

# Efecto del método de preparación de catalizadores Ziegler-Natta sobre propiedades de copolímeros de etileno-propileno

Tamara Rajmankina<sup>1\*</sup>, Alexander Guarenas, Juan Chirinos<sup>1</sup>, Juan Fernandez<sup>1</sup>,  
Alvaro Parada<sup>1</sup> y Bernardo Méndez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
La Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. <sup>2</sup>Escuela de Química,  
Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

Recibido: 02-04-02 Aceptado: 30-07-02

## Resumen

Se determinó la influencia de las condiciones de preparación del catalizador a base de  $\text{TiCl}_4$  soportado sobre  $\text{MgCl}_2$  sobre su actividad y en la microestructura y propiedades de los copolímeros de etileno-propileno producidos. Los catalizadores se prepararon a partir de la formación de aductos líquidos de  $\text{MgCl}_2 \cdot 1$ -hexanol, seguidos de la recristalización del  $\text{MgCl}_2$  por evaporación del solvente, por enfriamiento rápido y por precipitación con  $\text{SiCl}_4$ . Las actividades catalíticas, así como las propiedades de los copolímeros dependieron del tratamiento dado al soporte. El catalizador tratado con  $\text{SiCl}_4$  fue el más activo y produjo el copolímero con el más alto valor de viscosidad intrínseca. Los análisis por RMN de  $^{13}\text{C}$  y DSC demostraron diferentes grados de incorporación del propileno en la cadena polimérica, lo que se reflejó en sus grados de cristalinidad. Así mismo, los productos de las relaciones de reactividad dependieron del sistema catalítico, encontrándose copolímeros con microestructura al azar y de bloque.

**Palabras clave:** Catalizadores Ziegler-Natta; copolímeros de etileno-propileno; microestructura; propiedades térmicas.

## Effect of the method of preparation of Ziegler-natta catalysts on ethylene-propylene copolymers properties

### Abstract

The effect of the preparation conditions in  $\text{TiCl}_4$  catalysts supported on  $\text{MgCl}_2$ , which was modified by the recrystallization method, has been investigated in terms of activity, microstructure and properties of ethylene-propylene copolymers. The catalysts were prepared starting from the formation of liquid adducts of  $\text{MgCl}_2 \cdot 1$ -hexanol, followed by the recrystallization of the  $\text{MgCl}_2$  for evaporation of the solvent, for quick cooling and for precipitation with  $\text{SiCl}_4$ . The catalytic activities, as well as the copolymer properties, depended on the treatment given to the support. The catalyst treated with  $\text{SiCl}_4$  was the most active and produced the polymer with highest value of intrinsic viscosity. The  $^{13}\text{C}$  RMN and DSC analysis

\* Autor para la correspondencia.

demonstrated different degrees of incorporation of the propylene in the polymeric chain, that was reflected in their crystallinity degrees. Likewise, the products of the reactivity ratios depended on the catalytic system, producing copolymers with random and block microstructure.

**Key words:** Ethylene-propylene copolymers; microestructure; thermal properties; ziegler-natta catalysts.

## Introducción

Las propiedades mecánicas y físicas de un copolímero dependen en gran medida del contenido de monómeros, del número y secuencia de distribución de ramificaciones, de la estereoquímica, así como del peso y distribución de pesos moleculares (1, 2). Estos parámetros están estrechamente relacionados con el tipo y características del sistema catalítico usados en su obtención. Así, por ejemplo, catalizadores homogéneos en base de  $\text{VOCl}_3$  y  $\text{VCl}_3$  combinados con  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  dan copolímeros al azar o moderadamente alternados (3). Sin embargo, estos sistemas catalíticos presentan baja actividad y requieren la remoción de los restos de catalizador, debido a que causan coloración del material polimérico. De otra parte, los catalizadores heterogéneos, los cuales contienen múltiples centros activos, producen muy altos rendimientos y son susceptibles a modificaciones que influyen en las características de los copolímeros (4, 5).

Los catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos actuales son a base de  $\text{TiCl}_4$  soportado sobre  $\text{MgCl}_2$ . Desde el descubrimiento de las excelentes propiedades de  $\text{MgCl}_2$  como soporte para estos catalizadores, usados en la producción de poliolefinas: polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno- $\lambda$ -olefinas, se han hecho muchos estudios sobre el tratamiento más adecuado del soporte a fin de mejorar las propiedades catalíticas del sistema a través del incremento de área específica y el logro de una mayor interacción entre el  $\text{MgCl}_2$  y el  $\text{TiCl}_4$ . Estos tratamientos han sido la molienda (5, 6), la conversión química (7) y la recristalización a partir de sus soluciones (8-13). Este método es el más reciente y el que mejores resultados ofrece. Sin embargo, en la literatura

no se ha reportado un estudio acerca del efecto del tratamiento dado al soporte sobre las propiedades de los copolímeros. En este trabajo se prepararon catalizadores mediante diferentes métodos de recristalización del soporte y se compararon los resultados en términos de actividad, peso molecular, cristalinidad y microestructura de los copolímeros obtenidos.

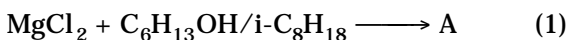
## Materiales y Métodos

### Materiales

El triisobutilaluminio (TIBA) de Schering y el tetracloruro de titanio de Aldrich se utilizaron como se recibieron. El cloruro de magnesio anhidro de Aldrich se secó por calentamiento a  $150^\circ\text{C}$  bajo vacío por 48 horas; el n-hexano e isooctano se usaron después de secarlos sobre sodio. El 1-hexanol se usó después de la destilación y se secó sobre tamiz molecular. El etileno y propileno, grado polímero (99,7%), de la Matheson, se purificaron pasándolos a través de columnas de tamiz molecular. Todas las manipulaciones experimentales se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno de alta pureza. Se usaron las técnicas estándar de "schlenk" para manejar los compuestos sensibles al aire.

### Preparación de los catalizadores

Los sistemas catalíticos escogidos para este estudio se sintetizaron a partir de  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{TiCl}_4$ . Se prepararon tres catalizadores, identificados como RE, RT y RSi, que se diferencian por el método de recristalización del soporte. En una primera etapa, común para todos los catalizadores, el  $\text{MgCl}_2$  se disolvió en una mezcla de 1-hexanol/isooctano a  $100^\circ\text{C}$  durante dos horas para formar la solución A:



En el caso del catalizador RE, la solución A se evaporó bajo vacío hasta la recristalización. Para el catalizador RT, la solución A se enfrió rápidamente hasta  $-5^\circ\text{C}$  hasta la formación de un precipitado blanco. Para el catalizador RSi, la solución A se precipitó lentamente con una mezcla de  $\text{SiCl}_4$ /hexano, hasta la formación de un precipitado gelatinoso. Los soportes recristalizados se lavaron con hexano y luego se impregnaron con  $\text{TiCl}_4$  en una relación molar  $\text{Ti}/\text{Mg} = 3$ , dejándolos dos horas bajo agitación a  $90^\circ\text{C}$ . Posteriormente, estas suspensiones se dejaron en reposo hasta enfriarse y los precipitados se lavaron varias veces con hexano para eliminar el  $\text{TiCl}_4$  en exceso. Finalmente, las muestras de catalizador se suspendieron en heptano con el fin de usarlos en las copolimerizaciones de etileno-propileno. La preparación y caracterización de soportes y catalizadores se ha descrito en detalle (11).

### Reacciones de copolimerización

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un autoclave Büchi de 500 mL con 150 mL de heptano bajo las siguientes condiciones: 10  $\mu\text{mol}$  de Ti, relación molar  $\text{Al}/\text{Ti} = 100$ , temperatura  $70^\circ\text{C}$ , alimentación de mezcla etileno/propileno en una relación 80:20 (v/v) a una presión total de 2 bar, bajo agitación de 500 rpm durante 1 hora. Como cocatalizador se utilizó triisobutilaluminio.

### Caracterización

El contenido de titanio en los catalizadores se determinó colorimétricamente y por espectroscopia de absorción atómica de acuerdo a J. Chirinos y col. (14). El estudio de la composición y la microestructura de los copolímeros se hizo por RMN de  $^{13}\text{C}$  con un equipo JEOL ECLIPSE 270 a 67,8 MHz. Las muestras (150 mg) se disolvieron en ortodichlorobenceno (0,5 mL) a  $115^\circ\text{C}$ . Como referencia estándar se utilizó

el TMS. Los parámetros experimentales fueron los siguientes: ventana espectral 250 o 60 ppm, tiempo de relajación de 3 s., número total de espectros acumulados de 3000-4000. La viscosidad intrínseca de los copolímeros se midió a  $135^\circ\text{C}$  en decalina en un viscosímetro automático PVS1 de Lauda. Los puntos y calores de fusión de los copolímeros se midieron por DSC en un Rheometric Scientific Plus V a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Con el propósito de comparar los copolímeros se estimó la cristalinidad de los mismos, que se calculó por la ecuación:  $\% \text{Cr} = H_i / H_i^0 \cdot 100$ , donde  $\Delta H_i$  es el calor de fusión medido por DSC y  $\Delta H_i^0 = 69 \text{ cal/g}$ , calor de fusión para el polietileno 100% cristalino (15).

## Resultados y Discusión

La copolimerización de etileno con propileno se investigó usando varios catalizadores de titanio soportados sobre  $\text{MgCl}_2$  recristalizado por diferentes técnicas. La influencia del tratamiento dado al soporte sobre la actividad y propiedades de los copolímeros se presentan en la Tabla 1. Las cantidades de titanio soportado estuvieron entre el 6 y el 8%. Los catalizadores presentaron el siguiente orden de actividad:  $\text{RSi} > \text{RT} > \text{RE}$ , siendo la actividad mostrada por el catalizador RSi casi tres veces mayor que la del RE. Para estos catalizadores la actividad estuvo relacionada con la capacidad de desalcoholización de cada técnica particular de recristalización. En RT y RE la desalcoholización no fue completa, mientras que en RSi el  $\text{SiCl}_4$  reaccionó con los rastros de alcohol durante la recristalización y formó el alcoxisilano,  $\text{SiCl}_{4-n}(\text{OR})_n$ , eliminando la posibilidad de que el  $\text{TiCl}_4$  reaccionara con el alcohol durante la impregnación (11). La viscosidad intrínseca para el copolímero obtenido con el catalizador más activo fue cerca de 2,5 veces superior a los valores obtenidos con los otros dos, los cuales presentaron contenidos de titanio muy cercanos. Este aumento en el peso molecular, junto con la actividad, puede ser el resultado del incre-

Tabla 1  
Actividad y propiedades de copolímeros de etileno-propileno

Cat	%Ti sop.	Actividad kg pol/g Ti.atm.h	T <sub>f</sub> (°C)	H <sub>f</sub> (cal/g)	Cristalinidad (%)	[ $\eta$ ] (dl/g)
RT	6,1	22,5	117	4,7	7	2,52
RE	7,5	12,9	117	7,8	14	2,53
RSi	7,8	35,4	119	17,4	25	6,21

mento en la velocidad de propagación (13), que favoreció, también, la reactividad del etileno, como lo demuestran más adelante los resultados de RMN. Los puntos de fusión de los copolímeros fueron muy similares, sin embargo se observan grandes diferencias en los calores de fusión que, por consiguiente, se reflejan en los porcentajes de cristalinidad. Estas diferencias indican que el grado de inserción del propileno estuvo controlado por el tipo de catalizador y mostró un comportamiento inverso, ya que a medida que entran más unidades de propileno en la cadena de polietileno hay mayor perturbación, y el orden de empaquetamiento se va perdiendo. Los valores de DSC se corresponden con los obtenidos por RMN de <sup>13</sup>C.

Los estudios por RMN de Carbono-13 permitieron determinar el efecto del tipo de catalizador sobre la composición y la microestructura de los copolímeros. En la Figura 1 se muestra el espectro de RMN de Carbono-13 del copolímero de etileno-propileno obtenido con el catalizador RSi.

Para el análisis de estos espectros se utilizó la nomenclatura desarrollada por C. J. Carman y col. (16) para los diferentes tipos de carbono presentes en la cadena de un copolímero de etileno-propileno. Se utilizan las letras P, S y T para señalar si el carbono en consideración es primario, secundario o terciario y dos letras griegas ( $\alpha, \beta, \gamma$  ó  $\delta$ ) para indicar su posición, en ambas direcciones de la cadena, respecto a la ramificación (carbono metínico) más cercana. Por ejemplo,

un átomo de carbono secundario  $\alpha\gamma$  ( $S\alpha\gamma$ ) es aquel que se encuentra en posición  $\alpha$  a un átomo de carbono terciario y en posición  $\gamma$  a otro carbono metínico. La letra  $\delta$  indica que un átomo de carbono secundario o terciario se encuentra en posición  $\delta$  o más lejos con respecto a un carbono terciario.

La asignación de los desplazamientos químicos para los diferentes átomos de carbono se hizo en base a los modelos de copolímeros de etileno-propileno reportados en la literatura por J. C. Randall (17) e I. Tritto y col. (18). El análisis de los espectros permite afirmar que todos los copolímeros obtenidos con los sistemas catalíticos bajo estudio son altamente regioespecíficos. Así, en todos los espectros las señales de los carbonos metilénicos  $S\alpha\beta$  y  $S\beta\gamma$  ( $\delta=34,8$  y  $27,8$ , respectivamente), correspondientes a los carbonos en secuencias con unidades de propileno invertidas están ausentes o su intensidad es despreciable. La ausencia de la inversión durante la inserción de propileno en los copolímeros está en concordancia con lo reportado en la literatura (18, 19), en el sentido que indica que los polipropilenos y copolímeros de etileno-propileno sintetizados con los catalizadores basados en  $TiCl_4$  soportado sobre  $MgCl_2$  muestran una regularidad química muy alta en el arreglo de unidades de propileno.

La región correspondiente a los grupos metilos ( $\delta=21,6-18,8$ ) en todos los espectros muestra el patrón de la distribución correspondiente a los copolímeros de etileno-pro-

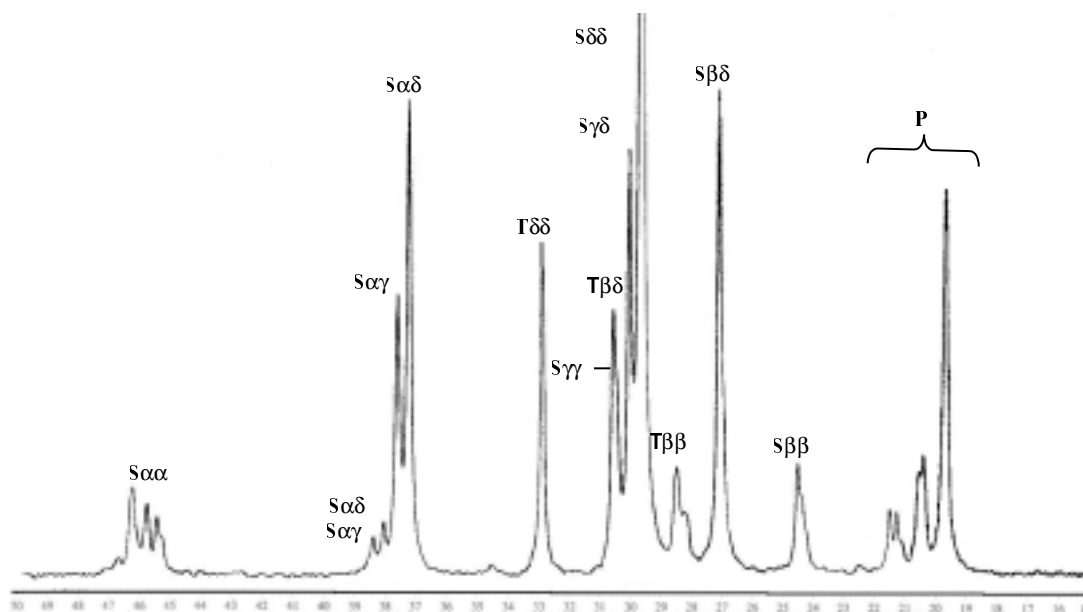


Figura 1. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de copolímero de etileno-propileno obtenido con el catalizador RSi.

propileno isotácticos, según lo reporta I. Tritto y col. (18), y no se aprecian las señales correspondientes a metilos en secuencias atácticas. Es posible, que las señales correspondientes a los metilos en las triadas de poli-propileno atáctico, PPP, se solapen con las señales de los carbonos metílicos en las triadas PPE y EPE, como lo reportaron L. Abis y col. (19).

La relación entre las intensidades de los picos correspondientes al metilo en la triada PPP ( $\delta=21,6-21,2$ ) y al carbono metínico en la triada PPP ( $\delta=28,5$ ) se puede utilizar para estimar el índice de isotacticidad en copolímeros de etileno-propileno (19, 20). En los copolímeros obtenidos con los sistemas catalíticos bajo estudio, ésta relación estuvo entre el 0,7 y el 0,9. Las secuencias de distribuciones de diadas y triadas se determinaron a partir de las áreas de picos de carbonos secundarios y terciarios, que se muestran en la Tabla 2, con la utilización de las siguientes ecuaciones (21):

$$PP = I S_{\alpha\alpha} \quad (2)$$

$$PE = 2I S_{\beta\beta} + I S_{\beta\delta} \quad (3)$$

$$EE = (1/2) (I S_{\beta\delta} + I S_{\delta\delta}) + (1/4) I S_{\gamma\delta} \quad (4)$$

$$PEP = I S_{\beta} \quad (5)$$

$$PEE = I S_{\beta\delta} \quad (6)$$

$$EEE = (1/2)I S_{\delta\delta} + (1/4) I S_{\gamma\delta} \quad (7)$$

$$PPP = I T_{\beta\beta} \quad (8)$$

$$PPE = I T_{\beta\delta} \quad (9)$$

$$EPE = I T_{\delta\delta} \quad (10)$$

En la Tabla 3 se reportan los valores normalizados para las diadas y triadas.

Las distribuciones de diadas y triadas se utilizaron para calcular la composición de los copolímeros (en % mol) y longitud promedio de secuencias de etileno y propileno ( $n_e$ ,  $n_p$ ) mediante las siguientes ecuaciones (22):

$$P = PP + PE/2 \quad (11)$$

$$E = EE + PE/2 \quad (12)$$

$$n_E = (EE + PE/2)/PE/2 \quad (13)$$

$$n_P = (PP + PE/2)/PE/2 \quad (14)$$

El producto de las relaciones de reactividad,  $r_E \cdot r_P$ , se calculó de acuerdo a la expresión de Carman y col. (16):

$$r_E \cdot r_P = 1 + f(x + 1) - (f + 1)(x + 1)^{1/2} \quad (15)$$

donde:  $f = E/P$  y  $x = (PPP + PPE)/EPE$

Todos los valores encontrados se muestran en la Tabla 4.

El copolímero obtenido con el catalizador más activo, RSi, presentó la menor inserción de propileno, lo que se refleja en la más larga longitud promedio de secuencia de etileno,  $n_E = 12,7$ , mientras que para los otros catalizadores este parámetro estuvo alrededor de 5. Por otro lado, el propileno se insertó en bloques de manera isotáctica preferiblemente en el copolímero obtenido con este catalizador, de acuerdo al índice de isotacticidad, 0,8, estimado a partir de la relación entre las intensidades de las señales correspondientes al metilo en la triada PPP y al carbono metínico en la triada PPP.

Un parámetro importante que está muy relacionado con la estructura y, por consiguiente, con las propiedades finales de los copolímeros es el producto de las relaciones de reactividad,  $r_E \cdot r_P$ . Los productos de las relaciones de reactividad también dependieron del tipo de catalizador. Así, para el polímero obtenido con el catalizador RT este valor fue cercano a 1, que corresponde a un copolímero con un ordenamiento al azar de sus unidades monoméricas a lo largo de la cadena; mientras que para el obtenido con el catalizador RE es 2,9, lo que indica que en éste existe la tendencia a formar copolímeros en bloque y, finalmente, para el catalizador RSi el producto de las relaciones

Tabla 2  
Area de pico en los espectros de RMN de  $^{13}C$  de copolímeros de etileno-propileno

Tipo de carbono	Area de pico en %		
	RT	RE	RSi
S $\alpha\alpha$	4,4	3,2	1,1
S $\alpha\gamma$	5,4	6,4	1,3
S $\alpha\delta$	9,5	6,4	5,3
S $\gamma\gamma$	1,8	2,7	1,1
S $\gamma\delta$	6,8	12,2	7,5
S $\delta\delta$	39,0	38,0	66,9
S $\beta\delta$	10,4	6,8	5,3
S $\beta\beta$	2,4	1,8	0,6
T $\delta\delta$	4,7	6,7	2,6
T $\beta\delta$	3,3	4,7	2,8
T $\beta\beta$	1,7	2,0	0,6
P	10,6	9,0	4,9

Tabla 3  
Distribución experimental de díadas y tríadas (en % peso) en copolímeros de etileno-propileno

Secuencia	RT	RE	RSi
PP	9,5	8,2	2,4
PE	32,9	26,6	14,3
EE	57,6	65,2	83,3
EEE	48,5	50,1	74,8
PEE	23,8	15,4	11,2
PEP	5,5	4,1	1,3
PPP	3,9	4,5	1,3
EPP	7,5	10,7	5,9
EPE	10,8	15,2	5,5

de reactividad fue de 7,2, valor que se asocia a copolímeros con estructura de bloques, predominantemente. Las posibles razones

Tabla 4  
Composición, longitud promedio en número de secuencias de etileno y propileno ( $n_E$ ,  $n_P$ )  
y producto de relaciones de reactividad para copolímeros de etileno-propileno

Copolímero	Composición (C <sub>3</sub> en % mol)	$n_E$	$n_P$	$r_E \cdot r_P$
RT	26,0	4,6	1,6	1,4
RE	21,5	5,9	1,6	2,9
RSi	9,6	12,7	1,4	7,2

para los cambios en la reactividades de los comonómeros se pueden encontrar en los cambios en la composición del catalizador y en la distribución de los sitios activos (23). En RSi, la presencia del alcoxisilano, que actúa como base donadora, produce una alteración en la composición y distribución de los centros activos del sistema catalítico, afectando los sitios no iso-específicos, que influyen sobre la velocidad relativa de inserción de los comonómeros, siendo los efectos estéricos en la coordinación más severos para el propileno que para el etileno. Esta situación da como resultado un incremento en el producto de las relaciones de reactividad de  $r_E \cdot r_P = 1,4$  (distribución al azar) a  $r_E \cdot r_P = 7,2$  (distribución tipo bloques). La habilidad de copolimerización decrece en el siguiente orden: RE > RT > RSi. Se favorece la reactividad del etileno,  $r_E$ , donde, de acuerdo a los valores para  $n_E$ , este copolímero presenta largas secuencias de unidades repetitivas de etileno.

### Conclusiones

Los métodos de recristalización del soporte influyeron considerablemente en el rendimiento de los catalizadores, encontrándose el siguiente orden de actividades: RSi > RT > RE.

La composición y la microestructura del copolímero dependieron de la naturaleza del catalizador. El grado de inserción del propileno fue inverso al orden de actividades. El copolímero obtenido con el catalizador más acti-

vo, RSi, presentó la menor inserción de propileno, así como, el más alto valor del producto de las relaciones de reactividad ( $r_E \cdot r_P = 7,2$ ), que corresponden a la más larga longitud promedio de secuencia de etileno, ( $n_E = 12,7$ ) y una estructura de bloques de PE-microbloques de PP, respectivamente.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICIT y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de La Universidad del Zulia por el financiamiento de esta investigación.

### Referencias Bibliográficas

1. KURODA N., MATSSURA K. *Macromolecules* 25: 2820-2827, 1992.
2. CHU J.K. *Macromol Reports* A33: 153-161, 1996.
3. SOGA K., OHMISHI R., DOI Y. *Polymer Bulletin* 9: 299-304, 1993.
4. CHANG X., CHEN H., ZHOU Z., HUANG B., WANG Z., JIANG M., YANG Y. *Macromol Chem Phys* 195: 1063-1073, 1994.
5. MORI H., YAMAHIRO M., TASHINO K., OHNISHI K., TERANO M. *Macromol Rapid Commun* 16: 247-252, 1995.
6. MULHAUPT R., OVENALL D.W., ITTEL S. D. *J Polym Sci Chem Ed* 26: 2487-25000, 1988.
7. FURHRMANN H., STRUBING B. *Macromol Chem Phys* 195: 229-241, 1994.

8. CHUNG S.J., SONG K.I., PARK M.H., LEE W.Y. *Macromol Chem Phys* 196: 1205-1210, 1995.
9. CHOI J.H., CHUNG S.J., SHIN H.W., SONG K.I., LEE W.Y. *Eur Polym J* 32(4): 405-410, 1996.
10. LEE D., YOON K.B., PARK J.R., LEE B.H. *Eur Polym J* 33(4): 447-451, 1997.
11. PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J. *Polymer Bulletin* 43: 231-238, 1999.
12. PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J., CHIRINOS A. *Información Tecnológica* 11(3): 143-150, 2000.
13. PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J., MORILLO A. *Eur Polym J* en prensa.
14. CHIRINOS J., GUARENAS A., CHIRINOS A., RAJMANKINA T., PARADA A. *CIENCIA* Vol. 6(3): 182-190, 1998.
15. BRUNI C., PRACELLA M., MASI F., MENCONI F., CIARDELLI F. *Polymer International* 33: 279-284, 1994.
16. CARMAN C.J., HARRINGTON R.A., WILKES C.E. *Macromolecules* 10: 536, 1977.
17. RANDALL J.C. *JMS-Rev Macromol Chem Phys* C29(2, 3): 201-317, 1989.
18. TRITTO I., FAN Z., LOCATELLI P., SACCHI M.C. *Macromolecules* 28: 3342-33-68, 1995.
19. ABIS L., BACCHILEGA G., MILANI F. *Macromol Chem* 187: 1877-1890, 1986.
20. RAY G.H., JOHNSON P.E., KNOX J.R. *Macromolecules* 10: 773, 1977.
21. RANDALL J.C. *Macromolecules* 11: 33-85, 1978.
22. SACCHI M.C., FAN Z.Q., FORLINI F., TRITTO I., LOCATELLI P. *Macromol Chem Phys* 195: 2805-2816, 1994.
23. ZAKHAROV V. A., YECHEVSKAYA L.G., BUKATOV G.D. *Makromol Chem* 192: 2865-2874, 1991.