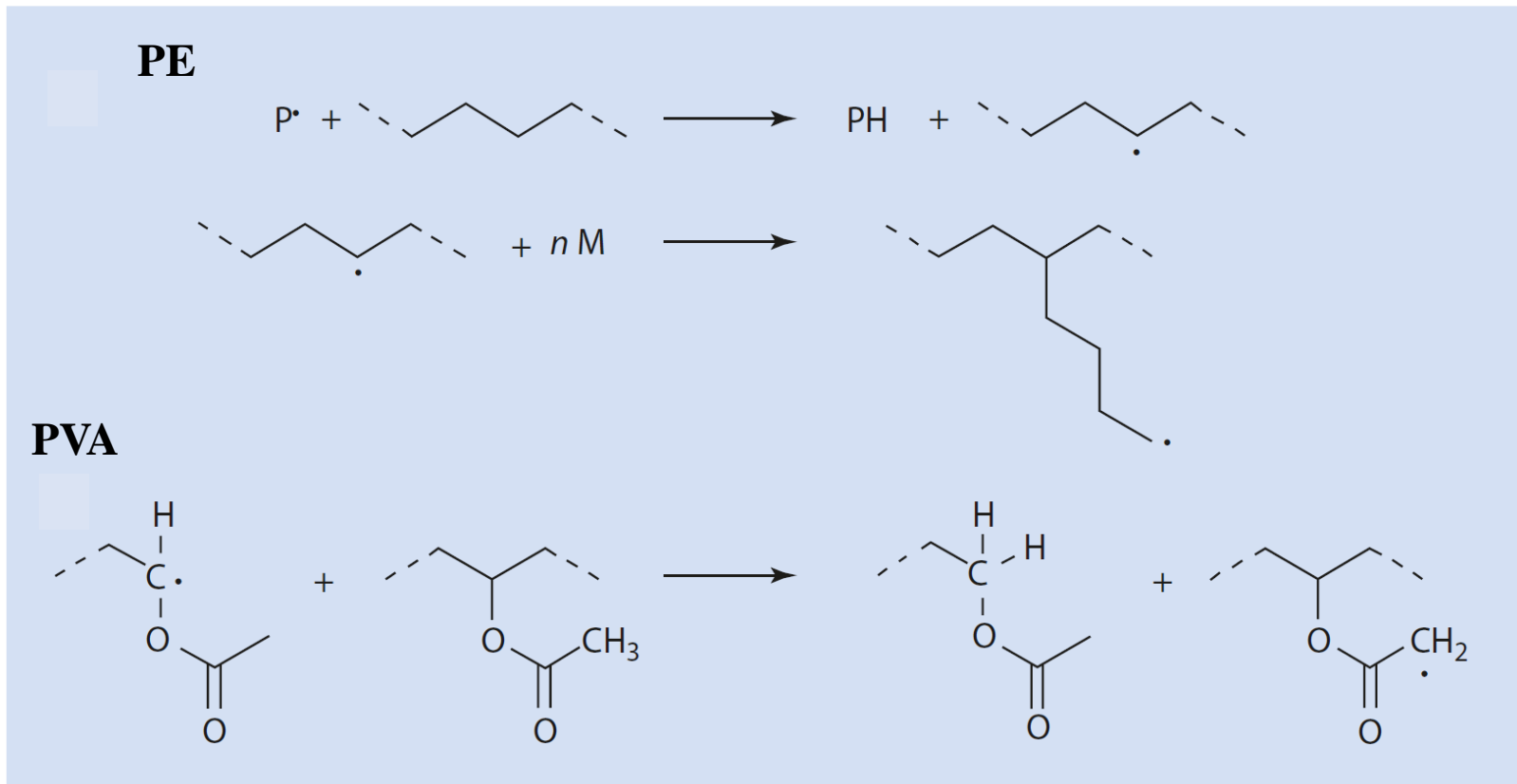
Se usiamo CCl_4 come solvente (ad esempio per polimerizzare St), otteniamo oligomeri con un CCl_3 head group e Cl end group. Possiamo generare α,ω -ammino acidi.

trasferimento a polimero:

(da tener presente che esiste anche questo)



Porta a branching, ramificazioni!



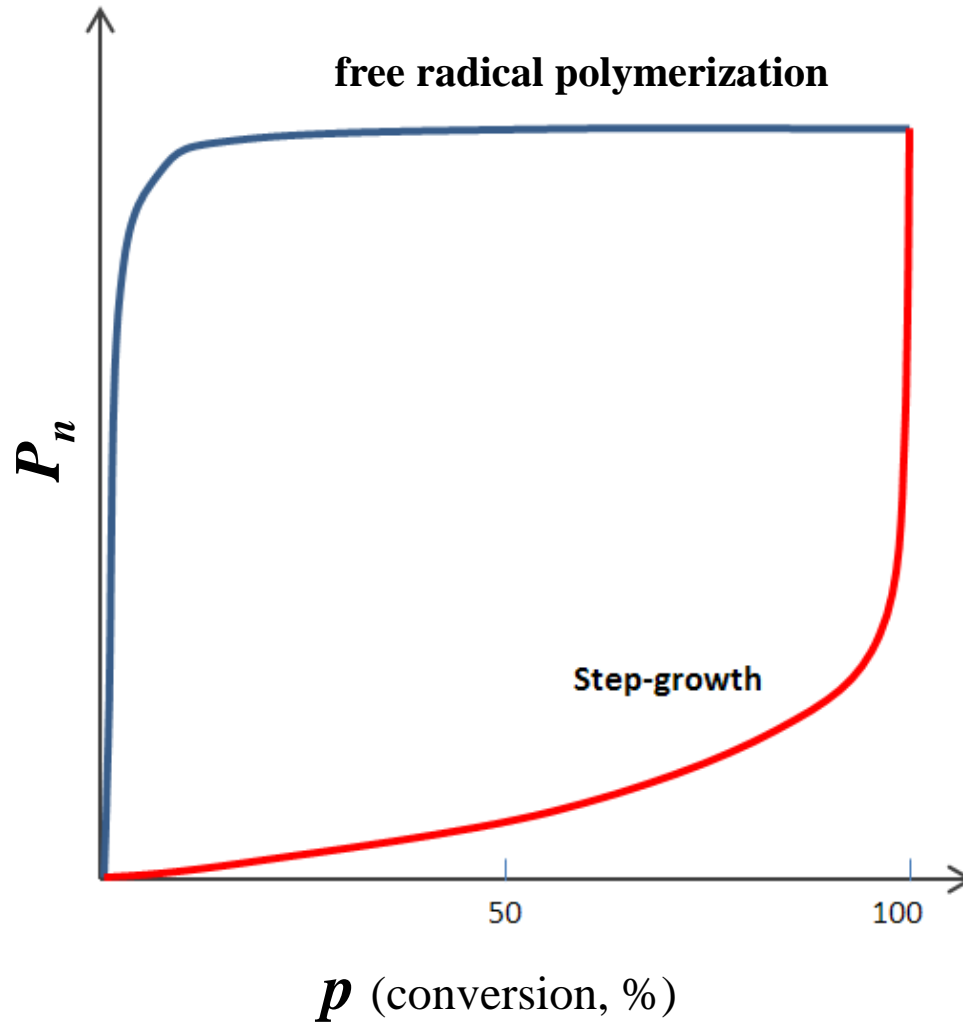
Al contrario rispetto agli altri tipi di trasferimento, questo porta ad aumentare P_n

TABLE 3-10 Reaction Parameters in Radical Chain Polymerization

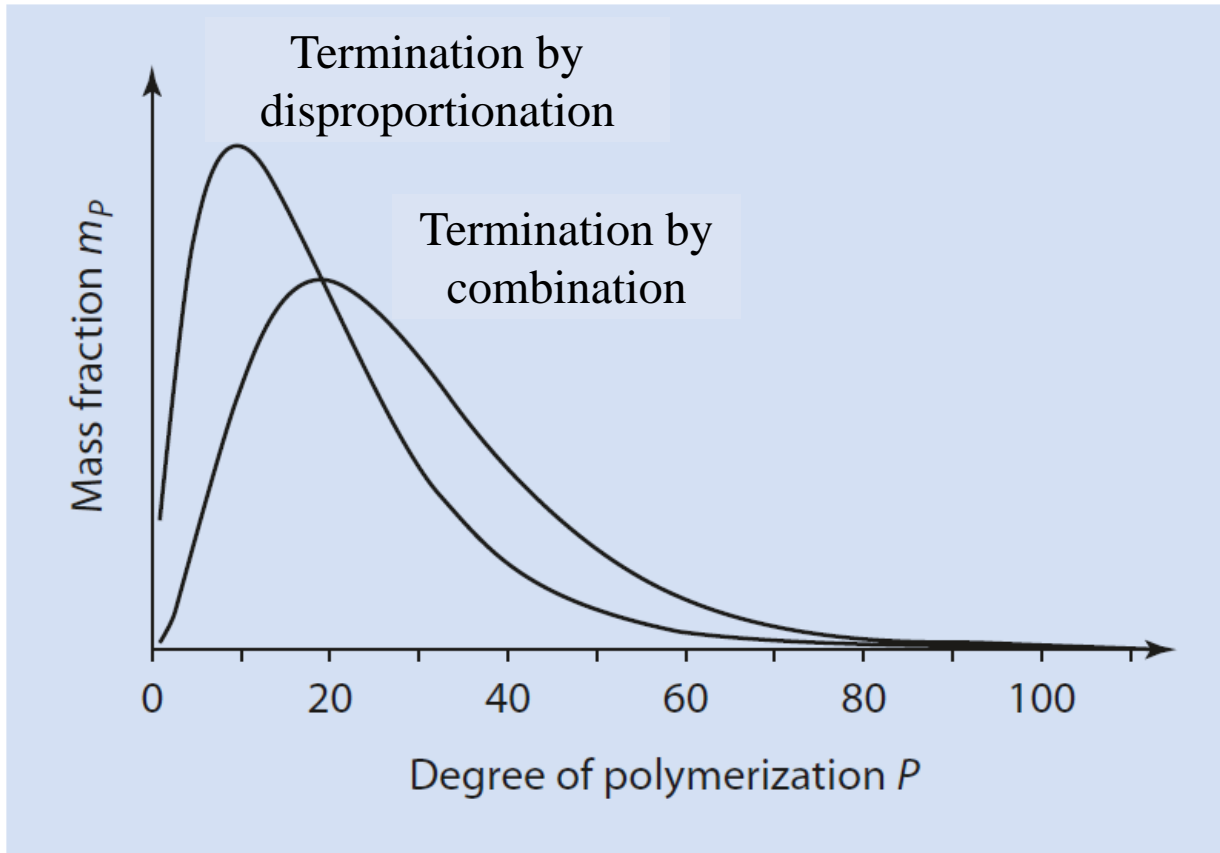
Quantity	Units	General Range of Values	Methacrylamide Photopolymerization ^a
R_i	$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10^{-8} – 10^{-10}	8.75×10^{-9}
k_d	s^{-1}	10^{-4} – 10^{-6}	—
[I]	mol L^{-1}	10^{-2} – 10^{-4}	3.97×10^{-2}
$[\text{M}\cdot]_s$	mol L^{-1}	10^{-7} – 10^{-9}	2.30×10^{-8}
$(R_p)_s$	$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10^{-4} – 10^{-6}	3.65×10^{-6}
[M]	mol L^{-1}	10 – 10^{-1}	0.20
k_p	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10^4 – 10^2	7.96×10^2
R_t	$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10^{-8} – 10^{-10}	8.73×10^{-9}
k_t	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10^8 – 10^6	8.25×10^6
τ_s	s^{-1}	10 – 10^{-1}	2.62
k_p/k_t	none	10^{-4} – 10^{-6}	9.64×10^{-5}
$k_p k_t^{1/2}$	$\text{L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$	1 – 10^{-2}	2.77×10^{-1}

The k_p value ($\sim 10^3$) is larger by many orders of magnitude than the usual reaction rate constant (for example, Tables 2-1, 2-2, and 2-10 show rate constants of approximately 10^{-3} , 10^{-2} , and 10^{-6} for esterification, urethane formation, and phenol-formaldehyde polymerization, respectively). Propagation is therefore rapid, and high polymer is formed essentially instantaneously. However, the even larger k_t value ($\sim 10^7$) leads to quick termination, low radical concentrations ($\sim 10^{-8} M$), and short radical lifetimes. The radical lifetime for methacrylamide in these experiments was 2.62 s, but it can be shorter or longer under other conditions or for other monomers. It is interesting to compare the experimental value (8.75×10^{-9}) of R_i with the calculated value (8.73×10^{-9}) of R_t . The excellent agreement of the two indicates the validity of the steady-state assumption.

In FRP *initiation* is typically slow, while *propagation* and *termination* are fast



Typical Molar Mass distributions:



In all cases:

$$M_w / M_n \geq 1.5$$

Tipici Polimeri da Polimerizzazione a Catena

Polyethylene (PE)

I.C.I. Process: Free Radical Polymerization of Ethene
in the gas phase (200-350 MPa)



$$T_g = -120^{\circ}\text{C}$$

$$T_m = 105-115^{\circ}\text{C}$$

$$d = 0.91 \text{ g/cm}^3$$

Crystallinity \sim 60%

D : 3-20 (!)

Tipici Polimeri da Polimerizzazione a Catena

Polyethylene (PE)

I.C.I. Process: Free Radical Polymerization of Ethene in the gas phase (200-350 MPa) at temperatures higher than T_m . O_2 + peroxides are used as initiators.

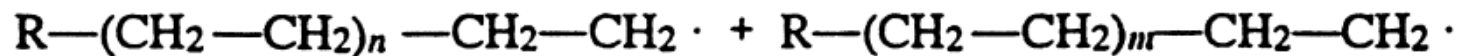
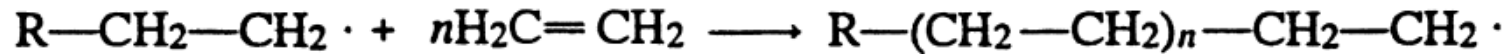
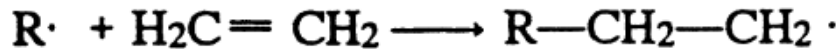
$$T_g = -120^\circ\text{C}$$

$$T_m = 105-115^\circ\text{C}$$

$$d = 0.91 \text{ g/cm}^3$$

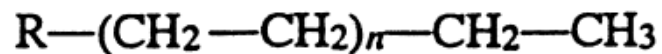
$$\text{Crystallinity} \sim 60\%$$

$$D: 3-20 (!)$$



recombination

disproportionation



PE by FRP is called Low Density Polyethylene (LDPE)

Long-Branched
LDPE



Chain transfer to
polymer, branching!

10-50 branches per 1000 C atoms



Polyethylene (PE)

Low-density polyethylene has a wide range and combination of desirable properties. Its very low T_g of about -120°C and moderately high crystallinity and T_m of $105\text{--}115^\circ\text{C}$ give it flexibility and utility over a wide temperature range. It has a good combination of strength, flexibility, impact resistance, and melt flow behavior. The alkane nature of polyethylene imparts a very good combination of properties. Polyethylene is highly resistant to water and many aqueous solutions even at high temperatures. It has good solvent, chemical, and oxidation resistance, although it is slowly attacked by oxidizing agents and swollen by hydrocarbon and chlorinated solvents at room temperature. Polyethylene is a very good electrical insulator. Commercial low-density polyethylenes have number-average molecular weights in the range $20,000\text{--}100,000$, with \bar{X}_w/\bar{X}_n in the range $3\text{--}20$. A wide range of LDPE products are produced with different molecular weights, molecular-weight distributions, and extents of branching (which affects crystallinity, density, and strength properties), depending on the polymerization temperature, pressure (i.e., ethylene concentration), and reactor type.

The wide range and combination of properties, including the ease of fabrication by a variety of techniques, makes LDPE a large-volume polymer. Over 8 billion pounds were produced in 2001 in the United States; worldwide production was more than 3 times that amount. These amounts are especially significant when one realizes that commercial quantities of polyethylene did not become available until after World War II in 1945. Polyethylene was discovered in the early 1930s at the ICI laboratories in England and played an important role in the outcome of World War II. The combination of good electrical properties, mechanical strength, and processability made possible the development of radar, which was critical to turning back Germany's submarine threat and air attacks over England.⁵¹

Polyethylene (PE)

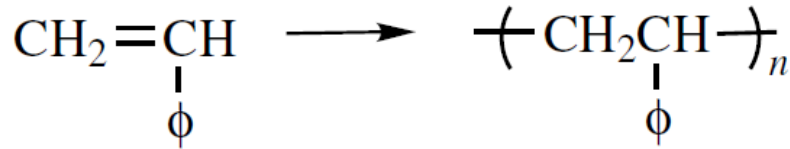


Packaging



Polystyrene (PS)

4,5 mln ton of pastics based on PS were produced in 2001 in the United States.



$$T_g = 85 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$D = 2-4$$

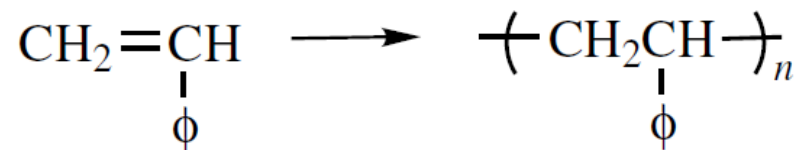
Completely amorphous

$$M_n = 50-150 \text{ kDa}$$



Grande trasparenza, per questo PS omopolimero viene anche chiamato *crystal polystyrene*.

Polystyrene (PS)



Expanded polystyrene: si utilizza il **pentano** come espandente. Utilizzato nel packaging e come isolante.

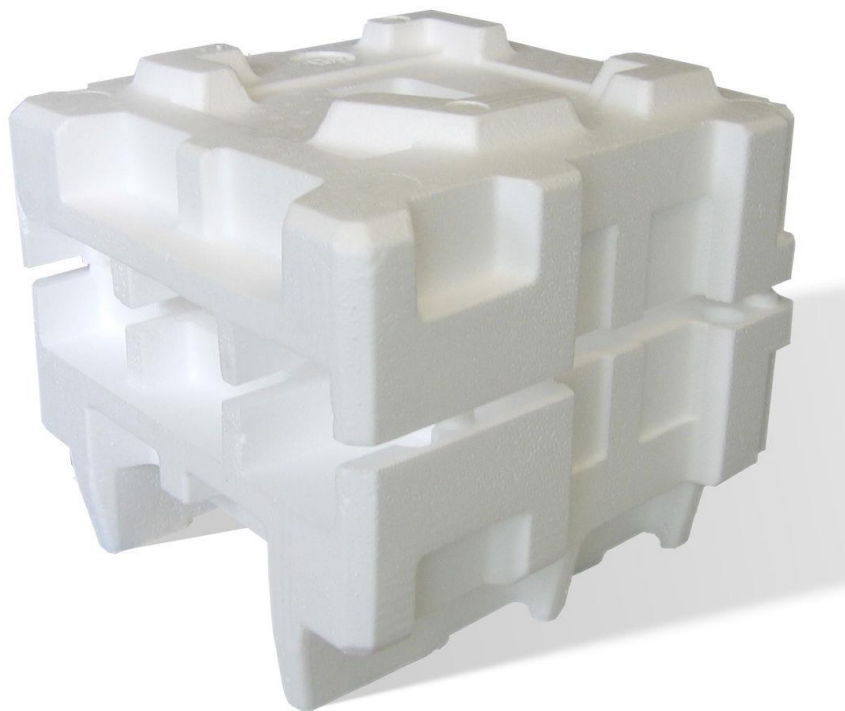


Figure 3-19 shows a generalized solution process for polymerization of styrene. Actual processes may have up to five reactors in series; processes with only one reactor are sometimes used. Styrene, solvent (usually ethylbenzene in amounts of 2–30%), and occasionally initiator are fed to the first reactor. Solvent is used primarily for viscosity control with the amount determined by the exact configuration of the reactor and the polymer molecular weight desired. A secondary function of solvent is control of molecular weight by chain transfer, although more effective chain-transfer agents are also used.

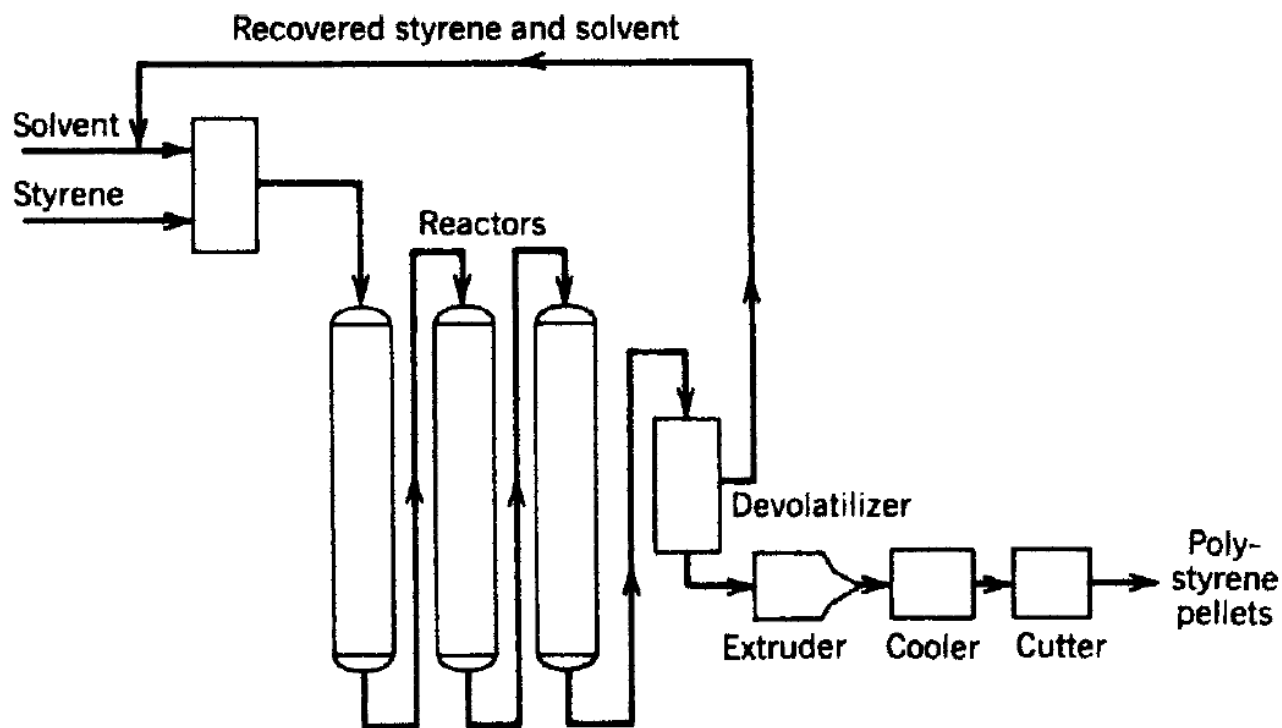
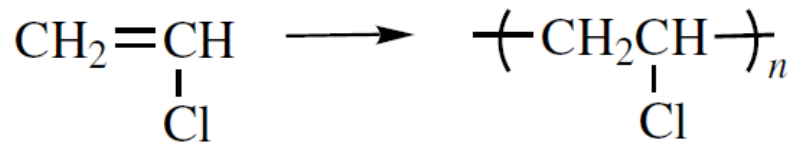


Fig. 3-19 Continuous solution polymerization of styrene. After Moore [1989] (by permission of Wiley-Interscience, New York).

Poly(vinyl chloride) (PVC)

More than 6,5 mln ton of PVC products were produced in 2001 in the United States.



$$T_g = 81 \text{ }^\circ\text{C}$$

Very low crystallinity

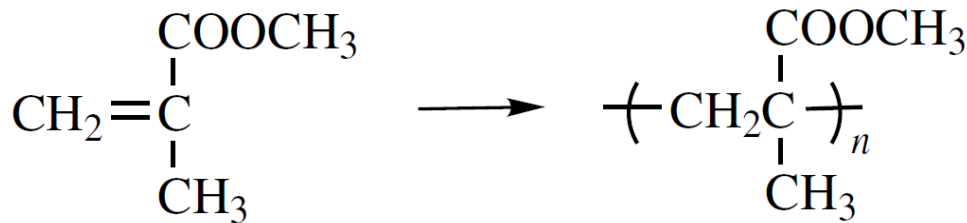
$$M_n = 30\text{-}80 \text{ kDa}$$

PVC has very low crystallinity but achieves strength because of the bulky polymer chains (a consequence of the large Cl groups on every other carbon).

PVC is relatively unstable to light and heat with the evolution of hydrogen chloride, which can have deleterious effects on the properties of nearby objects (*e.g.*, electrical components) as well as physiological effects on humans. This instability can be controlled by blending with appropriate additives such as metal oxides and carbonates as well as fatty acid salts. These additives stabilize PVC by slowing down the dehydrochlorination reaction and absorption of the evolved hydrogen chloride.



Poly(methyl methacrylate) (PMMA)



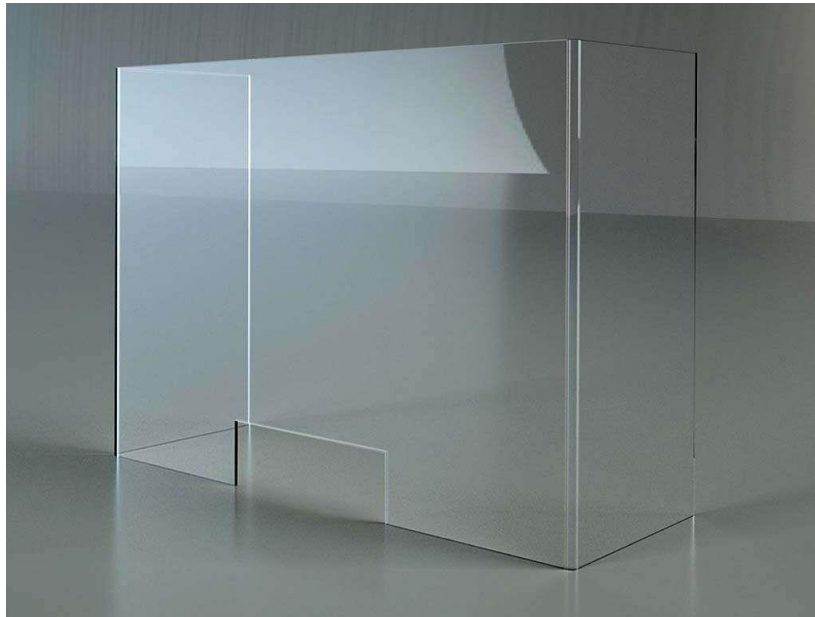
$$T_g = 105 \text{ }^\circ\text{C}$$

Completely amorphous

PMMA has exceptional optical clarity, very good weatherability, and impact resistance (can be machined) and is resistant to many chemicals, although attacked by organic solvents.

Applications for rigid methacrylate polymer products include signs and glazing substitute for safety glass and to prevent vandalism (school, home, and factory windows, patio window doors, aircraft windows and canopies, panels around hockey rinks, bank-teller windows, bath and shower enclosures, skylights), indoor and outdoor lighting, lenses, diffusers, and louvers, architectural structures (domes over pools and stadia, archways between buildings), bathtubs and sanitary fixtures, optical fibers for light transmission, plastic eyeglass lenses, dentures and dental filling materials, and contact lenses (hard and soft).

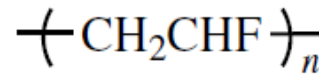
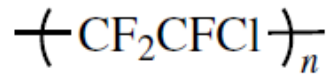
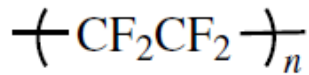
**Poly(methyl methacrylate)
(PMMA)**



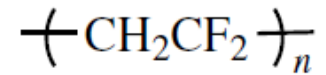
Plexiglas

Fluoropolymers

polychlorotrifluoroethylene
(PCTFE)



poly(vinylidene fluoride)
(PVDF)



polytetrafluoroethylene
(PTFE)

poly(vinyl fluoride)
(PVF)

More than 9k ton of F-polymers are annually produced in the United States. Very little compared to other polymers, but they have very important (specialized) applications!

PTFE

$$T_m = 330 \text{ }^\circ\text{C} (!)$$

Very high crytallinity (!)

$$M_n = 10^5\text{-}10^6 \text{ kDa}$$

ridotto trasferimento di catena

Within the fluoropolymers are polymers that withstand a wide variety of chemical environments and are useful at temperatures as low as 200°C and as high as 260°C. Most fluoropolymers are totally insoluble in common organic solvents and unaffected by hot concentrated acids and bases. They have outstanding electrical resistance and low coefficient of friction (self lubricating and nonstick parts) and will not support combustion.

Fluoropolymers



Teflon