

SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ziegler–Natta BIMETÁLICOS TITANIO–HIERRO PARA LA HOMO Y COPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO CON α -OLEFINAS DE CADENA LARGA

Alex Méndez*, Erwin Villalobos, José Campos, Juan Chirinos, Darmenia Ibarra, Ángel Morillo

Laboratorio de Polímeros. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo–Venezuela. Correo electrónico: alexmendezd85@gmail.com

Recibido: Junio de 2020; Aceptado: Julio de 2020

RESUMEN

Los catalizadores del tipo Ziegler–Natta (ZN) son los principales sistemas empleados en la producción de polietileno lineal de baja densidad, el cual en los últimos años ha demostrado un buen equilibrio entre costo, aplicación y sostenibilidad ambiental. Es por esto, que en este trabajo se sintetizaron catalizadores del tipo $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4-n(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$, donde se varió el orden de impregnación de los precursores de titanio y hierro, resultando más eficiente el catalizador que fue obtenido mediante la impregnación previa del FeCl_3 . Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de UV–visibles y fluorescencia de rayos X, con las cuales se pudo confirmar la modificación del soporte y la correspondiente impregnación con la sal de titanio. Asimismo, se evaluó el catalizador activo hacia la polimerización de etileno a dos temperaturas de reacción (25 y 50°C), mostrando la mejor productividad a la temperatura más baja. Por otro lado, éste también resultó ser eficiente hacia las reacciones de copolimerización de etileno con α -olefinas de cadena larga (1–hexeno, 1–deceno y 1–hexadeceno), obteniéndose las actividades más destacadas en la copolimerización de etileno y 1–hexadeceno. Las poliolefinas obtenidas, se caracterizaron por viscosimetría, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido.

Palabras claves: Catalizadores Ziegler–Natta, cloruro férrico, temperatura de polimerización, polietileno lineal de baja densidad.

ABSTRACT

Ziegler–Natta (ZN) type catalysts are the main systems used in the production of linear low–density polyethylene, which in recent years has shown a good balance between cost, application, and environmental sustainability. This is why, in this work, catalysts of the $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4-n(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$ type were synthesized, where the impregnation order of the titanium and iron precursors was varied, resulting in more efficient catalyst which was obtained by pre–impregnating FeCl_3 . The catalysts were characterized by UV–visible and X–ray fluorescence techniques, with which it was possible to confirm the modification of the support and the corresponding impregnation with the titanium salt. Likewise, the active catalyst towards the polymerization of ethylene was evaluated at two reaction temperatures (25 and 50°C), showing the best productivity at the lowest temperature. On the other hand, it also turned out to be efficient towards the copolymerization reactions of ethylene with long–chain α -olefins (1–hexene, 1–decene and 1–hexadecene), obtaining the most outstanding activities in the copolymerization of ethylene and 1–hexadecene. The polyolefins obtained were characterized by viscosimetry, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy.

Key words: Ziegler–Natta catalysts, ferric chloride, polymerization temperature, linear low–density polyethylene.

INTRODUCCIÓN

La introducción de una α -olefina en la cadena del polietileno da como producto un polímero con ramificaciones de longitudes cortas, conocido como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés, *Linear Low Density Polyethylene*). Estas ramificaciones cambian la estructura y en consecuencia las propiedades del producto polimérico obtenido. En este sentido, los copolímeros de etileno con otras α -olefinas presentan propiedades finales distinguibles de los homopolímeros, que permiten utilizarlos en importantes aplicaciones como lo son la fabricación de

envases, envolturas, mangueras, entre otros; aunado a todas estas bondades antes mencionadas, es importante destacar también su bajo impacto ambiental en comparación con el polietileno, dichas razones justifican el interés por la producción de este tipo de materiales que muestran un buen equilibrio entre costo, aplicación y sostenibilidad ambiental [1–2].

En este mismo orden de ideas, la tecnología de síntesis comercial de LLDPE se realiza mediante catalizadores del tipo metallocenos y catalizadores *Ziegler–Natta* (ZN) heterogéneos, donde éstos últimos, juegan un papel dominante en la producción de este tipo de poliolefinas, debido a su bajos costos y altos rendimientos catalíticos, por lo que en la actualidad más del 80% de la producción de LLDPE se obtiene gracias a ellos [1,3].

Asimismo, el éxito de los catalizadores ZN en la producción de olefinas a escalas industriales, justifica las constante modificaciones a las cuales se han sometido estos sistemas desde la década de 1950 cuando fueron descubiertos, modificaciones que le han permitido aumentar las actividades y mejorar las propiedades finales de las poliolefinas sintetizadas, ya que, a pesar de las excelentes características de los precursores catalíticos en cuestión, se debe resaltar que éstos poseen sitios activos poco uniformes, de modo que exhiben distintas reactividades que conllevan a la obtención de materiales poliméricos heterogéneos en cuanto a sus propiedades finales [4].

En tal sentido, una de las mejoras en estos precursores catalítico con respecto a lo mencionado anteriormente, ha sido la introducción del soporte en los catalizadores ZN, se han explorado varios tipos de soportes catalíticos y hasta la actualidad, el que ha brindado los mejores resultados es el MgCl_2 , motivo por el cual, sigue siendo de interés para la comunidad científica. Uno de los tratamientos más exitosos para MgCl_2 , es la interacción de éste con un alcohol y su posterior modificación con SiCl_4 , el cual produce un soporte conteniendo aductos de alcoxisilanos del tipo $\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n}(\text{OR})_n$, capaz de soportar TiCl_4 para generar catalizadores de alta eficiencia hacia la polimerización de etileno, propileno y etileno/ α -olefinas con excelentes propiedades [5–6].

Por otro lado, en la última década se ha venido modificado el soporte del MgCl_2 con otros agentes metálicos del tipo ácidos de Lewis (MnCl_2 , ZnCl_2 , NaCl , AlCl_3 , FeCl_2 , FeCl_3), con lo cual se logra modificar la red cristalina del soporte, lo que se traduce en una mayor generación de sitios activos, aspecto que se evidencia con rendimientos catalíticos más altos hacia la homopolimerización y copolimerización de etileno con α -olefinas en comparación con los catalizadores convencionales [7–10].

Tomando en cuentas las razones antes expuestas, en este trabajo se sintetizaron y evaluaron catalizadores del tipo $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$, hacia la homo y copolimerización de etileno con α -olefinas de cadena larga.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos. Todas las manipulaciones experimentales se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno de alta pureza empleando técnica estándar de *Schlenck*. El MgCl_2 anhidro (*Aldrich*) fue secado por calentamiento a 160°C al vacío durante 4 horas. El FeCl_3 anhidro (*Aldrich*) fue secado durante 4 horas a presión reducida. El TiCl_4 (*Aldrich*), SiCl_4 (*Witco*), 1-hexanol (*Aldrich*) y las olefinas 1-hexadeceno, 1-deceno y 1-hexeno (*Aldrich*), se destilaron bajo presión reducida, previo a su uso. El *n*-hexano e isooctano (*Aldrich*), se utilizaron después de secarlos en reflujo con sodio/benzofenona. El trietilaluminio (TEA) (*Schering*) y el etileno grado monómero (*Matheson*, 99,99%), se usaron sin tratamiento previo.

Síntesis del catalizador $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4 \cdot n(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$ (A-25). En un *Schlenck* provisto de agitador magnético y en ambiente de nitrógeno se colocó el MgCl_2 , el mismo se secó a 160°C durante 4 horas a presión reducida luego, a temperatura ambiente, se adicionó el FeCl_3 en un porcentaje m/m = 25% con respecto al MgCl_2 , a continuación se agregó el 1-hexanol para una relación Mg/OH = 1:3 y 5 mL de isooctano, la mezcla se mantuvo a 80°C durante 3 horas en agitación constante. Posteriormente se adicionó el SiCl_4 para una relación OH/Si= 1:1 y 15 mL de *n*-hexano, el sistema se llevó nuevamente a 80°C durante 3 horas. Una vez a temperatura ambiente, se adicionó el TiCl_4 en una relación Ti/Mg = 1:1, sometándose nuevamente el sistema a la temperatura de reflujo durante tres horas. Seguidamente se realizaron 5 lavados con 20 mL de *n*-hexano y, por último, el sistema catalítico se disolvió en 50 mL de isooctano.

Síntesis del catalizador $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4 \cdot n(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$ (B-10). Para la síntesis de este catalizador se llevaron a cabo los mismos pasos descritos en el catalizador (A-25) hasta la impregnación con TiCl_4 , después de las respectivas lavadas, se continuó con la adición del FeCl_3 anhídrido al 10% (m/m) en relación al MgCl_2 , la mezcla se llevó a reflujo durante tres horas, una vez finalizado este proceso, se le realizaron lavados al sistema catalítico con *n*-hexano y se disolvió en 50 mL de isooctano.

Reacciones de polimerización. Se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo *Schlenck*, provisto de agitación magnética agregando la cantidad necesaria de catalizador para obtener 10 μmol de especie activa (Ti); como cocatalizador se empleó TEA a una relación molar Al/Ti igual a 100, se agregaron 50 mL de isooctano y se dejó 5 minutos de maduración al sistema catalítico con una agitación magnética de 500 rpm, luego se despresurizó dicho sistema y se suministró la corriente del monómero a una presión constante de 1 atm durante 10 minutos a la temperatura en estudio (25 – 50°C). Concluido el tiempo de reacción, se detuvo el suministro del monómero, para luego ventear el exceso de etileno, el sistema catalítico fue desactivado con HCl 1M e isopropanol. Los productos sólidos fueron filtrados al vacío y secados en una estufa a 50°C .

Reacciones de copolimerización. Las copolimerizaciones de etileno–1–hexadeceno, etileno–1–deceno y etileno–1–hexeno, se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo *Schlenck*, provisto de agitación magnética cargado con 10 μ mol de especie activa (Ti); como cocatalizador se empleó TEA a una relación molar Al/Ti de 100, se agregaron 50 mL de isooctano como disolvente y se dejó 5 minutos de maduración al sistema catalítico, luego se despresurizó dicho sistema y paso seguido se suministró la corriente del etileno, a una presión constante de 1 atm, a temperatura de 25°C, la inyección del comonómero al sistema de reacción se realizó adicionando 5 mL éste en varios tiempos (10, 30 y 60 minutos) de iniciada la polimerización, dejándose avanzar por una hora más. A continuación, se inhibió la reacción mediante la suspensión del suministro del monómero, seguido por el envenenamiento del sistema catalítico con una solución de isopropanol con ácido clorhídrico al 3%. Los copolímeros obtenidos se lavaron, filtraron y secaron hasta masa constante.

Caracterización de los catalizadores y las poliolefinas. El procedimiento para la caracterización de los catalizadores y los productos obtenidos, fue descrito en un trabajo previo realizado por este grupo de investigadores [7].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores. Se llevó a cabo la síntesis de catalizadores bimetálicos con base a Ti–Fe del tipo $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4 \cdot n \cdot (\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$, en los mismos se estudió el orden de impregnación de la sal FeCl_3 en el soporte, en la Figura 1 podemos apreciar la apariencia física de ambos precursores catalíticos sintetizados, para la síntesis del precursor (A–25), la impregnación del hierro fue previo al titanio, al cual reconocemos por su aspecto más voluminoso y una coloración verde más intensa en comparación con su homólogo (B–10), que se obtuvo por medio de una impregnación inversa, en otras palabras, en el soporte de este catalizador, el hierro fue impregnado posterior al titanio, presentando una coloración verde opaco y una mayor sedimentación.



Figura 1. Precursor catalítico (A-25) (izquierda) y (B-10) (derecha).

En ese mismo orden de ideas, con la finalidad de evaluar los catalizadores en estudio hacia la homopolimerización de etileno, se procedió a su correspondiente caracterización, la cual se basó en el análisis químico multielemental de los reactantes, el soporte y los catalizadores, mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX), los resultados de éste análisis, así como, el contenido de titanio en el “*slurry*”, determinado mediante espectrofotometría UV-visible, fueron descritos previamente en otro trabajo por Méndez *et al.* [7].

Asimismo, es importante destacar que el método de impregnación secuencial se emplea con el objetivo de distribuir superficialmente dos o más precursores activos sobre un soporte determinado, el efecto del orden de impregnación tiene influencias marcadas en las características finales de los catalizadores, entre las cuales se destacan las actividades y el control morfológico, dicho efecto de impregnación ha sido estudiado por Huang *et al.* [11], los cuales han descrito la formación de catalizadores bimetálicos, que muestran desempeños condicionados por el orden de adición de los precursores en diferentes reacciones químicas. De igual forma el porcentaje (m/m) de los precursores, también tienen un papel importante en cuanto a la actividad y las propiedades finales de las poliolefinas se refiere [7-9].

Tomando como soporte lo anterior, se procedió a realizar una evaluación catalítica preliminar de ambos precursores, en tal sentido, el catalizador (A-25) presentó una respuesta positiva hacia las reacciones de homopolimerización de etileno, no siendo así, para su análogo (B-10), queda claro que la secuencia de impregnación tiene influencia fuertemente marcada en las propiedades de los catalizadores bimetálicos, como se dijo anteriormente, siendo esta la variable de mayor influencia en comparación con el porcentaje (m/m) del hierro, debido a que, cotejando estos resultados con los obtenidos en otro trabajo realizado por este grupo de investigadores, donde se variaron los

porcentajes (m/m) de FeCl_3 en los precursores sintetizados y se mantuvo constante el orden de impregnación, se obtuvo como resultado sistemas catalíticos activos en todos los casos hacia las reacciones en cuestión, lo que deja claro que la inactividad del precursor (B-10) corresponde netamente a la secuencia de impregnación [7].

Evaluación catalítica hacia la homopolimerización de etileno. El catalizador bimetálico (A-25) fue evaluado hacia la homopolimerización de etileno, las condiciones como el tipo de disolvente, el cocatalizador y la relación Al/Ti para estas evaluaciones, fueron modeladas anteriormente por este grupo de investigación [7], resultando como condiciones idóneas el isooctano como medio de reacción, el TEA como cocatalizador a una relación de 100. Con la finalidad de evaluar los efectos de las variables más influyentes en el comportamiento de los catalizadores ZN y teniendo en cuenta que la temperatura de polimerización afecta fuertemente los rendimientos de estos sistemas catalíticos, debido a que, un cambio en la temperatura puede alterar esencialmente la activación y la estabilización de los centros activos [12], se estudió entonces el efecto de la temperatura de polimerización con el catalizador en cuestión, en la Tabla 2, se pueden observar los resultados obtenidos.

Tabla 2. Evaluación catalítica del catalizador (A-25) hacia la homopolimerización.

<i>Polietileno</i>	<i>Temperatura de polimerización °C</i>	<i>Actividad^(a)</i>	<i>$M_{vis} \text{ (g/mol)} * 10^{-5(b)}$</i>
P-1	25	71	7,33
P-2	50	38	0,45

^(a) kg de pol/gTi·h·atm, P = 1 atm, Ti = 10 μmol , cocatalizador: TEA, Al/Ti = 100, disolvente: isooctano; ^(b) $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A partir de los datos de la tabla anterior, se puede verificar el efecto de la temperatura en las reacciones de homopolimerización de etileno con el catalizador antes mencionado, donde el aumento de la temperatura afecta negativamente el rendimiento catalítico, esto puede estar justificado por una sobrerreducción del Ti, ya que, es bien conocido el alto poder de reducción del TEA y en combinación con altas temperatura de polimerización, posiblemente se favorezca la formación de especies Ti^{+2} , las cuales son menos activas. Por otro lado, la masa viscosimétrica de los polietilenos obtenidos, también se vio afectada, el polímero sintetizado a la menor temperatura (P-1) mostró una masa viscosimétrica mucho más alta que su homólogo (P-2), estos resultados son similares a los reportados por Pongchan et al [12].

Evaluación catalítica hacia la copolimerización de etileno. El catalizador bimetálico (A-25) se probó hacia la copolimerización de etileno/ α -olefinas de cadena larga, bajo diferentes tiempos de

inyección del comonómero. En la Figura 2, se muestran los resultados de las copolimerizaciones, donde podemos destacar en primera instancia, el decaimiento en la actividad catalítica del precursor en todas las evaluaciones realizadas, en comparación con la homopolimerización.

Por otro lado, el tiempo de inyección del comonómero fue determinante en el rendimiento del catalizador en estudio, arrojando las mejores actividades a los 60 minutos para todas las α -olefinas estudiadas, en tal sentido, el tiempo de inyección del comonómero tuvo una secuencia del tipo: 60 min > 30 min > 10 min, en donde cabe destacar que, para el tiempo de inyección de 10 minutos, el catalizador presentó una actividad similar para las todas las α -olefinas. Las bajas actividades encontradas cuando se inyecta el comonómero a menor tiempo, puede ser consecuencia de la competencia entre las dos olefinas por los centros activos [6].

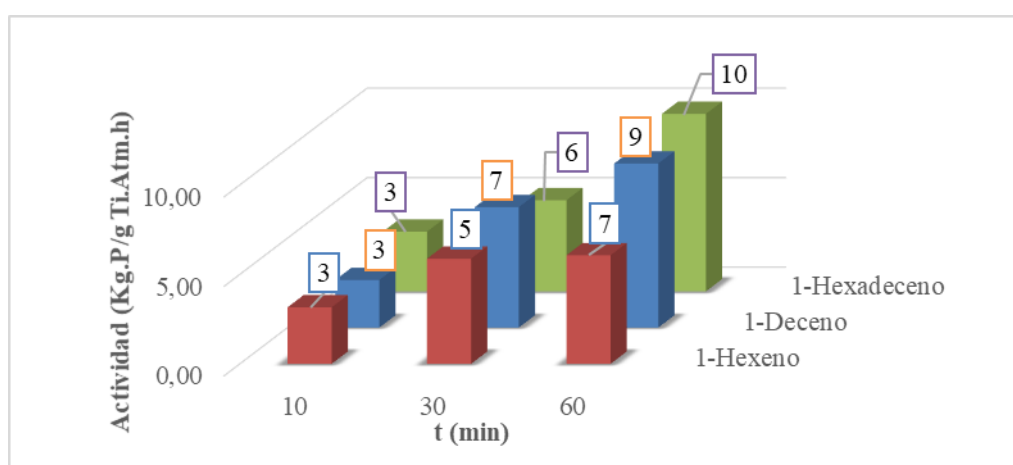


Figura 2. Desempeño catalítico de (A-25) en las reacciones de copolimerización de etileno con α -olefinas de cadena larga.

Asimismo, en la figura también se observa, como las actividades aumentan cuando se incrementa la cadena de las α -olefinas, esto puede atribuirse al tamaño de las ramificaciones de éstas, el cual facilita la difusión, hacia los sitios o centros activos, esta difusión puede estar favorecida, por el alto volumen que ocupa el polímero naciente provocado por las ramificaciones largas de comonómeros insertadas en la cadena creciente del polietileno, que a su vez, afecta la cristalinidad de este material polimérico, aspecto que se discute a continuación [6].

Análisis térmico y morfología de las poliolefinas. Los homopolímeros sintetizados, así como, los copolímeros obtenidos con el mejor rendimiento catalítico (a un tiempo de inyección de 60 minutos), se caracterizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (de sus siglas en inglés, SEM), en la Tabla 3, se muestran las propiedades térmicas y las densidades de los mismos.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de las poliolefinas.

<i>Muestra</i>	<i>T_f</i> (°C)	ΔH_f (J/g)	%X	ρ
P-1	139,93	123,50	44,0	0,93
P-2	137,86	134,90	48,0	0,93
E-Hexd	131,87	107,31	38,0	0,92
E-Dec	129,46	103,90	37,0	0,92
E-Hex	130,96	47,43	17	0,89

P-1: Polietileno (25°C); P-2: Polietileno (50°C) E: Etileno; E-Hexd: copolímero de etileno/1-hexadeceno; E-Dec: copolímero de etileno/1-deceno; E-Hex: copolímero de etileno/1-hexeno; %X: cristalinidad; T_f: temperatura de fusión; ΔH_f : Calor de fusión; ρ : densidad (g·cm⁻³).

Todos los polietilenos sintetizados (P-1 y P-2) mostraron temperaturas de fusión características de un polietileno de alta densidad, con porcentajes de cristalinidad y valores de densidad similares para un polímero de este tipo [13], con respecto al efecto de la temperatura de polimerización, ésta no tuvo influencias marcadas en las propiedades térmicas de los productos poliméricos.

Por otra parte, los valores del porcentaje de cristalinidad de los copolímeros mostrados en la tabla anterior, resultaron ser menores en comparación con el homopolímero sintetizado en las mismas condiciones de reacción. Esta disminución es el resultado de la inserción de la α -olefina en las cadenas del polietileno. Las ramificaciones en la cadena polimérica no permiten un buen empaquetamiento en la red cristalina originando con ello este comportamiento. De igual manera, los valores de los puntos de fusión, porcentajes de cristalinidad y densidad para los copolímeros etileno/ α -olefinas de cadena larga sintetizados en este trabajo, se encuentra en el intervalo reportado en la literatura [3, 6, 8, 10, 14].

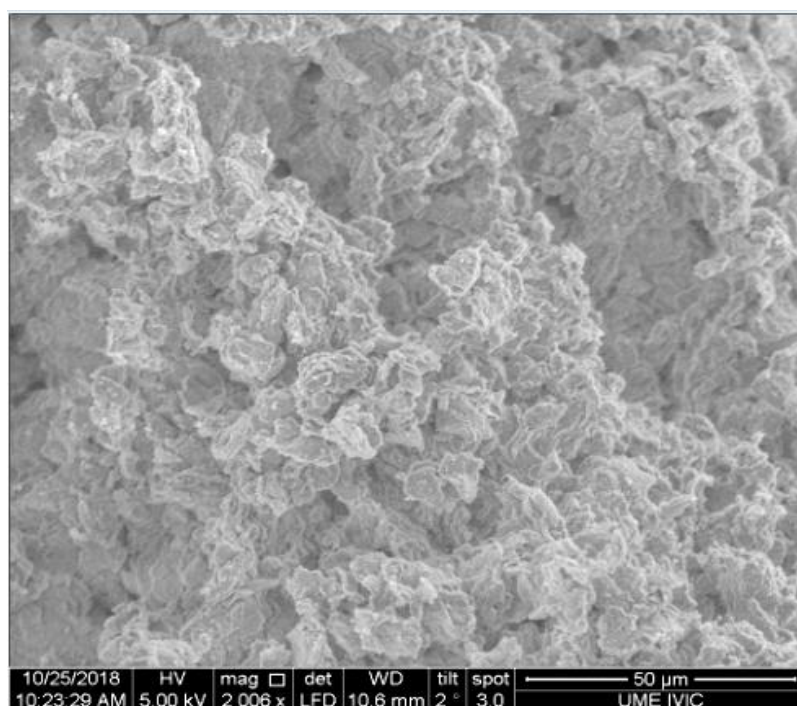


Figura 2. Microfotografía del Polietileno obtenido a una temperatura de reacción de 25°C.

Los estudios sobre el control de la morfología, han sido objeto de considerable atención en la polimerización con catalizadores soportados, debido a que juegan un papel importante en cuanto a la operación de reactores se refiere. De igual manera, con respecto al tipo de morfología, en la literatura se han reportado una variedad para el polietileno obtenido con sistemas heterogéneos, los cuales han sido descritas como: lámelas, globulares o esféricas, fibrilar, cinta, coral y hoja [15]. Así pues, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (de sus siglas en inglés, SEM), para conocer la morfología interna de los polietilenos sintetizados en este trabajo y el efecto de la temperatura de reacción sobre esta, las mismas se pueden observar en las Figuras 2 y 3.

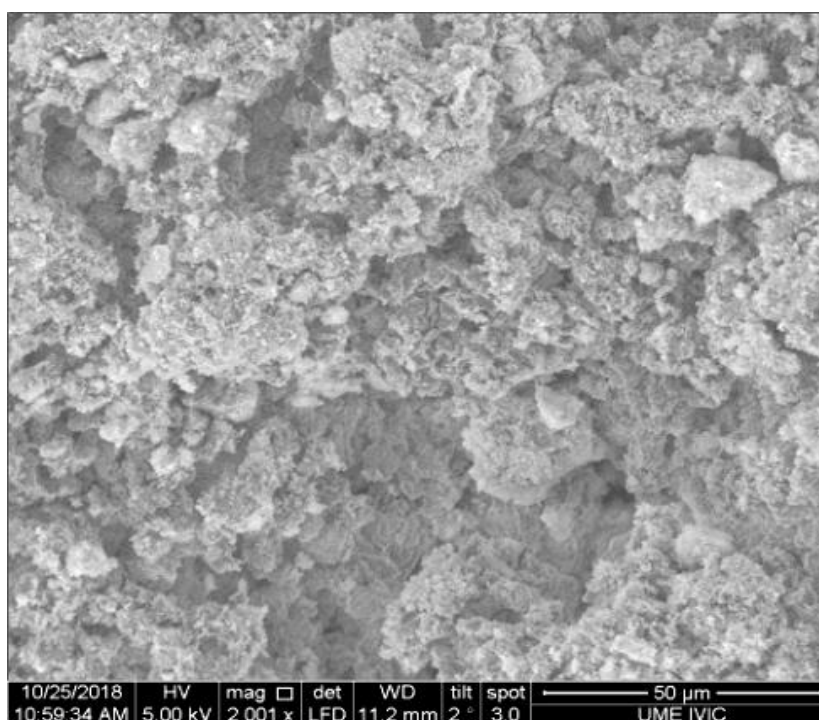


Figura 3. Microfotografía del Polietileno obtenido a una temperatura de reacción de 50°C.

Estas microfotografías muestran que los polietilenos sintetizados presentan una morfología del tipo coral para todos los casos, donde la temperatura no muestra efectos destacables en cuanto a la morfología de los polímeros se refiere. Como se ha resaltado en la literatura, este tipo de morfología es característica de polímeros obtenidos por sistemas heterogéneos, producto del rompimiento del soporte ejercido por la presión del crecimiento de las cadenas. A su vez, estos materiales poliméricos suelen presentar un mayor grado de porosidad favoreciendo la incorporación de los aditivos [16,17].

CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron catalizadores ZN bimetálicos del tipo $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4 \cdot n \cdot (\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$, donde se varió el orden de impregnación del FeCl_3 ,

resultando activo el catalizador donde es impregnado la sal férrica previo al $TiCl_4$. De igual manera, se estudió el efecto de la temperatura en las reacciones de homopolimerización con el catalizador antes mencionado, el cual mostró el mejor rendimiento a la temperatura más baja. Asimismo, este precursor resultó activo hacia la copolimerización de etileno con α -olefinas de cadena larga, mostrando la mejor productividad en la copolimerización de etileno/1-hexadeceno. Las propiedades finales de los polietilenos sintetizados fueron características de un polietileno de alta densidad. En cuanto a las propiedades morfológicas, los polietilenos sintetizados mostraron una morfología del tipo coral, que, a su vez, no resultaron influenciadas por la temperatura de reacción. De igual manera, los copolímeros obtenidos también mostraron características típicas de este tipo de poliolefinas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Masoori M, Ahmadjo S, Mahdi S, Vakili M, J. *Macromol Sci. A.*, **54**(3) 140 (2017)
- [2] Yang H, Zhang L, Fu Z, Fan Z, J. *Appl. Polym. Sci.*, **132**,1 (2014)
- [3] Phiwkliang W, Jongsomjit B, Praserttham P, *Chin. J. Polym. Sci.*, **32**(1), 84 (2014)
- [4] Aigner P, Paulik C, Krallis A, Kanellopoulos V, J. *Polymers Hindawi.*, **20**, 1 (2016)
- [5] Parada A, Rajmankina T, Chirinos J, Morillo A, *Eur. Polym.J.*, **38**, 2093 (2002)
- [6] Morillo A, Paz D, Méndez A, Chirinos J, Delgado A, Ibarra D, Guerra M, *Ciencia*, **24**(3), 207 (2016)
- [7] Méndez A, Machado N, Chirinos J, Ibarra D, Delgado A, Morillo A, *Rev.Iberoam.Polímeros*, **21**(4), 147 (2020)
- [8] Bazvand R, Bahri-Laleh N, Nekoomanesh M, Abedini H, *J. Des. Monomers Polym.*, **18**(7), 599 (2015)
- [9] Niyomthai T, Ratchadaphet A, Jongsomjit B, Praserttham P, *J. Polym.*, **1** (2016)
- [10] Nouri F, Nekoomanesh A, Mirmohammadi S, Bahri N, *J. Polym.*, **4** (2) 253 (2017)
- [11] Huang J, Fryer C, Park D, Stirling D, Webb J, *J Catal.*, **159**, 340 (1996)
- [12] Pongchan T, Praserttham P, Jongsomjit B, *Mater. Res. Express* **7**, 1 (2020)
- [13] Stalzer M, Del ferro M, Marks T, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3 (2015)
- [14] Wanna P, Bunjerd J, Piyasan P, *J. Polym. Sci.*, **32**, 84 (2014)
- [15] Morillo A, Parada A, Ibarra D, Chirinos J, Rajmankina T, *J. Acta Microscópica*, **18**(2), 158 (2009)
- [16] Morillo A, Chirinos J, Ibarra D, Méndez A, Fernández A, González J, Delgado A, Ojeda M, Plaza E, *Ciencia*, **20**, 7 (2012)
- [17] Morillo A, Parada A, Ibarra D, Passaglia E, Arévalo J, Rajmankina T, *Des. Monomers Polym.*, **10**, 507 (2014)