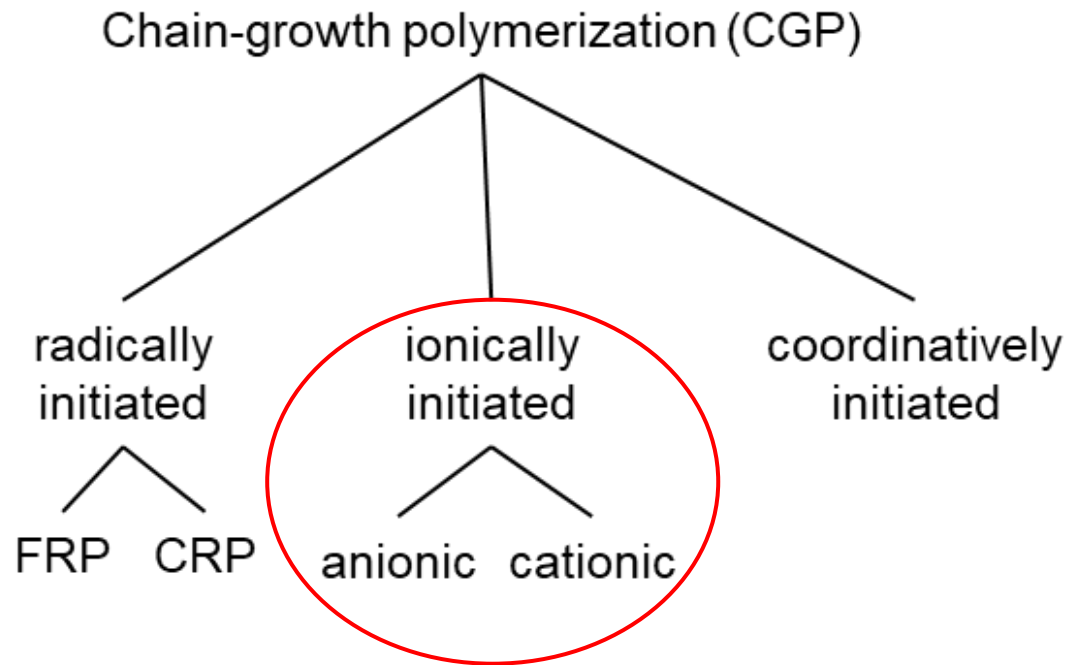


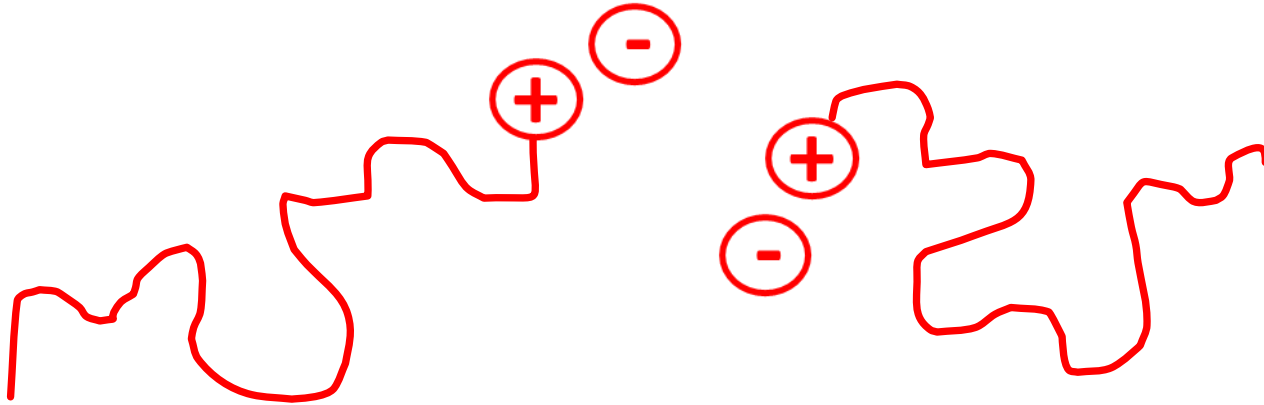
Polimerizzazioni a Catena (chain-growth polymerizations)



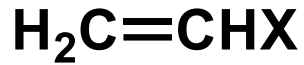
Ionic Polymerizations

Polimerizzazioni Ioniche

Polimerizzazioni che avvengono attraverso un meccanismo a catena, dove cationi o anioni sono i centri attivi.



Dal momento che la soluzione è neutra, un numero identico di controioni compensa quello di centri attivi.



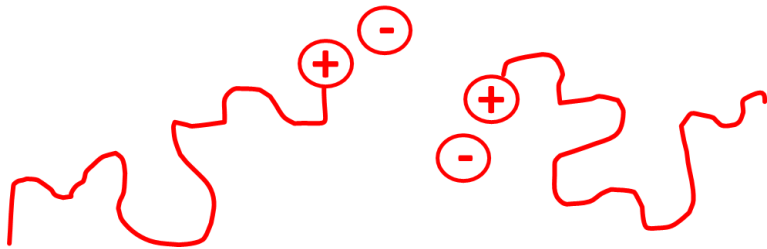
Una specie contenente un doppio legame C=C può essere polimerizzata per via cationica o anionica. Dipende dalla densità elettronica sul doppio legame, che a sua volta dipende dalla natura chimica del gruppo sostituito X.

X electron donor: -OR , -NR₂

Allora è favorita la polimerizzazione **cationica**

X electron acceptor: -CN , -COOR , -CONR₂

Allora il monomero può essere polimerizzato per via **anionica**



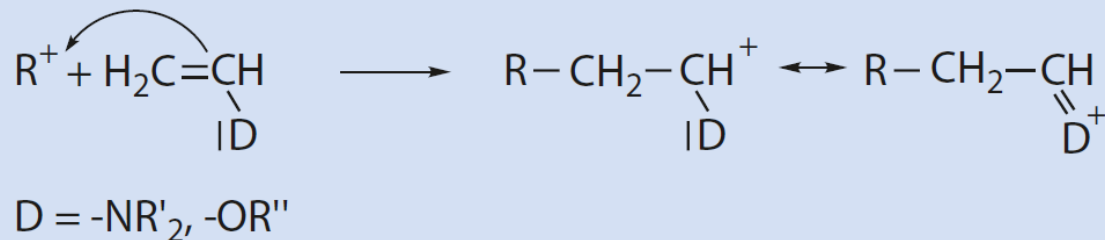
Dal momento che le catene che accrescono hanno tutte la stessa carica *terminazione per combinazione non è possibile.*



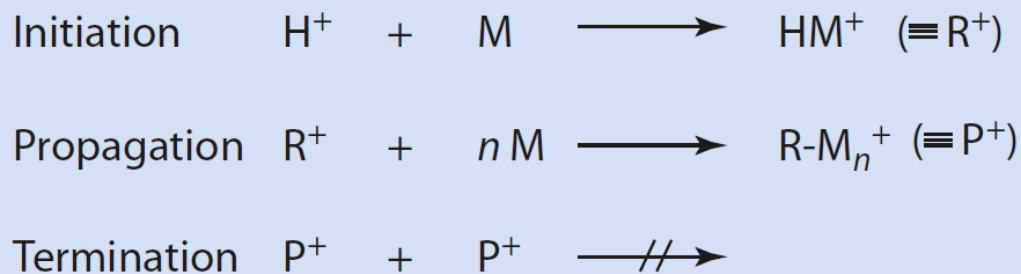
Living Polymerization

Polimerizzazione Cationica

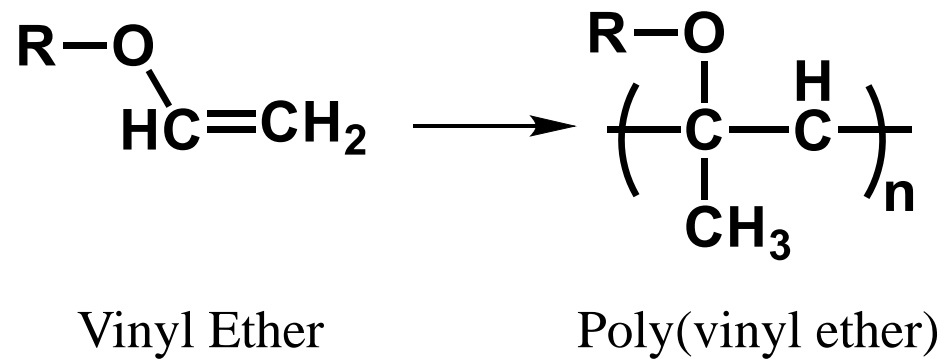
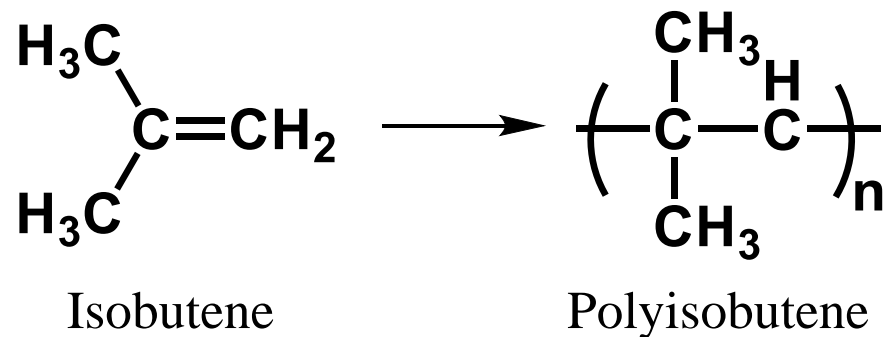
Alta selettività verso monomeri con gruppi elettron donatori



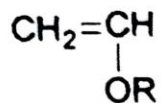
Come nel caso delle polimerizzazioni radicaliche, abbiamo *iniziazione* e *propagazione*. Nonostante questo, la *terminazione* tra due catene che crescono non può avvenire. Vi sono però altri tipi di reazioni che portano alla terminazione della crescita di catena.



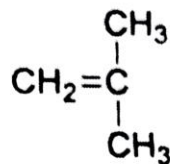
Cationic polymerization of vinyl monomers:



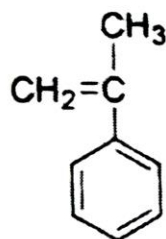
Tipici Monomeri



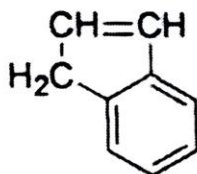
Vinyl Ethers



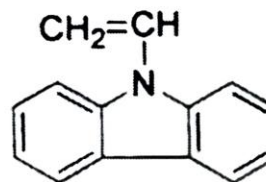
Isobutylene



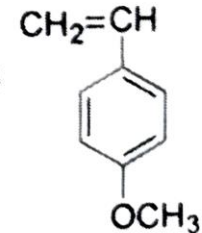
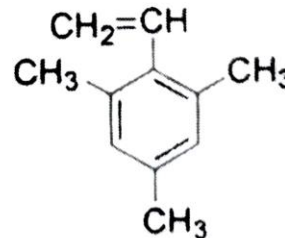
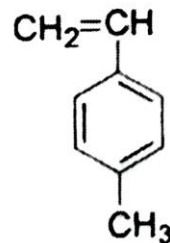
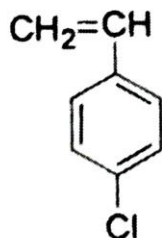
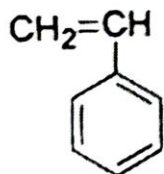
α -Methylstyrene



Indene



N-Vinylcarbazole

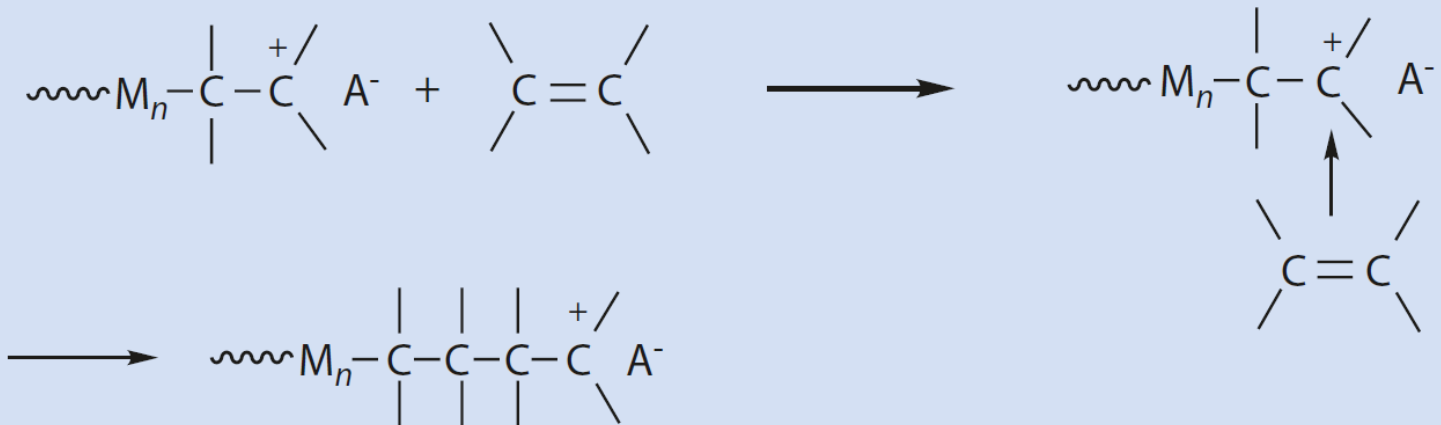


Styrene and derivatives

Meccanismo di Polimerizzazione Cationica



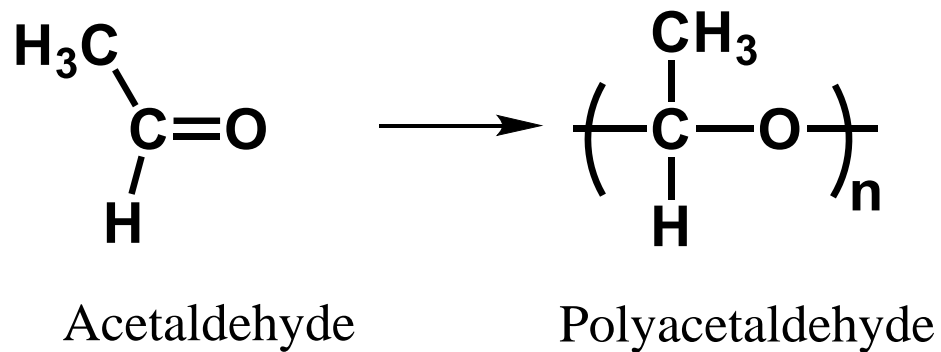
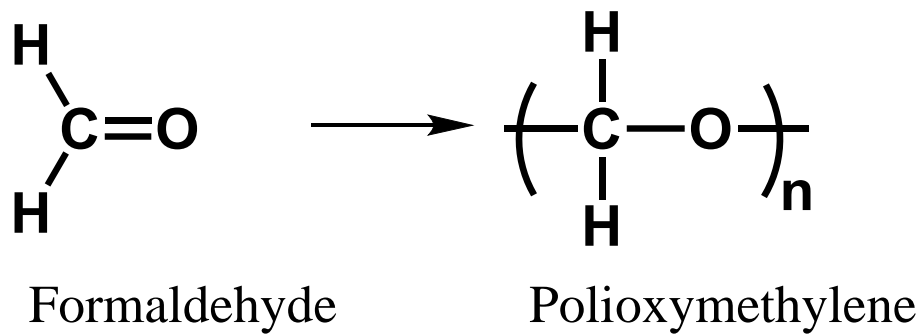
propagazione

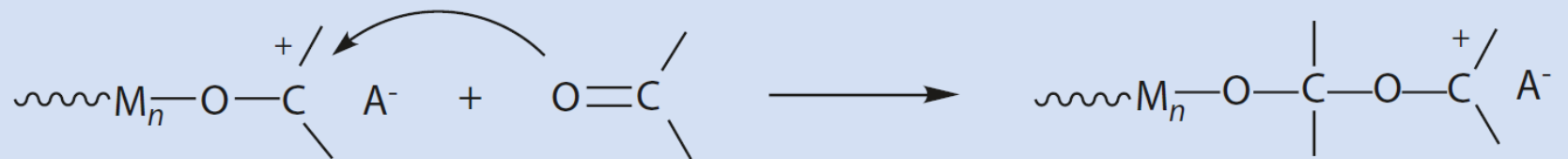


Durante la propagazione, il termine carico positivamente di una catena, si coordina con un altro monomero dando sempre un termine di catena carico e l'accrescimento della catena di una unità.

Piu' alta è la **nucleofilicità di C=C** del monomero, piu' facile è la polimerizzazione.

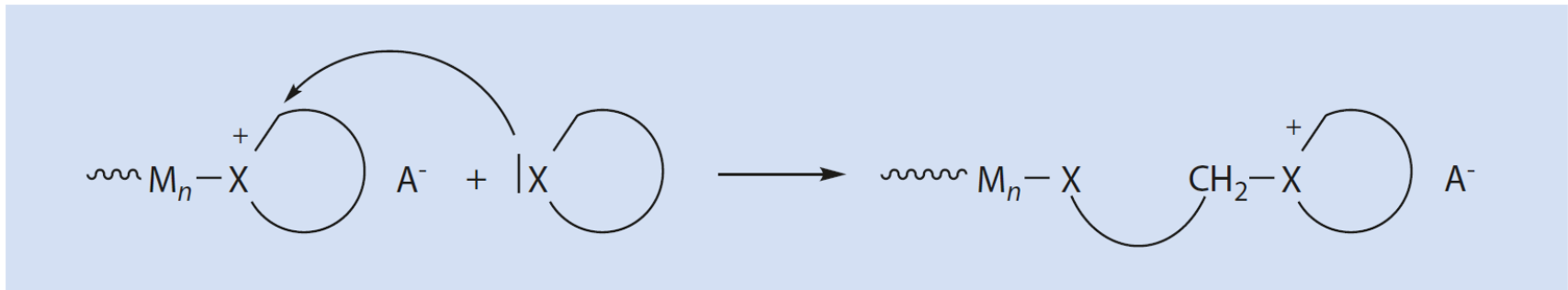
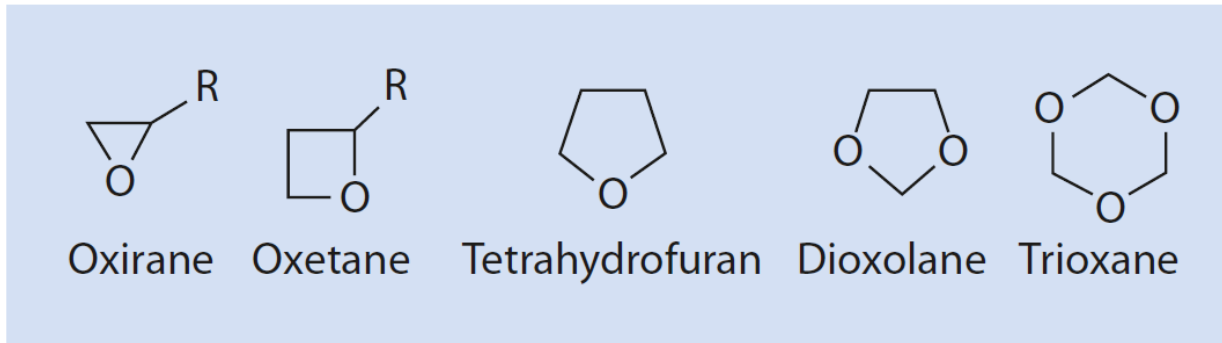
Cationic polymerization of carbonyl compounds:





Durante la propagazione, il termine carico positivamente di una catena subisce un attacco nucleofilo da parte di un gruppo carbonilico del monomero.

Cationic polymerization of heterocyclic compounds:

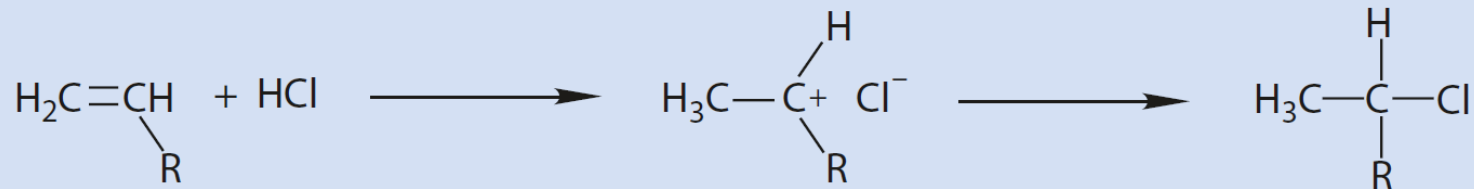


Nel caso di alcuni eterocicli, la polimerizzazione cationica avviene tramite l'apertura dell'anello: ***polimerizzazione cationica ad apertura d'anello***

Iniziatori per Polimerizzazioni Cationiche

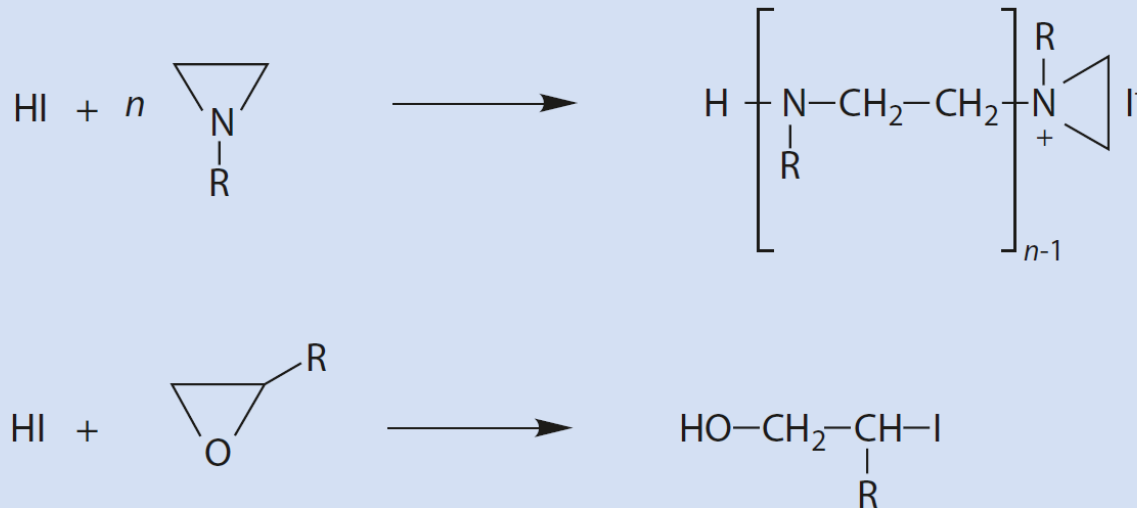
Tipicamente, iniziatori per la polimerizzazione cationica sono acidi di Brønsted o di Lewis. La scelta del tipo di iniziatore dipende dal monomero che vogliamo polimerizzare.

Nel caso degli **acidi di Brønsted** (o acidi protici), questi si possono addizionare al legame C=C, ma **se il controione anionico è più nucleofilo del monomero** un legame covalente si forma tra catione e anione, e la polimerizzazione non avviene.



Ad esempio utilizzando HCl e olefine

Ad esempio utilizzando HI con *aziridine* e *ossirani*:



Il successo della polimerizzazione cationica dipende dalla *nucleofilità del monomero* rispetto al controione generato dall'iniziatore.

Table 8-1. Estimated pK_a values of some protonic acids in organic solvents.

Acid	CH_3CN^g	$C_2H_4Cl_2^g$	H_2O
ClO_4H	1.6 ^a	3 ^d	-10
CF_3SO_3H	2.6 ^a	7.3 ^e	
FSO_3H	3.4 ^a		
IH		7.0 ^e	
BrH	5.5 ^b	8.7 ^e	
SO_4H_2	7.3 ^b		
ClH	8.9 ^b	10.8 ^e	-7
CF_3COOH	10.6 ^c	7 ^f	
CCl_3COOH	12.7 ^c		
CH_3COOH	22.5 ^c		4.75

^a Fujinaga and Sakamoto (1977); ^b Kolthoff et al. (1961); ^c Jasinski et al. (1978); ^d Coutagne (1973); ^e Bos and Dahmen (1973); ^f Bolza and Treloar (1972).
^g $E(CH_3CN) : 37.5$; $E(DCE) : 10.4$

Alcuni acidi di Brønsted utilizzati come iniziatori di Pol. Cat.:

Brønsted acid		pK _a -Wert	
Name	Formula	In CH ₃ COOH	In CH ₃ CN
Trifluoromethane sulfonic acid	HO ₃ SCF ₃	4.7	2.6
Perchloric acid	HClO ₄	4.9	1.6
Hydrobromic acid	HBr	5.6	5.5
Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	7.0	7.3
Hydrochloric acid	HCl	8.4	8.9
Methane sulfonic acid	HO ₃ SCH ₃	8.6	8.4
Trifluoro acetic acid	HOCCF ₃	11.4	10.6

Solventi

Table 5. Dielectric constants of solvents suitable for cationic polymerisation (taken from Ref. ⁶⁹). The temperature is 20 °C unless otherwise stated

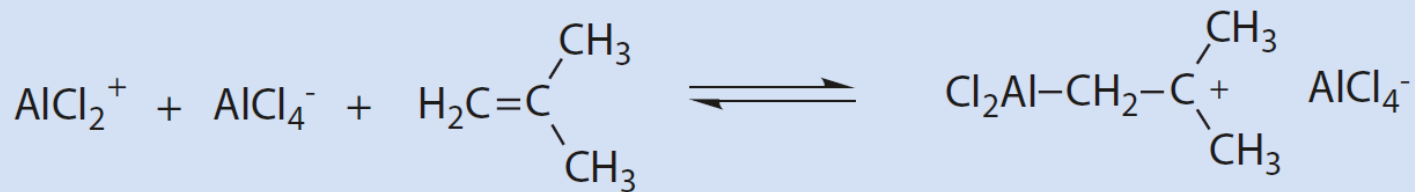
Solvent	ϵ	Solvent	ϵ
Pentane	1.84	1,2-Dichloroethane (Ethylene chloride)	10.36 (25 °C)
Hexane	1.89	Butyric anhydride	12.9
Heptane	1.92	Isocyanonitrile	15.5 (22 °C)
Cyclohexane	2.02	Valeronitrile	17.4 (21 °C)
Carbon tetrachloride	2.24	Propionic anhydride	18.3 (16 °C)
<i>p</i> -Xylene	2.27	Phenylacetonitrile	18.7 (27 °C)
Benzene	2.28	Butyronitrile	20.3 (21 °C)
Toluene	2.38 (25 °C)	Acetic anhydride	20.7 (19 °C)
<i>o</i> -Xylene	2.57	1-Nitropropane	23.24 (30 °C)
Pentachloroethane	3.73	2-Nitropropane	25.52 (30 °C)
Chloroform	4.80	Propionitrile	27.2
Chlorobenzene	5.62 (25 °C)	Nitroethane	28.06 (30 °C)
Ethyl chloride	6.29	Nitrobenzene	34.38 (25 °C)
<i>n</i> -Pentyl chloride	6.6 (11 °C)	Nitromethane	35.87 (30 °C)
<i>n</i> -Butyl chloride	7.39	Acetonitrile	37.5
<i>n</i> -Propyl chloride	7.7		
1,1,2,2-Tetrachloroethane	8.20		
Dichloromethane (Methylene chloride)	9.08		

Piu' alto è il valore di ϵ piu' veloce è la propagazione.

Nel caso degli **acidi di Lewis**, i più comunemente utilizzati possono essere AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , e SbCl_5 . Questi possono anche dare auto-dissociazione nella specie iniziatore attiva:



...che poi va ad iniziare la polimerizzazione cationica (in questo caso dell'isobutene):



Uso di **HI / I₂** come sistema iniziatore per eteri vinilici: il primo esempio di polimerizzazione cationica vivente (living carbocationic polymerization)
Hishimura & Sawamoto 1985.

Uso di **HI / I₂** come sistema iniziatore per IBVE

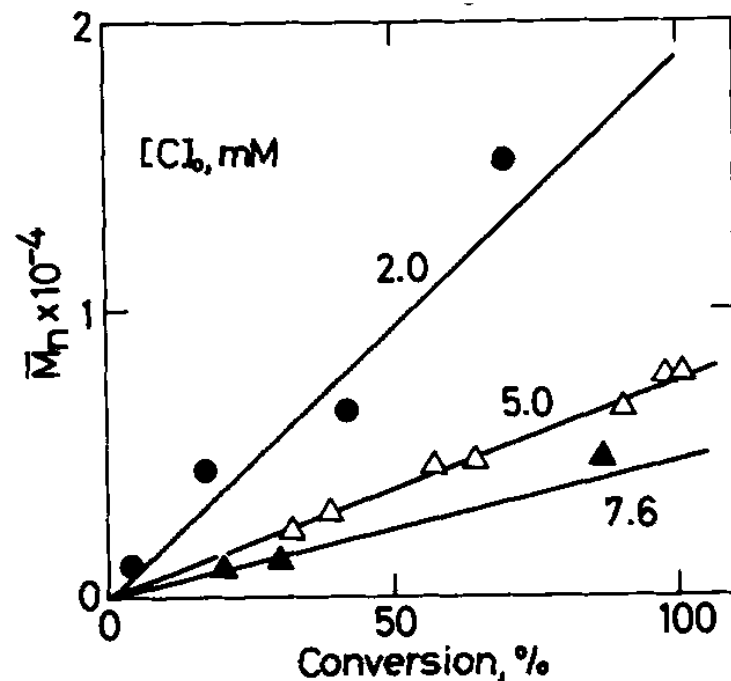


Fig. 3. \bar{M}_n (by VPO) vs. conversion plots for poly(IBVE) obtained with HI/I₂ in n-hexane at -15 °C: $[M]_0 = 0.38$ M; $[C]_0 \equiv [HI]_0 = [I_2]_0$

Uso di HI / I_2 come sistema iniziatore per IBVE

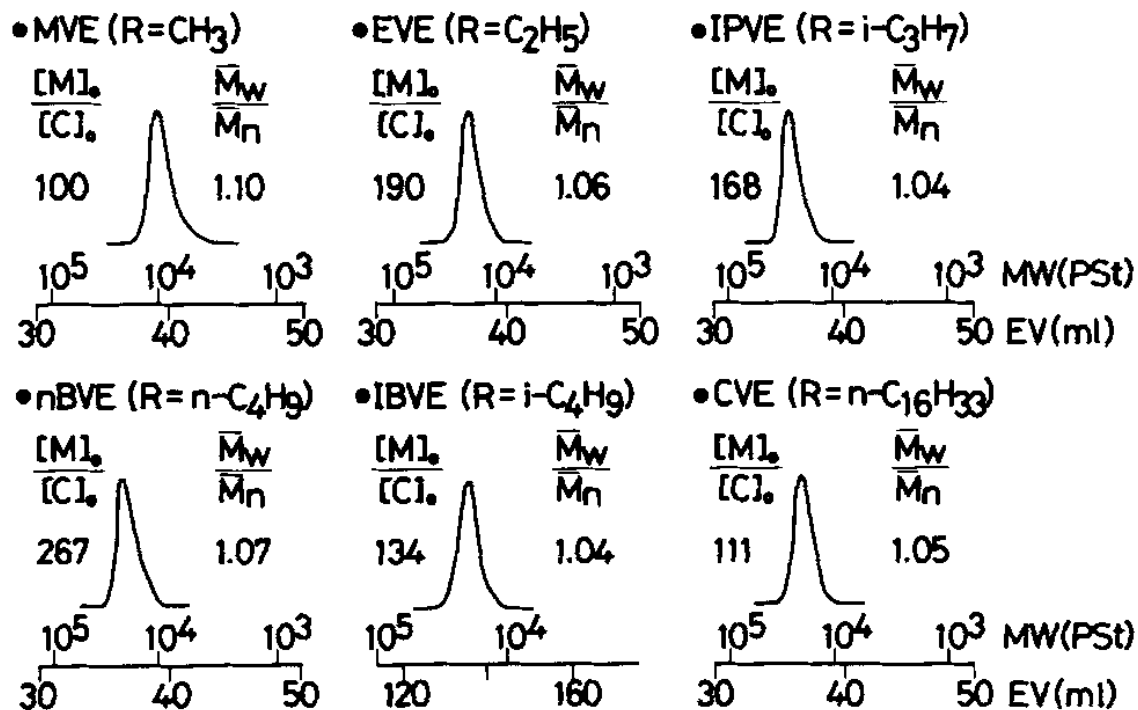


Fig. 4. MWD of poly(VE)s, $\text{-(CH}_2\text{-CH(OR))}_n\text{-}$, obtained with HI/I_2 : $[M]_0 = 0.38 \text{ M}$; conversion = 100%. Solvent and temperature: (MVE and EVE) toluene, $-35 \text{ }^\circ\text{C}$; (IPVE, nBVE, and IBVE) n-hexane, $-15 \text{ }^\circ\text{C}$; (CVE) methylcyclohexane, $-5 \text{ }^\circ\text{C}$

Poly(alkyl vinyl ethers) may be formed as viscous, sticky liquid, rubbery, or brittle solids; those with long chains are waxy. The properties of some commercial products are shown in Table 6, and glass-transition temperatures and crystalline melting points in Table 7. Table 8 shows some useful properties of commercial poly(methyl vinyl ether).

Table 7. Glass-transition Temperatures and Melting Points of Poly(vinyl ether)s^a

Alkyl group	Amorphous, T_g , °C	Crystalline, mp, °C
methyl	-34	144
ethyl	-42	
isopropyl	-3	191
<i>n</i> -butyl	-55	
isobutyl	-19	170
2-ethylhexyl	-66	
<i>n</i> -pentyl	-66	
<i>n</i> -hexyl	-77	
<i>n</i> -octyl	-80	
<i>t</i> -butyl		238

^a Ref. 72.

Table 8. Properties of Commercial Poly(methyl vinyl ether)s^a

Property	Gantrez M-154	Gantrez M-574	Gantrez M-555	Gantrez M-550
soluble in solids, %	water 50	toluene 70	toluene 50	toluene 50
specific viscosity ^b	0.47	0.47	0.77	
viscosity, Pa·s ^c	ca 40	ca 30	ca 15	
bulk density, g/cm ³	1.03	0.96	0.94	0.94
flash point ^d , °C	none	22	22	22

^a Ref. 73.

^b 1 g in 100 mL benzene.

^c To convert Pa·s to P, multiply by 10.

^d Tagliabue open cup.

Table 6. Commercial Vinyl Ether Homopolymers^a

Vinyl ether	Physical form	Specific viscosity, η_{sp}	Trademark	Manufacturer	Uses
methyl	viscous liquid, balsamlike	0.68	Lutonal M	BASF	plasticizer for coatings; aqueous tackifier
	viscous liquid, balsamlike	0.3–0.5	Gantrez	GAF	
ethyl	viscous liquid	1.0	Lutonal A	BASF	plasticizer for cellulose nitrate and natural- resin lacquers pressure-sensitive adhesive base
	elastomeric solid, high polymer		PVEE ^b	Union Carbide	
isobutyl	viscous liquid	1.0	Lutonal I	BASF	tackifier for adhesives tackifier for adhesives pressure-sensitive adhesive base
	viscous liquid	0.1–0.5	Gantrez B	GAF	
	elastomeric solid	2–6	Oppanol C	BASF	
octadecyl	waxy solid ^c		V-Wax	BASF	polishes and waxes

^a Some viscous liquid polymers are also supplied as high solids solutions, eg, 70% in toluene.

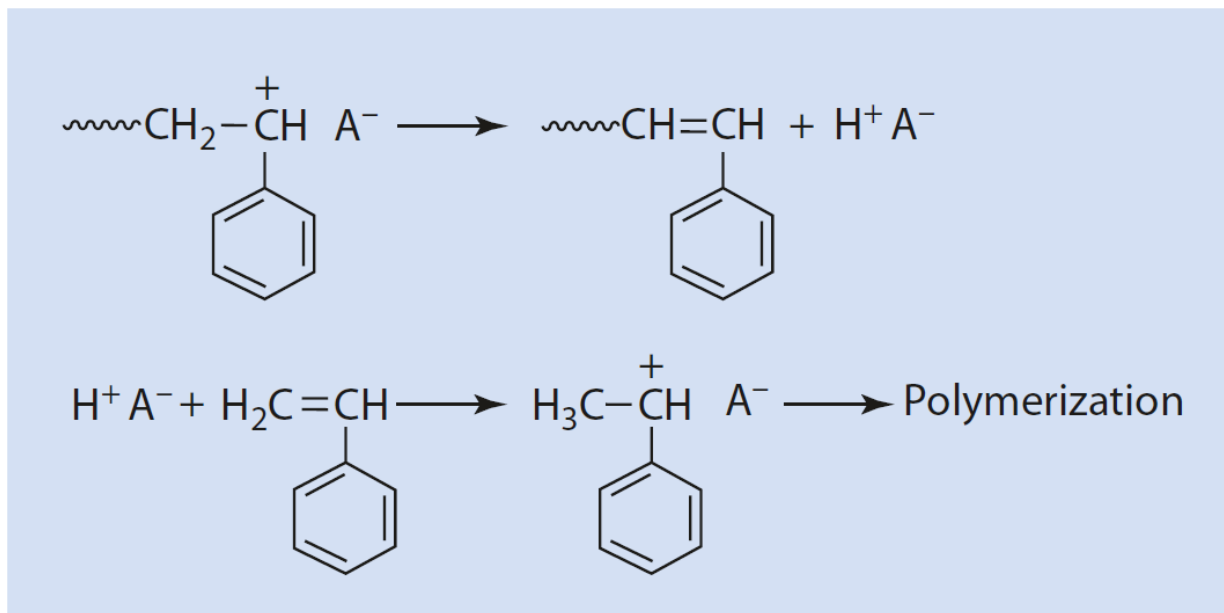
^b Solid and solutions supplied.

^c Low degree of polymerization, mp 50°C.

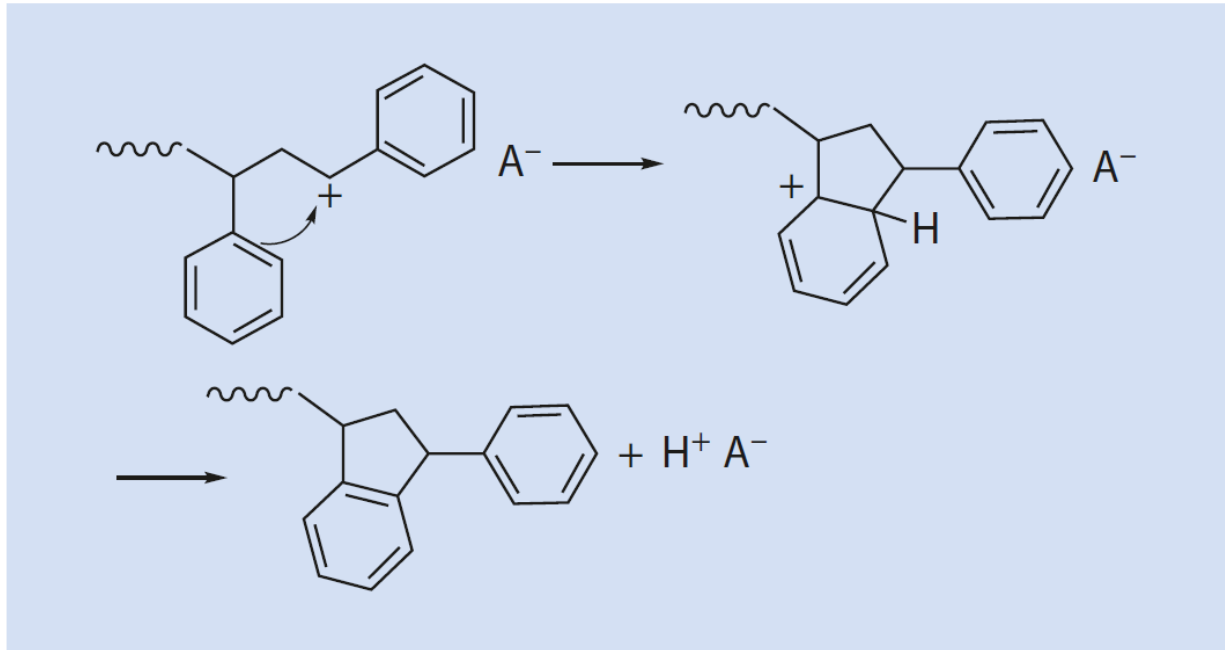
Trasferimento e Terminazione nelle Polimerizzazioni Cationiche

Durante le polimerizzazioni cationiche le specie che crescono non possono terminare per combinazione, ma ci sono diverse reazioni che possono portare alla **terminazione** o al **trasferimento della carica** positiva da una specie ad un'altra.

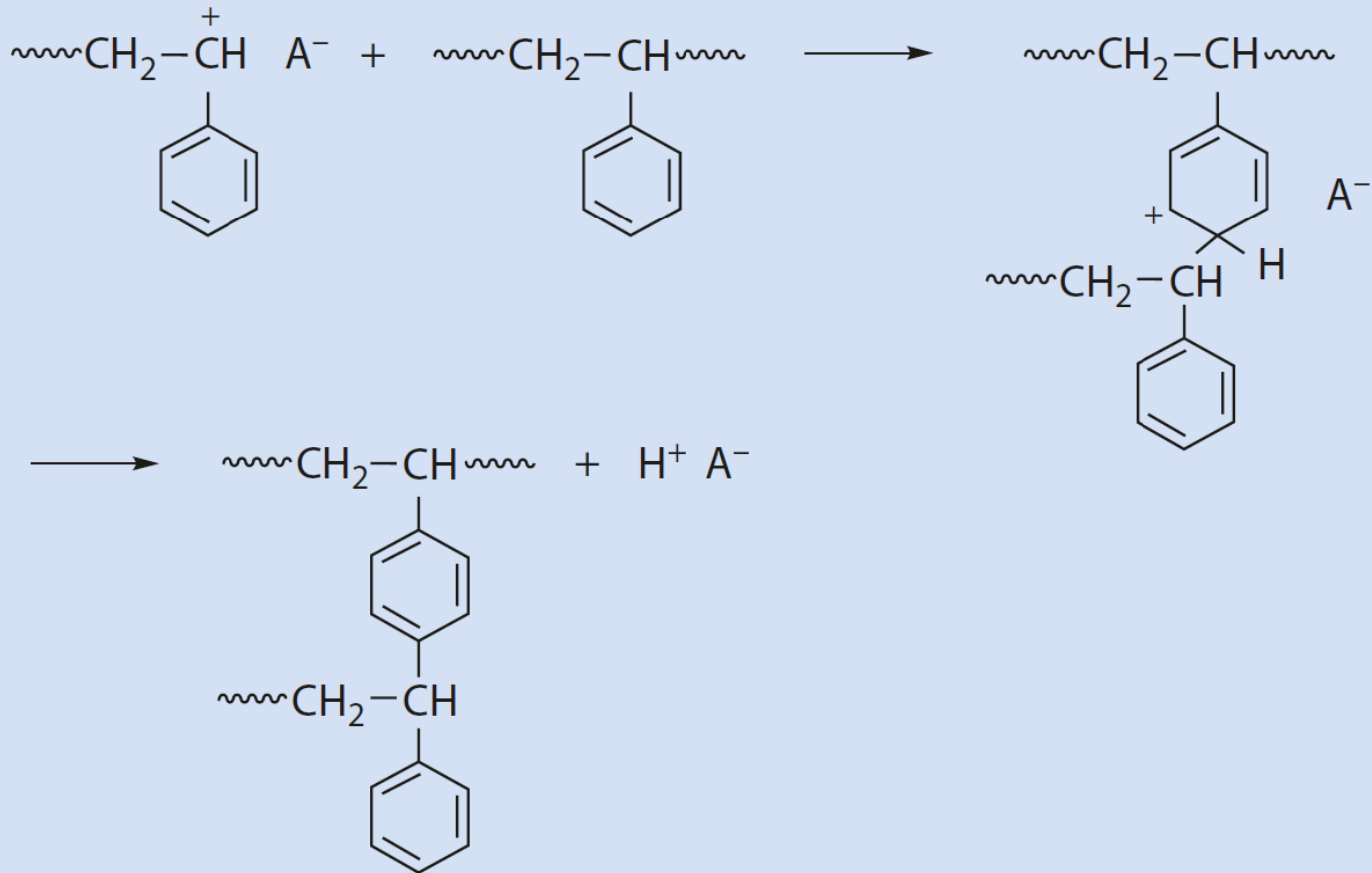
In particolare durante la polimerizzazione cationica di monomeri vinilici, può avvenire il trasferimento via **β -H-eliminazione**:



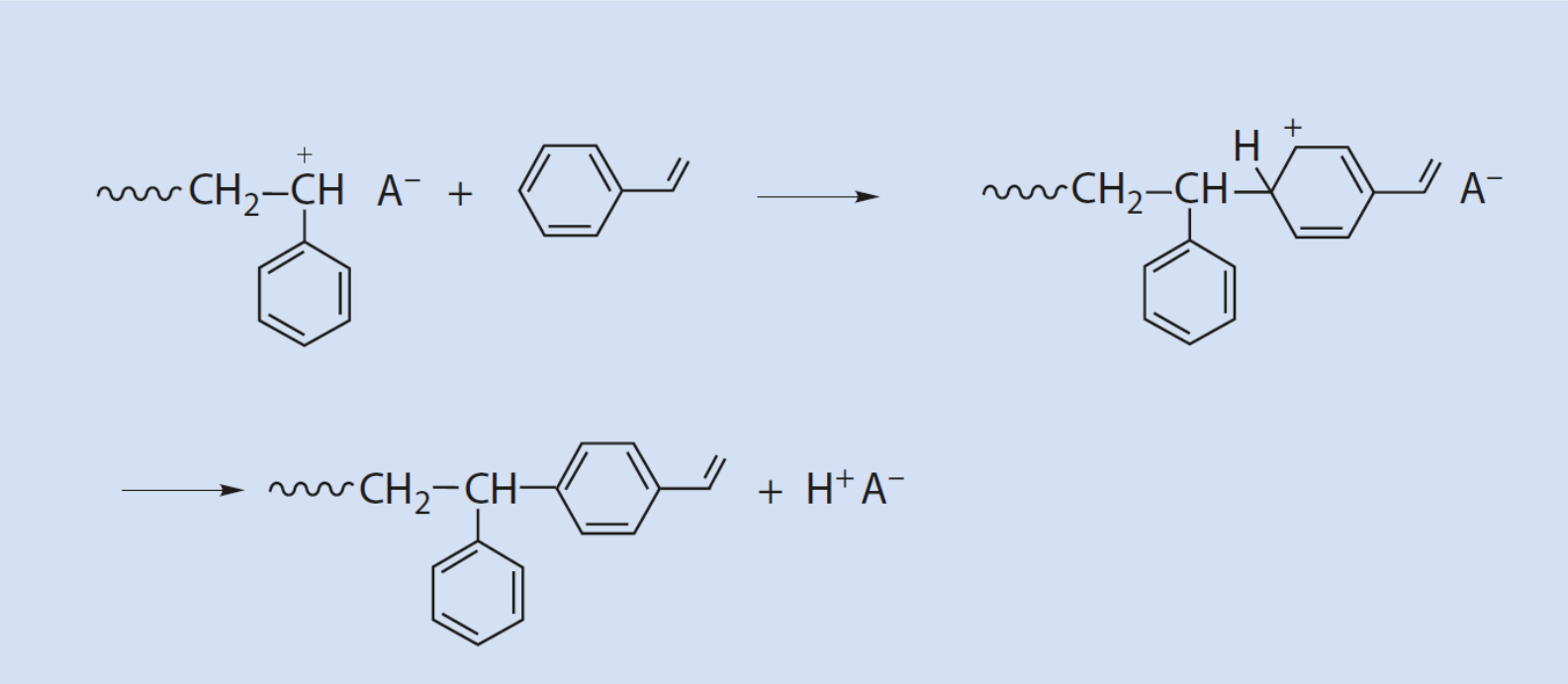
Possiamo anche avere trasferimento via reazioni di **Friedel-Crafts, intra- o intermolecolari**.



Trasferimento intermolecolare attraverso reazioni di **Friedel-Crafts** da origine a **branching** (ramificazioni) o la generazione di **macromonomeri**.



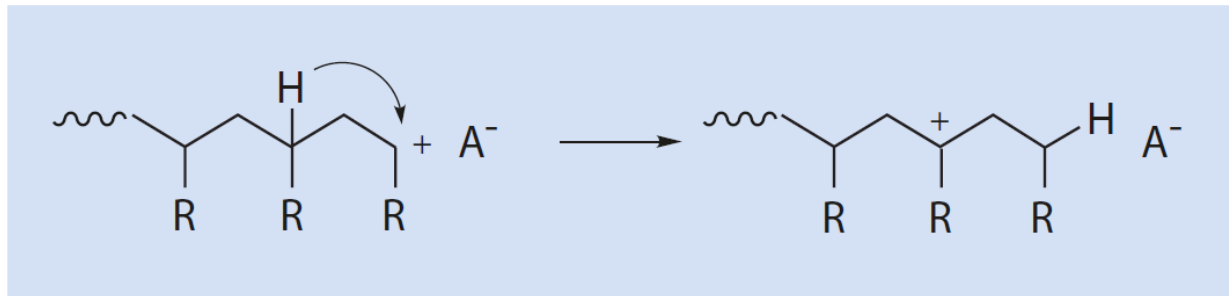
Trasferimento intermolecolare via reazioni di **Friedel-Crafts**, da origine a **branching** (ramificazioni) o la generazione di **macromonomeri**.



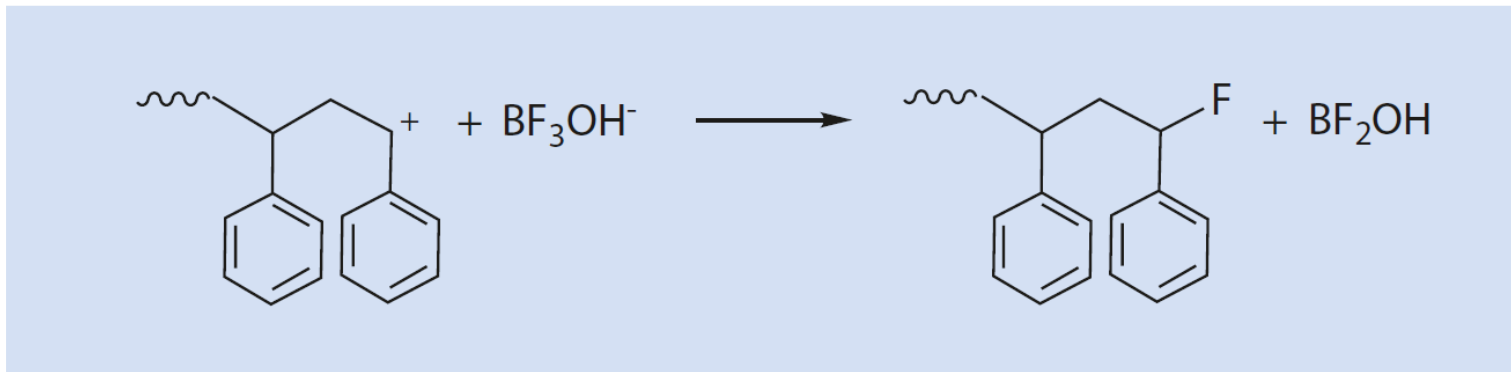
Per via della reattività delle specie che propagano si possono avere diverse reazioni di terminazione di catena durante la polimerizzazione cationica.

Non necessariamente il centro attivo di propagazione viene distrutto, ma è sufficiente che sia abbia un **riarrangiamento in una specie (sempre cationica) che non è piu' reattiva**.

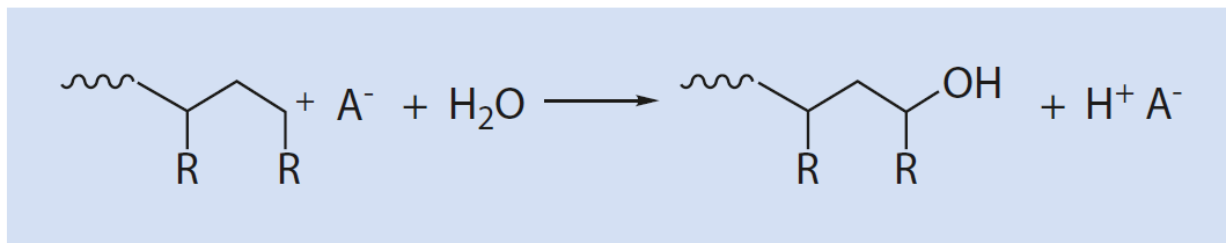
Terminazione via *Hydride Shift*:



Oppure possiamo avere reazioni di terminazione via **splitting dell'anione** (controione):



La presenza di **impurezze** come H_2O determina una delle più frequenti cause di reazioni di terminazione:



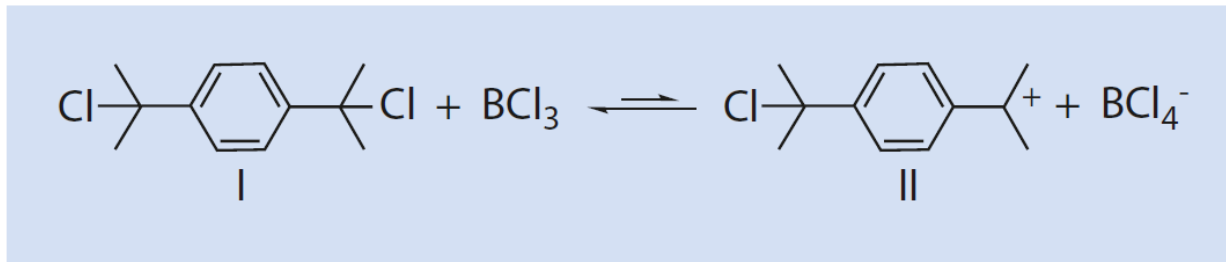
Carattere Vivente (*Living*) delle Polimerizzazioni Cationiche

In assenza di reazioni di terminazione e trasferimento, e qualora la velocità di iniziazione sia più alta di quella di propagazione dovremmo avere *living polymerization*.

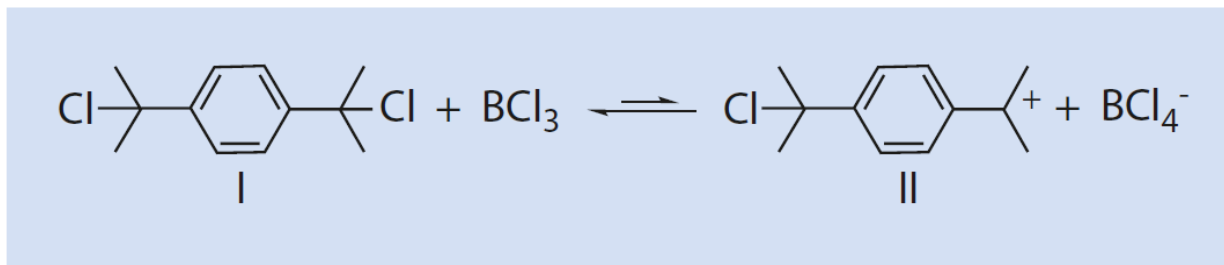
Purtroppo, data l'alta reattività delle specie cationiche attive, processi di polimerizzazione con carattere vivente sono difficili da ottenersi, soprattutto nel caso di monomeri vinilici.

Ad ogni modo vi sono dei metodi di polimerizzazione cationica che hanno carattere **altamente controllato** (*quasi-living polymerization*). **SI USANO BASSE TEMPERATURE (-10 / -50°C)**

INIFER-polymerization of isobutene, che utilizza un **INItiator transFER** reagent:



1,4-bis (chloroisopropyl)benzene + BCl₃
(spesso chiamato *dicumyl chloride*)

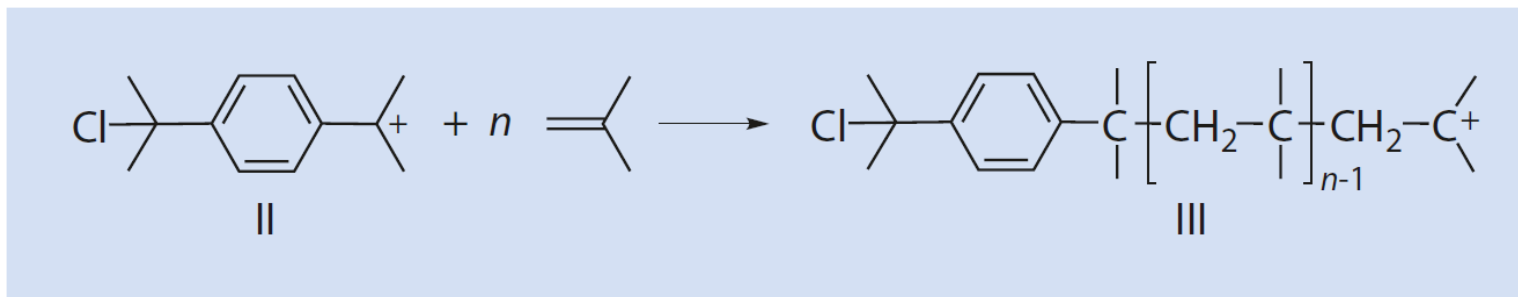


1,4-bis (chloroisopropyl)benzene + BCl₃
 (spesso chiamato *dicumyl chloride*)

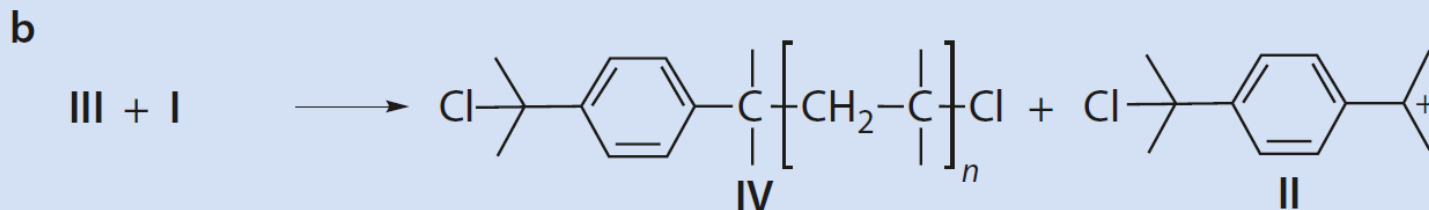
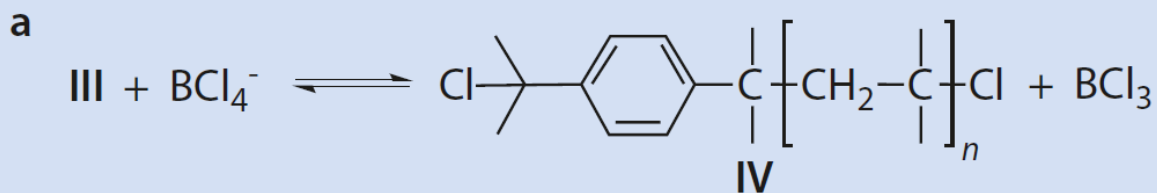
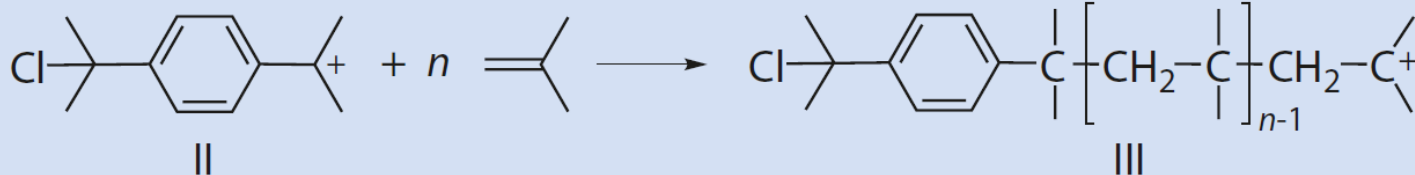
Forma un carbocatione che è stabilizzato dall'anello benzenico ed è in equilibrio (spostato a sx) con la specie neutra.

Questa è a tutti gli effetti una specie «dormiente» (**ricorda CRP!**)!

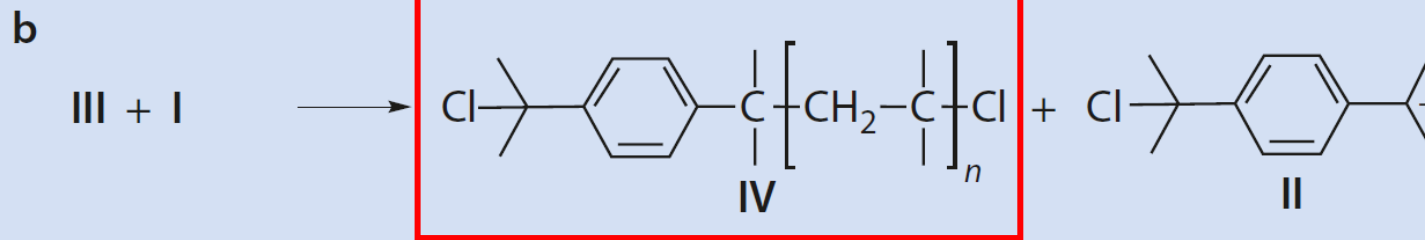
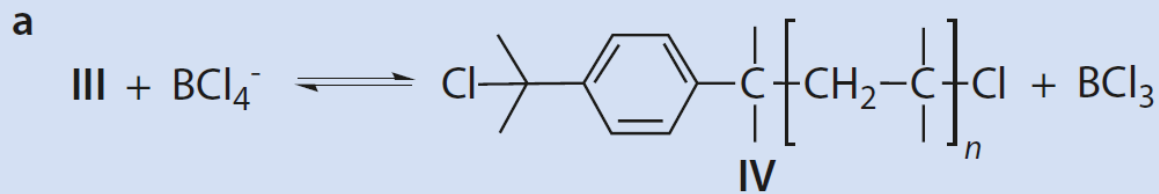
Il carbocatione che si forma può aggiungere monomero (isobutylene):



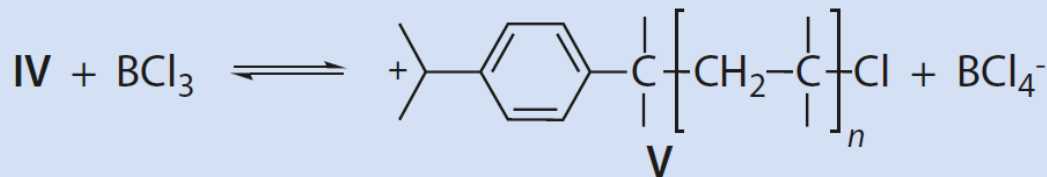
Il carbocatione che si forma puo' aggiungere monomero (isobutylene):



- a) **Terminazione reversible** via *splitting di anione*;
 b) **Trasferimento di catena** a 1,4-bis (chloroisopropyl)benzene.

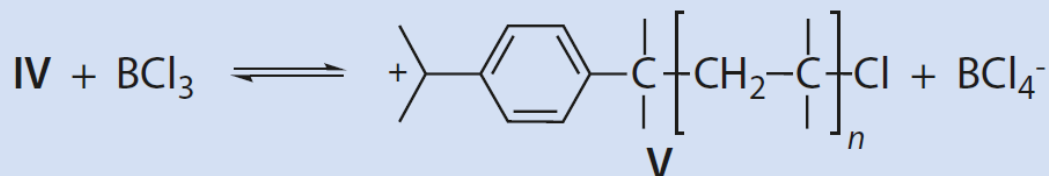


- a) **Terminazione reversibile** via *splitting di anione*;
 b) **Trasferimento di catena** a 1,4-bis (chloroisopropyl)benzene.

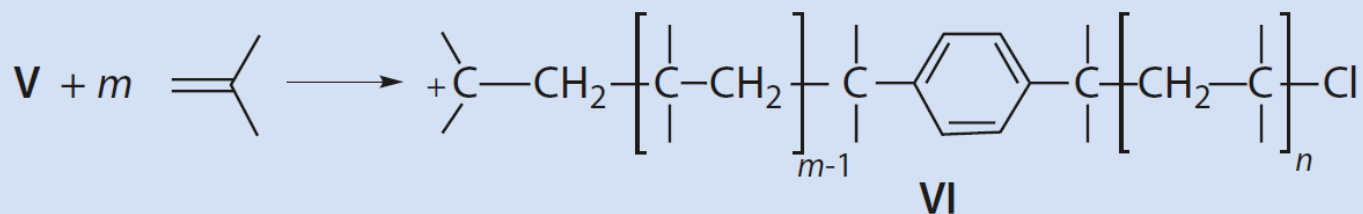


Di solito l'altro gruppo *isopropyl chloride* reagisce con BCl_3 iniziando la polimerizzazione del secondo «braccio».

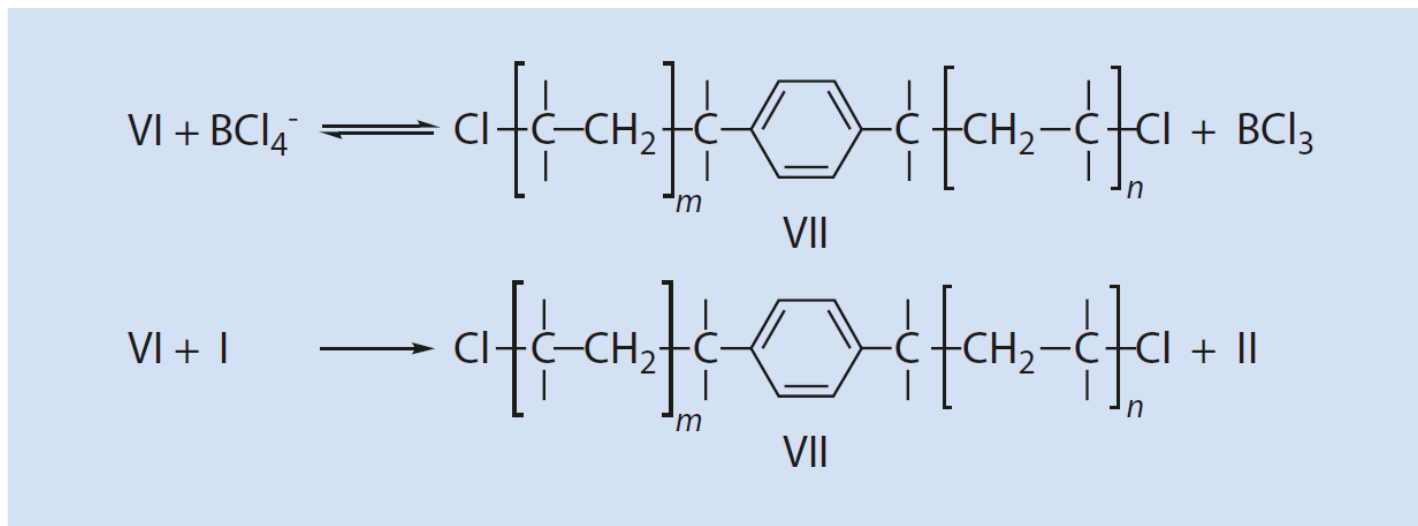
Di solito l'altro gruppo *isopropyl chloride* reagisce con BCl_3 iniziando la polimerizzazione del secondo «braccio».



Il carbocatione formato si addiziona monomero. Le due braccia possono propagare simultaneamente.

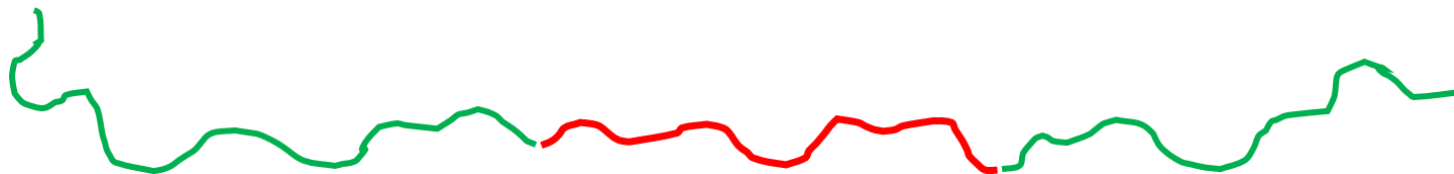


La polimerizzazione cationica continua finchè tutti i reagenti sono stati consumati. **Secondo questo schema, polimeri con pesi molecolari e gruppi terminali controllati possono essere sintetizzati (TELECHELICS).**



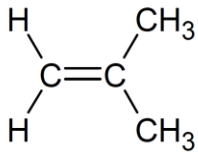
Formazione di α,ω -dichloro poly(isobutylene)

Questo è anche un *macroinitiator* e puo' essere utilizzato per sintetizzare *BAB block copolymers*!

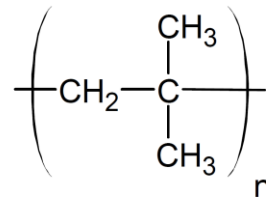


Polyisobutylene

Isobutylene



Polyisobutylene





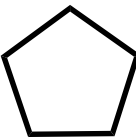
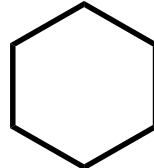
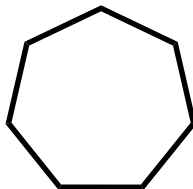
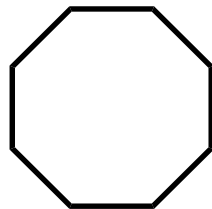
E' utilizzato nella forma di *omopolimero* o *copolimero*. Sotto il nome di **polybutene** si presenta a basso peso molecolare ($M_n < 3000$) spesso copolimerizzato con *1-butene* (20%). A basso peso molecolare è un liquido viscoso.

Applications: adhesives, caulking, sealants, lubricants, plasticizers, and additives for motor oils and transmission fluids (for viscosity improvements).

Ad **alto peso molecolare** è una gomma (*uncrosslinked rubbers*):



Thermodynamic stability of cyclic monomers is dependent on the strain in the ring structure:

						
<i>strain energy</i> (kcal/mol)*	27.5	26.5	6.2	0.0	6.3	9.7

Thermodynamics alone does not guarantee polymerization, a site for attack by initiator is needed.

* K.B. Wilberg, *Angew. Chem.* 1986, 25, 312

CROP of 2-alkyl-2-oxazolines (OAOXAs)

Table 2. Types of initiators for the polymerization of cyclic imino ethers

Type of initiator	Example	Type of initiator	Example
sulfonate esters	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SO ₃ Me <i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ Me CF ₃ SO ₃ Me FSO ₃ Me	Lewis acids	BF ₃ AlCl ₃ TiCl ₄ PF ₅ SbF ₅
sulfate esters	(MeO) ₂ SO ₂	salts of Lewis acids alkyl haloformates	Et ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻ MeOCOCl
sulfonic anhydrides	(MeSO ₂) ₂ O		
alkyl halides	PhCH ₂ Cl PhCH ₂ Br MeI	oxazolinium salts electron acceptors	*
protonic acids	HClO ₄ CF ₃ SO ₃ H H ₂ SO ₄ HBr		(NC) ₂ C=C(CN) ₂ 7,7,8,8-tetracyano- quinodimethane

Concerning the nature of propagating species in the polymerization of 2-oxazolines, the above monomers and counteranions are arranged in the following order of nucleophilicity,

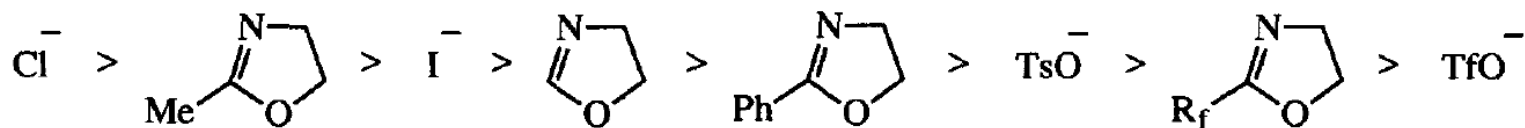
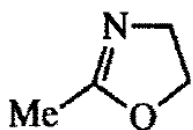
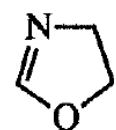
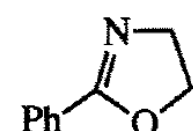
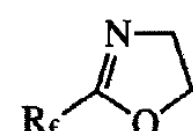


Table 3. Types of propagating species in the polymerization of 2-oxazolines

Monomers	Counteranions, X ⁻			
	← Nucleophilicity			
	Cl	I	TsO	TfO
	covalent	ionic	ionic	ionic
	covalent	covalent	ionic	ionic
	-	covalent	ionic	ionic
	-	covalent	covalent	ionic

R_f = C₂F₅, C₃F₇

