

SP-CT-5

**COPOLIMERIZACION DE ESTIRENO/(ESTIRENO SUSTITUIDO) Y DE
ESTIRENO/ α -OLEFINA MEDIANTE SISTEMAS COMBINADOS
Ph₂Zn-METALOCENO-MAO.**

Franco M. Rabagliati*, Mónica A. Pérez, Rodrigo A. Cancino, y Francisco J. Rodríguez
Grupo de Polímeros. Dpto de Ciencias del Ambiente, Facultad de Química y Biología,
Universidad de Santiago de Chile,. Casilla 40, Correo 33, Santiago , Chile.

Introducción

El poliestireno debido a sus propiedades es ampliamente utilizado y así, entre los termoplásticos, ocupa el cuarto lugar en consumo a escala mundial. Sin embargo presenta algunas deficiencias que limitan su empleo. Es atacado por los solventes orgánicos, tiene baja resistencia a los agentes atmosféricos, es quebradizo, baja resistencia al impacto y baja temperatura de uso. Ishihara en 1986 logró sintetizar poliestireno sindiotáctico, s-PS, el que presenta propiedades altamente ventajosas cuando se le compara con el poliestireno comercial o atáctico. Sin embargo, el s-PS todavía es un material rígido con baja resistencia al impacto. Así, los esfuerzos se han centrado en la obtención de copolímeros del estireno, con las propiedades del s-PS pero con mejores prestaciones mecánicas.

En nuestro grupo hemos trabajado primero en la síntesis del s-PS, ¹⁾ y más recientemente en la copolimerización de estireno con estirenos sustituidos y de estireno con α -olefinas, mediante sistemas iniciadores incluyendo difenilcinc, un metaloceno y metilaluminoxano.²⁻⁴⁾ Nuestros resultados indican que los sistemas Ph₂Zn-metaloceno-MAO son efectivos iniciadores de la polimerización del estireno con producción de s-PS cuando se incluye un titanoceno y de a-PS cuando se emplea un circonoceno. Por otra parte, los sistemas Ph₂Zn-titanoceno-MAO son efectivos iniciadores de la copolimerización estireno/(estireno sustituido) y los sistemas Ph₂Zn-circonoceno-MAO lo son para la copolimerización estireno/ α -olefina.

En la presente comunicación se presentan los resultados mas recientes que hemos alcanzado en la homopolimerización de estireno y en la copolimerización tanto de S/(S-sustituido) como en la de S/ α -olefina.

Resultados.

La Tabla 1 muestra los resultados alcanzados para la homopolimerización de diferentes estirenos para-sustituidos y los compara con la del estireno. Allí se aprecia el rol determinante del grupo sustituyente. Grupos con efecto inductivo +I favorecen la polimerización.

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos para la copolimerización de estireno con para-metilestireno, allí se aprecia que la conversión a copolímero crece con el aumentar de p-MeS en la carga inicial. Por otra parte también se muestra que el sistema iniciador que incluye difenilcinc, resulta ser más efectivo como iniciador de la copolimerización.

Tabla 1. Homopolimerización de estireno y de algunos estirenos sustituidos en tolueno, después de 6 horas a 60 °C, sistema iniciador Ph₂Zn-CpTiCl₃-MAO.^{a)}

Monómero	Cant. Monómero Mol	Rendimiento G	Reactividad Relativa ^{b)}
S	0,0862	3,62	1,0
p-MeS	0,0607	4,16	1,6
p-Bu ^t S	0,0841	12,69	3,6
p-MeOS	0,0196	1,99	2,4
p-ClS ^{b)}	0,0250	0,15	0,14

a) Condiciones de Polimerización.: [monómero] = 2.0 mol/L, MAO] = 0.33 mol/L, [Ph₂Zn] = [CpTiCl₃] = 2.0E-04 mol/L.

b) Las reactividades están referidas a la del S, definida arbitrariamente igual a 1.

En cuanto a la copolimerización S/ α -olefina con 1-deceno, 1-hexadeceno 1-octadeceno los sistemas iniciadores más efectivos resultaron ser aquellos que incluyeron Et(Ind)₂ZrCl₂.

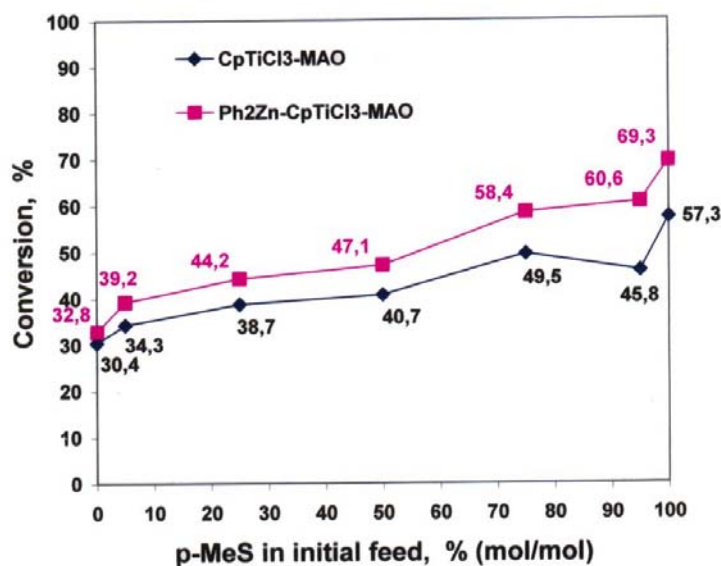


Figura 1. Copolimerización S/p-MeS mediante sistema iniciador CpTiCl₃-MAO y sistema iniciador Ph₂Zn-CpTiCl₃-MAO, en tolueno después de 6 horas a 60°C.

Agradecimientos

Se agradece financiamiento parcial a Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico FONDECYT, Proyecto 101-0036.

Referencias

1. F.M. Rabagliati, M.A. Pérez, R.A. Cancino, M.A. Soto, F.J. Rodríguez, A.G. León, H.A. Ayal, R. Quijada, Bol. Soc. Chil. Quím. **45**, 219 (2000) y referencias allí incluidas.
2. F.M. Rabagliati, M.A. Pérez, M.A. Soto, A. Matínez de Ilarduya, S. Muñoz-Guerra, Eur. Polym. J., **37**, 1001 (2001).
3. F.M. Rabagliati, M.A. Pérez, R.A. Cancino, M.A. Soto, F.J. Rodríguez, C.J. Caro, A.G. León, H.A. Ayal, R. Quijada, Macromol. Symp., **168**, 31 (2001).
4. F.M. Rabagliati, M. Pérez, R.A. Cancino, M.A. Soto, F. Rodríguez, C.J. Caro, Macromol. Symp., enviada