

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SURFACE SUR L'ORGANISATION DE LA COUCHE GREFFÉE DE L'INTERFACE POE/SILICE

Utilisation de la RMN du ^1H et du ^{13}C haute résolution à l'état solide

T. TAJOURI

École d'aviation de Borj-el-Amri, 1142 Borj-el-Amri, Tunisie.

(Soumis en septembre 1994, accepté en janvier 1995)

ABSTRACT :

After the first step of characterization of surface of the silicas chosen as solid supports of the interface of polymer/solid, the ^1H NMR technique is used to study behavior of chains. It shows the influence notably of surface nature on the conformation of grafted macromolecules. In fact, in case of precipitation silica, the chains adopt desordered conformations, whereas, in the case of pyrogenic silicas, they form a uniform layer. These behaviors are pointed out by ^{13}C NMR high resolution solid state techniques.

RESUME :

Après une première étape de caractérisation des surfaces des silices choisies comme support solide de l'interface polymères greffés sur silice, la R.M.N. des ^1H est utilisée pour étudier le comportement des chaînes. Nous montrons une influence notable de la nature de la surface sur le comportement des macromolécules greffées. Sur les silices de précipitation relativement microporeuses, les chaînes adoptent des conformations désordonnées, tandis que dans le cas des silices de combustion, les chaînes forment une couche uniforme à la surface. Ce comportement a été également mis en évidence par la R.M.N. du ^{13}C haute résolution à l'état solide.

INTRODUCTION

La modification des caractéristiques de l'interface polymères greffés sur solide dépend essentiellement des conformations que peuvent adopter les chaînes ainsi que de leurs mobilités...

De telles interfaces trouvent des applications dans des domaines variés comme la stabilisation des colloïdes, la chromatographie (ref. 1), où, dans ce domaine la zone interface solide /fluide contrôle la sélectivité. Cet interface est également utilisé dans les composites: comme dans le cas du renforcement des élastomères (ref. 2) où la réalisation de tel composite ayant des propriétés physiques et chimiques intéressantes nécessite de rechercher la compatibilité physico-chimique entre les constituants. La caractérisation de surface et la recherche d'un agent de couplage deviennent très importantes pour réaliser tels ou tels composites. On peut citer comme exemple d'application industrielle celui des pneumatiques où la silice remplacera en grande partie le noir de carbone constituant la charge. Nous pensons que, cette application verra le jour dans un avenir proche.

La caractérisation de l'interface polymères/solide demande l'utilisation de différentes méthodes physiques et physico-chimiques (la spectroscopie Infra Rouge, la R.M.N. haute résolution dans les solides (ref. 3), la chromatographie...).

La R.M.N. permet une approche chimique par l'identification des espèces et des sites en surface et en volume ainsi que leur distribution et ceci peut se faire grâce aux méthodes spécifiques à l'état solide, plus sélectives et plus sensibles, telles les méthodes de double irradiation appelées polarisation croisée. Celles-ci permettent d'amplifier et d'observer les signaux caractéristiques des noyaux ^{29}Si proche de la surface, et donc des ^1H . La RMN permet également une approche physique par l'étude du comportement dynamique des chaînes greffées (ref. 5); (ref. 6). Ainsi, l'étude de la forme de raie et des temps de relaxation permettent de renseigner sur les interactions, de fournir des indications sur la dynamique des mouvements moléculaires.

Dans ce présent texte, nous montrons sur l'exemple de polymères greffés sur silice, que la R.M.N., en utilisant ses différentes méthodes, permet une analyse détaillée sur la caractérisation de la surface de la silice et sur le comportement des macromolécules à l'interface.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériaux

1- Nature des silices :

Les silices sur lesquelles le POE a été greffé sont des silices dont la chimie de surface est assez bien connue. Ces silices sont disponibles commercialement avec des surfaces spécifiques et des porosités bien connues.

Nous avons utilisé deux types de silice dont les modes de fabrication industrielle sont différents. Ces silices diffèrent particulièrement par la nature de surface telle que la porosité.

a) Silice de combustion (ou silice pyrogénique): Elle résulte de l'action d'une flamme sur le tétrachlorosilane. La silice utilisée dans notre étude est l'Aerosil. Elle est fabriquée industriellement avec une surface spécifique variant de 50 à 400 m^2/g . Tous les types d'Aerosil sont caractérisés par une grande pureté chimique ($> 99,8\%$ de SiO_2).

Nous avons essentiellement utilisé dans notre étude de l'Aerosil 300 de Degussa silice relativement non poreuse à l'échelle des chaînes greffées, qui se présente sous forme d'agrégats de particules élémentaires. Ces particules sensiblement sphériques ont un diamètre compris entre 7 et 12 nm. La surface spécifique mesurée par adsorption d'azote est égale à 300 m^2/g .

b) Silice de précipitation : elle est préparée en milieu aqueux en attaquant un silicate de soude par un acide.

Nous avons utilisé une silice de type LiChrosorb (LiChrosorb Si100) fourni par MERCK, et qui existe en 2 granulométries 7nm et 10 nm. Il s'agit d'une silice relativement microporeuse dont le diamètre du pore moyen est de 100 Å. Nous avons également utilisé une autre silice du type HPLC60 utilisée en chromatographie.

2- Polymère :

Le polymère utilisé est le polyoxyéthylène, noté P.O.E.. Il est d'une structure simple et il ne possède qu'un seul déplacement chimique en R.M.N. du ^1H et du ^{13}C .

3-Protocole de greffage : (ref. 12)

La silice est séchée puis agglomérée à l'acétone (RP) et portée à 150 °C dans une étuve. Cette silice est alors dispersée dans une solution de P.O.E. pour aboutir au taux d'imprégnation désiré. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif sous 2×10^3 Pa. La poudre obtenue est encore séchée et dégazée sous un vide de 0,1 Pa puis remise sous azote dans un ballon muni d'un robinet. Enfin, pour réaliser le greffage, on la porte à la température souhaitée pour permettre au P.O.E. de se fixer (la température du bain d'huile employé est réglée à ± 3 °C). Le temps de traitement varie selon la température choisie, de 4h à 113°C à 1h30 à 234°C pour les expériences où nous avons cherché à obtenir un taux de greffage maximum.

Une fois la réaction de greffage terminée, le polymère non greffé est éliminé par extraction prolongée (20 h) à l'acétone dans un extracteur de Soxhlet. La silice greffée est d'abord séchée à l'air afin d'éliminer la majeure partie du solvant ; les échantillons sont soumis finalement à un vide dynamique (0,1 Pa) pendant 24 h dans une étuve à vide dont la température est réglée à 60 °C pour éviter les dégradations du polymère greffé. Pour connaître la quantité de polymère fixé sur 100 g de silice (taux de greffage), ou bien on détermine le taux de carbone par analyse élémentaire, ou bien on mesure la perte en poids de l'échantillon entre 25 et 750°C par pyrolyse sous oxygène.

On appellera taux de greffage pondéral (en %), la quantité de polymère irréversiblement fixée sur 100 g de silice, soit :

$$\tau_g = \frac{\Delta m}{m_i - \Delta m} \cdot 100$$

m_i : masse de l'échantillon initiale

Δm : perte de poids déterminé par pyrolyse.

Conditions expérimentales de mesures :

Les mesures de R.M.N. du proton et du carbone 13 ont été effectuées sur deux spectromètres de RMN pour solide, l'un BRUKER CXP100 travaillant à la fréquence 100 MHz en ^1H , l'autre CXP300 travaillant à la fréquence de 300 MHz en ^1H et 75 MHz en ^{13}C .

Ces spectromètres sont équipés de sondes "double bearing" permettant à la fois la polarisation croisée et la rotation à l'angle magique.

En proton, les durées des impulsions $t_{\pi/2}$ sont inférieures à 1,5 μs ce qui correspond à un champ B_1 d'intensité supérieure ou égale à 60 Gauss. Le temps mort du système de détection est inférieur à 4 μs .

CARACTERISATION DE LA SILICE

Les deux modes de fabrication industrielle diffèrent pour obtenir soit de la silice de combustion, soit de la silice de précipitation. Ils conduisent à des propriétés et à des applications très différentes. Il serait intéressant d'expliquer les structures microscopiques et la différence entre ces silices.

La surface de la silice est généralement recouverte de groupements hydroxyles OH.

le travail de caractérisation consiste à déterminer les différents groupements fonctionnels, en particulier les groupements hydroxyles se situant principalement sur la surface. Ces groupements sont importants pour notre étude car ils constituent des groupements réactifs qui permettent le greffage des chaînes. Ils jouent un rôle important dans les propriétés d'adsorption de la silice.

L'étude des groupements chimiques est faite par la technique de R.M.N. haute résolution ^{29}Si solide. Il a été montré (ref. 7) que l'utilisation de la méthode de polarisation croisée associée à la rotation à l'angle magique (P.C.-M.A.S.) permet de mettre en évidence et d'étudier les groupements présents à la surface des silices.

les spectres obtenus pour les deux types de silice sont les mêmes de point de vue structure. Ils présentent trois raies bien résolues à -90ppm, -100ppm, -110ppm par rapport au TMS qui ont été attribuées aux groupes silanols géminés, silanols et aux ponts siloxanes respectivement (ref.10) (figure 1).

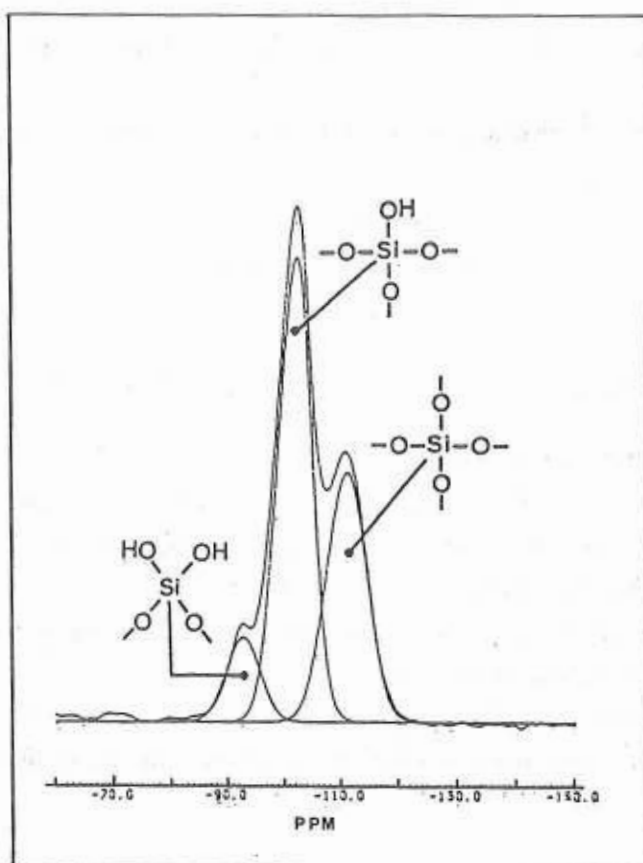


Figure 1 : RMN du ^{29}Si . 59 MHz. Spectre obtenu par la technique de rotation à l'angle magique avec polarisation croisée et découplage. Allure typique du spectre d'une silice amorphe. On reconnaît trois raies dont l'attribution a été faite en fonction des déplacements chimiques des espèces.

Bien qu'ils ne soient pas directement porteurs de protons, les ponts siloxanes donnent un signal en polarisation croisée. Malheureusement, l'intensité du signal décroît très vite au fur et à mesure que la distance $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ augmente. Il serait très difficile d'obtenir des informations quantitatives concernant la proportion des siloxanes dans la silice (ref. 7). Mais il est possible pour caractériser les différentes silices de déterminer un paramètre quantitatif qui est le rapport du nombre de silanols géminaux au nombre total de silanols (isolés + géminaux).

Il a été possible de montrer que la distribution des hydroxyles est plus irrégulière sur la silice de précipitation par rapport à celle de combustion.

A partir de ces résultats, on peut imaginer une représentation de la surface de silice pour les deux types de silices (figure 2) (ref. 10).

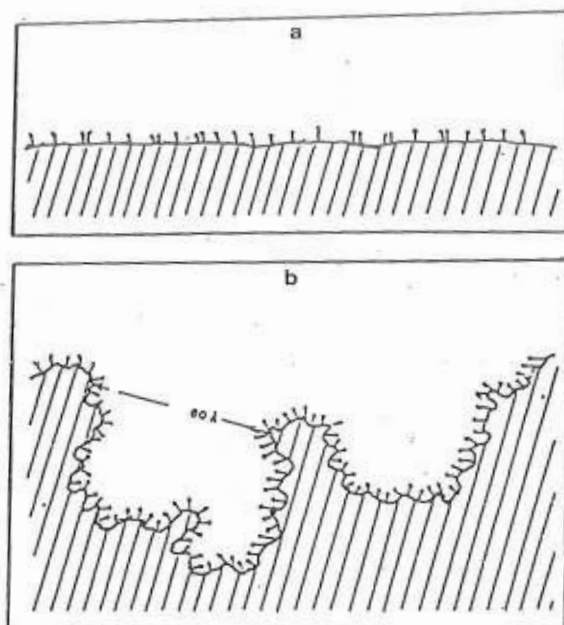


Figure 2 : Représentation de la surface de la silice :

a- silice de combustion : La répartition des silanols est uniforme.

b- silice de précipitation : La répartition est non uniforme à cause des irrégularités de la surface.

INFLUENCE DE LA NATURE DE SURFACE DU SUPPORT SUR LA DYNAMIQUE ET LA CONFORMATION DES CHAINES.

Comme pour les macromolécules adsorbées, dans le cas des polymères greffés, on peut distinguer trois types de segments (ref. 8);(ref. 9) ceux en trains, directement en contact avec la

surface, ceux en boucles où seules les extrémités sont liées à la surface, les queues, qui sont les extrémités libres, non liées à la surface.

La différence principale entre les segments en trains et ceux en boucles est leur mobilité. Non seulement, les temps de relaxation spin-spin doivent être différents mais aussi les temps de relaxation spin-réseau T_1 . La méthode la plus simple pour séparer le signal des noyaux sur les segments en trains des autres est d'utiliser une séquence d'impulsions :

$(\pi - \tau - \pi/2)_N + \text{T.F.}$ (figure 3).

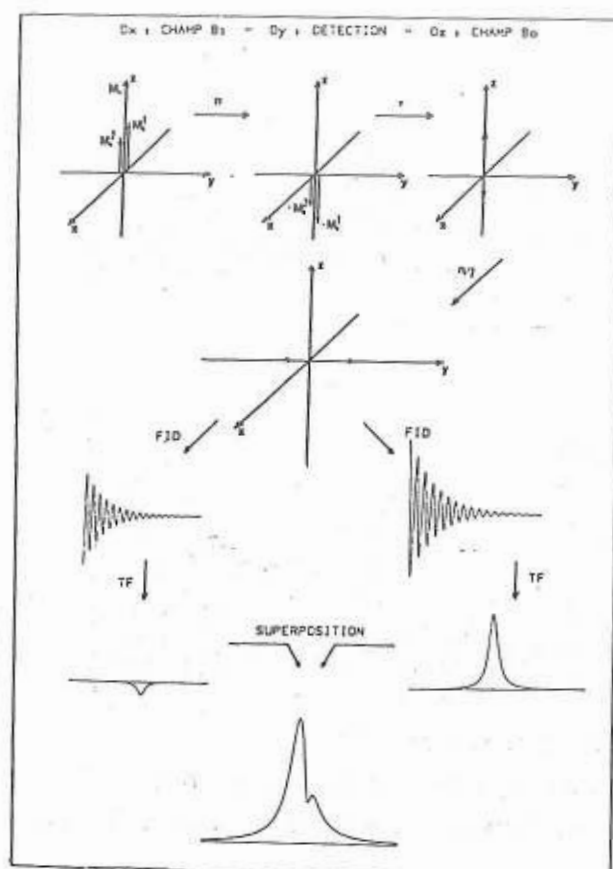


Figure 3 : Séquence d'impulsions $(\pi - \tau - \pi/2) + \text{T.F.}$ qui permet de mettre en évidence deux populations. τ : temps d'attente entre 2 impulsions. T.F. : Transformée de Fourier.

Elle permet de déduire s'il existe une ou plusieurs mobilités dans un système de spins, et de les distinguer séparément.

1-Résultats

Afin de comparer l'influence des deux types de supports, nous avons choisi la même masse moléculaire de P.O.E. qui est 2000 greffé sur silice de combustion et sur silice de précipitation en l'absence de solvant et à la température ambiante. Le taux de greffage était choisi le même et il est de l'ordre de 40%.

Sur les figures 4 et 5 sont représentés les différents spectres obtenus par la séquence d'impulsions pour différents temps d'attente τ . On peut remarquer que l'aspect des spectres n'est pas le même dans les deux cas. On observe une structure dans la deuxième série de spectres tandis que dans la première, aucune structure n'est apparente.

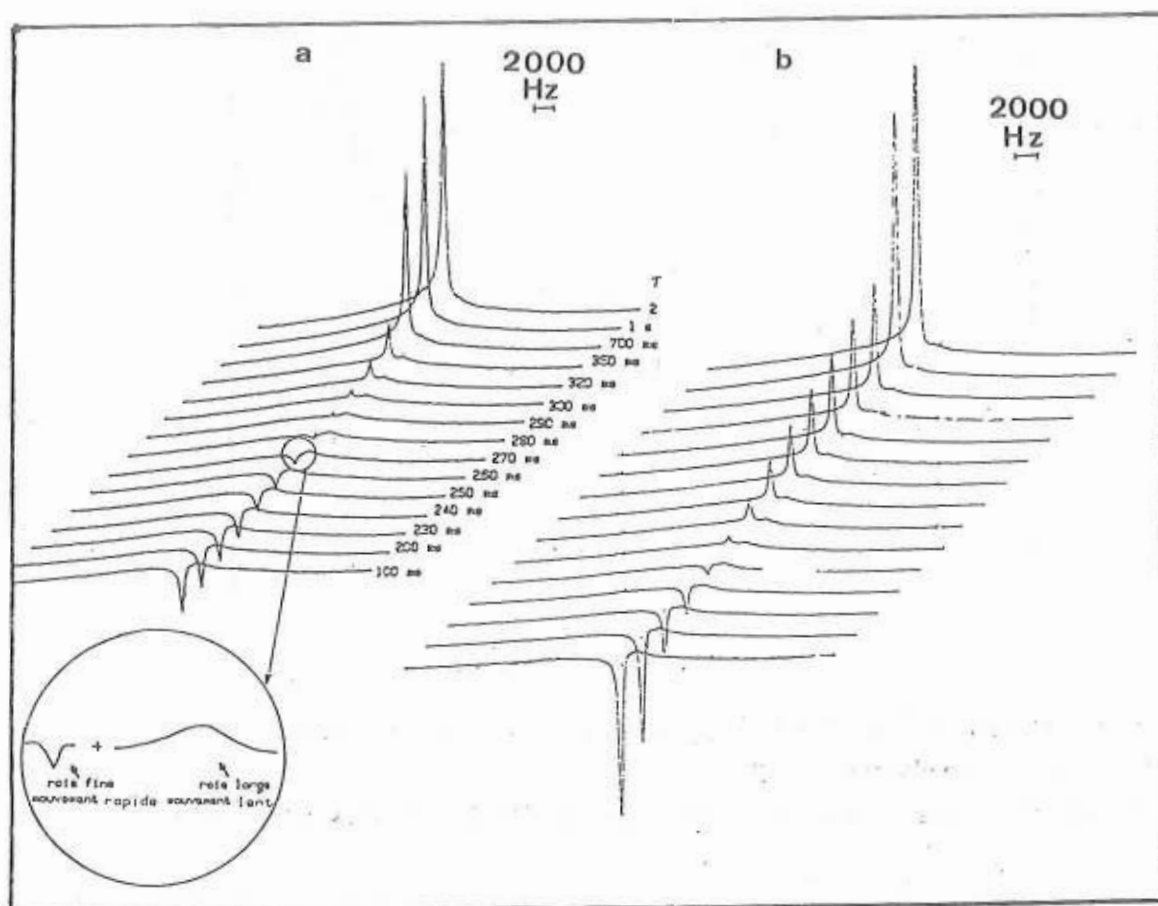


Figure 4 : R.M.N. des ^1H . 300 MHz. Séquence d'impulsions : $(\pi - \tau - \pi/2)_N + \text{T.F.}$

N : nombre d'accumulations. N = 10. POE2000 greffé sur silice de précipitation sans solvant.

a-POE2000 greffé sur LiChrosorb100, b-POE2000 greffé sur HPLC60

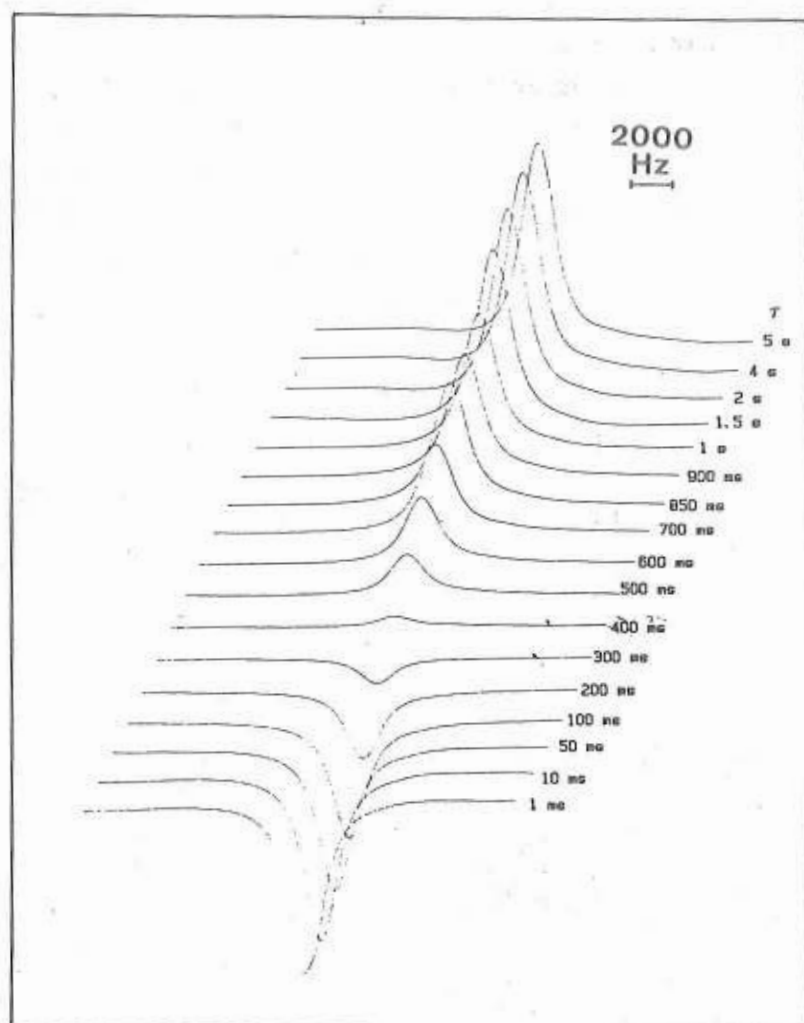


Figure 5 : R.M.N. des ^1H . 300 MHz. Séquence d'impulsions : $(\pi - \tau - \pi/2)_N + \text{T.F.}$

N : nombre d'accumulations. N = 10

POE2000 greffé sur silice de combustion sans solvant. POE2000 greffé sur Aerosil300

Les résultats expérimentaux montrent qu'il existe une différence significative de comportement de chaînes due essentiellement à la nature de surface.

En effet, cette structure est due à l'existence de différentes mobilités. En effet, quand les chaînes sont greffées sur la silice de précipitation, on se trouve en présence d'un système biphasé (figure 4). Il existe deux populations correspondant à deux mobilités différentes lente et rapide.

Par contre, lorsque les chaînes sont greffées sur la silice de combustion, on n'observe qu'une seule population (figure 5).

2- Discussion

Dans le cas de la silice de précipitation, nous attribuons la population lente aux unités monomères proches de la surface et la population rapide à celles éloignées de la surface. Les silices de précipitation sont des silices relativement poreuses, ayant une forte densité de sites de surface. Quand on utilise des silices plus régulières (non poreuses), les deux populations peuvent ne pas être observables. Dans ces conditions, la couche de segment apparaît à l'interface observée par R.M.N. uniforme. C'est le cas des silices de combustion.

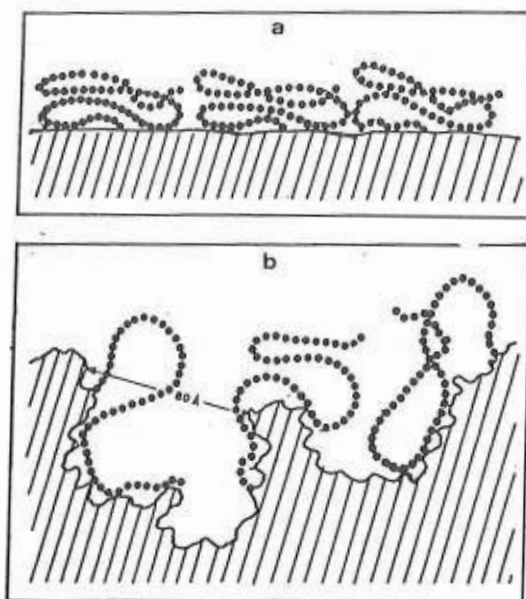


Figure 6 : représentation schématique des conformations possibles des chaînes :

a- polyoxyéthylène greffé sur silice de combustion

b- polyoxyéthylène greffé sur silice de précipitation

Ces deux populations ont été également mises en évidence par la technique de R.P.E. (ref. 11). L'étude de la mobilité des queues de chaînes a montré l'existence d'une population rapide attribuée aux extrémités des chaînes libres et une population lente correspondant à celles adsorbées sur la surface.

Ces résultats montrent bien que la porosité de la silice influe de façon notable à l'échelle moléculaire sur la mobilité des unités monomères des chaînes de polymères.

Dans le cas d'une silice de combustion, l'hétérogénéité de la surface est faible. La surface est assimilable à un plan à l'échelle moléculaire (figure 6.a). Elle permet un échange trop rapide entre les populations des unités monomères pour être observé.

Tandis que dans le cas de la silice de précipitation, l'hétérogénéité de surface est élevée (figure 6.b). Les chaînes se trouvent en contact avec des sites forts, la cinétique de transfert de masse est faible à cause de la surface tourmentée cela est dû au fait que la surface est poreuse et la structuration inachevée.

Ces mesures ne sont que qualitatives, mais, elles présentent des avantages fondamentaux. En effet, on n'observe pas seulement les points de liaisons fortes entre les segments et les sites de la surface, mais l'ensemble des unités monomères gênées dans leur mouvement parcequ'elles se disposent sous forme de trains adsorbés. Tandis que la spectrométrie infrarouge ne peut percevoir que les segments en liaison avec les sites de surface. De plus, ces mesures par R.M.N., ne nécessitent pas l'introduction d'un groupe sonde comme en R.P.E..

UTILISATION R.M.N. DU ^{13}C HAUTE RESOLUTION

Différentes considérations nous ont conduit à utiliser la technique de polarisation croisée. En effet, celle-ci associée à la rotation à l'angle magique permet d'atteindre une résolution relativement bonne (ref. 13);(ref. 14). Nous l'avons utilisée pour étudier la mobilité et le comportement dynamique des chaînes afin de mettre en évidence les différentes phases ou la nature des mouvements.

Les protons des chaînes de polyoxyéthylène constituent le réservoir de spins abondants. Ils possèdent à la température ambiante un temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant $T_{1\rho}$ de l'ordre de quelques millisecondes (ref. 15), suffisamment long pour permettre un transfert complet de la polarisation des spins ^1H (l'aimantation des protons dans le repère tournant relaxe lentement par rapport au temps de transfert de polarisation).

Les noyaux de ^{13}C (spins rares) sont en interaction dipolaire plus ou moins importante avec les ^1H (spins abondants). On utilise sélectivement cette interaction pour exalter ou non les ^{13}C permettant ainsi d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives sur les macromolécules.

1- Données expérimentales

Les mesures en R.M.N. ^{13}C utilisant la technique de polarisation croisée associée à la rotation à l'angle magique ont été effectuées à 75 Mhz.

La sonde de polarisation croisée et rotation à l'angle magique est de type "double bearing". Le rotor utilisé était en alumine et tournait à une fréquence de 4 kHz. L'angle magique et les conditions de Hartmann-Hahn (ref. 14) ont été réglés sur un échantillon de glycine (qui a été utilisé comme étalon de référence pour les déplacements chimiques par rapport au TMS). Les temps de contact varient de 0,1 ms à 5 ms.

La séquence d'impulsions de polarisation croisée est décrite sur la figure 7. Elle s'effectue selon les étapes suivantes :

- Une impulsion de $\pi/2$ à la fréquence de 300 Mhz produit le basculement de l'aimantation ^1H perpendiculaire au champ permanent B_0 .
- Un déphasage de $\pi/2$ de ce même champ de radiofréquence (spin-lock) provoque l'établissement d'une température de spin pour les ^1H .

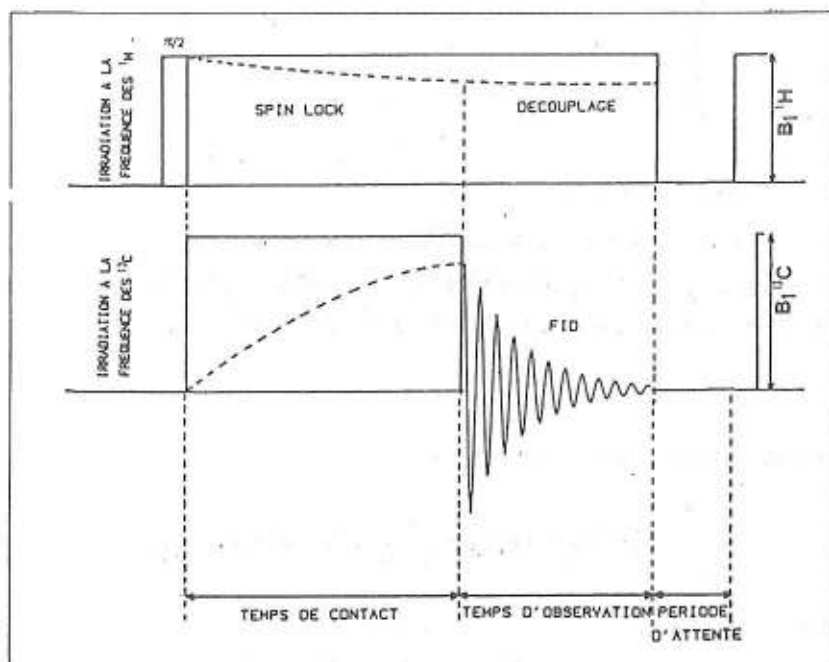


Figure 7: Technique de Polarisation Croisée (P.C.). Séquence complète d'irradiation et de mesure dans le cas ^1H spins abondants en interaction avec spins rares ^{13}C .

- Simultanément un second champ est appliqué à la fréquence de résonance des ^{13}C , respectant la condition d'échange thermique appelée condition de Hartman-Hahn avec les ^1H et provoque une croissance de l'aimantation des ^{13}C .

On applique cette séquence pendant une durée appelée temps de contact.

La mesure de l'aimantation des ^{13}C est effectuée pendant le découplage de l'interaction dipolaire avec les ^1H provoqué par le maintien du champ radiofréquence correspondant.

On attend une période égale à cinq fois le temps de relaxation spin-réseau pour recommencer la mesure, et améliorer le rapport signal sur bruit par accumulation.

On fait tourner simultanément à l'angle magique pendant cette séquence pour que la partie anisotrope du déplacement chimique soit moyennée à zéro.

L'évolution de l'aimantation en fonction du temps de contact est représentée sur la figure 8.

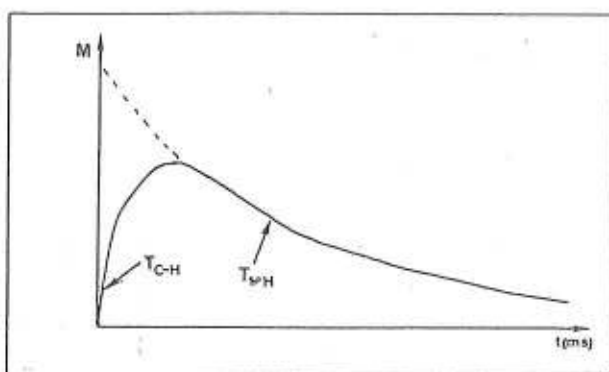


Figure 8 : Evolution de l'aimantation en fonction des temps de contact.

t_c : temps de contact. T_{C-H} : temps caractéristique du transfert par polarisation croisée

$T_{1\rho H}$: temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant.

La loi de l'évolution est donnée par la relation :

$$M = M_0 [1 - \exp(-t_c/T_{C-H})] \cdot \exp(-t_c/T_{1\rho H})$$

t_c : temps de contact

T_{C-H} : temps caractéristique du transfert par polarisation croisée

$T_{1\rho H}$: temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant.

M_0 : aimantation à l'équilibre, proportionnelle au nombre de carbones.

On peut remarquer que pour des temps de contact courts, la courbe est déterminée par le temps de polarisation croisée T_{C-H} tandis que pour des temps de contact longs, l'aimantation décroît exponentiellement comme celle des 1H avec une constante de temps $T_{1\rho H}$.

2- Résultats expérimentaux et discussion

La figure 9 montre les effets de la durée des temps de contact sur la forme de la raie. En effet, la forme du spectre dépend de la durée du temps de contact. Pour des temps de contact courts, on observe une superposition de deux raies : une raie fine et une raie large. L'origine de la "morphologie" est liée à la coexistence de deux types de mobilités caractérisés par deux phases différentes. On attribue la raie fine au mouvement des unités monomères de bouts de chaînes qui peuvent bouger librement. Tandis que la raie large correspond aux mouvements des unités monomères tassées sur la surface, gênées dans leur mouvement.

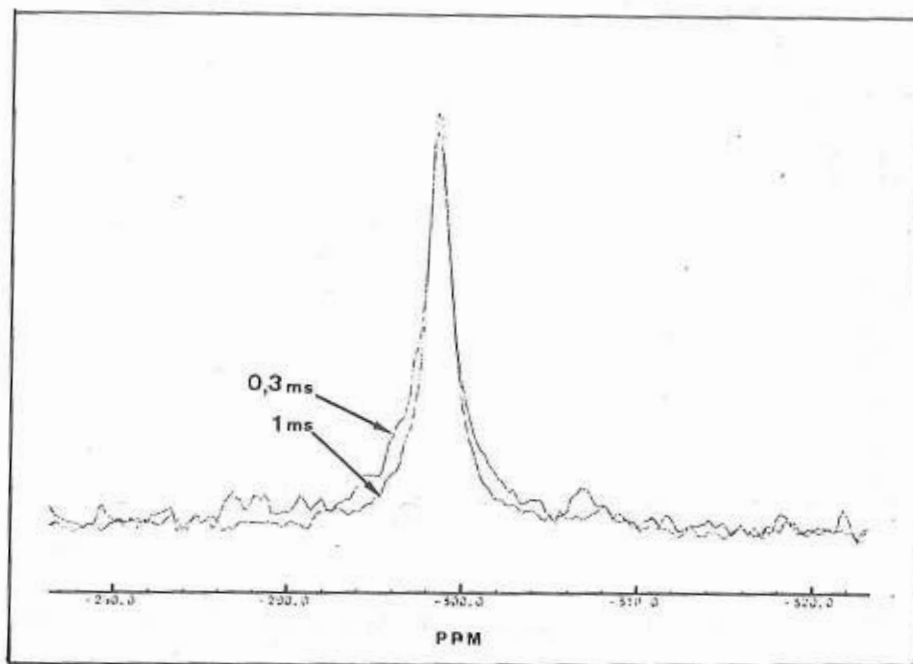


Figure 9: R.M.N. du ^{13}C . 75 MHz. PC/MAS. POE2000 greffé sur silice de précipitation (LiChrosorb100).

Forme de raie pour deux temps de contact : $t_c = 0,3$ ms et $t_c = 3$ ms.

Pour des temps de contact longs, on peut penser que la raie large est associée au temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant (ref. 15) qui est court.

Il est par ailleurs difficile de séparer les deux raies. Le déplacement chimique étant tellement faible que nous ne pouvons l'attribuer qu'aux effets de conformations des chaînes.

Sur la figure 10, nous avons représenté l'intensité de l'aimantation de la composante principale en fonction des temps de contact.

Un accord est obtenu concernant les valeurs de $T_{1\rho}$ obtenues par les deux méthodes : méthode de mesure directe (ref. 6) et la technique de polarisation croisée.

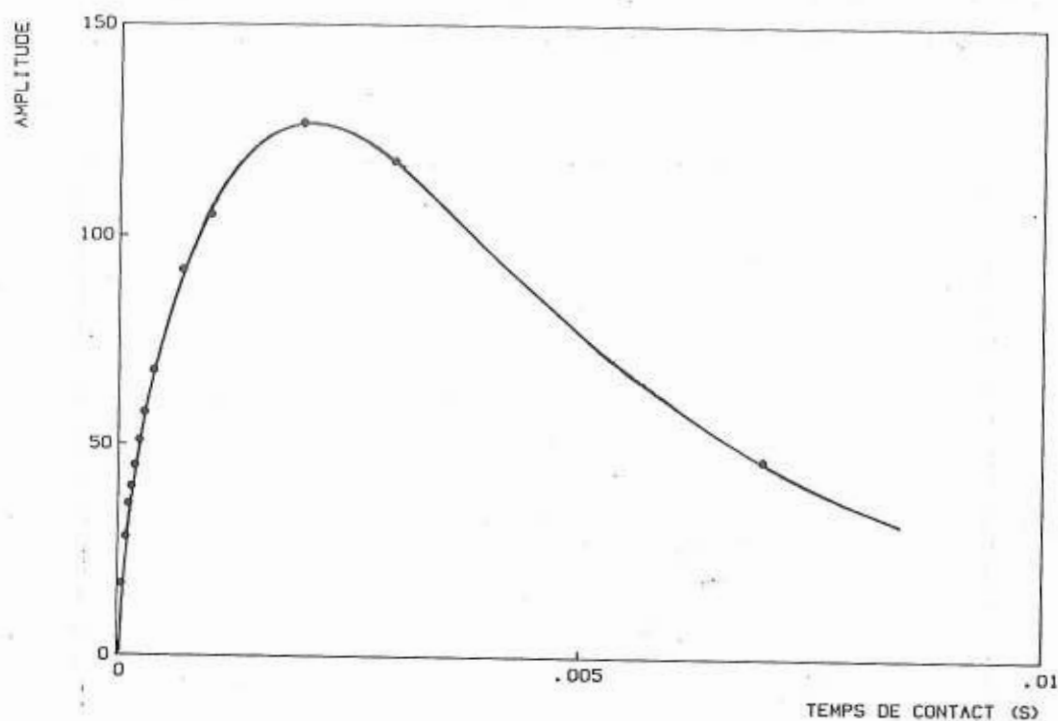


Figure 10: R.M.N. du ^{13}C . 75 MHz. POE2000 greffé sur silice de précipitation (LiChrosorb100). Evolution de l'amplitude de la composante principale en fonction des temps de contact t_c .

CONCLUSION

Grâce à l'utilisation conjointe de différentes méthodes R.M.N. nous avons pu dégager des résultats complémentaires permettant de mieux comprendre le comportement des macromolécules greffées sur la surface.

Nous avons pu montrer l'influence de la nature de la surface sur le comportement des chaînes et des conformations qu'elles peuvent adopter. En effet, la porosité et la répartition des groupements OH influe à l'échelle moléculaire sur la mobilité des segments de chaînes de polymères et leur disposition au voisinage de surface.

Les mesures de polarisation croisée associée à la rotation à l'angle magique nous ont permis d'observer deux types de mouvements des unités monomères liées aux conformations que les chaînes peuvent adopter. Il existe une organisation stable et locale des unités monomères proches de la surface qui donne lieu à l'équivalent d'une phase "cristalline" (ref. 16);(ref. 17).

Ce travail peut contribuer au bon choix du type de silice et également d'un agent de couplage ayant une bonne compatibilité avec celle-ci pour permettre une application industrielle donnée.

La R.M.N. s'avère donc être une méthode de caractérisation et d'étude très efficace et la mieux adaptée pour l'étude des noyaux ^1H , ^{13}C des chaînes et du ^{29}Si et de leur environnement chimique pour la silice.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier Monsieur A.P. Legrand, pour les nombreuses et fructueuses discussions qu'il a eues avec lui.

REFERENCES

- 1 J. Buitjen, L. Blumberg, K. Markides, et T. Wannman.
J. Chromatogr., 1983, 268, 387
- 2 G. Wagner
L'actualité Chimique, 1984, février, 7
- 3 A.P. Legrand
L'actualité Chimique, 1985, mars
- 4 A.P. Legrand, H. Hommel, L. Facchini
Bull. de la Soc. Chim. de France, 6, 1103, (1985).
- 5 T. Tajouri, L. Facchini, A.P. Legrand, H. Balard, E. Papirer
Bull. de la Soc. Chim. de France, 6, 1143, (1985).
- 6 T. Tajouri
Thèse de Doctorat d'état. Université PARIS VI (1987).
- 7 D. W. Sindorf, G.E. Maciel
J. Am. Chem. Soc. 86 (1982) 5208, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1487
J. Am. Chem. Soc. 102, (1980), 7606
- 8 A. Takahashi, M. Kawaguchi
Advances in polymers sciences 46 (1982)
- 9 P.G. De Gennes
Macromolecules 14, 1637, (1981); 15, 492 (1982).

- 10 A. Tuel
Thèse de Doctorat de l'université PARIS VI (1987).
- 11 H. Ben ouada, H. Hommel, A.P. Legrand, H. Balard, E. Papirer
J. of Colloid and Interface Science, 122, (2), 1988
- 12 H. Balard, E. Papirer, Y. Rahmani, A.P. Legrand, H. Hommel
Bull. de la Soc. Chim. de France, 6, 1139, (1985).
- 13 F. Bloch
Phys. rev. 1958, 111, 841
- 14 A. Pines, M.G. Gibby, J. Waugh
J Chem. Phys. 1973, 59, 2, 569
- 15 T. Tajouri
Journal de la S.T.C., 1990, vol. II, N°12, 39
- 16 J.J. Dechter
J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 23, 261, (1985)
- 17 D.L. Vanderhart, A.N. Garroway
J. Chem. Phys., 71, 2773 (1979)