

Síntesis, caracterización y actividad catalítica de complejos metallocenos amido sustituidos de zirconio para la polimerización de olefinas

Darmenia Ibarra, Ángel Morillo, Tamara Rajmankina, José Arévalo y Álvaro Parada*

Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4001-A, Venezuela.

Recibido: 10-11-06 Aceptado: 17-10-07

Resumen

Se sintetizaron tres amido metallocenos $Cp_2Zr(NR_2)_2$ (I, R=Et; II, R= "Pr; III, R= "Bu) a partir de la reacción de Cp_2ZrCl_2 con la correspondiente amina metalada con n-butillitio, con rendimientos del 66, 58 y 51%, respectivamente. La estructura química se confirmó por análisis de RMN de 1H y ^{13}C . Se hicieron estudios de homo y copolimerización de etileno con los complejos amido activados con metilaluminoxano (MAO), a diferentes condiciones experimentales. En las pruebas de polimerización de etileno con $Cp_2Zr(NR_2)_2$ y Cp_2ZrCl_2 , los amido metallocenos resultaron más activos que el metalloceno clorado, en el orden siguiente Bu > Pr > Et. La actividad de los amido metallocenos dependió directamente de la temperatura de polimerización, mientras que las masas molares mostraron un comportamiento inverso.

Palabras clave: Complejos metallocenos diamidos; polimerización de olefinas.

Synthesis, characterization and catalytic activity of amido-substituted metallocene complexes of zirconium for olefin polymerization

Abstract

Three different amide-type metallocene $Cp_2Zr(NR_2)_2$ (I, R=Et; II, R= "Pr; III, R= "Bu) were synthesized by reacting Cp_2ZrCl_2 with the lithium salt of the corresponding amine. Reasonable good yield, ranging between 50% to 66% were obtained. Complexes I-III were characterized by 1H and ^{13}C NMR. Complexes I-III were activated with Methylaluminoxane (MAO), and tested for ethylene homo- and co-polymerization under different experimental conditions. $Cp_2Zr(NR_2)_2$ resulted to be more active than the Cp_2ZrCl_2 precursor, with the activity being as function of the alkyl-amine substituent. An inverse trend in activity and molecular weight with polymerization temperature was observed.

Key words: Metallocene diamide complexes; polymerization of olefins.

* Autor para la correspondencia. E-mail: darmenia74@yahoo.com

Introducción

En la actualidad, la industria de las poliolefinas se ha enfocado en el desarrollo de sistemas catalíticos capaces no sólo de producir gran rendimiento, sino que también permita controlar la microestructura del polímero obtenido a partir de variaciones estructurales del precursor catalítico tipo metalloceno y de las condiciones de reacción (1-4).

La versatilidad en las variaciones de carácter estérico y electrónico de los ligandos empleados, para conformar la estructura del complejo organometálico, permite una amplia maniobra en el diseño de los sistemas catalíticos. Aunque las modificaciones en el complejo catalítico han estado enfocadas principalmente al estudio de los cambios dentro de los anillos aromáticos unidos por enlaces σ al centro metálico (5-7), la sustitución de los ligandos clorados por otros grupos unidos por enlaces-sigma (σ) al centro metálico ha sido explorada en las últimas décadas permitiendo la obtención de catalizadores con mejores rendimientos y polímeros con nuevas microestructuras (8-12). Entre estos grupos, los amido han tenido especial interés desde que Jordan (13) reportó un método de síntesis eficiente de *ansa*-metallocenos CH_2 Cp₂Zr(NR)₂ vía una ruta de eliminación de aminas. Kim (14) utilizó tres clases de compuestos amido metallocenos, *rac*-(EBI)Zr(NMe)₂, (EBI= ethylenebis(1-indenyl)), *rac*-(EBI)Zr(NC₄H₈)₂ y *rac*-Me₂Si(1-C₅H₂-2-Me-4-t-Bu)₂Zr(NMe)₂ activados con MAO en la copolimerización de propileno/hexeno, y determinó que la inserción del hexeno dependió de la estructura del amido compuesto. Kim et al. (15) hicieron un estudio comparativo de la polimerización de propileno con *rac*-(EBI)Zr(NMe)₂/MAO y *rac*-(EBI)ZrCl₂/MAO y demostraron que los mecanismos de polimerización son completamente distintos debido a las diferencias en el proceso de formación de las especies activas catiónicas de cada metalloceno en la reacción con MAO. Recien-

temente, Kim et al. (16) investigaron la efectividad de alquilos de aluminio y MAO como cocatalizadores en la polimerización de etileno con Cp*₂Zr(NMe)₂ (Cp* = C₅M₅) y determinaron, por análisis de grupos terminales del polímero, que la eliminación β -hidruro es el proceso principal de transferencia de cadena, para el sistema cocatalizado con MAO, mientras que la transferencia de cadena al cocatalizador llega a ser el dominante para los sistemas cocatalizados con alquilos de aluminio. En la literatura, existen muy pocos estudios sobre el efecto del tamaño de los ligandos homólogos nitrogenados unidos por enlaces σ al centro metálico. Algunos de los aportes en esta área han sido los de Morillo et al. (17) quienes reportaron la influencia del grupo alquilo de los complejos amido titanocenos CpTi(NEt)₃ y CpTi(NPr)₃ sobre la actividad en la polimerización de etileno, y determinaron que a medida que aumenta la longitud de la cadena de los grupos alquilos unidos al nitrógeno, disminuye la actividad del catalizador. Así mismo, Sinnema et al. (18) utilizaron tres complejos semi-metallocenos [σ -C₃H₄(CH₂)₂NR]TiCl₂ (R = ^tBu, ⁱPr, Me) en la polimerización de propileno y encontraron que el peso molecular de los polipropilenos obtenidos dependió fuertemente del sustituyente R unido al átomo de nitrógeno. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los complejos amidos sustituidos Cp₂Zr(NR)₂ (R = Et, Pr, Bu), y se discute la influencia del grupo alquilo sobre la actividad catalítica y las propiedades de las poliolefinas obtenidas con estos complejos, activados con metilaluminoxano.

Materiales y Métodos

El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en condiciones anaeróbicas, bajo atmósfera de nitrógeno, empleando la técnica del "Schlenk". Los solventes, tolueno y éter dietílico, fueron secados por reflujo sobre sodio/benzofenona y destilados bajo nitrógeno antes de su uso. El diclorometano (DCM) fue secado sobre CaH₂ y posteriormente destilado. La dietilamina, dipropilamina y dibutila-

mina (99% de pureza, Riedel-de Haën) se secaron con sodio y se destilaron antes de su uso. El MAO (10% p/p en tolueno) de la Albarmarle Corporation, el n-butillitio (2,5 M, Aldrich) y el complejo organometálico Cp_2ZrCl_2 (98%, Aldrich) se utilizaron sin tratamiento previo. El nitrógeno (99,99%, Praxair) se pasó sucesivamente por columnas rellenas con NaOH, CaCl_2 , y P_2O_5 , a fin de eliminar trazas de humedad. El etileno (99,7%, Matheson) y la mezcla etileno-propileno se desoxigenaron haciéndolos pasar a través de columnas con catalizador BASF R3-11 y tamiz molecular 4 Å.

Los espectros RMN se registraron en un espectrómetro Bruker operado a 400 MHz para ^1H y a 100 MHz para ^{13}C usando CDCl_3 como solvente. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm empleando la señal de tetrametilsilano (TMS) como referencia.

Síntesis de los complejos amido metallocenos

Síntesis de bis (ciclopentadienil) bis(dietilamido)zirconio (I)

En un Schlenk, provisto de agitación magnética, se colocaron 50 mL de éter dietílico y 1,384 mL (3,46 mmol) de n-butillitio (2,5M en hexano) a -10°C . A esta solución se le agregó lentamente 0,36 mL (3,46 mmol) de dietilamina y se mantuvo en agitación constante durante 1 hora. Posteriormente, la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y el solvente se removió al vacío. Seguidamente, la amina metalada (3,46 mmol) se hizo reaccionar con una solución de Cp_2ZrCl_2 (1,73 mmol) en DCM a -20°C y en agitación constante por 16 horas. La mezcla de reacción se filtró en una columna de celite para eliminar las sales de litio formadas. Posteriormente, los volátiles fueron removidos bajo presión reducida y el producto se obtuvo como un sólido de color amarillo-naranja con un rendimiento del 66,5%. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 6,3 (s, 10H, Cp); 2,6 (q, 8H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$); 1,1 (t, 12H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C (100 MHz,

CDCl_3 , ppm): 112 (Cp); 44 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_3$); 15 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_3$).

Síntesis de bis (ciclopentadienil)bis (dipropilamido)zirconio (II)

Este compuesto se preparó de manera similar a **I** a partir de 1,376 mL (3,44 mmol) de n-butillitio, 0,5 mL (3,44 mmol) de dipropilamina y 1,72 mmol Cp_2ZrCl_2 . El producto **II** se obtuvo como un sólido de color marrón con un rendimiento del 58,2%. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , ppm): 6,1 (s, 10H, Cp); 2,5 (t, 8H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,4 (m, 8H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0,8 (t, 12H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 114(Cp); 50 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 20 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 12 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Síntesis de bis (ciclopentadienil) bis(dibutilamido)zirconio (III)

Para la síntesis de este complejo se siguió el procedimiento descrito para el complejo **I** a partir de 1,44 mL (3,6 mmol) de n-butillitio, 0,6 mL (3,6 mmol) de dibutilamina y 1,8 mmol de Cp_2ZrCl_2 . El producto **III** se obtuvo como un sólido de color naranja oscuro con un rendimiento del 51,1%. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 6,2 (s, 10H, Cp); 2,8 (t, 8H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,8 (m, 8H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,2 (m, 8H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0,8 (t, 12H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 112(Cp); 48 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 30 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 19 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 12 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Polimerización y caracterización de los polímeros

Las polimerizaciones de etileno y la copolimerizaciones de etileno/propileno, etileno/1-hexeno y etileno/estireno se llevaron a cabo, a una presión de 5 bar, en un autoclave de acero inoxidable de 500 mL de capacidad, provisto de agitación mecánica y control de temperatura, al que se agregaron: 200 mL de tolueno y la cantidad necesaria de MAO (10% p/p tolueno) para obtener la rela-

ción Al/Zr de 3000. Esta mezcla se agitó por espacio de 10 min hasta alcanzar la temperatura de trabajo deseada. Posteriormente, se adicionó 1 μmol del precursor catalítico en tolueno. Después de 5 minutos de agitación, el nitrógeno fue evacuado y el sistema se saturó con monómero o la mezcla de monómeros.

Las polimerizaciones de etileno se realizaron en un rango de temperaturas de 0°C a 90°C con los complejos **I** y **III**, y con los complejos Cp_2ZrCl_2 y **II** a 70°C.

Las copolimerizaciones de etileno/1-hexeno y etileno/estireno se llevaron a cabo a 70°C, usando el complejo **III**, empleando 14mmol de 1-hexeno y 32 mmol de estireno, respectivamente.

En el caso de las copolimerizaciones de etileno/propileno, la mezcla de gases se preparó separadamente a temperatura ambiente, en un cilindro de acero de 40 L. El propileno se suministró a 1,6 bar seguido por la introducción del etileno, hasta alcanzar una presión total final de 6,8 bar; para evitar la condensación de los monómeros y mantener 5 bar de presión en la copolimerización la temperatura del cilindro se mantuvo a 60°C, empleando cintas de calentamiento.

Las reacciones de polimerización se detuvieron después de 0,5 h mediante la suspensión del suministro de monómero y el envenenamiento del sistema catalítico con una mezcla $\text{CH}_3\text{OH} / \text{HCl}$ al 3%.

Los polímeros se lavaron en forma convencional con una mezcla de hexano/metanol, se filtraron y secaron a 40°C en una estufa al vacío hasta peso constante.

El estudio de las propiedades térmicas (temperatura y calor de fusión) se realizó en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de Rheometric Scientific modelo QC & Plus. Las muestras se fundieron a 170°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo flujo de nitrógeno y mantenidas a esa temperatura por 5 min. Posteriormente, se enfriaron lentamente a 30°C. Los termogra-

mas se obtuvieron por recalentamiento de las muestras a una velocidad de calentamiento 10°C/min.

La viscosidad intrínseca de los polímeros, $[\eta]$, se determinó en decalina a 135°C \pm 0.01°C en un viscosímetro automático LAUDA PVS1. El cálculo del peso molecular viscosimétrico se realizó empleando la ecuación de Mark-Houwink, $[\eta] = 62 \times 10^{-3} M_{\text{vis}}^{0.7}$

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la polimerización de etileno con los precursores catalíticos Cp_2ZrCl_2 , $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NPr}_2)_2$ y $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NBu}_2)_2$ activados con MAO. El orden de actividad resultó ser $\text{Bu} > \text{Pr} > \text{Et} > \text{Cl}$. Las actividades encontradas están asociadas a factores electrónicos y estéricos de los ligandos amidos y cloros presentes en los precursores catalíticos. Los resultados demuestran que la actividad es altamente sensible al cambio de los ligandos Cl por los grupos amido, mientras que entre estos últimos depende ligeramente de la capacidad electrodonadora del grupo alquilo. El ligero incremento de la actividad con el aumento en la densidad electrónica al centro metálico puede ser explicado considerando que el ligando con mayor habilidad electrodonadora incrementa la velocidad de formación de las especies activas (19).

Los complejos Cp_2ZrX_2 , donde $\text{X} = \text{Cl}$, NEt_2 , NPr_2 y NBu_2 pueden ser alquilados por el MAO y/o TMA libre contenido en el MAO, seguido por la activación para dar el complejo zirconoceno alquil catiónico $[\text{Cp}_2\text{ZrR}^+]$, el cual es un electrófilo muy fuerte y, consecuentemente, muy sensible. Además, es razonable que los ligandos liberados durante la formación de la especie activa puedan estar en el entorno del complejo catalítico, ayudando a la estabilización de las especies propagantes, según su capacidad electrodonadora (19).

Igualmente, se percibe una ligera influencia de los ligandos sobre las propiedades de los polietilenos en función de su capacidad electrodonadora. Los polietilenos ob-

Tabla 1
Resultados de la polimerización de etileno con Cp_2ZrCl_2 , $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2$ (**I**), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NPr}_2)_2$ (**II**) y $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NBu}_2)_2$ (**III**), activados con MAO ^a.

Catalizador	Rendimiento (g)	Actividad (kgPE molZr ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$
Cp_2ZrCl_2	14,7	5680	132	183	65	8,2
I	33,2	13300	135	209	74	7,2
II	35,0	14040	137	200	71	5,9
III	37,2	14800	137	187	66	5,7

^a Condiciones experimentales: Tp= 70°C; 1 μmol de Zr; Relación Al/Zr= 3000.

tenidos presentaron temperaturas de fusión en el rango entre 132 y 137°C característicos de polietilenos de alta densidad (20). Las masas molares no mostraron variación apreciable, mientras que en los calores de fusión se observa un descenso como consecuencia de la disminución del grado de cristalinidad que pareciera estar en relación inversa con la actividad catalítica.

La temperatura de polimerización (T_p) es considerada como una de los factores operacionales más importantes para la polimerización. Con el propósito de investigar los efectos de la temperatura de polimerización sobre la actividad catalítica y propiedades de los polímeros, se hicieron polimerizaciones con $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2$ y $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NBu}_2)_2$, a diferentes temperaturas cuyos resultados se muestran en la Tabla 2.

Las actividades se incrementaron progresivamente con la temperatura de polimerización hasta alcanzar un máximo alrededor de los 70°C, para los dos sistemas en estudio, manteniendo la tendencia de ser más activo el complejo $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NBu}_2)_2$. El aumento de las actividades con el incremento de la temperatura puede ser razonablemente atribuido al incremento en la velocidad de inserción con la temperatura o a una fuerte interacción del grupo NR_2^- con el centro metálico a bajas temperaturas (21). Por otra parte, a elevadas temperaturas ocurre un descenso de la actividad de los sistemas catalíticos en estudio debido, probablemente,

a algún tipo de desactivación (reducción, descomposición., etc) de las especies propagantes (22-23).

Los valores de \bar{M}_v decrecen con el aumento de la temperatura de polimerización, producto del incremento de la velocidad de las reacciones de transferencia de cadena sobre la de propagación.

En todos los casos los polietilenos obtenidos mostraron temperatura de fusión entre 135-138°C, en concordancia con el polietileno de alta densidad (HDPE) (20). Las entalpías de fusión se incrementaron como consecuencia del aumento del grado de cristalinidad, en el rango de 51 a 82% y 44 a 69%, para los dos precursores considerados.

En vista de que el complejo $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NBu}_2)_2$ resultó el más activo en la polimerización de etileno, se hicieron pruebas de copolimerización de etileno con -olefinas con éste, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3. Los rendimientos encontrados son inferiores a los observados para la homopolimerización de etileno, comportamiento que se atribuye al impedimento estérico provocado por los comonómeros, que puede dificultar la etapa de inserción. Los copolímeros presentaron un descenso de la temperatura de fusión y calores de fusión respecto al homopolímero, indicativo de la reducción de la cristalinidad como consecuencia de la inser-

Tabla 2
Efecto de la temperatura de reacción (T_p) en la polimerización de etileno con $Cp_2Zr(NEt_2)_2$ (I) y $Cp_2Zr(NBu_2)_2$ (III), activados con MAO ^a.

T_p (°C)	Catalizador	Rendimiento (g)	Actividad (kgPE molZr ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	T_f (°C)	H_f (J/g)	X_c (%)	\overline{M}_v x10 ⁻⁴
0	I	0,4	164	137	136	51	99,0
	III	0,6	256	137	123	44	99,8
25	I	9,2	3700	136	154	54	69,0
	III	9,7	3870	138	139	49	70,2
50	I	20,5	8200	137	163	58	32,9
	III	21,0	8400	137	158	56	36,7
70	I	33,2	13300	135	209	74	7,2
	III	37,0	14800	137	187	66	5,7
90	I	30,0	12000	135	231	82	4,6
	III	31,4	12560	137	194	69	5,1

^a Condiciones experimentales: Relación Al/Zr= 3000; 1mol de Zr.

Tabla 3
Resultados de la copolimerización de etileno con α -olefinas con el sistema $Cp_2Zr(NBu_2)_2/MAO$ ^a.

Polímero	Rendimiento (g)	Actividad (kgPE molZr ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	T_f (°C)	H_f (J/g)
Etileno/Propileno	16,0	6400	120	23
Etileno/1-hexeno	2,3	920	131	129
Etileno/Estireno	1,5	600	130	130

^a Condiciones experimentales: $T_p=70^\circ\text{C}$, 1mol de Zr, Relación Al/Zr= 3000.

ción del comonómero en la cadena lineal del polietileno.

Conclusiones

En las pruebas de polimerización de etileno con $Cp_2Zr(NEt_2)_2$, $Cp_2Zr(NPr_2)_2$, $Cp_2Zr(NBu_2)_2$ y Cp_2ZrCl_2 , los amido metallocenos resultaron más activos que el metalloceno clorado, en el orden siguiente ${}^n\text{Bu} > {}^n\text{Pr} > \text{Et}$.

Las actividades catalíticas y los pesos moleculares de los polímeros obtenidos con estos sistemas fueron altamente dependientes de la temperatura de polimerización.

Los cambios en densidad electrónica de los ligandos unidos al centro metálico afectaron la actividad catalítica, peso molecular y propiedades térmicas de los polímeros.

Los complejos amidos metallocenos fueron activos en la copolimerización de etileno/propileno, etileno/estireno y etileno/1-hexeno.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONACIT proyecto S1-99000708 y al CONDES proyecto CC-0249-06 de la Universidad del Zulia por el financiamiento de esta investigación.

Referencias Bibliográficas

1. KAMINSKY W., LABAN A. *Applied Catalysis A: General* 222:47-61, 2001.
2. ALBERS I., KAMISKY W., WEINGARTER U. *Catalysis Communications* 3:105-112, 2002.
3. ARMSTRONG D., HENDERSON W., LITTLE I., JENNY C., KENNEDY A., MCKEOWN A., MULVEY R. *Organometallics* 19:4369-4375, 2000.
4. ALT H., REB A. *J. Mol Cat Chem* 175: 43-50, 2001.
5. MÖHRING P., COVILLE N. *J Organomet Chem* 479:1-29, 1994.
6. SUZUKI N., MISE T., YAMAGUCHI Y., CHIHARA T., IKEGAMI Y., OHMORI H., MATSUMOTO A., WAKATSUKI *J Organomet Chem* 560: 47-54, 1998.
7. LEE I., GAUTHIER W., BALL J., IYENGAR B., COLLINS S. *Organometallics* 11: 2115-2122, 1992.
8. MACK H., EISEN M. *J Organomet Chem* 525: 81-87, 1996.
9. LOPES D., DIAS M., MARQUES M., GROFOV A. *Polym Bull* 45: 365-372, 2000.
10. DIAS M., LOPES D., GRAFOV A. *J Mol Cat A Chem* 185: 57-65, 2002.
11. HENDERSON K., HIND A., KENNEDY A., MCKEOWN MULVEY R. *J Organomet Chem* 656: 63-70, 2002.
12. BENETOLLO F., CAVINATO G., CROSARA L., MILANI F., ROSSETTO G., SCELZA C., ZAMELA P. *J Organomet Chem* 555:177-185, 1998.
13. DIAMOND G., JORDAN R. *Organometallics* 15: 4045-4053, 1996.
14. KIM I. *Macromolecular Rapid Communications* 19: 299-303, 1998.
15. KIM I., HWANG G. *JMS-Pure Appl Chem A* 35 (12):1987-1993, 1998.
16. KIM I., HA C. *J Mol Cat Chem* 210:47-52, 2004.
17. MORILLO A., CHIRINOS J., RAJMANKINA P., IBARRA D., AREVALO J., PARADA A. *J Chem Research (S)* 238-239, 2003.
18. SINNEMA P., HESSEN B., TEUBEN J. *Macromol Rapid Commun* 21: 562-566, 2000.
19. QIAN Y., ZHANG H., QIAN X., CHEN B., HUANG J. *Eur Polym J* 38: 1613-1618, 2002.
20. FATOU. *Handbook of polyolefins, synthesis and properties C. Vasile and R. B. Seymour.* 235, 1993.
21. CHIRINOS J., AREVALO J., RAJMANKINA P., MORILLO A., IBARRA D., BAHASAS A., PARADA A. *Polymer Bulletin* 51: 381-387, 2004.
22. TSAI W., CHIEN J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 32: 149-158, 1994.
23. GREEN M., ISHIHARA N. *J Chem Soc Dalton Trans* 657-665, 1994.