

**SP-CT-1**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS ESTIRENO  
para-ETILESTIRENO MEDIANTE  $\text{Ph}_2\text{Zn-CpTiCl}_3$ -MAO**

**Franco M. Rabagliati, Francisco J. Rodríguez\***

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

Email: frodrigm@lauca.usach.cl

**Introducción**

En trabajos anteriores hemos informado del uso de sistemas tanto binarios como ternarios incluyendo difenilzinc,  $\text{Ph}_2\text{Zn}$ , un metalloceno y metilaluminoxano, MAO, como iniciadores de la homopolimerización de estireno y también de la copolimerización de estireno con estireno para-sustituidos y de estireno con  $\alpha$ -olefinas<sup>1-7</sup>. Los sistemas  $\text{Ph}_2\text{Zn}$ -metalloceno-MAO como también los sistemas metalloceno-MAO son efectivos iniciadores de la polimerización de estireno y también de la copolimerización de estireno/(estirenos para-sustituidos)<sup>1-4</sup>. Los con titanocenos producen poliestireno estereoregular y más específicamente poliestireno sindiotáctico, mientras que cuando se incluye un circonoceno se obtiene poliestireno atáctico, con una cierta porción, menos del 20%, de s-PS<sup>1-2</sup>. Tanto la polimerización como la copolimerización resultan ser más efectivas para aquellos estirenos con grupos sustituyentes con efecto inductivo electrón-dador, mientras que los grupos sustituyentes electrón-aceptor disminuyen la reactividad<sup>6, 7</sup>. Sobre la base de los resultados hasta aquí obtenidos hemos postulado que tanto la polimerización de estireno como la copolimerización estireno/(estireno p-sustituidos) corresponde a una poliinserción del monómero vía su coordinación previa a la especie activa seguida por propagación iónica y más precisamente catiónica.

En la presente comunicación se informa de la síntesis de para-etilestireno y de su ulterior polimerización y copolimerización con estireno, iniciada por el sistemas  $\text{Ph}_2\text{Zn-CpTiCl}_3$ -MAO.

**Experimental**

El monómero p-etilestireno se sintetizó conforme a lo que se describe en resultados, y una vez purificado y seco se homo- y copolimerizó con estireno.

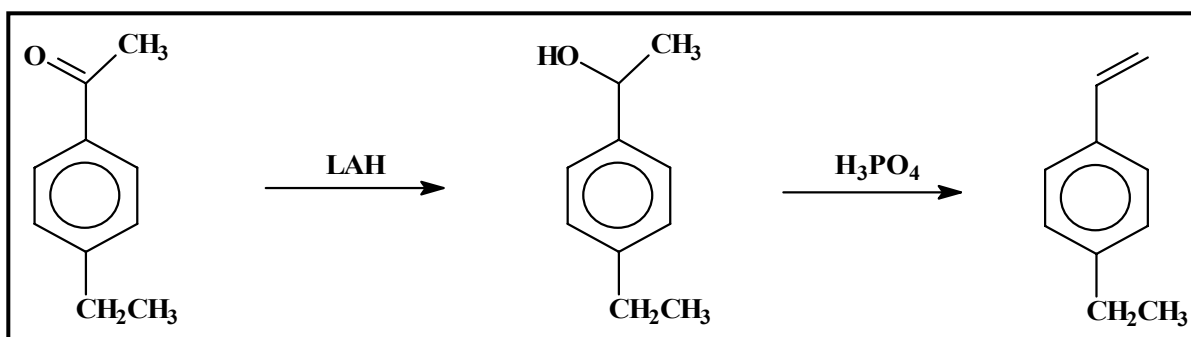
Polimerizaciones y copolimerizaciones se realizaron en reactores tipo Schlenk los que se cargaron secuencialmente con solvente, solución de  $\text{Ph}_2\text{Zn}$ , solución del metalloceno, solución de MAO y seguidamente p-EtS o la combinación de ambos monómeros, S/p-EtS, todas ellas mediante jeringa y bajo presión positiva de argón.

Las polimerizaciones se realizaron a 60°C, con agitación, y por el tiempo requerido. Alcanzado éste se detuvo la polimerización mediante la precipitación del polímero con metanol acidulado con HCl. El polímero se lavó repetidas veces con metanol y luego se secó a 60°C bajo vacío. Posteriormente el polímero obtenido se caracterizó mediante

determinación de viscosidad, comportamiento térmico (DSC), análisis de RMN y fraccionamiento en butanona a ebullición.

## Resultados

El p-etilestireno se sintetizó a partir de la p-etilacetofenona la cual primero fue reducida con hidruro de litio-aluminio (LAH) generando el alcohol correspondiente, el cual finalmente fue deshidratado con el empleo de ácido fosfórico.



Los resultados tanto de homopolimerizaciones de p-EtS, como los de copolimerizaciones S/p-EtS se comparan con los alcanzados para los monómeros p-MeS, p-Bu<sup>t</sup>S, p-MeOS y p-haloestirenos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen financiamiento parcial al Fondo Nacional del Desarrollo Científico y Tecnológico, FONDECYT, proyecto 101-0036 y a M. Cerda por medidas de DSC. F. J. Rodríguez agradece a CONICYT por beca de Doctorado.

## Referencias

1. - F. M. Rabagliati, M. A. Pérez, H. A. Ayal, C. A. Terraza, R. Quijada. Polym. Bull., **30**, 693 (1997).
2. - F. M. Rabagliati, M. A. Pérez, R. Quijada. Polym. Bull., **41**, 441 (1998).
3. - F. M. Rabagliati, M. A. Pérez, M. A. Soto, A. Martínez de Ilarduya, S. Muñoz-Guerra. Eur. Polym. J., **37**, 1001 (2001).
4. - F. M. Rabagliati, C. J. Caro, M. A. Pérez. Bol. Soc. Chil. Quím., **47**, 137 (2002).
5. - F. M. Rabagliati, R. A. Cancino, F. J. Rodríguez. Polym. Bull., **46**, 427 (2001).
6. - 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., **31**, 168 (2001).
7. - F. M. Rabagliati, M. A. Pérez, R. A. Cancino, F. J. Rodríguez, C. J. Caro. Macromol. Symp., enviada.