

SP-I-4

COPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO/1-OCTENO MEDIANTE SISTEMAS INICIADORES CIRCONOCENO-ALQUILALUMINIO/MAO

Rodrigo A. Cancino*, Franco M. Rabagliati.

Grupo de Polímeros, Departamento de Ciencias del Ambiente, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Casilla 40 Correo 33 Santiago-CHILE.

E-mail: rcancino@lauca.usach.cl.

INTRODUCCIÓN

En trabajos anteriores hemos reportado resultados alcanzados en polimerización de estireno utilizando sistemas iniciadores Ph_2Zn -metaloceno-MAO con metalocenos de titanio y de zirconio¹ así como también en la copolimerización de estireno con 1-alqueno². Los sistemas iniciadores incluyendo un titanoceno fueron efectivos iniciadores de la homopolimerización de estireno produciendo poliestireno altamente sindiotáctico, s-PS. En cuanto a la copolimerización de estireno/1-alqueno los sistemas incluyendo un titanoceno prácticamente no producen copolímero pero sí s-PS. Verdaderos copolímeros estireno/1-alqueno se lograron con los sistemas incluyendo un circonoceno, tal como $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Recientemente para la homo y para la copolimerización de estireno con 1-hexadeceno y 1-deceno utilizando sistemas iniciadores resultantes de la combinación de CpTiCl_3 , MAO y EtAlCl_2 , hemos observado que el sistema iniciador CpTiCl_3 - EtAlCl_2 induce la homopolimerización de estireno y la copolimerización de estireno/1-alqueno con altas actividades pero con bajo contenido de poliestireno estereoregular^{3,4}. El contenido de EtAlCl_2 en el sistema iniciador determina las características y propiedades del producto obtenido observándose que la incorporación de 1-alqueno en la matriz poliestirénica, determinada por RMN, aumenta con el incremento de la razón $\text{EtAlCl}_2/\text{MAO}$ disminuyendo el contenido de polímero estereoregular. Estudios exploratorios sobre copolimerización de estireno/1-octeno utilizando sistemas iniciadores incluyendo el circonoceno *rac*- $\text{Me}(\text{3-Bu}^t\text{-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ activados con MAO mostraron la presencia de copolímero de naturaleza predominantemente co-isotáctica con bajos contenidos de 1-alqueno.⁵

RESULTADOS

En el presente trabajo se reportan los resultados alcanzados en la homo y copolimerización de estireno/1-octeno utilizando sistemas iniciadores EtAlCl_2 y/o MAO en combinación con los circonocenos $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ y *rac*- $\text{Me}(\text{3-Bu}^t\text{-Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Los resultados alcanzados indican que las propiedades de los productos obtenidos dependen; de la longitud del comonómero 1-alqueno, la utilización de EtAlCl_2 o MAO en el sistema iniciador así como de la estructura y naturaleza del metaloceno empleado.

Análisis de DSC y RMN confirman que los productos obtenidos en la copolimerización de estireno/1-octeno son verdaderos copolímeros. La Figura 1 muestra el espectro RMN- ^{13}C para el producto de copolimerización S/1-C $_8\text{H}_{16}$ en presencia del metaloceno puenteado *rac*-Me(3-Bu^t-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ activado con MAO, en donde se aprecian las señales características de ambos comonómeros, es decir, del correspondiente copolímero. También del espectro de la Figura 1 se establece la naturaleza co-isotáctica del copolímero.

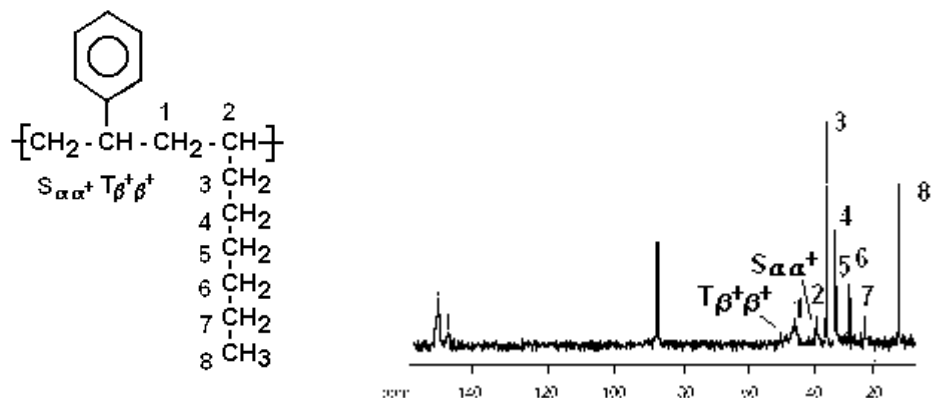


Figura 1: RMN- ^{13}C para el copolímero estireno/1-octeno en 1,2- d^2 -C $_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ a 120°C en espectrómetro Bruker Advance DRX-300.

Agradecimientos

Los autores agradecen financiamiento parcial al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico, FONDECYT Proyectos N° 101-00362 y 201-0027. Se agradece al Prof. A. Zambelli y Prof. L. Oliva, Universidad de Salerno, Italia, donación del circonoceno *rac*-Me(3-Bu^t-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ y apoyo experimental. R. A. Cancino agradece a CONICYT por beca de Doctorado 1999 y 2001. Se agradece a M. P. Cerda por medidas de DSC.

Referencias

1. F.M. Rabagliati, M.A. Pérez, R.A. Cancino, R. Quijada. Polym. Int. 48, 681 (1999) y referencias incluídas.
2. F.M. Rabagliati, R.A. Cancino, F.J. Rodríguez. J. Polym. Bull., 46, 427 (2001) y referencias incluídas.
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 and R. Quijada. Macromol. Symp., 168, 31 (2001).
4. R.A. Cancino*, F.J. Rodríguez, M.A. Pérez, F.M. Rabagliati. Polym. Bull., enviada.
5. R.A. Cancino, F.M. Rabagliati, M.A. Pérez and F.J. Rodríguez, 39th International Symposium on Macromolecules, July 7–12, 2002, Beijing, China, p. 22.