



MEDEDELING NR. 153  
VAN HET  
CENTRAAL LABORATORIUM

COPOLYMEREN OP BASIS VAN  
ETHEEN EN PROPEEN MET  
RUBBERACHTIGE EIGENSCHAPPEN

door

R. HAVINGA

*Overdruk uit*

Plastica **16** (1963) no. 7, p. 309-314

# COPOLYMEREN OP BASIS VAN ETHEEN EN PROPEEN MET RUBBERACHTIGE EIGENSCHAPPEN\*)

## Inleiding

Aan rubberelasticiteit van macromoleculen ligt de moleculaire beweeglijkheid van de ketens ten grondslag. Voor deze beweeglijkheid is een hoge mate van flexibiliteit van de segmenten, waaruit de keten is opgebouwd, vereist. Van de poly- $\alpha$ -olefinen heeft polyetheen de grootste beweeglijkheid, indien het gedrag van een geïsoleerde keten wordt beschouwd. Wegens hun zeer regelmatige en lineaire structuur hebben de polyetheenketens echter een zeer grote neiging tot kristallisatie, waardoor de inherente flexibiliteit van de ketens bij gewone temperatuur wordt onderdrukt. Door deze ordening van de ketens tot kristallijne structuren heeft polyetheen onder zijn verwekings-temperatuur derhalve geen rubberachtige eigenschappen.

De inherente ketenflexibiliteit van de hogere poly- $\alpha$ -olefinen is lager dan van polyetheen, doordat de rotatie van de ketens verlaagd is door de aanwezigheid van substituenten groter dan waterstof.

Bij stereoregulaire polymeren (b.v. isotactisch polypropeen) waarbij de asymmetrische koolstofatomen over grote ketenafstanden dezelfde stereochemische configuratie bezitten, wordt de „stijfheid” van het polymeer voornamelijk verhoogd door kristallisatie van het elastomeer, als gevolg van de grote ordening van de ketens, maar ook atactisch polypropeen (d.i. polypropeen waarbij de stereochemische configuratie van de tertiaire koolstofatomen willekeurig is) heeft een geringere buigzaamheid dan een geïsoleerd polyetheen molecuul.

De neiging van polyetheen tot kristallisatie kan worden onderdrukt door dit polymeer op ongeordende wijze te voorzien van aanhangende substituenten die groter zijn dan waterstof. In de praktijk kan men dit realiseren door de polymerisatie van etheen uit te voeren in aanwezigheid van een  $\alpha$ -olefin als b.v. propeen. Voor deze copolymerisatie gebruikt men katalysatoren van het Ziegler-type (dat zijn katalysatoren op basis van organo-metaalverbindingen en verbindingen van overgangselementen), die polymeren met een lage stereospecificiteit produceren. Het blijkt dan,

---

*A survey is given of the development of ethylene-propylene rubbers.*

---

dat wanneer de propeen-eenheden in geëigende concentraties en geschikte distributies over de polymeerketens zijn verdeeld, etheen-propeen-copolymeren met uitstekende rubberelastische eigenschappen kunnen worden verkregen. Deze zg. EP-rubbers hebben bovendien als voordeel, dat ze wegens hun volledig verzadigd karakter een chemische stabiliteit hebben, die veel beter is dan die van natuurrubber en synthetische rubbers op basis van isopreen, butadieen en butadieenstyreen, terwijl de prijs van de grondstoffen in vergelijking tot die van de andere synthetische rubbers zeer gunstig ligt.

## EP-rubbers

### *Bereiding*

Het bleek al spoedig dat titaanhoudende katalysatoren van het Ziegler-type, die gewoonlijk worden gebruikt voor de homopolymerisatie van etheen en andere olefinen, minder geschikt zijn in geval van copolymerisatieprocessen, omdat met deze katalysatoren polymerisatieproducten werden verkregen, die zeer inhomogeen van samenstelling waren en bovendien een verdeling van de beide monomeer-eenheden langs de keten hadden, die te veel afweek van de statistische distributie. De aanwezigheid van macromoleculen met een te hoog etheengehalte veroorzaakt kristallisatie, waardoor de kwaliteit van het elastomeer nadelig wordt beïnvloed, terwijl een te hoog propeen-gehalte vulcanisaten levert met slechte mechanische eigenschappen.

Veel betere resultaten worden verkregen met katalysatoren op basis van vanadium, zoals b.v.  $\text{VOCl}_3$ -Al-trihexyl. Met deze voor de copolymerisatie van etheen en propeen door Natta<sup>1)</sup> ontwikkelde katalysator kunnen geheel amorfe copolymeren worden verkregen die zeer homogeen van samenstelling zijn. Aanvankelijk werd

\*) zie voor een eerder artikel in dit tijdschrift over dit onderwerp: Y. Y. Tan, *Plastica* 13, (1960) 587.

verondersteld dat de oplosbaarheid van de katalysator in het reactiemedium voorwaarde is voor het verkrijgen van homogene amorf copolymeren en dat aluminium-alkylen met lange koolwaterstofketens, zoals Al-trihexyl, de oplosbaarheid van de katalysator verhogen. Later is echter gebleken, dat ook met heterogene vanadiumhoudende katalysatorsystemen uniforme copolymerisaten kunnen worden verkregen, zoals b.v. met  $\text{VCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ . Blijkbaar moet de goede werking van deze katalysatoren in de eerste plaats worden toegeschreven aan de rol die het vanadium in deze katalyse speelt <sup>2)</sup>.

Onderstaand lijstje geeft een indruk van enige katalysatorcombinaties, die kunnen worden toegepast.

TABEL 1 <sup>3)</sup> Katalysatoren voor de bereiding van EP-rubbers.

$\text{VOCl}_3 + \text{Al-hex}_3$	$\text{VOCl}_3$ , tetrahydrofuraan + $\text{AlRCl}_2$ , $\text{AlR}_2\text{Cl}$ $\text{VOCl}_3 + \text{Et}_2\text{AlX}$ (hoge Al/V verhouding) $\text{VOCl}_3 + \text{EtAX}_2$ (hoge Al/V verhouding) $\text{VOCl}_3 + \text{Et}_3\text{Al} + \text{AlX}_3$ (hoge Al/V verhouding) $\text{VCl}_3 + \text{AlCl}_3 + \text{AlR}_3$ $\text{TiCl}_4 + \text{LiAlR}_4$
$\text{VO(OR)}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$	
$\text{VOCl}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$	
V-acetylacetonaat + $\text{AlEt}_2\text{Cl}$	
$\text{VOCl}_2(\text{OR}) + \text{AlEt}_2\text{Cl}$	
$\text{VOCl(OR)}_2 + \text{AlRCl}_2$	

R = alkyl, hex = hexyl, Et = ethyl, X = halogeen.

De polymerisatie wordt gewoonlijk uitgevoerd door het mengsel van de monomeren in gasvorm met een zeer hoge snelheid te leiden in de suspensie of oplossing van de katalysator in de koolwaterstof, zoals iso-octaan of een petroleumfractie, of een gechloteerde koolwaterstof als tetrachlooretheen, die als polymerisatiemedium wordt gebruikt.

Door de optredende polymerisatiereactie wordt de oplossing warm en steeds visceuzer. Na een bepaalde tijd wordt het polymeer uit de oplossing geïsoleerd door deze te verdunnen met een alcohol zoals bv. methanol, die tevens de katalysator vernietigt. Het polymeer, dat als een gom te voorschijn komt, wordt vervolgens gewassen met een verdunde oplossing van zoutzuur in methanol, methanol en gedroogd in vacuüm.

Het gasmengsel heeft een hoog gehalte aan propeen, wegens de veel lagere reactiviteit van propeen vergeleken met etheen. Gewoonlijk wordt gepolymeriseerd bij propeen: etheenverhoudingen variërend van 1 : 1 tot 4 : 1. Het propeengehalte in de rubbers ligt gewoonlijk tussen 30 en 50 mol%. Copolymeren, waarvan de etheen- en propeen-eenheden statistisch over de ketens zijn verdeeld, zijn geheel oplosbaar in hete hexaan of heptaan.

Bij de EP-rubbers is het voor het verkrijgen van geschikte verwerkingseigenschappen en goede vulcanisaten gewenst om het moleculair gewicht en de moleculairgewichtsverdeling te regelen tijdens hun synthese, aangezien dit door een masticatie achteraf (zoals b.v. bij natuurrubber gebeurt) moeilijk gerealiseerd kan worden, omdat ze weinig gevoelig zijn voor degradatie.

De grootte en verdeling van de moleculen kunnen worden beïnvloed door factoren zoals type katalysator, polymerisatie-tijd en de aanwezigheid van ketenoverdragers, zoals waterstof <sup>2a, 3a, 6b)</sup>.

### Vulcanisatie

Zoals bovenvermeld, zijn deze elastomeren door hun verzadigd karakter veel minder gevoelig voor chemische invloeden dan de bekende rubbers op basis van isopreen, butadiëen en butadiëen-styreen en komen wat bv. de bestandheid tegen de invloed van zonlicht, ozon en temperatuur betreft meer overeen met butylrubber. Dit verzadigd karakter is echter tevens de oorzaak, dat ze niet op de conventionele wijze kunnen worden ge vulcaniseerd met behulp van zwavel of zwavelhoudende verbindingen. Voor de vulcanisatie van EP-rubbers heeft men twee methoden uitgewerkt, t.w. vulcanisatie d.m.v. organische peroxyden en vulcanisatie via de gechloteerde sulfoneerde producten <sup>4, 2a, 3a)</sup>.

Bij de eerste methode worden door het peroxyde of zijn ontledingsprodukten polymere koolwaterstofradicalen gevormd, die met elkaar reageren onder vorming van vernette structuren. De vulcanisatiegraad en -snelheid kunnen worden geregeld door variatie van peroxyde, temperatuur, tijd, vulstoffen en versnellers. Een voor dit doel geschikte initiator is dicumylperoxyde. Door Natta et al. zijn op deze vulcanisatiemethode nog enige varianten uitgewerkt, zoals b.v. vernetting van de copolymeren door radicaal-initiatoren in aanwezigheid van onverzadigde verbindingen zoals maleïnezuur of maleïnezuuranhydride, waardoor meer gelijkvormige vulcanisaten en een hogere vulcanisatie-opbrengst worden gewaarborgd en b.v. vulcanisatie in aanwezigheid van polymeriseerbare monomeren, waardoor bovendien de lengte van de bruggen kan worden beïnvloed <sup>4b)</sup>. Bij de andere vulcanisatiemethode wordt het copolymeer eerst gechloteerd met een mengsel van  $\text{SO}_2$  en  $\text{Cl}_2$  of met sulfonylchloride ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ). Deze chloorsulfonering komt overeen met die van polyetheen voor de vervaardiging van Hypalon, een elastomeer dat ca 25 – 30 gew.% chloor bevat, maar dan met dit verschil, dat met een veel lagere chloorsulfoneringsgraad kan worden volstaan (een gehalte van slechts enige

procenten Cl- en SO<sub>2</sub>Cl-groepen is nl. reeds voldoende), omdat bij de elastomere EP-polymeren de chloorsulfonering uitsluitend dient om het polymeer vulcaniseerbaar te maken. Toename van het chloorgehalte van het etheenpropeen copolymeer is zelfs nadelig voor de elastische eigenschappen, omdat hierdoor de Brownse beweging van de keten wordt tegengegaan. Copolymeren met meer dan 30% chloor hebben dan ook geen rubberachtige eigenschappen meer en zijn bros.

De vulcanisatie van deze gechloorsulfoneerde copolymeren kan goed worden uitgevoerd met oxiden van meerwaardige metalen, zoals b.v. loodoxyde, waarbij de polymeerketens met elkaar worden verbonden door de zoutvormende reactie van de sulfongroepen met het metaaloxxyde.

### Eigenschappen

Deze nieuwe elastomeren bezitten een lage elasticiteitsmodulus en een hoge rek bij breuk en komen in dit opzicht overeen met de bekende natuur- en synthetische rubbers. Hun terugkaatselasticiteit is ongeveer even goed als van natuurrubber en beter dan van styreen-butadiëenrubber en butylrubber. De lage dichtheid van deze rubbers, in vergelijking met die van andere rubbers, is kostprijs-technisch eveneens aantrekkelijk. In tabel 2 worden enige eigenschappen van een met een peroxyde ge vulcaniseerde EP-rubber vergeleken met die van enige andere rubbers.

De vulcanisaten vertonen goede elektrische eigenschappen. In hun dynamisch gedrag komen ze overeen met SBR-rubber. De rubbers kunnen worden aangelengd met naftenische en paraffinische oliën, waardoor ze beter verwerkbaar worden en in hun algemene eigenschappen weinig achteruit gaan. Ze breken niet af bij masticatie. De doorlaatbaarheid van gassen, vooral wat betreft zuurstof, stikstof en kooldioxyde, komt overeen met

die van natuurrubber en is natuurlijk hoger dan van butylrubber. De bestandheid tegen ozon, licht en chemicaliën is bijzonder goed en ze vertonen slechts een geringe veroudering bij hoge temperaturen.

Gezien de bovengenoemde gunstige chemische en rubbertechnische eigenschappen en de lage prijs van de grondstoffen, toonden de kunststoffenproducerende en rubberverwerkende industrieën grote interesse in deze nieuwe materialen, die aanvankelijk in kleine experimentele hoeveelheden werden vervaardigd door enige toonaangevende industrieën, zoals Montecatini en Hoechst, en die thans in grotere hoeveelheden worden gefabriceerd en in de handel gebracht b.v. door Montecatini onder de naam Dutral.

Spoedig werd echter duidelijk dat de ontwikkeling van EP-rubber beperkt zou zijn als de methode van vulcanisatie niet kon worden verbeterd. Als bezwaar van de bij deze rubbers toe te passen vulcanisatiemethode moest nl. worden aangemerkt, dat deze techniek aangepast moest worden aan de verwerkingsomstandigheden van de rubbers, zoals de verwerkingstemperatuur, controle op de vulcanisatiesnelheid en het gebruik van rubber compounding agents. Zure kleien en vele anti-oxydantia blijken bv. de vulcanisatie met behulp van peroxyden te storen. Het lag daarom voor de hand dat naar middelen werd gezocht om terug te kunnen keren naar de vulcanisatietechniek d.m.v. zwavel of zwavelhoudende verbindingen. Het bleek nu, dat de onverzadigde groepen die bij deze wijze van vulcanisatie in het polymeer voor slechts enige procenten aanwezig moeten zijn, kunnen worden aangebracht door de polymerisatie van etheen en propeen uit te voeren in aanwezigheid van een derde monomeer, dat meer dan één dubbele binding bevat en in staat is mee te copolymeriseren onder behoud van minstens nog één dubbele band<sup>6</sup>). Door de ontwikkeling

TABEL 2 Eigenschappen van een EP-vulcanisat in vergelijking tot enige andere rubbers 2a, 5c)

	EP-rubber	natuurrubber	SBR-rubber	butylrubber
soortelijk gewicht . . . . .	0,86 – 0,88	0,93	0,94	0,92
treksterkte (kg/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	180 – 220	225 – 240	190 – 220	150 – 170
modulus 100 % (kg/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	15 – 25	20 – 30	20 – 25	15 – 20
modulus 300 % (kg/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	90 – 120	120 – 130	100 – 120	80 – 100
rek bij breuk (%) . . . . .	400 – 450	450 – 550	400 – 450	400 – 450
blijvende rek (%) . . . . .	5 – 10	5	5 – 10	7 – 12
terugkaatselasticiteit bij 20°C (%) . . . . .	40 – 50	45 – 55	35 – 40	15 – 20
glastemp. (zonder vulstoffen) (°C) . . . . .	- 60 tot - 70	- 60 tot - 70	- 50	- 45 tot - 50

van deze terpolymeren is de industriële interesse in de etheen-propeen-elastomeren eerst goed op gang gekomen („Sulphur-curable Ethylene-Propylene rubbers” of „Ethylene-Propylene Terpolymers”).

### S-EP-rubbers

Naast de voorwaarden die aan gewone EP-rubbers moeten worden gesteld, nl.

- a. homogeniteit van samenstelling;
- b. statistische verdeling van de beide monoolefinen langs de keten;
- c. een bepaald moleculair gewicht;
- d. een voldoende nauwe moleculairgewichtsverdeling;

is voor een goede rubbertechnologische kwaliteit van EP-terpolymeren bovendien nog nodig, dat de derde monomeereenheid:

- e. statistisch verdeeld is over iedere keten en
- f. over alle ketens in praktisch dezelfde concentratie voorkomt<sup>6b)</sup>.

Het bleek dat onder invloed van dezelfde katalysatoren diënen in het copolymeer konden worden ingebouwd zonder dat het etheen-propeen polymerisatieproces te veel werd gestoord en dat de gevormde terpolymeren, na vulcanisatie met zwavel en versnellers, ongeveer dezelfde mechanische en dynamische eigenschappen hadden als etheen-propeen-copolymeren, die door middel van peroxyden zijn gepolymeriseerd. Als derde monomeer kunnen verschillende alifatische ongeconjugeerde diënen en bicyclische diënen van de norbornaan-reeks worden gebruikt, waarvan dicyclopentadiënen vooral in aanmerking komt vanwege zijn lage prijs.

Geconjugeerde di-olefinen zoals butadiënen en isopreen schijnen minder geschikt, omdat ze de polymerisatiesnelheid van het etheen-propeen mengsel te sterk zouden verlagen en bovendien de copolymerisatie-activiteit van propeen zouden onderdrukken <sup>6c, 7)</sup>.

Een voordeel van ongeconjugeerde diënen is nog, dat de na vulcanisatie nog resterende dubbele bindingen zich niet in de hoofdketen bevinden, zodat oxydatie van een dubbele band niet terstond deling van de keten in twee brokstukken tot gevolg heeft.

*Industriële activiteiten* <sup>6d, e, f)</sup>.

Montecatini heeft aangekondigd binnenkort de industriële productie van etheen-propeen-terpolymeren ter hand te nemen. De eerste commerciële hoeveelheden kunnen in de tweede helft van 1963 worden verwacht. Ook bij andere Europese industrieën, zoals Hoechst, Dunlop en de Neder-

landse Staatsmijnen, zijn de S-EP-rubbers in ontwikkeling. In Amerika gonst het van activiteit op het gebied van de S-EP-rubbers. Zo komt *U.S. Rubber Company* in semi-commerciële hoeveelheden uit met *Royalene-200*, een terpolymeer met een nog niet openbaar gemaakt dieen als derde component. Dit concern zal binnenkort overgaan tot de bouw van een installatie voor de fabricage op industriële schaal (32 miljoen pounds/jaar). *Enjay Chemical (Humble Oil)* heeft aangekondigd medio 1963 commerciële hoeveelheden van een S-EP-rubber beschikbaar te hebben. *Du Pont* is reeds op de markt met *Nordel S-EPR* en zal naar schatting eind 1963 begin 1964 gereed zijn voor de productie van 30 – 45 miljoen pounds/jaar. De derde component bij de fabricage van deze rubber is vermoedelijk een dieen uit de norbornaan-reeks of een lineair dieen waarvan de onverzadigde banden niet te dicht bij elkaar staan. Andere gegadigden in de Verenigde Staten zijn *Sun Oil* en *Hercules Powder Co.* Hercules gebruikt als sulphur-curable component dicyclopentadiënen. Het wordt voor 5 – 10 gew.% in het terpolymeer aangebracht.

Nieuwere procédé's betreffende de polymerisatie van onverzadigde koolwaterstoffen onder invloed van Ziegler-katalysatoren hebben meestal te kampen met moeilijkheden betreffende de octrooirechten. Ook bij de EP-rubbers heerst verwarring op dit gebied. Hercules en Du Pont schijnen octrooi-technisch het sterkst te staan, zodat er drukke onderhandelingen over het verlenen van licenties gaande zijn met firma's die bevreemd zijn zelf geen kans meer te hebben op een onafhankelijke positie, gebaseerd op een eigen basispatent in dit gebied.

De verkoopprijs van S-EPR bedraagt op het ogenblik in de V.S. ca. 36 cents/pound, tegen EPR 26 cents en SBR hoogstens 21 cents. Men verwacht dat, naarmate het gebruik van S-EPR stijgt en de fabricagecapaciteit groeit, de prijs binnenkort zal kunnen dalen tot 26 cents/pound. Wegens de goede eigenschappen van deze elastomeren verwacht men goede concurrentiemogelijkheden met andere synthetische rubbers, ook al zou de prijs enige dollarcenten hoger blijven.

*Eigenschappen en toepassingsgebieden* <sup>6,8)</sup>

In hun technologische en elektrische eigenschappen komen de S-EP-rubbers in grote trekken overeen met de ongemodificeerde EP-rubbers. Vooral is hun bestandheid tegen ozon, zuurstof, licht, chemicaliën en ook die tegen temperatuurinvloeden nog steeds zeer goed. Een bepaald monster, dat acht dagen in een lucht-circulatieoven op 100°C werd gehouden, vertoonde praktisch geen achteruitgang in eigenschappen.

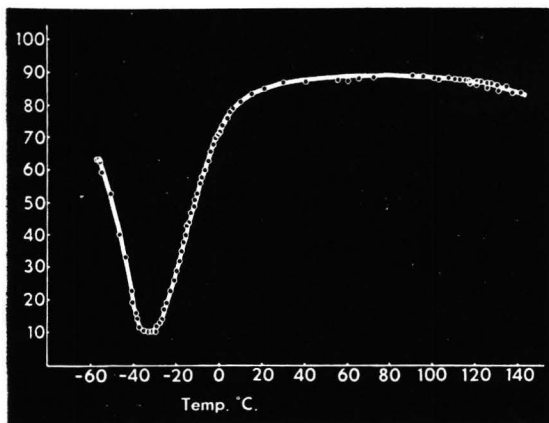


Fig. 1.  
Typische rebound vs. temperatuurcurve van een ge-  
vulcaniseerde S-EP-rubber. Gehalte aan onverzadigd-  
heid in uitgangscopolymeer: 2 dubbele bindingen  
op 100 monomeer-eenheden <sup>6a</sup>).

Figuur 1 laat van een met zwavel ge-  
vulcaniseerde EP-rubber het elastisch gedrag zien bij verschil-  
lende temperaturen. De temperatuur waarbij de  
terugkaatselasticiteit minimaal is, is vrij laag. De  
terugkaatselasticiteit bij kamertemperatuur is zeer  
hoog en blijft praktisch gelijk tot 140°C.

Bij wijze van illustratie wordt in tabel 3 van een  
S-EP-rubber een vulcaniseer-recept gegeven en  
worden enige eigenschappen van het vulcanisaat  
vergeleken met die van een SBR-rubber.

TABEL 3 Vulcanisatie van een S-EPR en eigenschappen  
van het vulcanisaat 6d)

polymeer . . . . .	100	dl.
HAF-black . . . . .	70	
zinkoxyde . . . . .	5	
minerale olie . . . . .	40	
stearinezuur . . . . .	1	
M.B.T. (2-mercaptobenzothiazol) . . . . .	0,75	
T.M.T. (tetramethylthiurammonosulfide) . . . . .	1,5	
zwavel . . . . .	2,0	

vulcanisatie 45 min. bij 160°C.

	Tread stock S-EPR	Tread stock SBR 1500
treksterkte (kg/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	175	230
modulus bij 300 % (kg/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	135	105
rek bij breuk (%) . . . . .	400	510
hardheid (°BS) . . . . .	72	59
terugkaatselasticiteit (%) . . . . .	56	59
B.S. scheursterkte (kg/t.p.)		
bij 21°C . . . . .	10,3	14,0
bij 100°C . . . . .	4,1	9,0

EP-rubbers kunnen toepassing vinden in diverse  
gebieden, zoals isolatiemateriaal voor draad en  
kabels, transportbanden, slangen voor water en  
stoom, o-ringen, binnenvoeringen voor opslag-  
tanks, schoeisel en auto-onderdelen (strips e.d.).

De mogelijkheid tot toepassing in autobanden lijkt  
veelbelovend, maar is nog in staat van onderzoek.

Gezien de bovengenoemde gunstige eigenschap-  
pen en de lage prijs mag worden verwacht, dat de  
kunststoffen- en rubber-industrie de etheen-  
propeen-elastomeren nog verder tot ontwikkeling  
zal brengen en dat deze verzadigde rubbers op de  
handelsmarkt hun plaats zullen weten te ver-  
overen naast de reeds bestaande rubbersoorten.  
Zelfs houdt men reeds rubbers uit etheen en bu-  
teen-1 in het oog, die nog betere elastische eigen-  
schappen bezitten tengevolge van de langere zij-  
keten <sup>9</sup>).

## Referenties

- a. G. Natta et al., *La Chimica e l'Industria*, **39** (1957), 733; **39** (1957), 743; **39** (1957), 825.  
zie eventueel:  
b. *Polymer Reviews Volume II. Linear and stereo-regular addition polymers. Polymerization with controlled propagation.*  
N. G. Gaylord, H. F. Mark, Interscience 1959, p. 213.  
c. *Angew. Chem.* **70** (1958), 114.
- a. G. Bier, *Angew. Chem.* **73**, (1961), 186.  
b. G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, *Makromol. Chem.* **58** (1962), 43.
- zie bv.:  
a. E. Junghanns, A. Gumboldt, G. Bier, *Macromol. Chem.* **58** (1962), 18.  
b. R. J. Kelly, H. K. Garner, H. E. Haxo, W. R. Bingham, *Ind. Eng. Chem. Prod. Research Development*, **1** (1962), 210.  
c. 6e.
- a. G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzzone, *La Chimica e*  
b. *ibid. Kautschuk und Gummi*, **14** (1961), (3), 54 WT.  
*Kautschuk und Gummi*, **14** (1961), (3), 54 WT.  
c. A. E. Robinson, J. V. Marra, L. O. Amberg, *Ind. Eng. Chem., Product Research Development* **1** (1962), 78.
- a. G. Natta, *Rubber Plastics Age*, **38** (1957), 493.  
b. G. Natta, G. Crespi, *La Chimica e l'Industria* **41** (1959) 123.  
c. K. Mienes, *Kautschuk u Gummi*, **15** (1962), (10), WT 345.  
d. *Chem. & Ind.*, 30 juni 1962, p. 1188.
- a. G. Natta, *Rubber Age*, **89** (1961), 636.  
b. G. Natta, G. Crespi, *J. Polymer Sci.*, **61** (1962), 83.  
c. E. K. Gladding, B. S. Fisher, J. W. Colette, *Ind. Eng. Chem., Product Research Development*, **1** (1962), 65.  
d. E. W. Madge, *Chem. & Ind.*, oct. 20, 1962, p. 1809;  
e. H. W. Haines, *Ind. Eng. Chem.*, **54** (1962), 20.  
f. *Chem. & Eng. News*, nov. 19, 1962, p. 25.
- L. M. Lanovskaya, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, *Visyokomolekulyarnye Soedineniya*, **2** (1960), 1391; *Chem. Abstr.* **55** (1961), 19315 f.
- J. J. Verbanc, M. S. Fawcett, E. J. Goldberg, *Ind. Eng. Chem., Product Research Development* **1** (1962), 70.
- G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzzone, *La Chimica e l'Industria* **42** (1960), 463.

(20 april 1963).