

# POLÍMEROS Y POLÍMEROS INORGÁNICOS

## INTRODUCCION:

El interés académico y tecnológico de los polímeros es incuestionable. A pesar de ello, los planes de estudio de la Licenciatura de Química en España prestan a este tema una atención que, aunque varía según las Universidades, vista en su conjunto resulta insuficiente. Son las áreas de Química Orgánica y de Química Física las que más tiempo dedican a los polímeros, pero, en general, escasean los estudios descriptivos sobre su preparación y reactividad. Estos temas suelen tratarse en cursos de doctorado o de otro tipo, pero casi siempre fuera de la Licenciatura. En consecuencia, son muchos los químicos españoles que aprenden poco sobre polímeros, salvo que, una vez licenciados, se impliquen en investigaciones relacionadas con ellos. Esta situación empeora considerablemente en el caso particular de los polímeros inorgánicos que, incluso para muchos profesores e investigadores, permanecen ocultos como un tema altamente especializado.

Sin embargo, los conceptos necesarios para tratar sobre polímeros son prácticamente los mismos que se utilizan para describir otras sustancias moleculares o no moleculares. Los polímeros inorgánicos, por su parte, no son raras excepciones entre las macromoléculas y su estudio descriptivo no es menos relevante que el de otros tipos de compuestos.

Además, la investigación española actual cuenta con un grupo especializado en polímeros muy dinámico (el GEP), que ha alcanzado un alto nivel de reconocimiento en todo el mundo, y la presencia de los polímeros en nuestra Revista de Química es cada vez más importante, como como lo demuestran los trabajos sobre dendrímeros [1], fibras [2], biomateriales [3], dendrímeros cristalinos líquidos [4] y la perspectiva científica e histórica publicada recientemente por el Profesor E. Riande [5].

El objetivo de la presente contribución es doble. Por un lado, demostrar que los conceptos básicos necesarios para entender a los polímeros no son de carácter excepcional. En segundo lugar, presentar a los



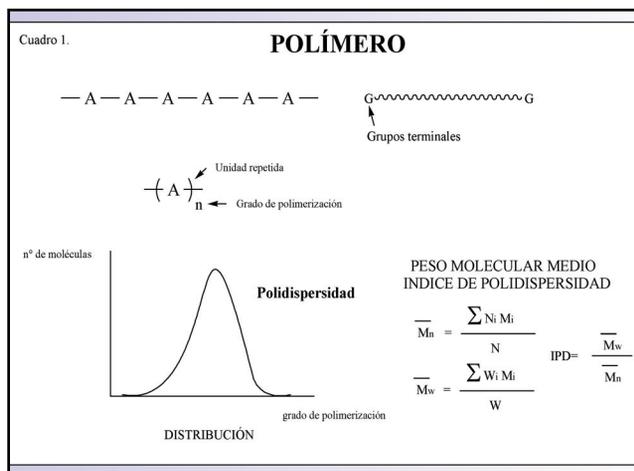
**Gabino A. Carriedo**  
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica.  
Facultad de Química.  
Universidad de Oviedo.  
C/ Julián Clavería S/N.  
Oviedo 33071 Spain.  
gac@sauron.quimica.uniovi.es

polímeros inorgánicos como compuestos muy interesantes y con un futuro abierto, claramente merecedores de más atención en el currículum de los químicos y en la investigación actual.

## 1. ALGUNAS NOCIONES BÁSICAS (L1-L7).

- Polímero y distribución. Los polímeros son macromoléculas (ver **cuadro 1**) en las que una agrupación de átomos, o unidad repetida (A), aparece concatenada un

número de veces (n), llamado grado de polimerización. Por ello, su fórmula química sería  $(A)_n$ . Los grupos terminales que, obviamente, contienen las moléculas se desprecian, lo cual es solo realmente válido cuando n es lo suficientemente grande (del orden de 100 o más). En polímeros pequeños (oligómeros) los grupos terminales no pueden ignorarse. Es fundamental recordar que una muestra macroscópica de polímero consta de una colección de moléculas que tienen grados de polimerización diferentes (ver **cuadro 1**). El conjunto es una distribución de valores de n que varían dentro de un intervalo y su grado de homogeneidad se conoce como polidispersidad. Así una distribución muy homogénea (o estrecha) es poco polidispersa y una muy heterogénea (o ancha) es muy polidispersa. El valor de n que aparece en la fórmula es el valor medio ponderado. De esta forma, para los polímeros se utilizan pesos moleculares promedio, los cuales pueden determinarse de

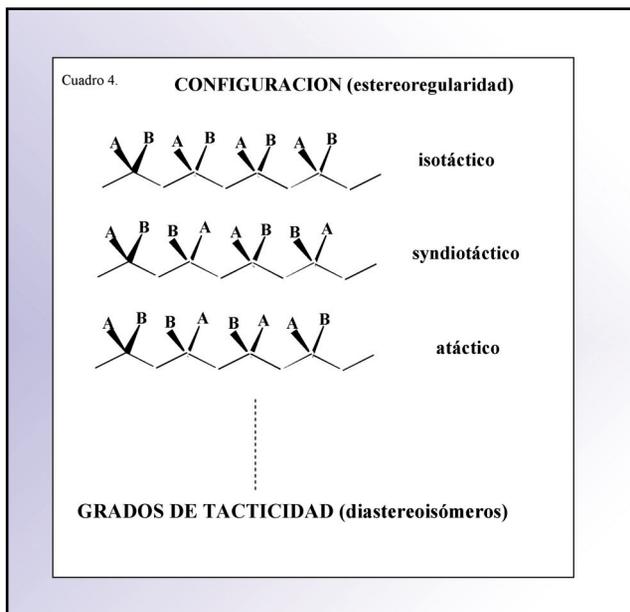
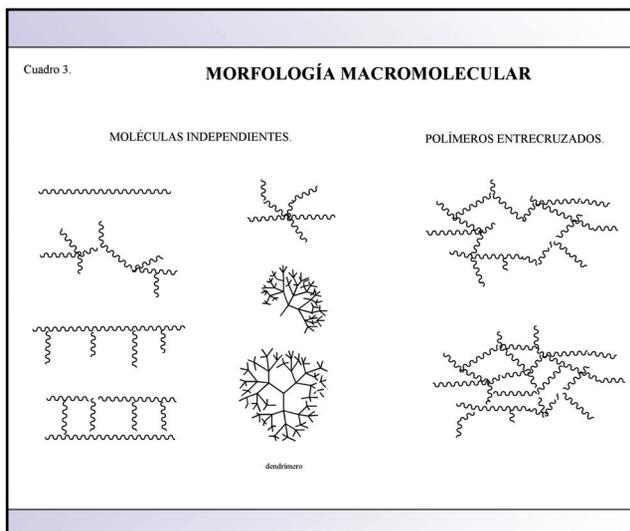
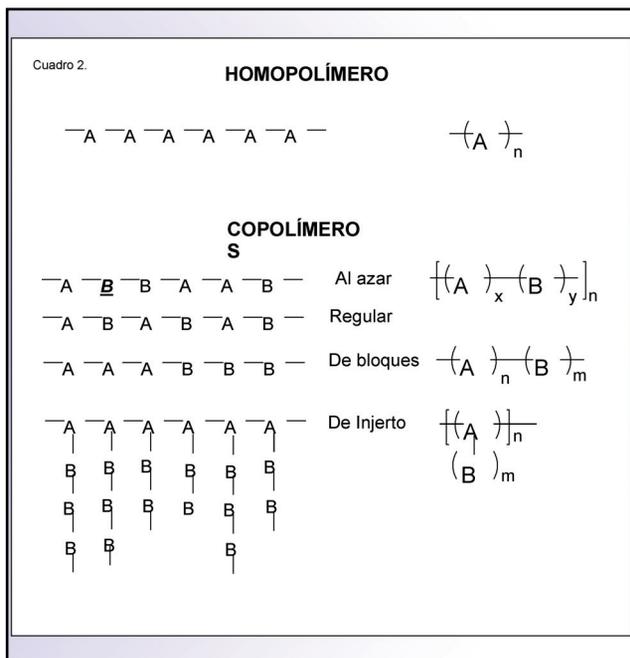


varias maneras. Las más frecuentes son, promediar a las macromoléculas según sus fracciones en peso, lo que da el llamado peso molecular medio en peso ( $M_w$ ), o promediarlas según el número de cada una de ellas, resultando el peso molecular medio en número ( $M_n$ ). El cociente entre ambos  $M_w/M_n$ , que es una medida de la homogeneidad de la distribución, se denomina índice de polidispersidad (IPD).

- Copolímeros, isomería constitucional. Un polímero en el que haya una sola unidad repetida es un homopolímero. Cuando hay dos o más unidades diferentes se trata de copolímeros (ver **cuadro 2**). Estos pueden ser de varias clases, según la posición de cada unidad a lo largo de las cadenas. Si hay dos unidades A y B situadas aleatoriamente se trata de un copolímero al azar. Su fórmula sería  $[(A)_x-(B)_y]_n$ , donde x e y son las proporciones relativas de ambas unidades. La disposición regular de las unidades en forma -A-B-A-B- produce un copolímero que, en realidad, es como un homopolímero (AB)<sub>n</sub>. Los polímeros formados por la unión de una cadena de A y otra de B son los polímeros de bloques y se representan con la fórmula  $[(A)_n-(B)_m]$ . También existen los copolímeros de injerto, que constan de cadenas de A de las que penden cadenas de B en forma regular (o al azar, con una fracción de unidades A de las que no penden cadenas de B). En el caso de las muestras macroscópicas de los copolímeros de bloques o de injerto, las distribuciones son más complejas que las de otros polímeros, puesto que en ellas se combinan todos los posibles valores de n con los de m. Debe notarse, además, que un polímero de bloques y uno al azar con la misma composición química son isómeros constitucionales y, por lo tanto, con propiedades sumamente diferentes.

- Morfología macromolecular. Una molécula polimérica presenta una forma global, que es la que tendría si estuviese totalmente extendida. En el **cuadro 3** aparecen algunas morfologías comunes. Los nombres triviales asignados, lineal, ramificado, peine, escalera, estrella, árbol, etc, son bastante descriptivos. Los dendrímeros son un caso de particular interés en la moderna ciencia de polímeros.

- Configuración y estereoquímica, tacticidad. La descripción de la estructura de un polímero comienza (como la de cualquier molécula) por las distancias y ángulos de enlace en la unidad repetida. Cuando ésta contiene grupos tetraédricos con dos sustituyentes distintos A y B se originan centros quirales que pueden tener configuración R o S. Así, las posiciones relativas de A y B producen tres situaciones extremas (ver **cuadro 4**). Si todos los grupos A están dirigidos hacia el mismo lado de la cadena, la configuración es isotáctica. En ella, los centros quirales situados entre un extremo de la cadena y su punto medio tienen la misma configuración (R o S), pero los que están entre éste y el otro extremo de la cadena presentan la configuración inversa. El resultado es que, en el conjunto de las moléculas de la muestra, los centros R y S están compensados y no hay actividad óptica. En la configuración sindiotáctica

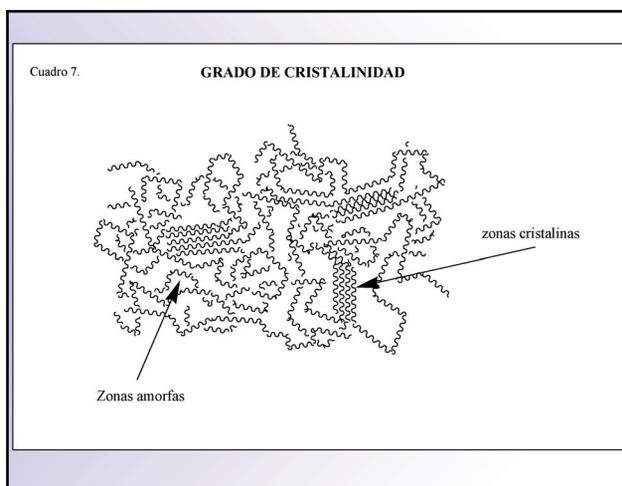
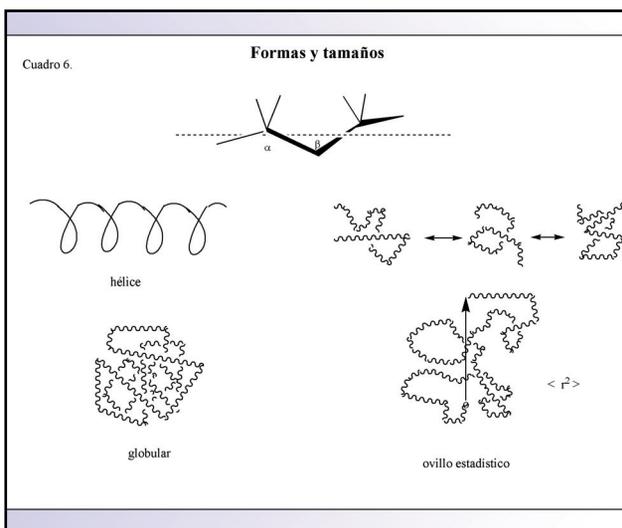
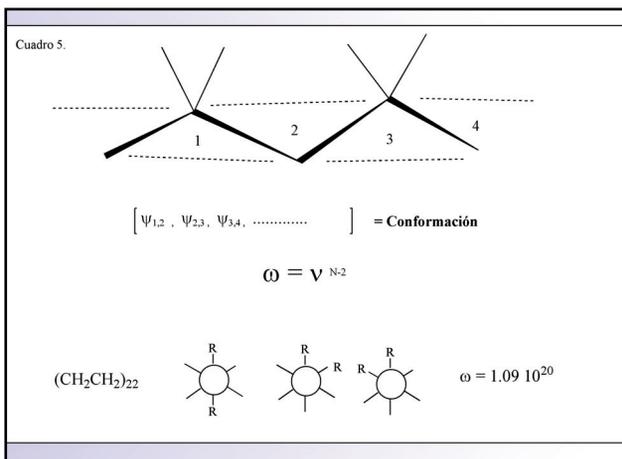


ca, los grupos A y B se alternan en ambos lados de la cadena (como en las formas meso). Una cadena atáctica tendría los grupos A y B orientados al azar. Para un polímero sintético se corresponde completamente con uno de esos casos extremos. Con frecuencia las configuraciones locales de varias unidades repetidas consecutivas (triadas, tétradas, etc) a lo largo de las moléculas individuales hacen que el conjunto de la muestra posea una mayor proporción de alguna de las tacticidades. Ello determina el grado de tacticidad del polímero. Es importante notar que dos polímeros con diferentes grados de tacticidad se diferencian en las configuraciones de varios centros quirales por lo que son diastereoisómeros. Por ello, no es extraño que diferencias de tacticidad, incluso pequeñas, se manifiesten en propiedades físicas, y hasta químicas, muy pronunciadas.

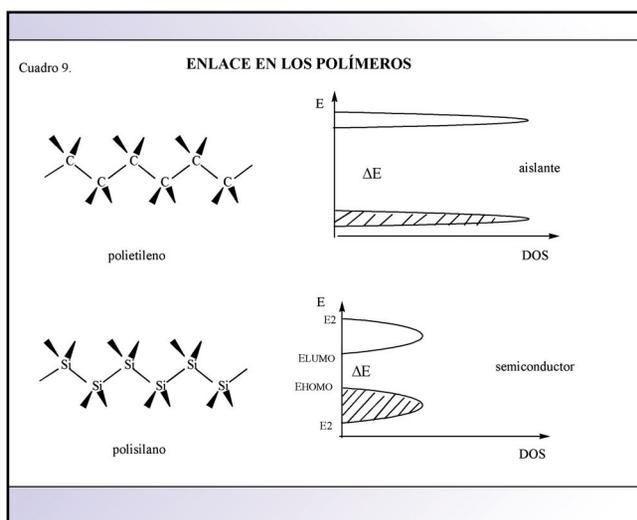
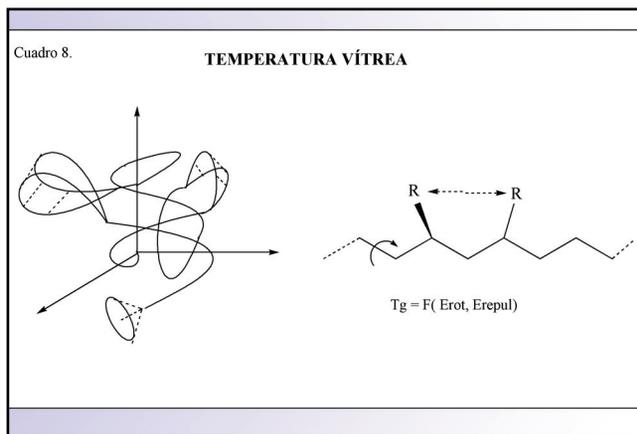
- **Conformaciones.** (Ver **cuadro 5**). A lo largo de una cadena polimérica hay muchos planos consecutivos y cada conjunto de valores concretos de los ángulos dihedros correspondientes determina una conformación particular. Por ello, para una cadena larga, el número de conformaciones posibles ( $\omega$ ) es inconcebiblemente elevado. De hecho, si consideramos sólo las posiciones más favorecidas entre cada dos unidades consecutivas ( $v$ ), el número de conformeros sería ( $v^{N-2}$ ) siendo  $N$  el número de enlaces presentes en la cadena. Así, para un polietileno (PE) de 22 unidades (que es pequeño),  $v$  es tres (la antiperiplana y las dos gauches) y  $N=44$ , resultando  $\omega = 1.09 \cdot 10^{20}$  conformeros diferentes [6].

- **Comportamiento en disolución. Formas y tamaños.** La conformación global adoptada por cada una de las macromoléculas presentes en un polímero en disolución depende de todas las interacciones intercadenas e intracadenas (a largas distancias no muy diferentes) y de las interacciones de las cadenas con las moléculas del disolvente. En la práctica suelen encontrarse tres comportamientos extremos (**cuadro 6**), la conformación helicoidal, la globular y, la más frecuente en buenos disolventes, el ovillo estadístico, que correspondería a las conformaciones más extendidas. Si, como es frecuente, las cadenas no son lo suficientemente rígidas como para impedir seriamente la rotación en torno a sus enlaces, cada macromolécula individual está constantemente modificando su aspecto y la muestra macroscópica presenta muchos conformeros en continuo cambio. Ese conjunto dinámico se representa mediante un promedio temporal, denominado ovillo estadístico, cuyo valor promedio del módulo del vector cabeza-cola ( $\langle r^2 \rangle$  o radio cuadrático medio) afecta al tamaño aparente de las moléculas del polímero en disolución y ejerce una influencia decisiva sobre sus propiedades.

- **Estado sólido, cristalinidad, temperatura vítrea ( $T_g$ ).** La descripción de la estructura de un polímero en estado sólido no es trivial. Sin embargo, es fácil intuir que la ordenación perfecta de un monocristal es prácticamente imposible de alcanzar con moléculas muy alargadas (excepto con polímeros naturales) y, también, que el conjunto no podrá ser absolutamente desordenado. De



hecho, los sólidos poliméricos son esencialmente amorfos pero presentan un cierto grado de cristalinidad. Una manera esquemática (no realista) utilizada con frecuencia para describir esta situación se muestra en el **cuadro 7**, donde se indica que hay "zonas" cristalinas y amorfas. El grado de cristalinidad, dado por el contenido relativo entre ambas "zonas" (que puede medirse experimentalmente) es muy importante para entender las propiedades físicas del polímero sólido, como la transparencia, la fragilidad y otras propiedades mecánicas.



El calentamiento del polímero puede conducir a su fusión (si antes no se altera químicamente o descompone térmicamente). Pero, previamente, se produce una transición entre el estado totalmente rígido y otro en el que algunos fragmentos de cadena han adquirido cierta movilidad (**cuadro 8**). Esa transición se caracteriza por un aumento brusco de la capacidad calorífica del sólido y puede detectarse por calorimetría diferencial de barrido. La temperatura a la que ocurre se denomina temperatura vítrea o  $T_g$  (de glass transition temperature). Es éste un parámetro muy utilizado en el campo de los polímeros. Además de estar relacionado con la fragilidad del sólido (muy por debajo de la  $T_g$  los sólidos amorfos son frágiles), informa sobre la rigidez de las macromoléculas, ya sea debida a la inherente dificultad rotatoria de los enlaces que forman las cadenas, o a las interacciones estereoquímicas entre los grupos laterales que de ella penden. De hecho, la  $T_g$  es muy dependiente de los grupos laterales, por lo que, cambiando éstos, pueden obtenerse polímeros basados en un mismo tipo de cadena pero con temperaturas vítreas muy diferentes.

- El enlace en los polímeros. Para aplicar la Teoría de OM a una macromolécula se selecciona un fragmento de cadena no demasiado grande (para no alargar los cálculos) que sea suficientemente representativo. Los resultados obtenidos son fácilmente interpretables a partir del correspondiente diagrama de bandas de

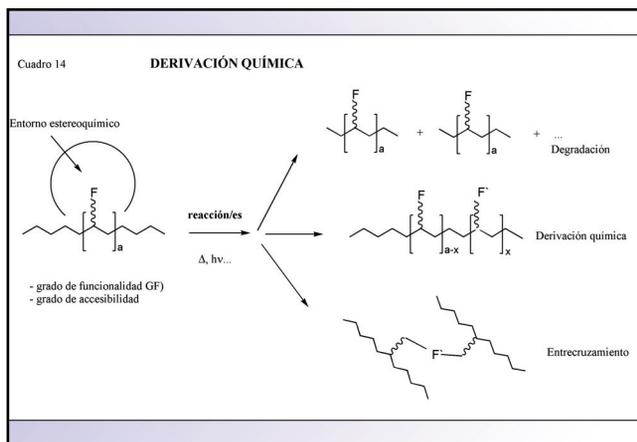
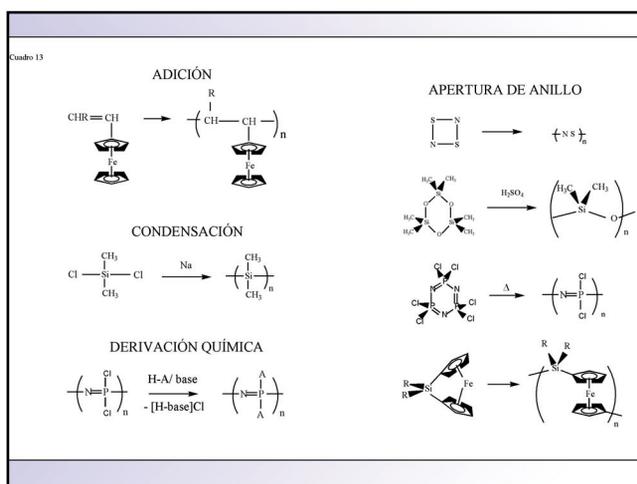
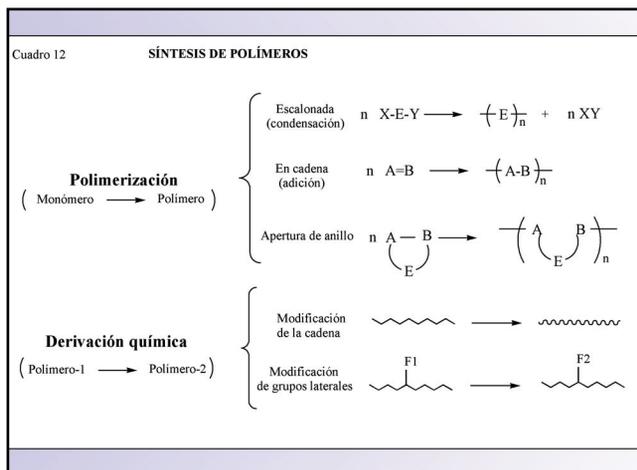
energía. Un polisilano  $[\text{SiH}_2\text{SiH}_2]_n$  y su comparación con el análogo carbonado  $[\text{CH}_2\text{CH}_2]_n$  (PE), puede servir de ejemplo (ver los diagramas de densidad de estados, DOS, del **cuadro 9**). En el caso del polisilano [7], una discusión cualitativa, pero válida en lo esencial, puede hacerse por el método de los fragmentos, considerando que cada unidad  $\text{SiH}_2$  tetraédrica aporta dos orbitales  $\text{sp}^3$  de Si. Así, para  $m$  unidades  $\text{SiH}_2$  habrá un total de  $2m$  orbitales atómicos, que producirán  $2m$  OM distribuidos entre uno de energía mínima  $E_1$  y otro de energía máxima  $E_2$ . El primero es enlazante en todos los Si-Si (en fase en todos los espacios interatómicos), y el último es totalmente antienlazante (fases opuestas en todos los espacios interatómicos). Entre ellos, se encuentran los demás OM creciendo en energía a medida que su carácter global no-enlazante y antienlazante va superando progresivamente al enlazante. Los cálculos muestran que se produce el agrupamiento de los OM en dos bloques o bandas de energía. Una que se extiende entre  $E_1$  y  $E(\text{HOMO})$  y otra entre  $E(\text{LUMO})$  y  $E_2$ . La diferencia entre ambas ( $\Delta E$ ) es pequeña, y depende del tamaño de la cadena y de la conformación. El carácter del HOMO es prácticamente no enlazante en los enlaces Si-Si, pero el LUMO es ya decididamente antienlazante en esas uniones. Por otra parte, la energía del HOMO es mayor para la conformación transplanar, mientras que la del LUMO depende muy poco de la conformación. Así, a mayor proporción de configuración transplana en la cadena menor "gap" de energía  $\Delta E$ .

Tan sencillo esquema permite explicar cualitativamente que los polisilanos sean semiconductores intrínsecos, que absorban en el UV-VIS y que sean fotodegradables (la radiación UV transvasa densidad electrónica de un OM no enlazante a otro antienlazante Si-Si, rompiendo las cadenas). Además, como la conformación transplanar es la preferida por los polisilanos, cuanto mayor es su grado de cristalinidad mayor será la proporción de fragmentos con esa conformación y más alta será su conductividad eléctrica. Todo ello está relacionado con las aplicaciones prácticas de los polisilanos como materiales.

Un cálculo semejante sobre el polietileno mostraría un primer grupo de OM enlazantes que son muy parecidos entre sí y otro de antienlazantes, que también se diferencian poco unos de otros. Es decir, que aparecen dos bandas muy estrechas y con un gap muy grande entre ellas. Por ello las poliolefinas son aislantes y presentan estabilidad fotoquímica (en ausencia de oxígeno). En realidad todas esas diferencias pueden comprenderse bien con razonamientos muy cualitativos, ya que que las interacciones promovidas por los orbitales del carbono (menos "difusos") son mucho menos deslocalizadas que las interacciones entre los silicios (como ocurre con el diamante y el silicio).

- Polímero y material polimérico. Aunque muchas veces se identifica polímero con material polimérico, en realidad éstos términos no son del todo equivalentes. En





polimerización a partir de un monómero (o varios para copolímeros); y las de derivación química de un polímero anterior (**cuadro 12**).

### -1. Polimerizaciones.

Las incontables reacciones de polimerización conocidas pueden ser de dos tipos generales: escalonada o en cadena. En realidad, las polimerizaciones escalonadas requieren monómeros bifuncionales (con funciones X o Y iguales o diferentes) y en ellas se producen eliminaciones, por lo que son condensaciones típicas. A su vez, las de cadena ocurren con monómeros insaturados (con dobles o triples enlaces) y

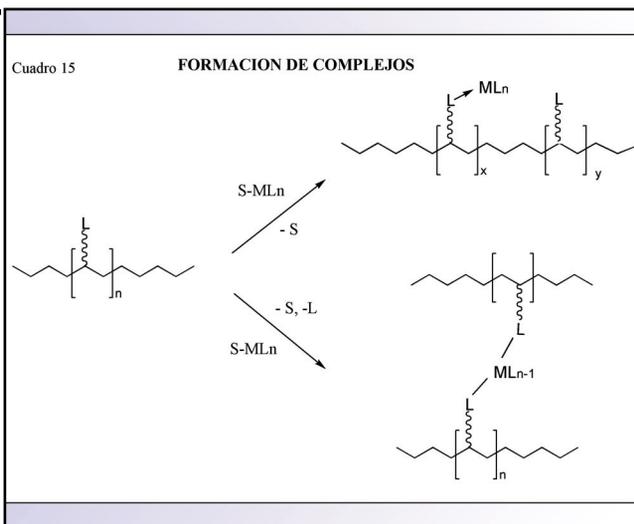
son adiciones que pueden iniciarse con radicales, con aniones, con cationes o mediante la formación de compuestos de coordinación. Las llamadas (por razones obvias) aperturas de anillo son parecidas a las adiciones en cuanto que no se producen eliminaciones, pero también pueden guardar semejanzas con las escalonadas.

Teniendo en cuenta las características de esas reacciones de polimerización es posible entender algunas de las razones por las que el campo de los polímeros inorgánicos ha evolucionado más lentamente.

En primer lugar, las moléculas inorgánicas insaturadas capaces de actuar como monómeros en una polimerización de adición no son muy abundantes. De hecho, es bien conocida la reticencia de los átomos más pesados que el C o el N a formar enlaces múltiples estables. Así, los pocos ejemplos de adiciones inorgánicas son, en realidad, adiciones de olefinas sustituidas (ver **cuadro 13**).

Por otra parte, aunque son abundantísimos los monómeros inorgánicos funcionalizados con grupos terminales -OH o NH, capaces de experimentar poli-condensaciones, la facilidad de hidrólisis o aminólisis de las cadenas formadas (reacción inversa) no ayuda a obtener altos pesos moleculares (ya de por sí difíciles en las polimerizaciones escalonadas). Piénsese, por ejemplo, en el pequeño grado de polimerización alcanzado por el ácido fosfórico. El  $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  con un valor promedio de  $n=2$  (difosfórico) es una distribución muy heterogénea con un 35% en moles del monómero ( $n=1$ ) y un grado máximo de polimerización de 8 (que está sólo en un 0.1%) [12]. De hecho, no son muchos los polímeros inorgánicos que se obtienen por condensación (**cuadro 13**). Ejemplos notables (**cuadro 13**) son los polisilanos (pero es eliminación de NaCl), el  $[\text{NPCl}_2]_n$  (eliminación de  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ ) [13] y la recientemente descubierta deshidrogenación catalítica de  $\text{PH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-BH}_3$  para dar  $[\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-BH}_2]_n$  [14].

Las aperturas de anillo, sin embargo, aparecen con frecuencia en la síntesis de polímeros inorgánicos (véanse los ejemplos del **cuadro 13**). Ello es porque la escasez de monómeros insaturados inorgánicos está compensada con la abundancia de oligómeros cíclicos (recuérdese que el azufre no es  $\text{S}=\text{S}$ , como el oxígeno, sino el ciclo  $\text{S}_8$ ). En esto, sin embargo, la desventaja está en que las versiones cíclicas de las moléculas inorgánicas suelen ser más estables que las correspondientes cadenas lineales. De nuevo un ejemplo es el azufre, mucho más estable como  $\text{S}_8$  ( $\alpha$ -azufre o rómbico) que como poliazufre lineal (azufre plástico). Un caso más dramático es el politiazilo  $(\text{NS})_n$ , un polímero superconductor a bajas temperaturas pero, desafortunadamente, poco estable frente al ciclo  $(\text{SN})_4$  [15]. Con todo, es a las aperturas de anillo a las que se deben la mayoría de los polímeros inorgánicos importantes como la silicona  $[\text{Me}_2\text{SiO}]_n$ , el  $[\text{NPCl}_2]_n$  de alto peso molecular (16) o los poly(ferrocenylsilano)s [17] (**cuadro 13**).



## - 2. Derivación química de polímeros (cuadro 14).

La derivación química de polímeros es un aspecto que cada día adquiere más importancia en el diseño de materiales poliméricos con propiedades predeterminadas y de catalizadores. Por ello conviene recordar algunos de sus aspectos fundamentales (ver **cuadro 14**). (En estas reacciones el contenido de grupo funcional F, o grado de funcionalidad, GF, se expresa en mol de F por gramo de polímero).

Excluyendo aquellos casos en los que, simplemente, se produce una escisión de las cadenas (degradación que produce una nueva distribución de pesos moleculares), en principio, cualquier reacción química puede realizarse sobre un grupo lateral (F) de un polímero. Sin embargo, no hay que olvidar que los aspectos estereoquímicos pueden estar muy amplificadas respecto de los modelos monoméricos correspondientes. Esto tiene un aspecto potencialmente negativo, ya que la accesibilidad de los grupos F a los reactivos pudiera resultar restringida. Así, algunos F quedarían sin reaccionar y, a diferencia de lo que ocurre con monómeros moleculares, tales "impurezas" quedarían fijadas a las cadenas junto a los nuevos grupos F generados (en otras palabras, un rendimiento de la reacción inferior al 100% se traduce en cadenas no homogéneas o "impuras"). En el lado positivo, la amplificación de los aspectos estereoquímicos puede favorecer la especificidad de las reacciones, algo muy interesante en el diseño de catalizadores enantioselectivos. Esto, junto a la mejor retención de los centros catalíticos en un material polimérico, justifican el interés que despierta la catálisis soportada sobre polímeros [18].

Un caso particular de derivación química es la reacción entre dos grupos F presentes en un polímero para producir un entrecruzamiento, paso muchas veces imprescindible para transformar un polímero en un material [19].

En el ámbito inorgánico, la síntesis de polímeros por derivación química de otros precursores es muy fre-

cuente. Los polifosfacenos  $[NPX_2]_n$  son el caso más característico, ya que la mayoría de ellos se obtienen como derivados del  $[NPCl_2]_n$ , por reacción con alcoholes, fenoles o aminas (**Cuadro 13**)(L7).

## -3. Síntesis de polímeros con metales (cuadro 15).

Esta química de la coordinación polimérica (incluida la organometálica, si se trata de complejos con ligandos carbono-dadores) obedece las mismas leyes que la química de los complejos tradicionales, pero con las particularidades impuestas por la naturaleza de las macromoléculas. En el caso más simple de los que poseen un fragmento  $ML_n$  pendiente de la cadena principal, el polímero que soporta al grupo ligante (L) se hace reaccionar con un complejo precursor  $M(S)L_n$  con un ligando lábil (S), para provocar la correspondiente sustitución, que puede ser (deliberadamente o no) completa o incompleta. El desplazamiento de dos ligandos del complejo precursor generaría uniones de entrecruzamiento, lo cual ocurre a veces provocado por la insolubilidad del producto. Si un material de este tipo tuviera afinidad por un disolvente, aunque, debido a su naturaleza entrecruzada, no podría disolverse, si que absorbería moléculas del disolvente formando un gel. Estos complejos pueden ser catalizadores tan activos como los modelos monoméricos y actuar con la reproducibilidad de una catálisis homogénea. Pero, al mismo tiempo, el grupo que contiene el metal puede estar lo suficientemente afianzado para permitir numerosas reutilizaciones del catalizador y, lo que es más importante, una casi nula contaminación con metales de los productos obtenidos.

## Características de los polímeros inorgánicos y situación actual.

No es éste el artículo adecuado para reseñar las características particulares y la gran diversidad de aplicaciones reales o potenciales de los polímeros del **cuadro 10**. Mucha información relevante sobre los mismos se encuentra recogida en las revisiones sobre el tema [11, L7] y en la "Polymeric Materials Encyclopedia" [9c]. Sin embargo, contemplados en su conjunto, y aunque al generalizar siempre se cometen atropellos puntuales, puede afirmarse que los polímeros inorgánicos exhiben una mayor estabilidad térmica y química (especialmente a la oxidación) y suelen presentar mejores propiedades mecánicas que los netamente orgánicos. Otras características notables son la baja toxicidad, tanto de ellos mismos como de sus residuos, su carácter ignífugo y su biocompatibilidad (las siliconas son un ejemplo notable). También es patente que, con excepción de los polisiloxanos y algunos polisilanos, la producción de los polímeros inorgánicos sigue siendo costosa, si bien ello debe atribuirse más a las dificultades que aparecen al ampliar las escalas preparativas que a los materiales de partida. De otro lado, sus propiedades térmicas y mecánicas, les hacen deseables, pero también pueden suponer un problema a la hora de procesarlos, aspecto absolutamente esencial para pasar al desarrollo de nuevos materiales.

Actualmente en España y, puede decirse que casi en todo el mundo, los grupos de investigación que trabajan en polímeros inorgánicos son mucho menos numerosos que los dedicados a los polímeros de carbono y también son menos las industrias que se implican activamente en el tema. Es significativo que en el ensayo "Trends in Applied Polymer Chemistry 1997", aparecido en *Advances Materials* en 1998 [20], no se mencione ninguno de los polímeros recogidos en el **cuadro 10**. Pero todo esto no puede producir sino un aumento de la curiosidad y del interés. Como siempre, ese interés,

combinado con la imaginación, acabará conduciendo a nuevos polímeros hoy no sospechados. El descubrimiento de los poly(ferrocenylsilano)s, [11] (ver **cuadro 13**) basado en la consideración de los compuestos de partida como ciclos capaces de apertura de anillo en vez de como ferrocenos ordinarios, resulta a la vez estimulante e instructivo. Quedan, además, muchos elementos por explorar en busca de monómeros y muchas reacciones que reconsiderar (o nuevas condiciones en las que reexaminarlas) en busca de procesos de polimerización y de nueva química.

## BIBLIOGRAFÍA

### A. Algunos libros sobre polímeros.

- L1.** J. Areizaga, M. Milagros Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruín. "Polímeros". Ed. Síntesis. 2002.
- L2.** Katime. "Química Física Macromolecular". Servicios Editoriales de la U.Pais Vasco. Vizcaya 1994.
- L3.** A. Horta Zubiaga. "Macromoleculas". Vol 1 y Vol 2. Universidad a distancia. Madrid. 1991.
- L4.** G. Odian. "Principles of polymerization". 3rd. Ed. John Wiley and sons. NY. 1991
- L5.** R. J. Young, P.A. Lowell. "Introduction to Polymers". 2nd ed. Chapman & Hall. Londres. 1991.
- L6.** M. P. Stevens. "Polymer Chemistry". 2nd., Ed. Oxford University Press. Oxford. 1990.
- L7.** J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West. "Inorganic Polymers". Prentice All. Englewood Cliffs. N.Y. 1992.
- L8.** T. Diaz, E. Espí, A. Fontecha, J. C. Jiménez, J. López, A. Salmerón. "Los filmes plásticos en la producción agrícola". Repsol YPF-Mundi Prensa. 2001.

### B. Artículos citados.

- 1.** M. Morán. *Anales R.S.E.Q.* **1999**, 95(3), 6.
- 2.** J. San Román, A. Gallardo, B. Vázquez, A. López-Bravo. *Anales R.S.E.Q.* **2000**, 96(1), 5.
- 3.** G. A. Abraham, M. F. González, T. R. Cuadrado. *Anales R.S.E.Q.* **2001**, 97(2), 22.
- 4.** M. Marcos, A. Omenat, L. L. Serrano. *Anales R.S.E.Q.* **2003**, 99(2), 73.
- 5.** E. Riande. *Anales R.S.E.Q.* **2003**, 99(2), 176.
- 6.** M. P. Tarazona, E. Sáiz. *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 1425.
- 7.** R. D. Miller, J. Michl. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359.

**8.** H. R. Allcock. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 106.

**9.** "Polymeric Materials Encyclopedia". J. C. Salome. Ed. CRC Press INC. NY. **1996**. a)Vol.5, p. 3262. b)Vol. 6, p. 4804. c) Algunos ejemplos: Vol.9, p. 5089, 6556, 6722, 6747; Vol.5, p. 3262 y 2907; Vol.3, p.1715.

**10.** F. Chiardelli, E. Tsuchida, D. Wöhrle, "Macromolecule-Metal Complexes". Springer, Berlin. **1996**.

**11.** I. Manners. *Angew. Chem. Int..Ed. Engl.* **1996**, 35, 1602.

**12.** N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Second Ed. B.H. Oxford. **1998**. Ch.12. Pag. 522.

**13.** H. R. Allcock, C. A. Crane, C. T. Morrisey, J. M. Nelson, S. D. Reeves, C. Honeyman, I. manners. *Macromolecules*. **1996**, 29, 7740.

**14.** H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 22, 3321.

**15.** A. J. Banister, I. B. Gorrel. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1415.

**16.** G. A. Carriedo, F. J. García Alonso, P. Gómez Elipe, J. L. Fidalgo, J. L. García Alvarez, A. Presa Soto. *Chemistry an Eur. J.* **2003**, 9, 3833.

**17.** K. Kulbaba, I. Manners. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 711.

**18.** B. Clapham, T. S. Reger, K. D. Janda. *Tetrahedron*. **2001**, 57, 4637. P. E. Garrou, B. C. Gates. *Polymer bound Transition Metal Complex Catalysts*. In Sherrington, D.C., Hodge, P. (Eds.) "Synthesis and Separation using functional polymers". **1988**. Wiley, New York. ch.3. pp.123-147.

**19.** H. R. Allcock. *Adv.Mater.* **1994**, 6, 1476.

**20.** P. Barghoorn, U. Stebani, M. Balsan. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 635.