

TiNi 形狀記憶合金線材複合材料/環氧樹脂之低頻制振能特性

張世航¹ 李祈穎²

1. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系助理教授

2. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系研究生

摘要

在 TiNi 形狀記憶合金線材與環氧樹脂基材之複合材料中，隨著 TiNi 線材比例的增加並不會影響對此複合材料的玻璃轉化溫度(T_g)以及活化能，這是因為所添加的金屬線材並不會參與交聯反應，也不會影響環氧樹脂的交聯程度。當 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料中之 TiNi 線增加時，其麻田散體相變態內耗峰也會越來越明顯，但環氧樹脂基材之玻璃轉化溫度訊號峰的 $\tan \delta$ 卻會大幅減少。玻璃轉化溫度內耗峰之活化能不隨 TiNi 形狀記憶合金線材的添加而有明顯的改變。經退火後的內耗峰 $\tan \delta$ 值明顯高於退火前。這是因為 TiNi 形狀記憶合金經退火後可以消除原本的缺陷。

關鍵字：TiNi 形狀記憶合金、環氧樹脂、玻璃轉化溫度、內耗

Low frequency damping characteristics of TiNi wires/epoxy composites

Shih-Hang Chang¹, Chi-Ying Lee²

1. Assistant Professor ,Department of Chemical and Materials Engineering, National I-Lan University

2 .Graduate Student,Department of Chemical and Materials Engineering, National I-Lan University

Abstract

The peak temperature and apparent activation energy of the Tg transition peak for TiNi wires/epoxy composites do not show significant difference with the number of inserted TiNi wires because they do not participate in cross-linking or the glass transition process of the epoxy resin. With the increase of inserted TiNi wires in the composite, the damping capacity of the martensitic transformation peak increases, but that of the Tg transition peak decreases. The damping capacity, peak temperature and apparent activation energy of the Tg transition peak for TiNi wires/epoxy composite do not alter significantly, whether the inserted TiNi wires are annealed or not. The martensitic transformation peak of the annealed TiNi wires/epoxy composite exhibits a higher damping capacity since the defects/dislocations, which restrain the volume of the transformed martensite in TiNi wires can be eliminated after annealing.

Keywords: TiNi SMA, epoxy resin, glass transition temperature, internal friction

第一章 前言

形狀記憶合金(Shape Memory Alloys, SMAs)為一種擁有形狀記憶效應的功能性金屬，其合金擁有熱彈性麻田散體(Thermoelastic Martensitic)可藉由溫度的改變來誘發麻田散體的相變態而獲得形狀記憶效應(Shape Memory Effect)，或是藉由應力誘發麻田散體而產生超彈性(Pseudoelasticity)。TiNi 基形狀記憶合金具有優良的形狀記憶效應及超彈性性質，且有較大的可回復性及較穩定熱機械性質在抗化學腐蝕性等各方面亦有相當良好的表現。TiNi 基形狀記憶合金同時也具有良好的內耗性質以及較高的制振能，測量上常用動態機械分析儀(DMA)來測量，藉由控制在不同的頻率、振幅以及不同的升降溫速率來計算樣品的制振能($\tan \delta$)、儲存模數以及損耗模數等。藉由動態機械分析儀的測量形狀記憶合金時，當溫度達到麻田散體相變化溫度時，便會於 DMA $\tan \delta$ 曲線中出現一個明顯內耗峰，而其制振能性質往往與實驗參數有很大的關連。TiNi 基形狀記憶合金的麻田散體可以藉由適當熱時效處理來決定其相變化溫度。TiNi 基形狀記憶合金在 R 相、B19 或 B19' 等麻田散體相中擁有良好的制振能性質，主要是因為合金具有容易移動的雙晶界面。然而大部分 TiNi 基形狀記憶合金在低溫下才能顯現出高制振能性質，在室溫以上的溫度通常制振能性質都不佳，主要是因為在室溫以上通常都為 B2 母相，而非具有可移動雙晶界面之麻田散體。環氧樹脂(Epoxy Resins)為典型的高分子聚合物，其種類眾多，其中以雙酚 A 型(Bisphenol-A)樹脂是最為常用，這是因為其具有良好的黏著力，經過交聯反應後硬化的環氧樹脂具有優秀的電絕緣性質，不易導電，同時對化學藥品的抵抗性雖因硬化劑種類而異，但通常對酸或鹼都有優秀的抵抗性。環氧樹脂為 3D 網狀聚合，由於環氧樹脂之玻璃轉化溫度取決於交聯程度的高低，當交聯程度越高，環氧樹脂 3D 網狀聚合會更加越完全，交聯程度的好壞可一般由添加硬化劑的種類、熱壓的溫度與時間長短等因數來改變。Lahelin et al. 當提到，在 Ni-Mn-Ga/高分子複合材料中，添加 Ni-Mn-Ga 對於複合材料制振能性質並無明顯增加，這可能是因為所添加的 Ni-Mn-Ga 形狀記憶合金的粉末或薄帶晶粒過小，而限制了 Ni-Mn-Ga 型狀記憶合金的相變態行為。通常形狀記憶合金線材擁有較大的晶粒，因此可以預期麻田散體轉變中會有較大的制振能。Bollas D et al. 曾經針對 TiNi 形狀記憶合金線材鑲埋於環氧樹脂中的應力分部作過研究，然而 TiNi 基形狀記憶合金線材與環氧樹脂的複合材料之制振能行為至今仍尚未被探討過。本研究中主要探討在環氧樹脂中添加不同比例的 TiNi 形狀記憶合金線材之制振能性質，並比較添加形狀記憶合金線材的多寡與複合材料制振能之間的關係。

第二章 實驗步驟

本實驗所使用的 TiNi 形狀記憶合金線材為 ORTHO Organizers 公司所製造的 TiNi 合金線材，型號:100-652，直徑為 0.4 mm，實驗過程中將其裁成約 30 mm 長之片斷。部分 TiNi 形狀記憶合金線材放置於石英管中抽真空後封管，再放置於加熱爐中 600°C × 1 小時熱處理，並加以水淬。本實驗使用的環氧樹脂為雙酚 A 環氧樹脂，diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA)。混合中添加的硬化劑為 2.4.6tri(dimethylaminomethyl)phenol，添加硬化劑主要目的為使環氧樹脂中的環氧官能基做開環的動作，才能使鏈與鏈之間進

行交聯反應，進而形成 3D 網狀聚合物。先將純環氧樹脂放置於加熱烘箱中，溫度持溫 70°C、放置 20 分鐘，為了使其流動性質增加，便於和硬化劑混合均勻，加入 3wt% 的硬化劑混合攪拌。熱壓機需事先預熱在 80°C，因為我們所添加的硬化劑的工作溫度約在 80°C，若操作溫度低於 80°C，便無法使硬化劑有效的對環氧樹脂進行開環的化學反應，而可能造成交聯程度偏低。可在熱壓模具的四周及兩面先鋪上一層脫模紙，以便脫模，因為脫模時模具容易與環氧樹脂黏在一起，造成脫模不易，此時脫下來的樣品容易有缺陷。將混合好的環氧樹脂倒入熱壓機的模具中，再放入不同比例 5 條、10 條、20 條 TiNi 形狀記憶合金線材，一樣在 80°C 下持溫 5 分鐘，此動作可讓原本在攪拌的過程中產生的氣泡浮上表面，待 5 分鐘過後以刮勺刮除表面上的氣泡，再進行熱壓，熱壓條件 120°C、120 分鐘。熱壓完取出試片靜置至室溫。最後 DMA 試片大小剪裁為 33.0×10.0×2.0 mm³，每片 DMA 試片中分別含有 5 條、10 條、20 條 TiNi 型狀記憶合金線材。測量所使用的動態機械分析儀為 TA 2980 DMA，使用液態氮冷卻，升溫速率為每分鐘 5°C，測試頻率從 1Hz~10Hz。同時也使用微差掃描熱分析儀(DSC 型號為 TA Q10)來分析計算 TiNi 合金線材的 ΔH ，升降溫速率為每分鐘 10°C。

第三章 結果與討論

3-1 純環氧樹脂制振能量測

圖 1 為純環氧樹脂不同頻率 DMA 測試 $\tan \delta$ 結果，升溫速率每分鐘 5°C，振幅 15 μm ，頻率 1~10Hz 測試溫度範圍 -100°C 到 150°C。

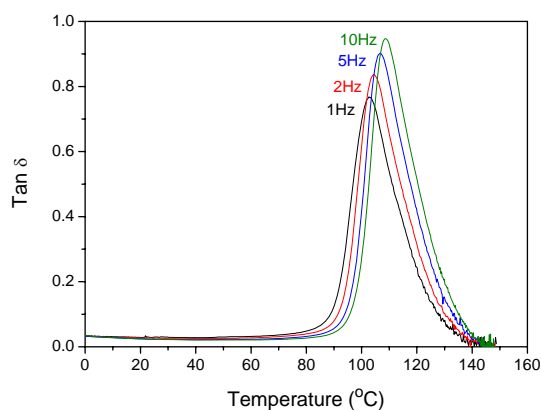


圖 1 純環氧樹脂不同頻率 DMA 測試 $\tan \delta$ 結果

由圖 1 可以看出在 110°C 時，純環氧樹脂的玻璃轉化溫度訊號峰(Tg peak)之 $\tan \delta$ 皆大於 0.7。由圖 1 亦可看出當測試頻率由 1Hz 增加到 10Hz 時，純環氧樹脂之玻璃轉化溫度訊號峰也會隨之往高溫移動，這是因為在環氧樹脂由玻璃態轉變為皮革態的這個過程是屬於熱活化的過程。藉由這個特性我們可以運用 Arrhenius equation 來計算活化能 E_a^* ：

$$\ln(\omega) = \ln(\omega_0) - \frac{E_a^*}{RT_p} \quad (1)$$

其中 ω 和 ω_0 分別為環氧樹脂角頻率與標準角頻率， T_p 為環氧樹脂玻璃轉化溫度。圖 2

為利用圖 1 中所測到之 $\ln\omega$ 對 $1/T_p$ 做圖，由圖 2 可以看出純環氧樹脂之 $\ln\omega$ 對 $1/T_p$ 為滿足 Arrhenius equation 之線性關係，且由圖中的斜率($R^2=0.999$)可以計算出純環氧樹脂玻璃轉化溫度訊號峰之活化能(E_a^*)為 442.6 kJ/mole。這個值和 Laza et al. 文獻中所報導的數據相當接近。

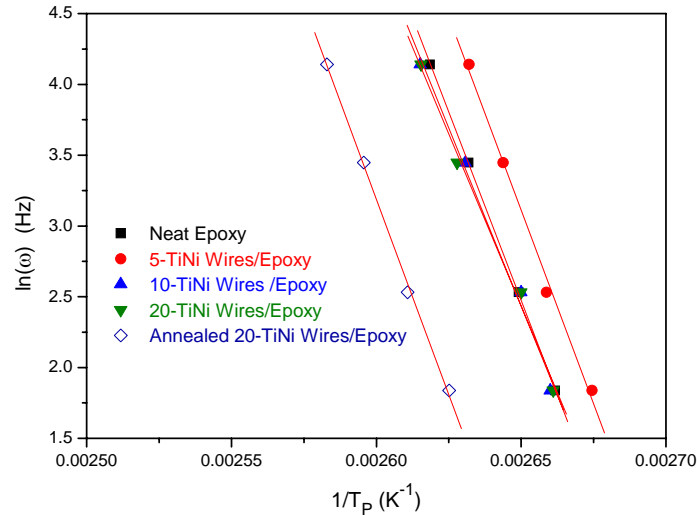


圖 2 TiNi 形狀記憶合金線材複合材料 $\ln\omega$ 對 $1/T_p$ 做圖

3-2 20 條 TiNi 形狀記憶合金線材複合材料制振能性質

圖 3(a) 為 20 條 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料 DMA 測試 $\tan \delta$ 結果，所使用之實驗參數為升溫速率每分鐘 5°C ，振幅 $15\mu\text{m}$ ，測試頻率從 1 到 10Hz。從圖 3 中也可以看到玻璃轉化溫度的訊號峰也會隨著頻率的增加而往高溫移動。圖 2 同時也顯示 20 條 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料亦可藉由 Arrhenius equation 中的 $\ln\omega$ 對 $1/T_p$ 做圖可以得到線性關係($R^2=0.994$)。計其玻璃轉化溫度的活化能 E_a^* 為 422.0 kJ/mole。利用同樣的方法可分別計算 5 條、10 條 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料的活化能分別為 454.9 kJ/mole ($R^2=0.994$) 及 419.1 kJ/mole ($R^2=0.992$)。表 1 列出純環氧樹脂與添加不同數量 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料的活化能計算結果。由表 1 可以比較看出添加 TiNi 形狀記憶合金線材數目對於玻璃轉化溫度訊號峰之活化能並無顯著的影響。此現象可以歸咎於添加 TiNi 形狀記憶合金線材本身並不參與或影響環氧樹脂基材的交聯反應，所以並不會影響到 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料玻璃轉化溫度的訊號峰。圖 3(b) 為圖 3(a) $0^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 的放大，圖 3(b) 顯示在 16.9°C 及 34.5°C 左右可觀察到兩個不甚明顯之內耗峰 ($\tan \delta < 0.04$)，其為 TiNi 形狀記憶合金線材 $B19' \rightarrow R$ 以及 $R \rightarrow B2$ 麻田散體相變化所產生之內耗峰。此兩個內耗峰並不會隨著頻率的增加而往高溫移動，這是因為這兩個麻田散體內耗峰不是像環氧樹脂玻璃轉化溫度的訊號峰為熱活化現象而造成的，而是因為 TiNi 形狀記憶合金因溫度的改變在晶粒界面移動時而產生能量的損耗。

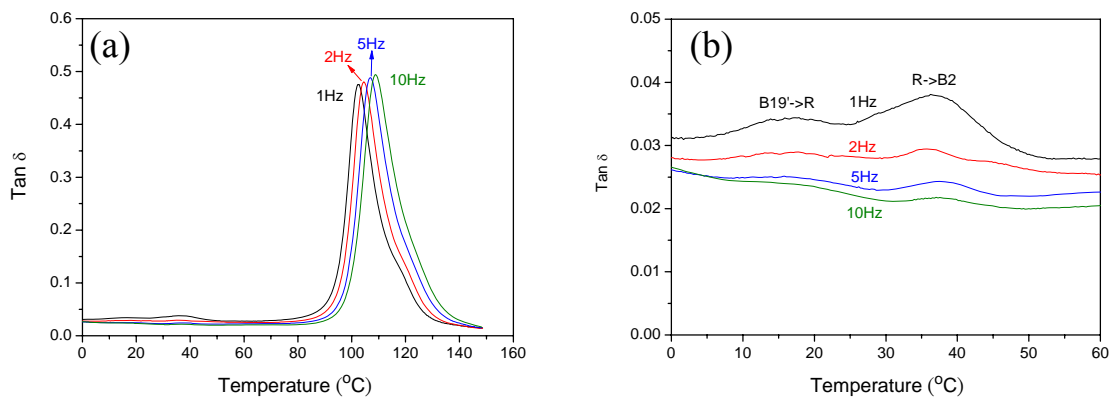


圖 3 (a)20 條 TiNi 形狀記憶合金線材複合材料不同頻率 DMA 測試 $\tan \delta$ 結果。(b)為取(a) $0^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的放大圖

但此內耗峰的 $\tan \delta$ 值會隨著頻率的增加而漸漸變小，此現象可由 Delorme's equation 來解釋，即形狀記憶合金之麻田散體相變化所產生可寫為：

$$\tan \delta \sim \frac{1}{\omega} \times \frac{d\psi(V_m)}{dV_m} \times \frac{dV_m}{dT} \times \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

其中 V_m 為麻田散體相變化的體積分率， ω 為角頻率， $\Psi(V_m)$ 為動量方程式中體積變化， $\frac{d\psi}{dV_m}$ 為熱塑性麻田散體常數，頻率反比於 $\tan \delta$ 值，所以當頻率增加時 $\tan \delta$ 值會逐漸變小。

表 1 純環氧樹脂以及 TiNi 形狀記憶合金複合材料 $\tan \delta$ 和活化能 E_a^*

	玻璃轉化溫度(Tg) $\tan \delta$ 值(頻率=1 Hz)	麻田散體相變化內耗峰 $\tan \delta$ 值(頻率=1 Hz)	玻璃轉化溫度活化能 E_a^* (kJ/mole)
純環氧樹脂	0.76	-	442.6
5-TiNi 線複合材料	0.66	0.03 (R→B2)	454.9
10- TiNi 線複合材料	0.50	0.03 (R→B2)	419.1
20- TiNi 線複合材料	0.46	0.04 (R→B2)	422.0
退火後 20- TiNi 線複合材料	0.44	0.07 (B19'→B2)	458.7

3-3 不同 TiNi 線材比例複合材料制振能性質

圖 4(a)分別為純環氧樹脂及 5 條、10 條、20 條 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料之 DMA 量測結果。由圖 4 可以看出 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料之玻璃轉化溫度訊號峰並不隨著 TiNi 形狀記憶合金線材的添加量不同而往高溫或低溫移動，這主要是因為加 TiNi 形狀記憶合金線材並不影響環氧樹脂的交聯反應所致。圖 4(b)為圖 4(a) $0^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的放大圖，圖 4(b) 顯示隨著添加 TiNi 形狀記憶合金線材的增

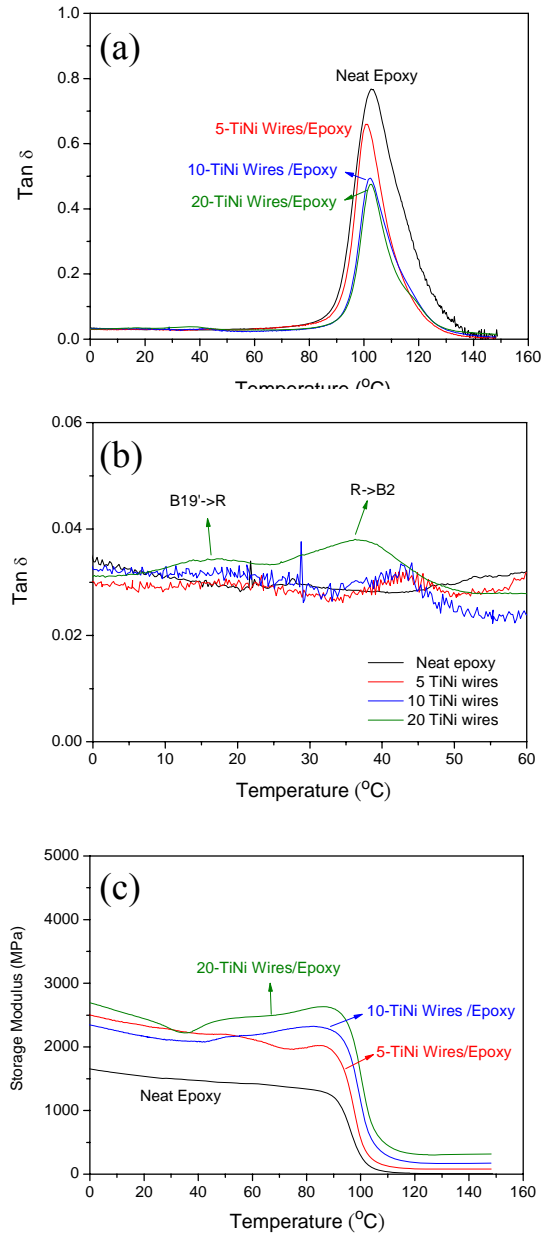


圖 4 (a)純環氧樹脂以及 TiNi 形狀記憶合金線材複合材料 DMA 量測結果。(b)為(a) 0 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$ 的放大圖。
(c)為純環氧樹脂以及 TiNi 形狀記憶合金線材複合材料儲存模數測量結果。

加，玻璃轉換溫度訊號峰內耗峰的 $\tan \delta$ 值也會隨之上升。表 1 整理列出純環氧樹脂與添加 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料所量測到之麻田散體相變態內耗峰的 $\tan \delta$ 值來加以比較。表 1 顯示 TiNi 形狀記憶合金線材的麻田散體相變態內耗峰隨著 TiNi 線材從 5 條、10 條添加到 20 條時，其 $\tan \delta$ 值也從 0.03 逐漸增加到 0.04，但 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料玻璃轉化溫度訊號峰的 $\tan \delta$ 值卻從 0.66 顯著降低至 0.46。這是因為添加 TiNi 形狀合金線材增加了在相變化時的麻田散體轉變量，但同時相對的也減少了 DMA 試片中環氧樹脂所佔體積的比例，所以隨著 TiNi 形狀記憶合金線材的增加玻璃轉化溫度訊號峰的 $\tan \delta$ 值也就大幅下降。圖 4(c) 分別為純環氧樹脂及

5 條、10 條、20 條 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料之儲存模數測量結果。由圖 4(c)可以看出隨著溫度的上昇，TiNi 形狀記憶合金線材複合材料之儲存模數逐漸下降，升溫到玻璃轉化溫度時儲存模數更為驟降。這是因為在麻田散體相變態過程中會發生 lattice-softening 的關係所致，導致 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料在麻田散體相變化溫度時會有個較低的最小值。圖 4(c)同時指出在複合材料中添加越多 TiNi 形狀記憶合金線材，該複合材料之儲存模數也就越大，同時麻田散體相變態的內耗峰也越明顯。雖然添加 TiNi 形狀記憶合金線材會降低在環氧樹脂玻璃轉化溫度下訊號峰之制振能性質，但是卻可以大幅增強 TiNi 形狀記憶合金線材之麻田散體相變態內耗峰之 $\tan \delta$ 值。

3-4 經過退火後 20 條 TiNi 形狀記憶合金線材複合材料制振能研究

儘管 20 條 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料已能展現較 Ni-Mn-Ga 型狀記憶合金粉末或是薄帶/環氧樹脂複合材料良好之制振能性質，但我們仍利用一些方法提升其 $\tan \delta$ 值，像是對 TiNi 形狀記憶合金線材作退火。圖 5(a)為 20 條 TiNi 形狀記憶合金線材先經過 $600^{\circ}\text{C} \times 1$ 個小時退火候後，直接水淬，再添加至環氧樹脂中製作為複合材料之 DMA 量測結果，所使用實驗參數為升溫速率每分鐘 5°C ，振幅 $15\mu\text{m}$ ，頻率 $1\sim 10\text{Hz}$ 。圖 5(a)可以看出不管 TiNi 形狀記憶合金線材是否經過 600°C 退火，環氧樹脂玻璃轉化溫度訊號峰皆不往高溫或是低溫移動。且運用 Arrhenius equation 的計算式我們可以計算出經過 600°C 退火的 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料玻璃轉化溫度的活化能 E_a^* 為 458.7 kJ/mole ，此值亦和未經退火之 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料相似。此乃因添加 TiNi 形狀記憶合金線材與環氧樹脂中並不會影響其交聯反應所致。圖 5(b)為圖 5(a)在 $0^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的放大圖，由圖 5(b)可以看到只有一階段的麻田散體相變化($B19' \rightarrow B2$)，相較於退火前兩階段麻田散體相變化($B19' \rightarrow R$ 以及 $R \rightarrow B2$) 並不相同，這是因為 TiNi 形狀記憶合金線材經過退火的步驟可以消除合金線材在抽絲過程中所產生會誘發 R-相生成之缺陷或差排。而且經過退火後的 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料顯現出較退火前更高之麻田散體相變態內耗峰 $\tan \delta$ 值，這是因為合金在經過 600°C 退火後可以消除內部阻礙母相/麻田散體相界面移動之缺陷，進而以提昇其內耗性質。此外經退火後 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料之麻田散體相變態

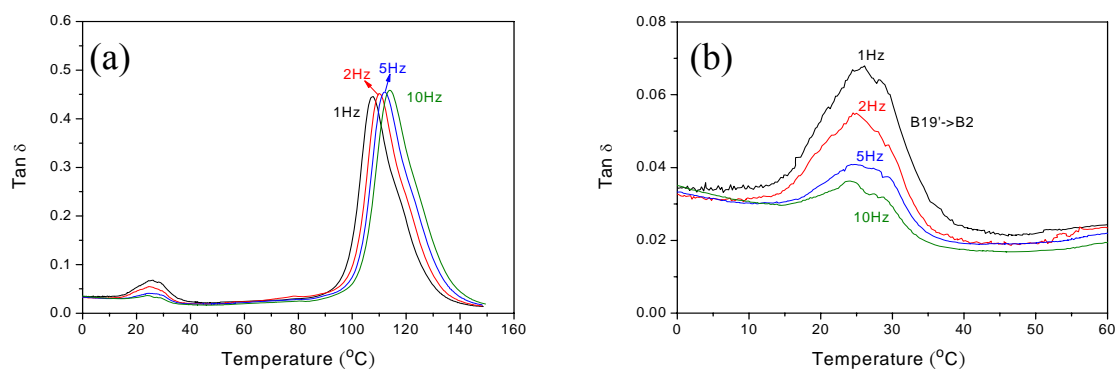


圖 5 (a)20 條 TiNi 形狀記憶合金線材在經過 600°C，1 個小時熱處理後，直接水淬，再添加至環氧樹脂中製作為複合材料 DMA 測試 $\tan \delta$ 值的結果。(b)為圖 5(a)在 0°C~60°C 的截圖。

內耗峰會顯著提升亦和退火後之 TiNi 形狀記憶合金線材具有較大之麻田散體相變態量有關。圖 6 為 TiNi 形狀記憶合金線材退火後以及未經過退火之 DSC 量測結果，所使用升溫速率為每分鐘 10°C。在升溫過程中 A_s 為母相相變態起始溫度， A_f 為母相相變態溫度， ΔH 為相變化的焓。圖 6 顯示 TiNi 形狀記憶合金線材在 DSC 測量中由於只觀察到 $B_{19'} \rightarrow B_2$ 一階段的相變化，且 TiNi 形狀記憶合金線材退火後的焓也從 4.3 J/g 增加到 19.1 J/g，這是因為合金線材在高溫退火可將會限制住麻田散體相變化的缺陷消除所得到的結果。

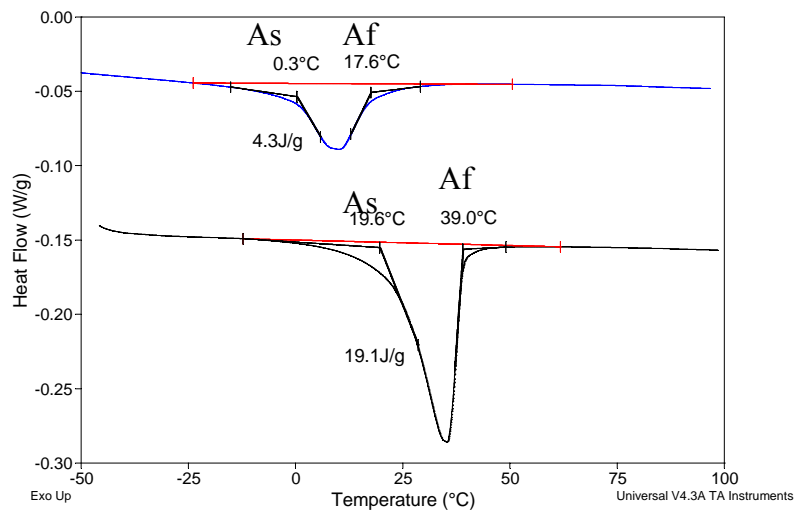


圖 6 TiNi 形狀記憶合金線材退火後以及未經過退火所做 DSC 量測結果。

第四章 結論

TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料在動態機械分析儀的測量中，可以測量到玻璃轉化溫度(T_g)訊號峰，以及 $B_{19'} \rightarrow R$ 以及 $R \rightarrow B_2$ 兩個形狀記憶合金相變態的內耗峰。添加越多 TiNi 形狀記憶合金線材於環氧樹脂中，TiNi 形狀記憶合金/環氧樹脂複合材料儲存模數也就越大，同時麻田散體的內耗峰制振能性質越佳。由於所添加的 TiNi 形狀記憶合金線材並不參與環氧樹脂的交聯反應，所以並不改變環氧樹脂的交聯程度，進而玻璃轉化溫度及活化能亦就不會有所影響。雖然添加 TiNi 形狀記憶合金線材會降低在 TiNi 形狀記憶合金線材/環氧樹脂複合材料之玻璃轉化溫度訊號峰的 $\tan \delta$ 值，但是卻可以大幅增強 TiNi 形狀記憶合金線材麻田散體相內耗峰之制振能強度，複合材料中之 TiNi 形狀記憶合金線材經過退火後的內耗峰 $\tan \delta$ 值明顯高出退火前，這是因為形狀記憶合金線材在經過 600°C 退火後可將會限制住麻田散體相變化的缺陷消除所得到的結果。

參考文獻

Bidaux J.E., Schaller R., Benoit W., 1989, *Acta Met*, 37: 803-811.

Bollas D., Parthenions P., Galiotis C., 2007, *Acta Mater*, 55: 5489-5499

Chang S.H., Wu SK, 2006, *Sci. Eng*, A 438-440: 509.

Chang S.H., Wu S.K., 2006, *Scripta Mater*, 55: 311-314

Chang S.H., Wu S.K., 2007, *Mater Trans*, 48: 2143-2147.

Coluzzi B., Biscarini A., Campanella R., Trotta L., Mazzolai G., Tuissi A., et al., 1999, *Acta Mater*, 47: 1965-1976.

Delorme J.F., Schmid R., Robin M., Gobin P., 1971, *J de Phys*, 32: C2-101-109.

Lahelin M., Aaltio I., Heczko O., Söderberg O., Ge Y., Löfgren B., Hannula S.P., Seppälä J, 2008, *Composites*, A 40: 125-129.

Laza J.M., Julian C.A., Larrauri E., Rodriguez M., Leon L.M., 1998, *Polymer*, 40: 35-45.

Menard K.P., 1999, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press; Boca Raton.

Mercier O., Melton K.N., De Prévile Y., 1979, *Acta Metall*, 27: 1467-1475.

Mercier O., K. Melton N., Gremaud G., Hägi J., 1980, *J Appl Phys*, 51: 1833-1834.

Otsuka K., Ren X., 2005, *Prog Mater Sci*, 50: 511-678.

Parthenios J., Psarras G.C., Galiotis C., 2001, *Composites, A* 32: 1735-1747.

Psarras G.C., Parthenios J., Galiotis C., 2001, *J Mater Sci*, 36: 535-546.

Ren X., Miura N., Zhang J., Otsuka K., Tanaka K., Koiwa M., Suzuki T., Chumlyakov YuI., Asai M., 2001, *Mater Sci Eng, A* 312: 196-206.

Sugimoto K., Mori T., Otsuka K., Shimizu K., 1974, *Scripta Metall*, 8: 1341-1348.

Waitz T., Karnthaler H.P., 2004, *Acta Mater*, 52: 5461-5469.

Wayman C.M., Duerig T.W., In: Duerig TW, Melton K.N., Stöckel D., Wayman C.M., editors, 1990, "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys," London: *Butterworth-Heinemann*, Press;. pp.3-20.

Wu S.K., Lin H.C., Chou T.S., 1990, *Acta Metall*, 38: 95-102.

Yoshida I., Ono T., Asai M., 2000, *J Alloys Compd*, 310: 339-343.

Younes M., Wartewig S., Lellinger D., 1994, *Polymer*, 35: 5269-5278.