

Modifizierung von Fluorpolymeren durch strahleninitiierte Vernetzung und Pfropfung

Radiation-induced grafting of styrene into fluoropolymer films and subsequent sulfonation offers an attractive way to prepare proton exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells. Fluoropolymers are a class of polymers with excellent chemical and thermal stability. On the other hand, fluoropolymers are known to react very sensitive to ionizing radiation. If the irradiation is performed at room temperature, fluoropolymers undergo predominantly chain scission. This behaviour is unfavourable regarding mechanical properties of the films. Therefore, modified fluoropolymer films have been used as base material in this study. The modified films have been prepared by irradiation in oxygen-free atmosphere at a temperature above the melting temperature of the fluoropolymer. It was found that the yield of grafting can be enhanced by the pre-irradiation of the fluoropolymer in the molten state.

Einleitung

Die Energieerzeugung mittels Brennstoffzellentechnologie gewinnt durch die zur Neige gehenden fossilen Energieressourcen zunehmend an Bedeutung. Brennstoffzellen gelten als die Schlüsselemente einer künftigen Energieversorgung.

Eine wichtige Komponente der sogenannten Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, einer bei relativ niedrigen Temperaturen arbeitenden Zelle für mobile Anwendungen, sind die Polymermembranen, deren wichtigste Aufgabe die Protonenleitung und die Gastrennung sind. Überwiegend werden zur Zeit perfluorierte Membranmaterialien wie z.B. NAFION® eingesetzt. Weltweit gibt es zahlreiche Aktivitäten zur Entwicklung von neuen Membranmaterialien mit verbesserten Eigenschaften.

Die strahleninitiierte Pfropfpolymerisation von Styren auf Fluorpolymere mit anschließender Sulfonierung ist eine interessante Alternative, um zu Ionenaustauschermembranen zu gelangen [1,2]. Über die Bestrahlungs- und Reaktionsbedingungen können der Pfropfprozess und somit die Membraneigenschaften gesteuert werden. Fluorpolymere werden aufgrund ihrer thermischen und chemischen Stabilität bevorzugt als Basismaterial gewählt.

Um die Pfropfpolymerisation zu starten, muss das Basispolymer energiereicher Strahlung ausgesetzt werden. Dabei entstehen jedoch nicht nur die zur Initiierung gewünschten Radikale, sondern es finden – insbesondere bei perfluorierten Polymeren – auch Hauptkettenspaltungen statt, das Matrixmaterial wird dadurch geschädigt und die mechanischen Eigenschaften der Membran werden negativ beeinflusst. Eine zunehmende Versprödung des Materials begrenzt so die applizierbare Dosis und damit die Anzahl der zur Pfropfung nutzbaren Radikalstellen.

Es erscheint daher zweckmäßig, das perfluorierte Basismaterial durch eine Vorbehandlung in der chemischen Struktur und Morphologie so zu modifizieren, dass das Material hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften strahlenbeständiger und/oder die Radikalausbeute bei der Strahleninitiierung erhöht wird.

Es wurde gezeigt, dass Verzweigungs- und Vernetzungsreaktionen in perfluorierten Polymeren durch spezielle Bedingungen (Schmelzebestrahlung, Abwesenheit von Sauerstoff)

Keywords

fluoropolymer
electron-beam irradiation
cross-linking
grafting

Bearbeiter

U. Lappan
H. Dorschner
U. Geißler
S. Uhlmann
U. Scheler

gegenüber Abbaureaktionen begünstigt werden [3-7]. Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, dass die Konzentration an langlebigen Radikalen bei gleicher Dosis im vernetzten Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) höher ist als im unvernetzten PTFE [8]. Untersucht wurde die Pfropfung von Styren auf die drei wichtigsten perfluorierten Polymere, d.h. auf das Tetrafluorethylen-Homopolymer (PTFE) und die Copolymeren von Tetrafluorethylen mit Hexafluorpropylen (FEP) bzw. Perfluorpropylvinylether (PFA). Es war zu prüfen, ob sich eine Strahlenvernetzung des perfluorierten Ausgangsmaterials hinsichtlich des nachfolgenden Pfropfprozesses positiv auswirkt.

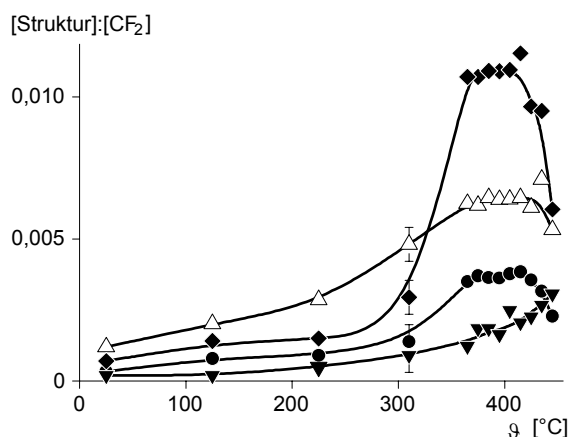
Strahlenchemische Verzweigung und Vernetzung von perfluorierten Polymeren

PTFE ordnet man meist jener Gruppe von Polymeren zu, die unter dem Einfluss energiereicher Strahlung überwiegend abbauen. Schon durch die Absorption geringer Energiedosen verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften von PTFE drastisch. Der Abbau findet sowohl in Gegenwart von Sauerstoff als auch unter inerten Bedingungen statt. Ist Sauerstoff während der Bestrahlung anwesend, so ist neben der Abnahme der mittleren Molmasse ein Einbau von Carbonsäuregruppen zu beobachten. Die geringe Strahlenbeständigkeit von PTFE bildet die Grundlage für Verfahren zur Herstellung von PTFE-Mikropulvern. Im Gegensatz zu den hochmolekularen PTFE-Polymerisaten eignen sich Mikropulver als Additive für Schmierstoffe, Lacke und andere Polymere, in denen die guten Gleit- und Antihafteigenschaften des PTFE zur Wirkung gebracht werden sollen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Verhältnis von Abbau zu Vernetzung bei Einhaltung bestimmter Bestrahlungsbedingungen auch beim PTFE zugunsten der Vernetzung verschoben werden kann. Neben einer sauerstofffreien Atmosphäre ist dazu eine Bestrahlungstemperatur notwendig, die oberhalb der Schmelztemperatur von PTFE liegt. Strukturuntersuchungen mittels ^{19}F -Festkörper-NMR zeigten, dass unter diesen Bedingungen auch Kettenverzweigungen gebildet werden. Bei hohen Bestrahlungsdosen wurden zusätzlich Hinweise auf Vernetzungsreaktionen gefunden [5].

Die Strahlenmodifizierung von PTFE wurde nun in einem breiten Temperaturbereich untersucht. Abb. 1 zeigt den Gehalt an verschiedenen chemischen Strukturen, die durch Bestrahlung im PTFE gebildet wurden, in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur.

Abb. 1:
Konzentration der durch die Bestrahlung gebildeten chemischen Strukturen im Verhältnis zur Konzentration der CF_2 -Wiederholungseinheiten im modifizierten PTFE in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur ϑ (Dosis: 500 kGy):
Strukturen $>\text{CF}-\text{CF}_3$ (●);
 $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ (△); $-\text{CF}=\text{CF}-$ (▼);
 $>\text{CF}-$ (◆)



Neben Endgruppen ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$), die auf eine Spaltung der Hauptkette hinweisen, entstanden Trifluormethyl-Seitengruppen ($>\text{CF}-\text{CF}_3$), Doppelbindungen ($-\text{CF}=\text{CF}-$) und – insbesondere bei höheren Bestrahlungstemperaturen – Verzweigungsstellen ($>\text{CF}-$). Abb. 2 zeigt den Gehalt an CF_3 -Seitengruppen und Kettenverzweigungen ($>\text{CF}-\text{CF}_2-$) bezogen auf den Gehalt an CF_3 -Endgruppen in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wurde festgestellt, dass bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von PTFE (327 °C) Verzweigungsreaktionen gegenüber Abbaureaktionen (Endgruppen) verstärkt ablaufen. Sehr hohe Temperaturen wirkten sich dagegen wieder ungünstig auf die Bildung von verzweigten Strukturen aus.

Frühere Arbeiten hatten des Weiteren gezeigt, dass auch die Bestrahlung der perfluorierten Copolymeren PFA und FEP unter inerten Bedingungen und bei erhöhter Temperatur zu verzweigten und vernetzten Strukturen führt [7].

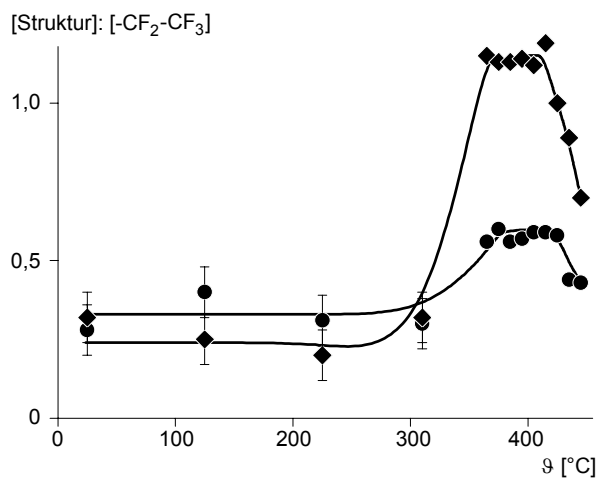


Abb. 2:
Konzentration der CF_3 -Seitengruppen ($>\text{CF}-\text{CF}_3$) und der Verzweigungen ($>\text{CF}-\text{CF}_2-$) im Verhältnis zur Konzentration der CF_3 -Endgruppen ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$) im modifizierten PTFE in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur ϑ (Dosis: 500 kGy): : Strukturen $>\text{CF}-\text{CF}_3$ (●); $>\text{CF}-\text{CF}_2-$ (◆)

Strahlenchemische Pfropfung auf perfluorierte Polymere

Für die Untersuchungen kam eine kommerziell verfügbare, 100 μm dicke PTFE-Folie als Ausgangsmaterial zum Einsatz. In einem ersten Bestrahlungsschritt wurde das PTFE unter N_2 -Atmosphäre bei 385 °C , d.h. in der Schmelze, behandelt, um die Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen im Material zu initiieren. Die Schaffung von reaktiven Zentren (Radikale), die die anschließende Pfropfung von Styren (60 °C , N_2 -Atmosphäre) starteten, erfolgte durch eine zweite Bestrahlung der Folien bei Raumtemperatur im Vakuum.

Abb. 3 zeigt den gravimetrisch bestimmten Pfropfgrad Y_{grav} in Abhängigkeit von der Pfropfzeit für drei Proben, die vor der Bestrahlung zur Initiierung der Pfropfung in der Schmelze mit Dosen von 100, 200 bzw. 500 kGy bestrahlt wurden und – zum Vergleich – einer Probe, die nur einmal bestrahlt wurde, um die Pfropfung zu initiieren. Der Pfropfgrad wurde über die Massezunahme nach Gl. 1 berechnet:

$$Y_{\text{grav}} = \frac{m_g - m_0}{m_0} \quad (1)$$

wobei m_0 die Masse der bestrahlten Probe und m_g die Masse der Probe nach dem Pfropfen ist.

Die Pfropfgrade zeigen die erwartete Abhängigkeit von der Pfropfzeit [9]; sie steigen schnell an und erreichen nach ca. 2-4 h einen Plateauwert. Dieser Wert liegt beim PTFE, das nur einmal bestrahlt wurde, bei ca. 0,2. Ein deutlich höherer Pfropfgrad kann erzielt werden, wenn das PTFE zuvor strahlenchemisch modifiziert wird. Damit werden Ergebnisse zur Pfropfung von Styren auf relativ dicke PTFE-Folien (500 μm), die unlängst publiziert wurden, bestätigt [10]. Abb. 3 zeigt des Weiteren, dass auch die im ersten Bestrahlungsschritt applizierte Dosis einen Einfluss hat.

Es wird angenommen, dass sich bei der zweiten Bestrahlung im verzweigten und vernetzten PTFE-Material mehr Radikale bildeten, die für die anschließende Pfropfung genutzt werden konnten. Die höhere Radikalkonzentration führte zur Bildung von mehr Pfropfästen und somit insgesamt zu einem höheren Pfropfgrad.

Im ersten Bestrahlungsschritt entstanden natürlich primär ebenfalls Radikale, die in Folgereaktionen u.a. zu den gewünschten Kettenverzweigungen reagierten. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass langlebige Radikale, die eine anschließende Pfropfung initiieren können, aufgrund der hohen Temperatur während der Bestrahlung nicht gebildet worden sind.

Abb. 3:
Pfropfgrad Y_{grav} für die strahlenchemische Pfropfung von Styren auf unterschiedliche PTFE-Materialien in Abhängigkeit von der Pfropfzeit t (Dosis zur Initiierung der Pfropfung: 50 kGy): PTFE (■); PTFE-100 (●); PTFE-200 (▲); PTFE-500 (◆)

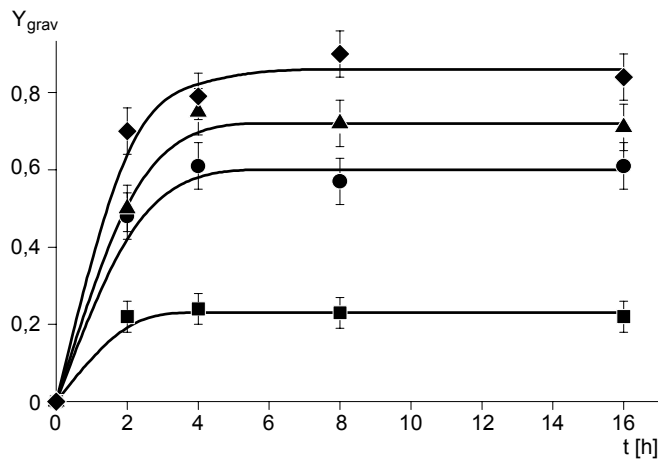


Abb. 4:
Maximaler Pfropfgrad $Y_{\text{grav,max}}$ für die strahlenchemische Pfropfung von Styren auf unterschiedliche PTFE-Materialien in Abhängigkeit von der Dosis D : PTFE (■); PTFE-100 (●); PTFE-200 (▲); PTFE-500 (◆)

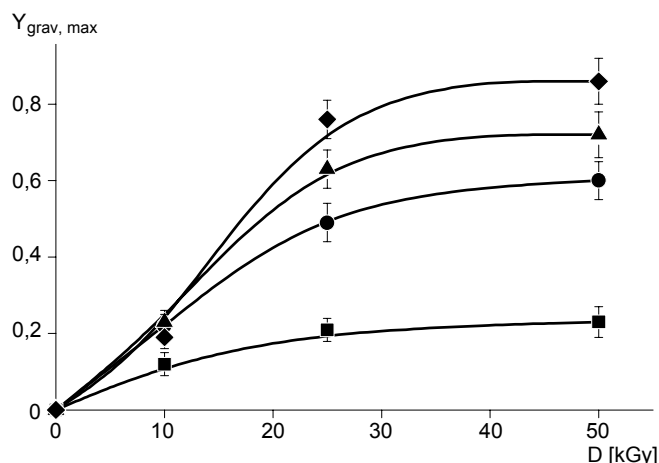


Abb. 4 zeigt den im Plateau erreichten, maximalen Pfropfgrad $Y_{\text{grav,max}}$ für unterschiedliche PTFE-Materialien in Abhängigkeit von der im zweiten Bestrahlungsschritt applizierten Dosis. Wie erwartet hängt der maximale Pfropfgrad von der Dosis ab. Er nahm mit steigender Dosis zu. Eine höhere Bestrahlungsdosis führte zu einer höheren Radikalkonzentration; es bildeten sich mehr Pfropfäste und insgesamt stieg der Pfropfgrad.

Die zuvor strahlenchemisch vernetzten PTFE-Folien zeigten auch bei geringeren Dosen zur Initiierung der Pfpfropfung gegenüber der Vergleichsprobe einen erhöhten Pfpfropfgrad.

Die Bildung von Polystyren-Pfpfropfästen am PTFE-Material wurde mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen. Abb. 5 zeigt IR-Spektren von PTFE-Folien vor und nach der Pfpfropfung von Styren. Schwingungen in der PTFE-Kette führen zu sehr starken Absorptionen in den Bereichen von 1300-1100, 650-600 und 560-500 cm^{-1} . Oberhalb einer Wellenzahl von 1300 cm^{-1} zeigt das Spektrum von PTFE nur schwache Banden von Ober- und Kombinationsschwingungen. Das gepfpfropfte Material weist neben den charakteristischen Banden der PTFE-Matrix zahlreiche neue, sehr intensive Banden auf, die Schwingungen der Polystyren-Kette zugeordnet werden konnten.

Im Gegensatz zum Pfpfropfen führten sowohl der erste als auch der zweite Bestrahlungsschritt nur zu kleinen Veränderungen im IR-Spektrum des Materials. Die erste Bestrahlung des PTFE in der Schmelze initiierte erwartungsgemäß u.a. die Bildung von CF_3 -Seitengruppen und endständigen Doppelbindungen, deren charakteristische Banden bei 982 cm^{-1} bzw. 1785 cm^{-1} zu beobachten sind [11]. Nach der zweiten Bestrahlung bei Raumtemperatur wurden im Spektrum Banden bei 1730 cm^{-1} und 1717 cm^{-1} sowie 1810 cm^{-1} und 1777 cm^{-1} sichtbar, die innenständigen Doppelbindungen [11] und Carbonsäure-Endgruppen [12] zugeordnet werden konnten. Die sauerstoffhaltigen Gruppen bildeten sich nach der Bestrahlung als Luftsauerstoff mit den im Material gebildeten Radikalen reagieren konnte.

Absorbance [a.u.]

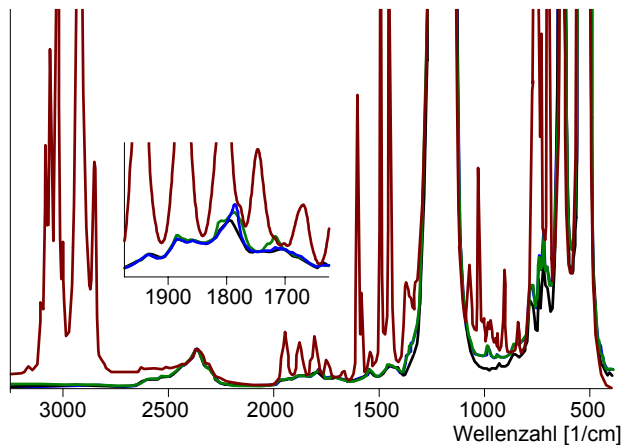


Abb. 5:
IR-Spektren von unmodifiziertem PTFE (—) sowie von PTFE-Materialien nach der ersten Bestrahlung (—) (385 °C, N_2 , 500 kGy), nach der zweiten Bestrahlung (—) (25 °C, Vakuum, 50 kGy) und nach dem Pfpfropfen von Styren (—)

Neben der Massezunahme, die zur Berechnung des Pfpfropfgrades Y_{grav} genutzt wurde, verursacht die Pfpfropfung von Styren auf PTFE-Materialien bei hohen Pfpfropfgraden auch eine deutliche Volumenunahme, die in der Literatur jedoch zumeist nur qualitativ diskutiert wird. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Änderung von Länge l , Breite b und Dicke d der PTFE-Folien durch das Pfpfropfen gemessen und daraus ein relative Volumenunahme Y_{vol} nach Gl. 2 berechnet:

$$Y_{\text{vol}} = \frac{l_g \cdot b_g \cdot d_g - l_0 \cdot b_0 \cdot d_0}{l_0 \cdot b_0 \cdot d_0} \quad (2)$$

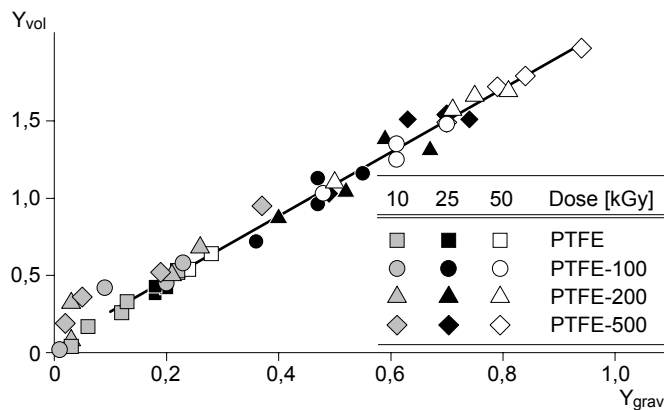
wobei die Indizes 0 und g die bestrahlte bzw. gepfpfropfte Probe bezeichnen.

Abb. 6 zeigt die relative Volumenzunahme Y_{vol} der verschiedenen Proben in Abhängigkeit von ihrem gravimetrisch bestimmten Pfropfgrad Y_{grav} . Es wurde festgestellt, dass die relative Volumenzunahme linear vom Pfropfgrad abhängt, wobei die Art des Materials und die Aktivierungsdosis keinen signifikanten Einfluss haben. Der Anstieg der Ausgleichsgeraden in Abb. 6 beträgt $2,0 \pm 0,04$. Der Anstieg ist der Quotient aus relativer Volumenzunahme und Pfropfgrad, wobei dieser der Masse der gepfropften Polystyren-Äste bezogen auf die Masse der PTFE-Matrix entspricht. Die Pfpfreaktion startet an der Oberfläche der PTFE-Kristallite, wo die langlebigen Radikale lokalisiert sind. Mit Fortschreiten der Pfpfreaktion werden die Kristallite zunehmend räumlich voneinander getrennt. Es wird angenommen, dass die Polystyren-Pfpfäste eine eigene Phase bilden. Der Quotient aus relativer Volumenzunahme und Pfpfgrad müsste dann nach Gl. 3 dem Verhältnis der Dichte ρ von PTFE zur Dichte der Polystyren-Phase entsprechen:

$$\frac{Y_{vol}}{Y_{grav}} = \frac{V_{PS}}{V_{PTFE}} \cdot \frac{m_{PTFE}}{m_{PS}} = \frac{\rho_{PTFE}}{\rho_{PS}} \quad (3)$$

Weil die Dichte von PTFE ($2,15-2,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ungefähr doppelt so groß ist wie die Dichte von Polystyren ($1,04-1,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), sollte der Anstieg theoretisch ca. 2 betragen, was mit dem Messergebnis übereinstimmt.

Abb. 6:
Relative Volumenzunahme Y_{vol} in Abhängigkeit vom Pfpfgrad Y_{grav} für die strahlenchemische Pfpfung von Styren auf unterschiedliche PTFE-Materialien (Dosis zur Initiierung der Pfpfung: 10, 25 bzw. 50 kGy)



Um Kationenaustauscher herzustellen, wurden die mit Styren gepfropften PTFE-Materialien schließlich sulfoniert, d.h. es wurden stark saure Sulfonsäure (SO_3H)-Gruppen in die Materialien eingebaut. Die Bestimmung der Konzentration an SO_3H -Gruppen erfolgte mittels potentiometrischer Titration mit $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH-Lösung.

Abb. 7 zeigt exemplarisch das Ergebnis der Titration für vier PTFE-Materialien mit unterschiedlichem Pfpfgrad.

Die Ionenaustauschkapazität $\text{IEC}_{\text{Titrat.}}$ nimmt erwartungsgemäß mit dem Pfpfgrad zu. Auf der Basis des Pfpfgrades kann unter der Annahme, dass alle Wiederholungseinheiten in den Polystyren-Pfpfästen sulfoniert werden, eine theoretische Ionenaustauschkapazität $\text{IEC}_{\text{theor.}}$ berechnet werden, die die in Abb. 7 gezeigte Abhängigkeit aufweist. Des Weiteren lässt sich auf der Basis der Massezunahme im Sulfonierungsschritt ebenfalls eine Ionenaustauschkapazität ($\text{IEC}_{\text{grav.}}$) vorhersagen.

Aufgrund der relativ guten Übereinstimmung der Werte von $\text{IEC}_{\text{theor.}}$ und $\text{IEC}_{\text{gravim.}}$ konnte geschlossen werden, dass alle Wiederholungseinheiten in den Polystyren-Pfpfästen sulfoniert

wurden. Die mittels Titration ermittelten Ionenaustauschkapazitäten waren etwas niedriger, was darauf hindeutet, dass nicht alle Sulfonsäuregruppen zugänglich sind oder Nebenreaktionen im Sulfonierungsschritt stattgefunden haben.

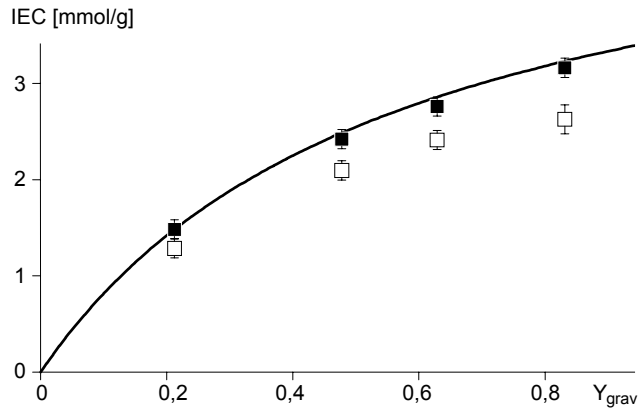


Abb. 7: Ionenaustauschkapazität IEC der gepfropften und sulfonierten PTFE-Materialien in Abhängigkeit vom Pfropfgrad Y_{grav} (IEC_{theor} : —: Ionenaustauschkapazität, berechnet auf Basis des Pfropfgrades; IEC_{grav} ■: Ionenaustauschkapazität, berechnet auf Basis der Massezunahme durch die Sulfonierung; IEC_{Titrat} □: Ionenaustauschkapazität, bestimmt durch potentiometrische Titration)

Nachfolgend wurde untersucht, ob sich auch im Falle der perfluorierten Copolymere FEP und PFA die Pfropfausbeute durch eine strahlenchemische Modifizierung der Polymerschmelze erhöhen lässt. Wie beim PTFE wurden auch hier kommerziell verfügbare, 100 μ m dicke Polymerfolien als Ausgangsmaterial verwendet. Die Ergebnisse zeigt Abb. 8. Das unmodifizierte FEP und das unmodifizierte PFA verhielten sich beim Pfropfen annähernd gleich. Im Vergleich zum unmodifizierten PTFE konnte jedoch bei gleicher Dosis zur Initiierung der Pfropfung ein mehr als doppelt so hoher Plateauwert des Pfropfgrades erzielt werden. Durch eine vorgelagerte Strahlenmodifizierung des FEP in der Schmelze (290 °C, N_2 -Atmosphäre, 500 kGy) wurde eine geringe Steigerung des Pfropfgrades erreicht. Eine analoge Modifizierung des PFA-Materials (350 °C, N_2 -Atmosphäre, 500 kGy) führte zu einer deutlich größeren Erhöhung des Pfropfgrades.

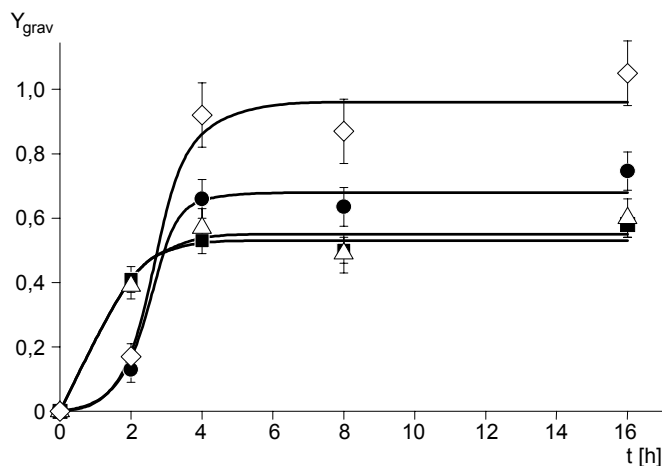
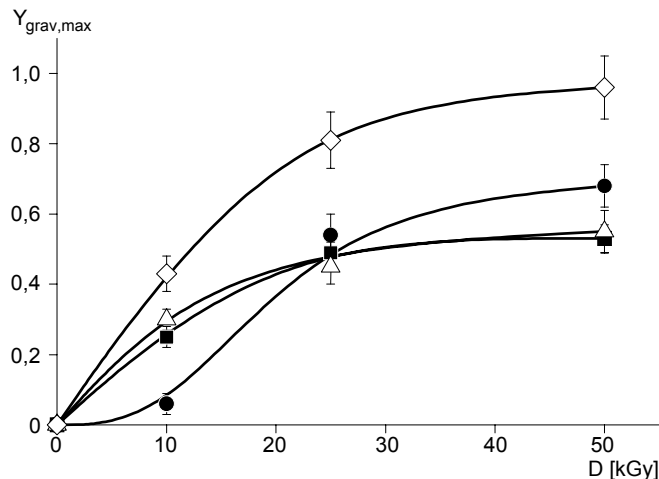


Abb. 8: Pfropfgrad Y_{grav} für die strahlenchemische Pfropfung von Styren auf unterschiedliche FEP- und PFA-Materialien in Abhängigkeit von der Pfropfzeit t (Dosis zur Initiierung der Pfropfung: 50 kGy): FEP (■); FEP-500 (●); PFA (△); PFA-500 (◇)

Abb. 9 zeigt den Zusammenhang zwischen der zur Initiierung der Pfropfung applizierten Dosis und dem maximalen Pfropfgrad $Y_{grav,max}$ für die Copolymere. Bei kleinen Dosen verschwindet der positive Effekt der Strahlenmodifizierung hinsichtlich des Pfropfgrades im Falle des FEP völlig. Das modifizierte PFA-Material zeigt jedoch analog zum PTFE auch bei geringeren Dosen gegenüber der Vergleichsprobe einen erhöhten Pfropfgrad.

Abb. 9:
Pfropfgrad $Y_{\text{grav,max}}$ für die strahlenchemische Pfropfung von Styren auf unterschiedliche FEP- und PFA-Materialien in Abhängigkeit von der Dosis D : FEP (■); FEP-500 (●); PFA (△); PFA-500 (◇)



Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeit waren Untersuchungen zur Herstellung von Ionenaustauschermembranen über eine strahlenchemische Pfropfung von Styren auf modifizierte Fluorpolymere mit anschließender Sulfonierung.

Es konnte gezeigt werden, dass der erzielbare Pfropfgrad und damit auch die Ionenaustauschkapazität erhöht werden kann, wenn das eingesetzte PTFE- oder PFA-Matrixmaterial zuvor strahlenchemisch modifiziert wurde.

Der Einfluss der Vorbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften der Membranen steht im Mittelpunkt der laufenden Arbeiten.

Literatur

- [1] Brack, H.P.; Scherer, G.G.: Macromol. Symp. 126 (1997), S. 25-49
- [2] Becker, W.; Bothe, M.; Schmidt-Naake, G.: Angew. Makromol. Chem. 273 (1999), S. 57-62
- [3] Sun, J.; Zhang, Y.; Zhong, X.; Zhu, X.: Radiat. Phys. Chem. 44 (1995), S. 655-659
- [4] Oshima, A.; Tabata, Y.; Kudoh, H.; Seguchi, T.: 45 (1995), S. 269-273
- [5] Fuchs, B.; Scheler, U.: Macromolecules 33 (2000), S. 120-124
- [6] Dargaville, T.R.; Georg, G.A.; Hill, D.J.T.; Scheler, U.; Whittaker, A.K.: Macromolecules 36 (2003), S. 7138-7142
- [7] Lappan, U.; Geißler, U.; Scheler, U.; Lunkwitz, K.: Radiat. Phys. Chem. 67 (2003), S. 447-451
- [8] Oshima, A.; Seguchi, T.; Tabata, Y.: Polym. Internat. 48 (1999), S. 996-1003
- [9] Gupta, B.; Blüchi, F.N.; Scherer, G.G.: J. Polym. Sci. Polym. Chem. 32 (1994), S. 1931-1938
- [10] Li, J.; Sato, K.; Ichiduri, S.; Asano, S.; Ikeda, S.; Iida, M.; Oshima, A.; Tabata, Y.; Washio, M.: European Polym. J. 40 (2004), S. 775-783
- [11] Lappan, U.; Geißler, U.; Lunkwitz, K.: J. Appl. Polym. Sci. 74 (1999), S.1571-1576
- [12] Lappan, U.; Fuchs, B.; Geißler, U.; Scheler, U.; Lunkwitz, K.: Polymer 43 (2002), S. 4325-4330