

ZDZISŁAWA MAJCHRZAK, JERZY LIPCZYŃSKI

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle
e-mail: Mawa@ICSO.com.pl

Otrzymywanie i charakterystyka kompozytów polipropylenowych

Streszczenie — Dwoma różnymi metodami otrzymywano polipropylen oraz kopolimery propylen/etylen z dodatkiem modyfikowanych i niemodyfikowanych mineralnych napełniaczy (MN). Pierwsza z nich polegała na wprowadzeniu MN bezpośrednio w procesie polimeryzacji realizowanej w obecności zawierającego donory wewnętrzny i zewnętrzny układu katalitycznego $TiCl_4/AlEt_3$ na nośniku magnezowym. Drugi sposób opierał się na zmieszaniu MN z gotowym polimerem i następnym stopieniu całości. Określono wpływ rodzaju i ilości MN na aktywność układu katalitycznego (szybkość reakcji). Zbadano zależność gęstości i właściwości mechanicznych przy rozciąganiu uzyskanych kompozytów od metody ich wytwarzania. Wyniki wskazują, że tworzywa otrzymane w wyniku stapiania polimerów z napełniaczami modyfikowanymi bądź niemodyfikowanymi mają dobre właściwości mechaniczne. W odniesieniu do kompozytów powstających na drodze bezpośredniej polimeryzacji korzystne właściwości wytrzymałościowe oraz brak działania dezaktywującego układ katalityczny stwierdzono jedynie w przypadku użycia niemodyfikowanego bentonitu. Zawierające ugrupowania polarne organofilizowane MN powodują natomiast w procesie polimeryzacji zmniejszenie aktywności katalizatora a także pogorszenie właściwości mechanicznych produktów.

Słowa kluczowe: poliolefiny, napełniacze mineralne, kompozyty, metody otrzymywania, właściwości użytkowe.

PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF POLYPROPYLENE COMPOSITES

Summary — Polypropylene and propylene/ethylene copolymers filled with modified or unmodified mineral fillers were obtained using two methods. In the first one the fillers were introduced in the polymerization process carried out in the presence of $TiCl_4/AlEt_3$ catalyst on magnesium support. The other method consisted in mixing of the filler with a polymer and further melting of the whole system. The effects of the type and amount of the filler on the activity of catalytic system (reaction rate) were determined (Fig. 1, 2). The dependences of density and tensile properties of the composites obtained on the method of preparation were investigated (Table 1 and 2). The results show the polymers prepared by melt blending of the polymers with the fillers, both modified and unmodified, show good mechanical properties. What concerns the composites prepared in the polymerization step, only in the case of use of unmodified bentonite the polymer obtained showed good strength properties and lack of catalytic system deactivation. However, organophilized fillers containing polar groups cause decrease in catalyst activity during the polymerization as well as deterioration of mechanical properties of the product.

Key words: polyolefins, mineral fillers, composites, methods of preparation, functional properties.

W ciągu ostatnich lat nastąpił znaczny wzrost zainteresowania polimerowymi materiałami kompozytowymi (polimerami napełnianymi), co spowodowało intensyfikację badań w tej dziedzinie [1]. Dwa podstawowe składniki takich kompozytów to: polimerowa osnowa i zdyspergowane w niej cząstki napełniacza. W przypadku, gdy przynajmniej jeden z wymiarów tych cząstek nie przekracza kilku nanometrów otrzymuje się nanokompozyt [2–6]. Ponieważ jednak składniki kompozytów z reguły nie są ze sobą kompatybilne, przeprowadza się dodatkowe operacje sprawiające, że tworzywo uzyskane w wyniku ich połączenia jest jednorodne. W razie wykorzystywania bardzo często

wprowadzanych napełniaczy mineralnych jeden z rozpowszechnionych sposobów kompatybilizacji stanowi wstępne przygotowanie takiego składnika w procesie organofilizacji lub, w odniesieniu do poliolefinowej osnowy, zastosowanie dodatku w postaci poliolefiny modyfikowanej monomerami polarnymi np. bezwodnikiem maleinowym [7].

Zagadnienia dotyczące odpowiedniego przygotowania napełniaczy nieorganicznych ułatwiającego otrzymywanie nanokompozytów, były przedmiotem wielu publikacji. Tak więc np. modyfikację warstwowego glinokrzemianu (glinki) prowadzono przy użyciu trimetylochlorosilanu [8], *N*-cetylopirydyny [9], oligomeru sty-

renu lub metakrylanu metylu [10] bądź czwartorzędowej soli amoniowej [11, 12]. Do organofilizacji kaolinitu stosowano sulfotlenek dimetylowy, metanol albo okta-decyloaminę [13].

Odrębnym sposobem otrzymywania napełnionych poliolefin jest proces polimeryzacji w obecności napełniacza. Na przykład, podczas polimeryzacji etylenu na katalizatorach metalocenowych modyfikowane i niemodyfikowane krzemiany dodawano do środowiska reakcji [14], a podczas polimeryzacji propylenu stanowiły one składnik katalizatorów Zieglera-Natta [15].

Przedmiotem naszej referowanej poniżej pracy były kompozyty polipropylenowe. Badaniami objęto ich syntezę w procesie polimeryzacji propylenu lub jego kopolimeryzacji z etylenem pod wpływem wysoce aktywnego heterogenicznego katalizatora tytanowego na nośniku magnezowym ($MgCl_2$) z udziałem ftalanu dibutyłowego jako donora wewnętrznego (Dw) w obecności modyfikowanych i niemodyfikowanych napełniaczy a także ocenę właściwości uzyskanych w ten sposób napełnionych polimerów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Propylen (produkt firmy PKN Orlen S.A.), czystość do polimeryzacji;
- etylen (produkt firmy PKN Orlen S.A.), czystość do polimeryzacji;
- katalizator — układ tytanowy na nośniku magnezowym $MgCl_2$ /ftalan dibutyłowy (donor wewnętrzny)/ $TiCl_4$ (1,7 % mas. Ti) otrzymany zgodnie z [16] i aktywowany roztworem trietyloglinu w heksanie ($AlEt_3$, produkt firmy Schering) zawierającym dicyklopentylodimetoksylian (DCPDMS cz. d. a. firmy Dow Corning) jako donor zewnętrzny;
- heksan (produkt firmy PKN Orlen S.A.) — frakcja heksanowa, czystość do polimeryzacji;
- organofilizowane napełniacze mineralne typu „nanoclays” — „Dellite 67 G” (D 67G) i „Dellite 72T” (D 72T) (D 67G zawiera większą ilość organicznej substancji związanej z powierzchnią niż D 72T), produkt firmy Laviosa Chimica Mineraria S.p.A., Włochy;
- organobentonit (OB) (brak informacji o użytym związku modyfikującym), produkt firmy ZGM „Zębiec” k/Starachowic;
- niemodyfikowany bentonit typu specjal (BS), wymiar ziaren $< 0,056$ mm, produkt firmy ZGM „Zębiec” k/Starachowic;
- argon, cz., produkt firmy Praxair, Polska.

Otrzymywanie polimerów napełnianych w trakcie polimeryzacji

Reakcje kopolimeryzacji propylenu z etylenem i homopolimeryzacji propylenu prowadzono w szklanym

reaktorze pojemności 250 cm^3 (pojemność robocza 100 cm^3) z zamknięciem śrubowym, wyposażonym w kapilary ze stali kwasoodpornej doprowadzające argon oraz propylen lub układ propylen + etylen, a także przewód odpowietrzający (z zamontowanym na nim manometrem). Do mieszania środowiska reakcji służyło teflonowe mieszadło magnetyczne o regulowanej szybkości obrotów, a temperaturę mierzono miernikiem cyfrowym z termoparą Fe-Co.

Do suchego odtlenionego reaktora w temp. $25\text{ }^\circ\text{C}$ wprowadzano kolejno heksan, odpowiednią ilość wysuszonego napełniacza, układ katalityczny (stosunek molarowy Ti:Al:Si = 1:250:10) i wreszcie, w sposób ciągły, propylen lub mieszaninę propylen + etylen. Całość ogrzewano do temperatury $70\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$ w przypadku polimeryzacji lub $65\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ — kopolimeryzacji. Ciśnienie utrzymywano na poziomie $0,6\text{ MPa}$. Stężenie katalizatora wynosiło od $3,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$ do $1,0 \cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$.

Po upływie określonego czasu trwania procesu (mieszczącego się w przedziale $30\text{--}60$ min) przerywano dopływ monomerów, reaktor chłodzono i odgazowywano. Zawiesinę produktu sączono, przemywano heksanem i suszono w temp. $120\text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze azotu do stałej masy.

Napełnianie gotowych polimerów w procesie stapiania

Otrzymywane przez nas w wyniku polimeryzacji proszki polipropylenowe (stabilizowane dodatkiem $0,3\%$ mas. „Irganoxu 101” w postaci roztworu i wysuszone w temp. $120\text{ }^\circ\text{C}$) mieszano z odpowiednią ilością wybranego napełniacza w mikserze „Turbula T 2F” firmy WAB, z szybkością 46 obr./min i stapiano w prasie hydraulicznej w temp. $200\text{ }^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 15 MPa . Otrzymywaną kształtkę natychmiast chłodzono.

Metodyka badań polimeru

- Aktywność katalizatora (A) (wydajność produktu) wyrażano jako masę uzyskiwanego polimeru w kg (Y_p) (masa produktu pomniejszona o ilość napełniacza) w przeliczeniu na 1 g tytanu w użytym katalizatorze;
- szybkość polimeryzacji (R_p) obliczano jako wartość A w jednostce czasu;
- zawartość merów etylenowych wbudowanych w kopolimer określano przy użyciu spektrometru FT-IR „Mattson 3000” z oprogramowaniem „Galaxy 3020” firmy Unicam, analizując próbki w postaci błon w zakresie liczby falowej $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$;
- gęstość polimerów oznaczano stosując wagę z oprogramowaniem do obliczania gęstości — „AG-204” firmy Mettler Toledo;
- Gęstość nasypową proszków polimerowych oceniano wg PN-80/C-04532;
- właściwości mechaniczne przy rozciąganiu statycznym próbek polimerów oceniano w maszynie wy-

trzymałościowej „Instron” typu 4466 wg normy PN-81/C-89034.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki procesów polimeryzacji propylenu oraz kopolimeryzacji propylen/etylen a także uzyskane wyniki zawiera tabela 1. Jak widać, aktywność układu katalitycznego w polimeryzacji propylenu z udziałem napełniacza jest mniejsza niż aktywność uzyskana w procesie prowadzonym bez napełniacza (próbka P-8). Spadek aktywności następuje zwłaszcza w przypadku zastosowania napełniaczy modyfikowanych.

Natomiast w reakcji kopolimeryzacji propylenu z etylenem w obecności napełniaczy już nawet niewielki

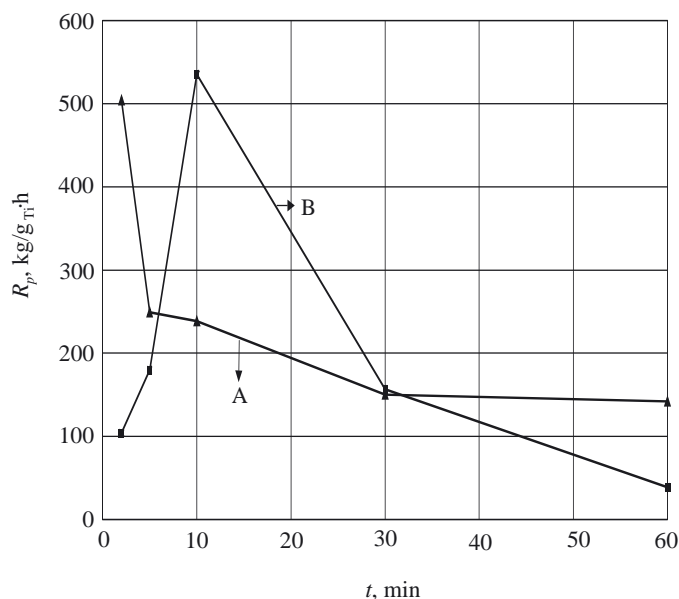
dodatek etylenu do mieszaniny monomerów wywiera widoczny korzystny wpływ na wartość A . Wpływ ten jest określany przez niektórych badaczy jako „efekt komonomeru” [17]. Dlatego też aktywność w procesie kopolimeryzacji zarówno z udziałem niemodyfikowanego napełniacza (BS), jak i bez udziału napełniacza wartość A jest porównywalna (tabela 1). Użycie napełniaczy modyfikowanych zmniejsza jednak aktywność katalizatora, ale nie w tak dużym stopniu jak podczas polimeryzacji propylenu. Obecność napełniaczy w środowisku reakcji nie wpływa zaś w istotny sposób na zmniejszenie gęstości nasypowej otrzymywanych polimerów.

W odrębnej serii badań porównaliśmy zmiany szybkości kopolimeryzacji (R_p) w toku otrzymywania kopolimeru propylen/etylen bez napełniacza oraz w obecności

T a b e l a 1. Warunki oraz wyniki polimeryzacji propylenu i kopolimeryzacji propylen/etylen prowadzonej w obecności napełniaczy mineralnych pod wpływem heterogenicznego katalizatora

T a b l e 1. Conditions and results of propylene polymerization and propylene/ethylene copolymerization carried out in the presence of mineral fillers and heterogeneous catalyst

Oznaczenie próbki	Stężenie Ti mmol/dm ³	Rodzaj napełniacza	Zawartość napełniacza, g	Udział etylenu mol/dm ³	Czas min	Masa polimeru (Y _p), g	Gęstość nasypowa (d _n), g/dm ³	Aktywność katalizatora (A) kg/g Ti	Zawartość etylenu w kopolimerze % mol
P-6	0,06	OB	0,20	—	50	32,8	420	114,3	—
P-45	0,10	OB	0,50	—	60	31,2	360	65,1	—
P-46	0,10	D 72 T	0,50	—	40	46,2	390	96,5	—
M9/P67	0,08	D 67 G	0,50	—	30	29,0	371	75,5	—
P-17	0,04	D 67 G	0,20	—	60	23,2	437	121,1	—
P-33	0,06	BS	0,25	—	35	39,2	450	136,4	—
M9/P58	0,08	BS	0,50	—	30	42,0	408	109,6	—
M9/P16	0,04	BS	0,33	0,007	50	33,4	370	178,6	1,34
M9/P21	0,05	D 72 T	0,32	0,006	50	31,4	375	130,8	1,25
M9/P23	0,06	D 72 T	0,31	0,006	50	42,6	346	147,9	1,28
M9/P37	0,06	OB	0,33	0,006	40	31,8	350	110,4	1,20
M9/P46	0,03	—	—	0,006	60	26,00	400	180,9	1,20
P-8	0,03	—	—	—	60	24,2	437	168,4	—

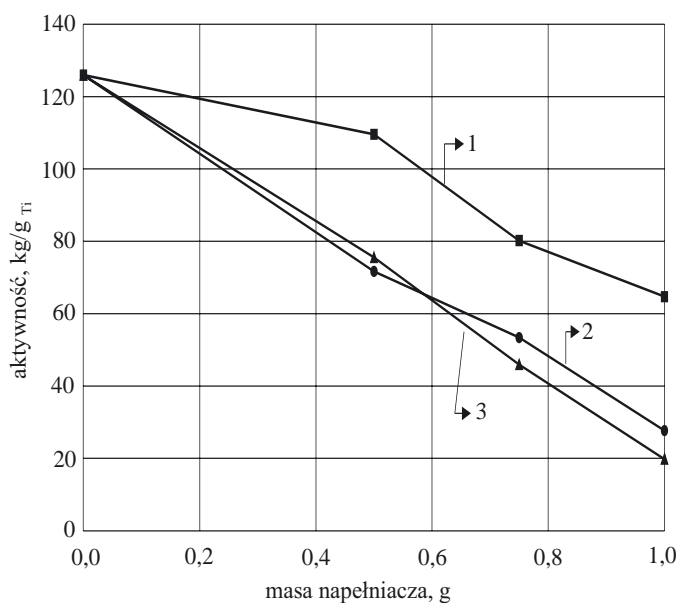


modyfikowanego napełniacza — D 72T (rys. 1). Krzywe kinetyczne opisujące te dwa procesy — A — kopolimeryzację bez napełniacza i B z napełniaczem — mają od-



Rys. 1. Zależność szybkości kopolimeryzacji (R_p) propylen/etylen od czasu (t) oraz obecności napełniacza D 72 T; kopolimeryzacja: A — bez napełniacza, B — z napełniaczem. Warunki prowadzenia procesu: stężenie etylenu — $0,006 \text{ mol/dm}^3$, stężenie Ti — $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (A) i $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (B), zawartość D 72T — $0,7 \text{ \% mas}$.

Fig. 1. Dependence of propylene/ethylene copolymerization rate (R_p) on time (t) and D 72T filler presence: A — copolymerization without the filler, B — with a filler. Process conditions: ethylene concentration — 0.006 mol/dm^3 , Ti concentration — $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (A) or $6.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (B), mass of D 72T — 0.3 g



Rys. 2. Wpływ rodzaju i zawartości napełniacza w środowisku reakcji na aktywność układu katalitycznego (A). Warunki polimeryzacji: stężenie Ti — $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, czas polimeryzacji — 30 min; wprowadzane napełniacze: 1 — BS (niemodyfikowany), 2 — D 72T, 3 — D 67G (obydwa modyfikowane)

Fig. 2. Effects of the filler type and content in the reaction mixture on catalytic system activity (A). Polymerization conditions: Ti concentration — $8.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, polymerization time 30 min. Fillers used: 1 — unmodified BS, 2 — D 72T, 3 — D 67G (both modified)

mienny przebieg. Krzywa A, o typowym dla opisywanego typu polimeryzacji kształcie, wskazuje na dużą początkową (w drugiej minucie) szybkość procesu kopolimeryzacji, która maleje najpierw gwałtownie (w ciągu kolejnych 2—3 min), a następnie powoli, niemal do całkowitego zaniku reakcji (60 min). W przypadku obecności napełniacza (krzywa B) maksymalna wartość R_p zostaje osiągnięta dopiero po ok. 10 min od chwili rozpoczęcia procesu, podczas gdy początkowa szybkość jest tu aż pięciokrotnie mniejsza niż w obecności napeł-

niacza. Zaobserwowane różnice są niewątpliwie związane z obecnością w modyfikowanym napełniaczu grup polarnych, dezaktywujących w początkowej fazie procesu (2—5 min) część katalizatora; w wyniku tego następuje zahamowanie wzrostu szybkości reakcji. W czasie trwania kopolimeryzacji (do 60 min) wartość R_p zmniejsza się, po czym, praktycznie biorąc, reakcja już nie zachodzi.

Analizowano także wpływ ilości i rodzaju zastosowanego napełniacza na wydajność polipropylenu. Jak wynika z rys. 2, obecność podczas polimeryzacji propylenu napełniaczy modyfikowanych (krzywe 2 i 3) zdecydowanie bardziej zmniejsza aktywność układu katalitycznego niż obecność napełniacza niemodyfikowanego (krzywa 1). Zwiększenie w środowisku reakcji zawartości napełniaczy, zwłaszcza modyfikowanych, również wpływa na spadek wartości A (por. też tabela 1).

T a b e l a 2. Porównanie fizycznych i mechanicznych właściwości polymerów badanych produktów

T a b l e 2. Comparison of physical and mechanical properties of the polymeric products investigated

Próbka	Rodzaj napełniacza	Zawartość napełniacza w polimerze % mas.	Gęstość g/cm^3	Granica plastyczności MPa	Napężenie zrywające MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %
Kompozyty polipropylenowe otrzymane w procesie polimeryzacji (por. tabela 1)						
P-6	OB	0,6	0,909	27,2	32,4	602
P-45	OB	1,6	0,906	29,8	33,9	615
P-46	D 72 T	1,1	0,907	28,4	13,9	410
M9/P67	D 67 G	1,7	0,910	30,2	11,9	322
P-17	D 67 G	0,9	0,906	29,3	13,2	82
P-33	BS	0,6	0,910	29,0	36,5	641
M9/P58	BS	1,2	0,910	28,0	38,5	643
Kompozyty polipropylenowe otrzymane w wyniku mechanicznego zmieszania i następnego stopienia						
M9/PP/1	BS	1,2	0,909	27,3	36,1	676
M9/PP/3	D 72 T	2,0	0,914	28,7	33,7	684
M9/PP/4	D 64 G	2,0	0,914	29,2	36,8	690
M9/PP/5	OB	1,4	0,910	29,2	34,9	624
Kompozyty kopoli(propylenowo-etylenowe) otrzymane w procesie polimeryzacji (por. tabela 1)						
M9/P16	BS	1,0	0,905	27,0	35,9	640
M9/P21	D 72 T	1,0	0,908	26,6	17,0	540
M9/P23	D 72 T	0,7	0,904	27,5	20,4	594
M9/P37	OB	1,0	0,908	26,3	36,7	722
Kopolimer propylen/etylen zawierający 1,2 % mol. etylenu			0,903	27,9	35,9	671
Homopolimer propylenu			0,905	29,5	33,0	625

Tabela 2 zawiera podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne napełnionych polimerów i kopolimerów otrzymywanych przez nas w wyniku polimeryzacji. Dla porównania w tabeli tej zamieszczono również odpowiednie właściwości homopolimeru propylenu i kopolimeru propylen/etylen uzyskiwanych bez napełniaczy oraz tworzyw otrzymywanych na drodze dokładnego mechanicznego wymieszania polipropylenu z napełniaczem i następnego stopienia mieszaniny w prasie hydraulicznej. Wszystkie kompozyty w porównaniu z polimerami bez napełniaczy cechują się większą gęstością. Wprowadzenie do polipropylenu w procesie polimeryzacji niemodyfikowanego napełniacza (BS) powoduje wzrost wartości naprężenia zrywającego w stosunku do odpowiedniej wartości charakteryzującej czysty homopolimer — tym większy im większa jest zawartość napełniacza w tworzywie. Natomiast obecność podczas polimeryzacji propylenu napełniacza modyfikowanego (OB), a także BS i OB w kopolimeryzacji propylen/etylen nie spowodowała istotnych zmian wartości naprężenia zrywającego oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu uzyskiwanych kompozytów.

Wprowadzenie podczas polimeryzacji oraz kopolimeryzacji napełniaczy modyfikowanych D 72T i D 67G powoduje, że powstające produkty cechują się zdecydowanie mniejszą niż polimery nienapełnione wartością naprężenia przy zerwaniu oraz wydłużenia względnego.

Inaczej zachowują się polimery propylenowe napełniane dodatkiem wspomnianych modyfikowanych napełniaczy w procesie stapiania. Mianowicie, ich właściwości wytrzymałościowe (naprężenie zrywające oraz wydłużenie względne przy zerwaniu) są znacznie lepsze (próbki M9/PP/3 i M9/PP/4) od odpowiednich właściwości tworzyw z takimi samymi dodatkami, lecz wprowadzanymi podczas polimeryzacji.

Natomiast próbki polimerów propylenowych napełnianych BS i OB w procesie stopienia nie wykazują w stosunku do otrzymywanych metodą polimeryzacji tak zdecydowanych różnic badanych właściwości, a w przypadku BS wartość naprężenia zrywającego próbki otrzymanej na drodze polimeryzacji jest nawet nieznacznie większa.

PODSUMOWANIE

Kompozyty polipropylenowe oraz kopolimerowe (propylen/etylen) z udziałem napełniacza niemodyfikowanego (BS o granulacji przekraczającej wymiary ziaren nanonapełniaczy) otrzymywane w procesie zarówno polimeryzacji, jak i stapiania po uprzednim wymieszaniu mechanicznym wykazują bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe.

Wprowadzenie BS do polimeryzacji tylko w minimalnym stopniu blokuje katalizator — co nie powoduje istotnych zmian aktywności układu katalitycznego — natomiast obecność w środowisku polimeryzacji lub kopolimeryzacji napełniaczy modyfikowanych zmniejsza aktywność heterogenicznego katalizatora tytanowo-magnezowego. Niewątpliwie jest to związane z występowaniem stosowanych do modyfikacji napełniaczy związków polarnych. Ponadto, otrzymywane w ten sposób kompozyty z udziałem modyfikowanych D 67G, bądź D 72T cechują niekorzystne właściwości mechaniczne. Jednak — ponieważ modyfikowanie napełniaczy organicznymi związkami z polarnymi grupami zwiększa kompatybilność tych dodatków z poliolefinami — ich zastosowanie powinno prowadzić do uzyskiwania w procesie stapiania kompozytów o dobrych właściwościach mechanicznych. Wniosek ten potwierdziliśmy doświadczalnie w ramach opisywanej powyżej pracy.

LITERATURA

1. Kaczmar J. W., Pach J., Kozłowski R.: *Polimery* 2006, **51**, 722.
2. Gołębiewski J.: *Przem. Chem.* 2004, **83**, 15.
3. Pięłowski J., Kiersnowski A., Dołęga J.: *Polimery* 2006, **51**, 704.
4. Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J.: *Polimery* 2006, **51**, 617.
5. Gołębiewski J., Różański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, **51**, 374.
6. Pielichowski K., Leszczyńska A.: *Polimery* 2006, **51**, 143.
7. Morawiec J., Pawlak A.: *Polimery* 2004, **49**, 52.
8. Zhao C., Feng M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 676.
9. Pozsgay A., Frater T.: *Eur. Polym. J.*: 2004, **40**, 27.
10. Su S., Jiang D., Wilkie C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **83**, 321.
11. Kelar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, **50**, 449.
12. Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: *Polimery* 2006, **51**, 799.
13. Cabedo L., Gimenez E., Lagaron J.: *Polymer* 2004, **45**, 5233.
14. Heineman J., Reichert P.: *Macromol. Rapid Commun.* 1999, **20**, 423.
15. Ma J., Qi Z., Hu Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 3611.
16. Chien J. C., Vizzini J. C.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, **28**, 273.
17. Kravchenko R., Waymouth R. M.: *Macromolecules* 1998, **31**, 1.

Otrzymano 2 II 2006 r.