

# Homopolimerización y copolimerización de olefinas con metallocenos soportados

Ángel Morillo\*<sup>1</sup>, Jorge Aparicio<sup>1</sup>, Darmenia Ibarra<sup>1</sup>, Tamara Rajmankina<sup>1</sup>,  
Álvaro Parada<sup>1</sup> y Elisa Passaglia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, apartado postal 526, Maracaibo 4002-A, Venezuela.

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Vía Risorgimento, 35, 56126, Pisa, Italia.

Recibido: 11-01-07 Aceptado: 28-07-08

## Resumen

En este trabajo se estudió el uso de aductos de cloruro de magnesio-alkoxisilanos ( $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ) y sílica modificada ( $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ ) como soportes de complejos metallocenos ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu})_2$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2$ ) usados en la homopolimerización y copolimerización de olefinas. Los aductos se prepararon mediante la disolución de  $\text{MgCl}_2$  en 1-hexanol seguida por la precipitación con  $\text{SiCl}_4$ . Por otra parte, el soporte de  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  se obtuvo pretratando la sílica con metilaluminoxano (MAO). Estos catalizadores fueron probados en la homopolimerización y copolimerización de etileno a diferentes condiciones de reacción. En general, los complejos soportados sobre  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  fueron más activos que los soportados sobre sílica, siendo los sistemas catalíticos  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu})_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  los más activos. Adicionalmente, se prepararon sistemas híbridos mediante la impregnación del soporte  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  con  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  o mediante la mezcla de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  y  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  a diferentes relaciones molares. La actividad del sistema híbrido dependió de la relación molar de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) y del tipo de cocatalizador. Las propiedades de los polímeros obtenidos y la actividad dependieron del tipo de catalizador utilizado.

**Palabras claves:** catalizadores metallocenos soportados, polimerización de etileno, copolimerización, actividad catalítica.

## Homo and copolymerization of olefins with supported metallocenes

### Abstract

The use of magnesium chloride-alkoxisilane adducts ( $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ) and modified silica gel ( $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ ) as catalytic supports of metallocenes complexes type ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu})_2$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2$ ) was studied. The adducts were obtained by dissolving  $\text{MgCl}_2$  in 1-hexanol followed by addition of  $\text{SiCl}_4$ , while the  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  support was obtained by treatment of silica with MAO. The resultant catalysts were activated and tested for ethylene homo- and co-polymerisation under different reaction conditions. The supported complexes on  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  resulted to be more active than those supported on silica, with

\* Autor para la correspondencia. Fax: 58-261-7598125. E-mail: anmorillo@luz.edu.ve; angel\_mor@yahoo.com.

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  and  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  being the most active. In addition, hybrid systems containing  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  on  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  or a mixture of both  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  and  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  were also prepared. The activity of the hybrid systems depended on the molar ratio  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$  and of the cocatalyst used. The properties of the obtained polymers were dependent of the type of catalyst used.

**Key words:** metallocene supports, polymerization of ethylene, copolymerization, catalytic activity.

## Introducción

La demanda de nuevos materiales ha hecho que la producción de poliolefinas aumente en los últimos 30 años entre 30% y 60%. Estas han venido desplazando a materiales naturales y sintéticos más costosos y se espera que en el futuro continúen su crecimiento debido a su bajo costo y alto desempeño (1). Este crecimiento ha motivado la búsqueda de nuevos catalizadores para la polimerización de olefinas, entre los que han surgido los complejos a base de metallocenos. En comparación con los catalizadores Ziegler-Natta (ZN) convencionales, los sistemas basados en metallocenos ofrecen una gran versatilidad y flexibilidad en la síntesis y control de las estructuras de las poliolefinas. A pesar de estas ventajas, la producción industrial de los metallocenos en fase homogénea tiene algunas limitaciones, especialmente en los procesos en fase gaseosa. Los problemas más comunes están en la dificultad de controlar la morfología del polímero, reducir la cantidad de residuos en las paredes de los reactores y disminuir la cantidad de cocatalizador para obtener una alta actividad, aparte de su adaptabilidad a las plantas existentes. La inmovilización de los metallocenos sobre soportes inorgánicos se ha propuesto como una vía para resolver estos problemas (2, 3). En la literatura se reporta el uso de diferentes soportes, tales como sílica (5-9), sílica modificada (1, 10-14), alumina (15), arcillas (16, 17), zeolitas (18, 19), polímeros (20-26) y  $\text{MgCl}_2$  (27-37).

El  $\text{MgCl}_2$  es el material que actualmente se utiliza industrialmente como soporte para

los catalizadores ZN convencionales. Sin embargo, debido a la carencia de grupos hidroxilos en su superficie, la heterogenización de complejos metallocenos no ha sido muy exitosa. En tal sentido, en este trabajo se presenta un estudio de la heterogenización de complejos metallocenos sobre aductos de  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  obtenidos mediante la recristalización de  $\text{MgCl}_2$  con  $\text{SiCl}_4$  a partir de sus soluciones alcohólicas, y su desempeño como catalizadores en la homopolimerización y copolimerización de olefinas.

## Materiales y métodos

### Materiales y reactivos

Todas las manipulaciones para el desarrollo de este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , empleando la técnica de Schlenk. Los reactivos  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (Aldrich) y cocatalizadores trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA) y triisobutilaluminio (TIBA) (Witco) fueron usados sin tratamiento previo. El  $\text{MgCl}_2$  y la sílica fueron secados en vacío a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 96 horas y  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 72 horas, respectivamente. Los solventes n-heptano, isooctano y tolueno (Aldrich) se destilaron previo reflujo con sodio o amalgama sodio-potasio en presencia de benzofenona como indicador; luego se almacenaron sobre tamiz molecular bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . El 1-hexanol (Riedel-Haen) fue purificado por destilación y almacenado sobre tamiz molecular. El metilaluminoxano (MAO) fue sintetizado de acuerdo con la metodología descrita por Kaminsky y Hahnsen (38) en condiciones moderadas por la hidrólisis parcial del TMA con una sal

hidratada de  $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . El nitrógeno (Praxair, 99,99%) se purificó haciéndolo pasar a través de columnas con tamiz molecular de 4 Å,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  anhidro. El etileno (Matheson, 99,7%) se purificó haciéndolo pasar a través de columnas empacadas con catalizador BASF R3-11 y tamiz molecular de 4 Å.

### Preparación del soporte $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$

El soporte usado en este trabajo fue preparado usando el método descrito por Parada et ál. (39-41), con algunas modificaciones. En un schlenck se pesaron 0,547 g (5,7 mmol) de  $\text{MgCl}_2$  seco y se le agregaron 10 mL de trietilaluminio (TEA) 0,2 M en n-heptano; la mezcla se sometió a agitación por 10 minutos y luego a lavadas sucesivas con n-heptano. Posteriormente, se agregaron 3,5 mL de isooctano y 2,2 mL (17 mmol) de hexanol, se calentó hasta temperatura de reflujo, bajo agitación por 4 horas, al cabo de las cuales se apagó el calentamiento y se agregaron 2 mL (17 mmol) de  $\text{SiCl}_4$ , y nuevamente se sometió a reflujo a 80 °C por 2 horas.

### Síntesis del complejo oxigenado y nitrogenado de Zr

Los complejos  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^i\text{Bu}_2)_2$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2$  se sintetizaron de acuerdo con lo reportado en la literatura (42, 43). Una vez obtenidos los complejos, se secaron al vacío y se almacenaron bajo  $\text{N}_2$ , protegidos de la luz y bajo refrigeración. Finalmente se determinó el contenido de Zr por colorimetría (44).

Preparación de los metallocenos soportados  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^i\text{Bu}_2)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$

Una vez obtenido el soporte, se procedió a impregnarlo con el respectivo complejo metalloceno, en tolueno, dejándolo bajo agitación por 72 horas; posteriormente se lavó con tolueno varias veces y finalmente se de-

terminó el contenido de Ti o Zr por colorimetría (44, 45).

### Tratamiento y caracterización de la sílica ( $\text{SiO}_2$ )

La sílica fue calentada a 300 °C en vacío por 72 horas. La caracterización del área superficial fue realizada por isoterma con nitrógeno usando en método BET: área 220  $\text{m}^2/\text{g}$ ; diámetro de poros 150 Å; volumen de poro 1,6  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Preparación de los metallocenos soportados sobre sílica modificada ( $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ )  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^i\text{Bu}_2)_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$

La preparación del soporte se llevó a cabo según lo descrito por Belelli et ál. (46) con algunas modificaciones. En un schlenck se pesó la cantidad de sílica necesaria para mantener una relación molar  $\text{Si}/\text{M} = 48$  y se agregaron 5 mL de MAO al 10% w/v en tolueno a 50 °C bajo agitación por 2 horas. El sólido resultante se lavó varias veces con tolueno y se secó al vacío; luego se impregnó con el respectivo metalloceno y se calentó a 50 °C bajo agitación por 2 horas; posteriormente se dejó a temperatura ambiente en agitación por 72 horas, se lavó con tolueno varias veces y finalmente se determinó el contenido de Ti o Zr por colorimetría (44, 45).

### Preparación de sistema híbrido a relaciones molares 80/20, 50/50 y 20/80 de $\text{TiCl}_4/\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$

Para la relación molar 80/20 se empleó el siguiente procedimiento: al soporte recién preparado de  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  se le adicionaron 3,8 mL (5,7 mmol) de TIBA 1,5 M en tolueno y se calentó a 80 °C por 2 horas, se dejó enfriar y se le realizaron lavadas sucesivas con tolueno; seguidamente, se impregnó con 0,285g (1,2 mmol) de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  comercial y se llevó a una temperatura de 50 °C por 2 horas; luego se hizo la segunda impregnación con 0,51 mL (4,6 mmol) de  $\text{TiCl}_4$  y se dejó por 2 horas a 70 °C. El sistema reaccio-

nante se dejó en reposo hasta la sedimentación y se lavó varias veces con tolueno para extraer los restos de metaloceno y de  $\text{TiCl}_4$  no soportado; finalmente se determinó el contenido de [Ti] por colorimetría (45).

Para las relaciones molares de 50/50 y 20/80 se siguió el procedimiento descrito anteriormente utilizando 2,9 mmol de  $\text{TiCl}_4$ ; 2,9 mmol de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  y 1,2 mmol de  $\text{TiCl}_4$ ; 4,6 mmol de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , respectivamente. Estos híbridos se activaron con diferentes cocatalizadores para la polimerización de etileno.

### Preparación de las mezclas de metaloceno soportado y Ziegler-Natta convencional

El metaloceno soportado  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  se mezcló con el catalizador ZN ( $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ) a relaciones molares (70/30, 50/50, 30/70) en relación al Ti. Las mezclas se activaron con MAO a fin de observar el efecto de la mezcla en la polimerización de etileno.

### Reacciones de polimerización y caracterización de los polímeros

La homopolimerización de etileno con los metalocenos soportados y no soportados se llevó a cabo en un reactor de 0,5 L provisto de agitación mecánica. Se introdujo solvente, cocatalizador y catalizador. El suministro de monómero a presión constante comenzó después de un corto tiempo de maduración del sistema catalítico. Las reacciones de polimerización se detuvieron después del tiempo establecido mediante la suspensión del suministro de monómeros y el envenenamiento del sistema catalítico con una mezcla de  $\text{CH}_3\text{OH}$  acidificado con HCl al 3%. Los polímeros se lavaron en forma convencional en una mezcla de hexano/metanol/agua a 60 °C en agitación durante 8 horas, se filtraron y se secaron a 45 °C en una estufa al vacío durante 8 horas.

El estudio de las propiedades térmicas se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando un programa de temperatura desde 30 °C hasta 170 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La cristalinidad de los polímeros fue calculada del segundo calentamiento a partir de los valores de las entalpías de fusión de las muestras y la entalpía de fusión de un polímero 100% cristalino ( $\Delta H_f^\circ = 282,84 \text{ J/g}$ ) (14) para polietileno de alta densidad, mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Cristalinidad} = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) * 100$$

## Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados de la polimerización de etileno con los complejos metalocenos  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^i\text{Bu})_2$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2$  sin soportar y soportados sobre  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  y  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ . De acuerdo con los resultados, tanto la naturaleza del precursor como el tipo de soporte afectaron la actividad y las características de los polietilenos. Así, los precursores  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^i\text{Bu})_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  incrementaron la actividad entre 4 y 7 veces en relación con el de referencia soportado ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ) y entre 3 y 5 veces con respecto al complejo homogéneo  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

Los complejos metalocenos, a excepción del  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^i\text{Bu})_2$ , soportados sobre  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  resultaron menos activos que sus análogos homogéneos; la misma tendencia presentaron los soportados sobre  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ , a excepción del  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . La disminución en la actividad de los metalocenos soportados pudiera estar relacionada con la cantidad de metal soportado o con el impedimento estérico que presenta el soporte (4).

Por otra parte, los complejos soportados sobre  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  fueron más activos que los soportados sobre  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ , a excepción del  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , siendo el cataliza-

Tabla 1  
Resultados de la polimerización de etileno con catalizadores metallocenos y metallocenos soportados sobre MgCl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>-n(OHex)<sub>n</sub> (A) y sílica/MAO (B), activados con MAO a.

Catalizador	% Ti o Zr soportado	Actividad*	T <sub>f</sub> °C	ΔH <sub>f</sub> J/g	X %	M <sub>v</sub> x 10 <sup>-5</sup> g/mol
Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	—	2120	133	147,9	52	2,63
Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> /A	1,6	1342	138	116,4	41	3,62
Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> /B	0,51	1032	133	127,4	45	2,20
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	—	5680	132	183,1	66	0,82
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /A	0,43	3600	138	185,7	65	0,98
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /B	0,46	8336	134	169,3	60	1,56
Cp <sub>2</sub> Zr(N <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub>	—	14800	137	187,1	66	0,57
Cp <sub>2</sub> Zr(N <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> /A	0,61	15417	137	165,9	59	0,51
Cp <sub>2</sub> Zr(N <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> /B	0,33	8973	134	161,4	57	1,34
Cp <sub>2</sub> Zr(η <sup>1</sup> -OC(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	31325	138	174,1	62	0,58
Cp <sub>2</sub> Zr(η <sup>1</sup> -OC(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /A	0,65	26740	137	210,9	75	0,99
Cp <sub>2</sub> Zr(η <sup>1</sup> -OC(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /B	0,57	795	134	144,5	51	2,01

\*(KgP/molxatmxh); aCondiciones exp.: 1μmol cat; Al/M=3000, T=70 °C, P=5 atm, t=0,5 h.

por Cp<sub>2</sub>Zr(η<sup>1</sup>-OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> el más activo en las mismas condiciones de polimerización.

En general, los complejos metallocenos soportados produjeron M<sub>v</sub> mayores que los no soportados, obteniéndose los valores más altos con los heterogenizados sobre SiO<sub>2</sub>/MAO. Este aumento de M<sub>v</sub> pudiera atribuirse al hecho de que las reacciones bimoleculares entre dos sitios activos de los metallocenos, que hacen posible la transferencia de cadena tipo β-H, son impedidas por la inmovilización del metalloceno sobre el soporte, resultando cadenas del polímero más largas y masas molares altas (27). Para el caso de los polímeros obtenidos con el catalizador nitrogenado Cp<sub>2</sub>Zr(N<sup>n</sup>Bu)<sub>2</sub> soportado sobre MgCl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>-n(OHex)<sub>n</sub> y SiO<sub>2</sub>/MAO, se observan valores menores de las M<sub>v</sub> con respecto a los producidos con los metallocenos clorados (Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>) y oxigenados (Cp<sub>2</sub>Zr(η<sup>1</sup>-OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) soportados. Esto pudiera estar relacionado con las interac-

ciones electrónicas y estéricas que ejercen los ligandos sobre el centro metálico o con la interacción del soporte en el momento del anclaje de dichos complejos metallocenos.

En general, los calores de fusión de los PE obtenidos con los metallocenos heterogenizados resultaron inferiores en comparación con los no soportados, en tanto que los calores de fusión de los polímeros producidos por los metallocenos soportados sobre SiO<sub>2</sub>/MAO fueron menores a los obtenidos con los metallocenos soportados sobre MgCl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>-n(OHex)<sub>n</sub>, a excepción de los obtenidos con el catalizador Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO. Esta diferencia debe estar relacionada con los valores encontrados en las masas molares viscosimétricas debido a que a mayor masa molar, las cadenas tienden a enredarse con mayor facilidad disminuyendo de esta forma la cristalinidad del polímero (40).

En la tabla 2 se muestran los resultados de la polimerización de etileno con mez-

Tabla 2.  
Resultados de la polimerización de etileno con mezclas de catalizador ZN y metalloceno soportado (Sop)  $Cp_2Zr(\eta^1-OC(O)C_6H_5)_2/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$  activados con MAO<sup>a</sup>.

Mezcla ZN/Sop	Actividad *	Tf °C	H J/g	X %	Mv 10 <sup>-5</sup>
100:0	25097 <sup>b</sup>	133	148,4	53	14,59
100:0	3800	137	163,6	58	8,09
0:100	26740	137	210,9	75	0,99
50:50	9838	134	164,4	58	1,08
70:30	5600	134	155,2	55	2,47
30:70	2500	134	152,7	54	2,45

\*(KgP/molxatmxh); <sup>a</sup>Condiciones exp.: 1µmol cat; Al/M=3000, T=70 °C, P=5 atm, t=0,5 h.; <sup>b</sup>TEA como cocatalizador.

clas de catalizador ZN convencional y el homogéneo soportado  $Cp_2Zr(\eta^1-OC(O)C_6H_5)_2/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$  a diferentes relaciones molares.

Al comparar la actividad de estas mezclas con la obtenida con el catalizador homogéneo soportado puro, para este último fue mayor, mientras que para el caso del catalizador ZN puro activado con MAO fue menor. Esta disminución en la actividad de las mezclas pudiera atribuirse a que el MAO, al ponerse en contacto con el  $TiCl_4$ , forma complejos que son menos activos que los formados con TEA, efecto que se manifiesta en las mezclas ZN/Sop. Por otro lado, el ZN y el metalloceno soportado puros, activados con sus cocatalizadores apropiados (TEA, MAO), tienen actividades similares. Sin embargo, cuando se mezclan, cae la actividad bruscamente, hecho que puede atribuirse a una desactivación de uno o ambos precursores catalíticos o a un posible acomplejamiento del cocatalizador con el precursor catalítico. No obstante, no se observa una tendencia definida, ya que en la relación 50/50 se logra la mayor actividad para las mezclas; en las otras dos relaciones de mezclas se distorsionan los resultados y la desactivación pareciera no ser selectiva.

Sin embargo, la baja actividad observada en la relación 70/30 ZN/Sop pudiera estar vinculada con la baja relación del precursor más activo. Por otra parte, la proporción opuesta 30/70 ZN/Sop proporcionó la actividad más baja entre los sistemas probados. Este resultado no puede estar asociado exclusivamente a la presencia de altas concentraciones del precursor más activo ( $Cp_2Zr(\eta^1-OC(O)C_6H_5)_2/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ ), sino que pudiera ocurrir por una reacción de desactivación bimetalica entre el Ti del ZN y Zr del metalloceno soportado, que estaría favorecida con esta relación molar (30/70 ZN/Sop) (48).

En cuanto a las temperaturas de fusión de los polietilenos, estas fueron independientes de la variación de la mezcla y los valores coinciden con polietilenos de alta densidad. Los calores de fusión mostraron una dependencia con la Mv. Así, el polímero con más alta masa molar muestra el menor calor de fusión, mientras que el que presenta la menor masa molar ofrece el más alto valor de su calor de fusión y, por consiguiente, el mayor grado de cristalinidad. En un trabajo previo (49) encontramos que los PE obtenidos con los sistemas homogéneos presentaron distribuciones de masa molar (MWD) estrechas, características de complejos de sitio único, mientras que en los PE obtenidos con los me-

talocenos soportados se observan MWD más anchas, lo cual demuestra el efecto que la heterogenización produjo sobre el precursor al pasar de un sistema de sitio único a otro multisitio. Estos resultados sugieren que el metalloceno impregnado queda anclado al soporte, es decir, que los complejos metallocenos se soportaron sobre el  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-(OHex)}_n$ . Por lo tanto, el crecimiento de las cadenas del polímero ocurre sobre el metalloceno soportado y, como resultado, el polímero se reproduce como réplica del catalizador, obteniéndose cadenas con una Mw más alta y una MWD más ancha en comparación con las obtenidas con el catalizador homogéneo (16). Las masas molares viscosimétricas de los polietilenos obtenidos con las mezclas ZN/Sop mostraron mayores valores con respecto a los encontrados para los polietilenos obtenidos con el catalizador homogéneo y el metalloceno soportado, lo cual nos hace suponer, de acuerdo con los resultados anteriores, que las Mv pudieran estar influenciadas por la contribución del catalizador ZN debido a los altos valores obtenidos para el catalizador ZN.

En la figura 1 se ilustran los resultados de la polimerización de etileno con el sistema híbrido de titanio  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-(OHex)}_n$  a diferentes relaciones molares. Este catalizador se obtuvo al soportar sobre el  $\text{MgCl}_2$  recristalizado los

precursores de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  y  $\text{TiCl}_4$  a diferentes relaciones molares, con el objeto de combinar en un mismo sistema catalítico las propiedades tanto del metalloceno soportado como del catalizador ZN.

La actividad de este catalizador dependió no solo de la relación molar de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ), sino también del tipo de cocatalizador. Así, la mayor actividad se encuentra a una relación molar ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) 20/80 cuando se utiliza TEA como cocatalizador, mientras que para el resto de los cocatalizadores la mayor actividad se encontró a una relación molar de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) 80/20. Esta diferencia se puede atribuir a que el TEA puede actuar como veneno catalítico para las especies de metallocenos soportados debido a que forma complejos con las especies activas de titanocenos ocupando los sitios de coordinación vacante y, como resultado, a medida que la proporción de titanoceno aumenta, el número de especies activas se reducen (9). Por otra parte, se puede observar una disminución de la actividad cuando se empleó TIBA como cocatalizador. La explicación para este decrecimiento en la actividad es poco clara, pero puede estar ligada a la reducción en la habilidad de alquilación del activador o a un impedimento estérico debido al tamaño molecular del cocatalizador. Dada la voluminosidad de este cocataliza-

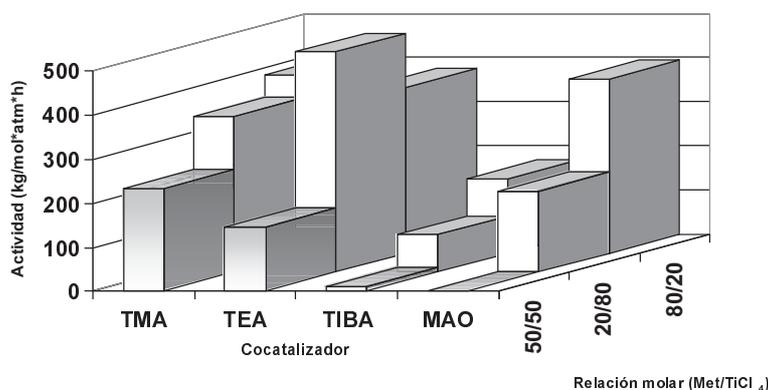


Figura 1. Resultados de la polimerización de etileno con catalizadores híbridos de Ti con diferentes cocatalizadores a una relación molar Al/Ti=400.

Tabla 3  
Resultados de la copolimerización con el catalizador homogéneo Cp<sub>2</sub>Zr(NnBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y heterogenizado Cp<sub>2</sub>Zr(NnBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>-n(OHex)<sub>n</sub>a.

Catalizador	Copolímero	Act*	Tf °C	H J/g	X %
Homogéneo	Etileno	14888	137	187	66
<b>Soportado</b>	<b>Etileno</b>	<b>15417</b>	<b>137</b>	<b>166</b>	<b>59</b>
Homogéneo	Etileno/Propileno	6400	120	23	8
<b>Soportado</b>	<b>Etileno/Propileno</b>	<b>338</b>	<b>128</b>	<b>135</b>	<b>48</b>
Homogéneo	Etileno/Hexeno	920	131	129	46
<b>Soportado</b>	<b>Etileno/Hexeno</b>	<b>336</b>	<b>125</b>	<b>112</b>	<b>39</b>
Homogéneo	Etileno/Estireno	600	130	130	46
<b>Soportado</b>	<b>Etileno/Estireno</b>	<b>1329</b>	<b>135</b>	<b>178</b>	<b>63</b>

\*(KgP/molxAtmxh); <sup>a</sup>Condiciones exp.: P= 5 atm, T<sub>p</sub>=70 °C, Al/M=3000, [Zr]=1 μmol; [Comonómero]=1 mol/L.

dor, es posible que el acceso al catalizador soportado sea limitado, reduciendo el número de sitios activos y, en consecuencia, su actividad.

El efecto de soportar dos especies de titanio (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>) con diferentes entornos químicos disminuyó drásticamente la actividad del catalizador híbrido con respecto a las mezclas de catalizador metalloceno y ZN; esto pudiera atribuirse a dos razones: 1) a que estas dos especies soportadas in situ probablemente compiten entre sí y producen una desactivación de las especies catalíticamente activas o 2) que el metalloceno soportado no favorezca la dispersión del TiCl<sub>4</sub>, lo cual produciría aglomeraciones durante la impregnación, disminuyendo así la estabilidad del TiCl<sub>4</sub> (28).

Por otra parte, las relaciones molares Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> no influyeron apreciablemente sobre las propiedades térmicas de los polímeros.

En la tabla 3 se presentan los resultados de la copolimerización de etileno con propileno, 1-hexeno y 1-octeno con los sistemas catalíticos Cp<sub>2</sub>Zr(N<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y Cp<sub>2</sub>Zr(N<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>-n(OHex)<sub>n</sub>/MAO. Se puede observar una reducción aprecia-

ble de la actividad y una disminución en las temperaturas de fusión y el porcentaje de cristalinidad de los copolímeros obtenidos, lo cual hace suponer la inserción de estos comonómeros en la cadena del polietileno. Para el caso del copolímero etileno-estireno la disminución de la temperatura de fusión no fue apreciable debido probablemente a una baja inserción de estireno en la cadena del polietileno. Por otra parte, la actividad del catalizador homogéneo en la copolimerización de olefinas fue mayor que la del catalizador soportado, a excepción del copolímero etileno/estireno. Esta disminución pudiera atribuirse al bloqueo de una de las caras del catalizador metalloceno por el soporte, impidiendo la incorporación de la olefina (27). En general, los porcentajes de cristalinidad y las temperaturas de fusión de los copolímeros obtenidos con el catalizador soportado fueron superiores a los encontrados con el catalizador homogéneo debido, posiblemente, a una interrupción de la inserción de los comonómeros sobre el catalizador metalloceno heterogenizado (27).

En la tabla 4 se muestran los resultados de la copolimerización con los sistemas catalíticos Cp<sub>2</sub>Zr(η<sup>1</sup>-OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y Cp<sub>2</sub>Zr(η<sup>1</sup>-OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>-n(OHex)<sub>n</sub>/

Tabla 4.  
Resultados de la copolimerización con el catalizador homogéneo  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2$  y heterogenizado  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ .

Catalizador	Copolimero	Act*	Tf °C	$\Delta\text{H}$ j/g	X %
Homogéneo	Etileno	31325	138	174,1	62
<b>Soportado</b>	<b>Etileno</b>	<b>26740</b>	<b>137</b>	<b>210,9</b>	75
Homogéneo	Etileno/Propileno	18072	103	58	21
<b>Soportado</b>	<b>Etileno/Propileno</b>	<b>20920</b>	<b>82/114</b>	<b>32/14</b>	<b>11/5</b>
Homogéneo	Etileno/Hexeno	9036	128	92	33
<b>Soportado</b>	<b>Etileno/Hexeno</b>	<b>6925</b>	<b>119</b>	<b>103</b>	<b>36</b>
Homogéneo	Etileno/Octeno	6600	118	62	22
<b>Soportado</b>	<b>Etileno/Octeno</b>	<b>905</b>	<b>122</b>	<b>82</b>	<b>29</b>

\*(KgP/mol\*Atm\*h); <sup>a</sup>Condiciones exp.: P=5 atm, T<sub>p</sub>=70 °C, Al/M=3000, [Zr]=1 μmol; [Comonomero]=1 mol/L.

MAO. Se puede observar una disminución en la actividad del catalizador a medida que aumentó el tamaño de la cadena del comonomero. Este comportamiento se atribuye al impedimento estérico provocado por los comonomeros, que puede dificultar la etapa de inserción.

Los copolímeros presentaron un descenso de la temperatura y calores de fusión respecto al homopolímero. Esto puede explicarse asumiendo que a medida que entran más unidades del comonomero en la cadena del polietileno, hay mayor perturbación y el orden de empaquetamiento se va perdiendo. En el caso del copolímero de etileno propileno se observaron dos temperaturas de fusión. Este resultado pudiera atribuirse a la existencia de una mezcla de dos tipos de sitios activos del catalizador soportado (50) o a que el catalizador pueda estar trabajando en forma bimodal, dando mezclas de polietileno y copolímero etileno-propileno (51). Otra de las razones pudiera estar relacionada con dos tipos de inserción del propileno en la cadena del polietileno en bloque y al azar.

Al comparar los resultados de las tablas 3 y 4 se puede observar que el sistema  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/$

MAO resultó ser mucho más activo hacia la copolimerización de  $\alpha$ -olefinas como consecuencia, probablemente, de un mayor grado de estabilización de las especies propagantes por el entorno que forman el contraión.

Por otra parte, estas diferencias indican que el grado de inserción de las olefinas, así como la actividad del catalizador, estuvo controlado por la estructura molecular del metaloceno.

## Conclusiones

Se observó que la naturaleza de los ligandos unidos al centro metálico influyó tanto en la actividad catalítica como en las propiedades de los polímeros para los catalizadores soportados y homogéneos.

El  $\text{MgCl}_2$  modificado con alcoxisilanos resultó ser un soporte mucho más eficiente que la sílica.

La heterogenización redujo la actividad catalítica de los complejos, a excepción  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^i\text{Bu}_2)_2$ , siendo los metalocenos soportados sobre  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  más activos que los soportados sobre  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ . Por otra parte, se obtuvo un incremento en las distribuciones de masas molares.

Las actividades de las mezclas ZN convencional y el catalizador  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  a diferentes relaciones molares fueron inferiores a las de los catalizadores individualmente considerados.

La actividad del sistema híbrido dependió de la relación molar de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) y del tipo de cocatalizador.

En general, las masas molares viscosimétricas de los polietilenos obtenidos con los metallocenos soportados sobre  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  superaron a las obtenidas con los catalizadores homogéneos puros.

Los sistemas catalíticos soportados  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^i\text{Bu})_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  fueron activos hacia la copolimerización de etileno con propileno, 1-hexeno y 1-octeno, siendo el más activo el  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$ .

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (Fonacit), proyecto S1-99000708, y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (Condes) de la Universidad del Zulia, proyecto CC-0476-04, por el soporte financiero a esta investigación.

### Referencias bibliográficas

- SEVERN J., CHADWICK J., DUCHATEAU R., FRIEDERICHS N. *Chemical Reviews* 105(11): 4073-4147, 2005.
- RYTTER E., OTT M. *Macromol Rapid Commun* 22: 1427-1431, 2001.
- TOSTA L., GOMES F., SOARES J., ANDRADE E., TEIXEIRA B. *J. Mol. Catal. A Chem.* 216: 45-50, 2004.
- FRANCESCHINI F., TAVARES T., GRECO P., BIANCHINI D., CHIARELLO F., GALLAND G., DOS SANTOS J., SOARES J. *J. Mol. Catal. A Chem.* 202: 127-134, 2003.
- ZECHLIN J., HAUSCHILD K., FINK G. *Macromol. Chem. Phys.* 201: 597-603, 2000.
- QUIJADA R., ROJAS R., NARVAEZ A., ALZADORA L., RETUERT J., RABAGLIATI F. *Applied. Catal. A. General* 166: 207-213, 1998.
- KIM J., SOARES J. *Macromol Rapid Commun.* 20: 347-350, 1999.
- SOGA K., KIM H., SHIONO T. *Macromol. Chem. Phys.* 195: 3347-3360, 1994.
- CHO H., CHOI D., LEE W. *J. of Appl. Poly. Sci.* 78: 2318-2326, 2000.
- JONGSOMJIT B., KAEWKRAJANG P., PRASERTHDAM P. *Eur. Poly. J.* 40: 2813-2817, 2004.
- MÄKELÄ-VAARNE N., NICHOLSON D., RAMSTAD A. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 200: 323-332, 2003.
- SILVEIRA F., LOUREIRO S., GALLAND G., STEDILE F., DOS SANTOS J., TERANISHI T. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 206: 389-398, 2003.
- RODRIGUES S., SILVEIRA F., DOS SANTOS J., FERREIRA M. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 216: 19-27, 2004.
- CHO H., CHUNG J., LEE W. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 159: 203-213, 2000.
- LOPES D., MARQUES M., DIAS M., RIBEIRO M., LOURENCO J. *Eur. Poly. J.* 40: 2555-2563, 2004.
- WEISS K., WIRTH-PFEIFER CH., HOFMANN M., BOTZENHARDT S., LANG H., BRUNING K., MEICHEL E. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 182-183: 143-149, 2000.
- MICHELOTTI M., ALTOMARE A., CIARDELLI F., ROLAND E. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 129: 241-248, 1998.
- TUDOR J., O'HARE D. *Chem. Commun.* 1: 603-604, 1997.
- ROSCOE S., FRECHET J., WALZER J., DIAS A. *Science.* 280: 270-273, 1998.
- STORK M., KOCH M., KLAPPER M., MULLEN K., GREGORIUS H., RIEF U. *Macromol. Rapid. Commu.* 20: 210-213, 1999.
- ALBERTI G., CONSTANTINO U., ALLULLI S., TOMASSINI N. *Inorg. Nucl. Chem.* 40: 1113-1117, 1978.

22. ALT H. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 214: 1703-1709, 1999.
23. HONG S., TERANISHI T., SOGA K. *Polymer* 39: 7153-7157, 1998.
24. BECK S., BROUGH A., BOCHMANN M. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 220: 275-284, 2004.
25. HONG S., BAN H., KISHI N., JIN J., UOZUMI T., SOGA K. *Macromol. Chem. Phys.* 199: 1393-1397, 1998.
26. SENSARMA S., SIVARAM S. *Macromol. Chem. Phys.* 200: 323-329, 1999.
27. CHO H., LEE W. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 191: 155-165, 2003.
28. CHUNG J., CHO H., KO Y., LEE W. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 144: 61-69, 1999.
29. HLATKY G. *Chem. Rev.* 100: 1347-1376, 2000.
30. SEVERN J., CHADWICK J., DUCHATEAU R., FRIEDERICHS N. *Chem. Rev.* 105: 4073-4147, 2005.
31. NAKAYAMA Y., BANDO H., SONOBE Y., KANEKO H., KASHIWA N., FUJITA T. *J. Catal.* 215: 171-178, 2003.
32. NAKAYAMA Y., BANDO H., SONOBE Y., FUJITA T. *J. Molec. Catal. A.* 213: 141-150, 2004.
33. SEVERN J., CHADWICK J. *Macromol. Rapid. Commun.* 25: 1024-1028, 2004.
34. SEVERN J., DUCHATEAU R., CHADWICK J. *Polymer. Int.* 54: 837-841, 2005.
35. SEVERN J., KUKALYEKAR N., RASTOGI S., CHADWICK J. *Macromol Rapid. Commun.* 26: 150-154, 2005.
36. SEVERN J., CHADWICK J. *Macromol. Chem. Phys.* 205: 1987, 2004.
37. SEVERN J., CHADWICK J., VAN AXEL CASTELLI V. *Macromolecules.* 37: 6258-6259, 2004.
38. KAMINSKY W. *U.S. Patent* 4544762.
39. PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J.J., MORILLO A. *Eur. Poly. J.* 38: 2093-2099, 2002.
40. PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J.J., MORILLO A., FERNÁNDEZ J.G. *Designed monomers and polymers.* 6: 1-10, 2003.
41. CHIRINOS J., FERNÁNDEZ J., PÉREZ D., RAJMANKINA T., PARADA A. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 231: 123-127, 2005.
42. ARÉVALO J. *Síntesis, caracterización y actividad catalítica de complejos metallocenos oxigenados tipo carboxilato de Ti y Zr para la polimerización de olefinas.* Trabajo especial de grado. Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, División de Posgrado, Departamento de Química, Maracaibo (Venezuela), 2004.
43. IBARRA D. *Síntesis y actividad de catalizadores tipo metalloceno amino sustituido para la polimerización de olefinas.* Trabajo especial de grado. Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química, Maracaibo (Venezuela), 2001.
44. MORILLO A., CHIRINOS J., IBARRA D., RAJMANKINA T., PARADA A. *Ciencia* 12 (1): 45-51, 2004.
45. CHIRINOS J., GUARENAS A., CHIRINOS A., RAJMANKINA T., PARADA A. *Ciencia* 6(3): 182-190, 1998.
46. BELELLI P., FERREIRA M., DAMIÁN D. *Applied. Catalysis. A. General.* 228: 189-202, 2002.
47. ALVEZ G., GARCIA R., CID R., ESCALONA N., GIL-LLAMBIAS F.J. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 46 (3): 363-372, 2001.
48. SILVEIRA F., LOUREIRO S., GALLAND G., STEDILE F., DOS SANTOS J., TERANISHI T. *J. Molec. Catal. A.* 206: 389-398, 2003.
49. MORILLO A., IBARRA D., RAJMANKINA T., PARADA A., PASSAGLIA E. *Designed monomers and polymers.* En prensa, 2006.
50. KIM J.D., SOARES J. *Macromol. Rapid. Común.* 20:347-350, 1999.
51. GORETZKI R., FINK G. *Macromol. Chem. Phys.* 200: 81-86, 1999.