ガラス繊維強化硬質ポリウレタンフォームの熱膨張挙動†

森 本 清 武* 鈴 木 敏 夫** 四 十 宮 竜 徳***

Thermal Expansion Behaviour of Glass Fiber Reinforced
Rigid Polyurethane Foam

by

Kiyotake MORIMOTO, Toshio SUZUKI

(Nisshin Spinning Co., Ltd., Nishiarai Laboratory, Tokyo)

and Ryutoku YOSOMIYA

(Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, Narashino)

The thermal conductivity and thermal expansion curves of glass fiber reinforced rigid polyurethane foam (PRU) were determined experimentally, and the interaction between matrix and fiber was examined to analyze the thermal expansion behaviour.

(1) The thermal conductivity of molded FRU in the thickness direction was independent of the glass fiber content (8.5 to 9.5 volume %), and the value was same as that of matrix PUF itself.

(2) The thermal expansion behaviours of FRU and PUF were essentially the same, but their behaviours were peculiar because the matrix had a foam structure.

(3) The thermal expansion coefficient increased with increasing apparent density of the matrix for FRU having the same volume content of glass fiber, and decreased with increasing volume content of glass fiber or with increasing fiber length for the matrix having the same density.

(4) Young's modulus was calculated by using the efficiency factor according to the theoretical equation of Shapery. The results agreed well with the experimentally measured tensile moduli. From this fact, it becomes apparent that the thermal expansion behaviour can be analyzed with the mechanism analogous to that of the mechanical tensile behaviour.

(5) The critical fiber length of glass fiber was calculated theoretically from the thermal expansion coefficient according to the method of Marom. The values obtained agreed approximately with the values calculated by using the interlaminar shear strength of FRU.

(Received Apr. 25, 1983)

キー・ワード：強化ポリウレタンフォーム，熱膨張，熱伝導率

1 緒 言

プラスチックの寸法安定法は無機充てん材の添加，あるいは繊維で強化することにより向上する。^{1)~3)} 通常高分子のマトリックスに比べてこれらの充てん材や繊維強化材の熱膨張係数は一けた以上も小さいため，これらを用いたプラスチック複合材料の熱膨張挙動は複雑である。これら複合材料の熱膨張挙動を理解することは非常に重要であり，既に一方繊維強化プラスチック^{4)~13)} に関しては多くの研究がなされている。

繊維強化材料の熱膨張は繊維とマトリックス間の熱膨張係数の差に基づく熱応力をバランスさせる方向に

生じるが，この熱膨張挙動は材料に機械的な引張りひずみを与えた場合と同様に解析できることが知られている。¹⁴⁾ しかしながら繊維が2次元的に無配向で，かつマトリックスが発泡体である複合材料の熱膨張挙動に関する研究は少ない。

本報では前報¹⁵⁾と同様のガラス繊維強化硬質ポリウレタンフォーム (FRU) およびマトリックスであるポリウレタンフォーム (PUF) の熱伝導率ならびに熱膨張曲線を測定し，得られた熱膨張係数をマトリックスと繊維の相互作用に基づいて考察した。

2 実 験

2.1 試料

2.1.1 熱伝導率測定用 FRU および PUF¹⁵⁾ FRU はガラス繊維の体積含有率が9%になるよう前報と同様の原液配合ならびに成型方法により作成した。

† 原稿受理 昭和58年4月25日

* 正 会 員 日清紡績(株)西新井化成工場

東京都足立区西新井栄町

** 日清紡績(株)西新井化成工場 東京都足立区西新井栄町

*** 千葉工業大学 習志野市津田沼

FRU および PUF ともに成型寸法は、大きさ 200×200 mm、厚み 20 mm とした。

2・1・2 熱膨張曲線測定用 FRU および PUF

ガラス繊維の体積含有率が等しくマトリックスの密度のみ異なる FRU および PUF は前報¹⁵⁾と同一の試料を用いた。

なおガラス繊維の体積含有率が異なる FRU は前報¹⁵⁾の原液配合に準じ、前報と同様の成型方法で新たに作成した。この試料の成型寸法は大きさ 200×200 mm、厚み 3 mm とした。

2・2 熱伝導率の測定

$200 \times 200 \times 20$ mm に成型した FRU および PUF を直接テストピースとして用いた。なお、繊維貫通方向 (Fig. 1 の C-D 方向) の測定には 200×200 mm の大きさで 100 mm 厚みに成型した FRU-L をガラス繊維の配向方向に対して直角に 20 mm の厚みに切断し、2枚並列に接着して得た $200 \times 200 \times 20$ mm の大きさのテストピースを用いた。熱伝導率の測定には英孔精機(株)製 HC-071H 型測定装置を用い、ASTM-C-518 に準拠した迅速法により測定した。なお測定温度はテストピースの低温側を 20°C に高温側を 50°C に設定し、得られた測定値を 35°C での熱伝導率とした。

Fig. 1. Diagram of FRU.

2・3 熱膨張曲線の測定

FRU および PUF のそれぞれの原板から $150 \times 30 \times 3$ mm の寸法にテストピースを切出し、その150 mm 方向を測定方向とした。測定には、石英ガラス製のロードに対するテストピースの相対的変位量がダイヤルゲージにより直読できる装置を用いた。昇温はテストピースの表面に取りつけたC-C熱電対温度計により 20°C/hr の加熱速度になるよう制御しながらヒータで間接的に加熱した。厚み 3 mm の FRU および PUF を、その試料表面温度が 20°C/hr となるような速さで加温する場合における試料内部中心温度の変化を試料の熱伝導率および比熱より計算し、Table I に示した。計算の結果、試料表面と中心部との温度差は昇温開始の初期 (1分以内) から少なくとも1時間は無視できる程小さい (0.1°C 以下) ことが分り、本研究での加温速度が妥当であることを確認した。

なお石英ガラスの熱膨張係数は $0.01 \times 10^{-5} ^\circ\text{C}^{-1}$ 以

Table I. Calculation for temperatures at the center point of the specimen under heating rate of 20°C/hr .

Specimen		PUF-4		FRU S-1	
Apparent density (g/cm ³)		0.53		1.25	
Specific heat (kcal/kg°C)		0.35		0.50	
Thermal conductivity (kcal/mhr°C)		0.055		0.15	
Thickness of specimen (mm)		3.0		3.0	
Temp. of specimen (°C)	Time (min)	Surface	Center	Surface	Center
	Initial	20.00	20.00	20.00	20.00
	1	20.32	20.23	20.32	20.26
	30	30.00	29.91	30.00	29.94
	60	40.00	39.91	40.00	39.94

下と複合材料に対して無視できる程小さいため補正は行わなかった。

3 結果と考察

3・1 FRU および PUF の熱伝導率

ガラス繊維含有率がほぼ一定 ($8.5 \sim 9.5 \text{ Vol } \%$) でマトリックスの発泡倍率が異なる FRU および PUF の成型厚み方向 (Fig. 1 の A-B 方向) の熱伝導率と試料の見掛け密度 ρ_c との関係を図. 2 に示した。Fig. 2 より同一密度で比較すると FRU の方が PUF より小さい熱伝導率をもつことが分る。しかしながら試料の見掛け密度 ρ_c の替りに試料のマトリックスの見掛け密度 ρ_m をとって熱伝導率をプロットし直すと Fig. 3 に示したように FRU と PUF とは全く同一の曲線で表された。このことは、本研究で用いたFRUのようにガラス繊維含有率が低く、かつ熱伝導率が小さいマトリックスを有する複合材料では熱伝導率がガラス繊維の存在にほとんど影響されず、マトリックスによってのみ決定されることを示していると思われる。一方、Fig. 3 に例を示したようにガラス繊維の貫通方

Fig. 2. Relation between thermal conductivity and apparent density of composite.

Fig. 3. Relation between thermal conductivity and apparent density of matrix foam.

向 (Fig. 1 の C-D 方向) ではガラス繊維の影響を受けるため熱伝導率は明らかに大きな値となった。

3・2 FRU および PUF の熱膨張曲線

室温を基点として試料の表面温度が 20°C/hr となる速さで加温した場合の各 FRU および PUF の熱膨張曲線 (Fig. 1 の C-D 方向) の一例を Fig. 4 に示した。Fig. 4 にみられるように PUF では 40°C 近くまで直線的に膨張するが 40°C を越えるあたりから一旦膨張率が低下し、70°C 付近で再び膨張率が増加した。Menges¹⁶⁾ らも PUF の熱膨張を測定して同様の傾向を得ており、40°C~70°C で熱膨張率が一旦低下するのは、この温度範囲でポリウレタン樹脂がガラス転移温度以上となり、ゴムと同様のエントロピー効果により収縮力を生じるためであると説明している。

Fig. 4. Thermal expansion curve of FRU and PUF.

一般に硬質 PUF は発泡成型時の流れ方向を長軸とする長円体状の独立気泡をもつため気泡の長軸方向と短軸方向では物理的な特性の差が大きく、例えば熱膨張挙動も著しく異なることが知られている。Fig. 5 に比較的低密度硬質 PUF の熱膨張の測定結果を示した。発泡方向 (||) とこれに垂直な方向 (⊥) では熱膨張係数に 3 倍近い差があることが分る。いずれにしる独立気泡を有する硬質プラスチックフォームの高温熱膨

Fig. 5. An example of thermal expansion curve for low density PUF.

張挙動は気泡の形状と大きさ、その配向性ならびに分散性、さらには気泡内ガス圧、樹脂の熱的特性などの複雑な影響を受けるため熱膨張挙動を理論的に把握することは困難である。

さらに Fig. 4 にみられるようにガラス繊維で強化した FRU についても熱膨張は 40°C を越えるまで直線的に進行し、より以上の温度で PUF と同様に一旦膨張率が低下し、70°C 付近では再び増加する傾向がみられる。したがって FRU も基本的にはマトリックスである PUF そのものと同様の熱膨張挙動を示すと言える。

つぎに加温による残留ひずみの有無を確認するため FRU および PUF それぞれの熱膨張曲線の直線範囲内で加温後直ちに放冷し、熱膨張の往復曲線を求めた。加温曲線と冷却曲線は良く一致しヒステリシスは全く認められなかった。以上の結果より、室温~35°C における熱膨張曲線の直線部のこの配を各試料に固有の常温熱膨張係数と考えて問題はないものと思われる。

3・3 試料の見掛け密度と熱膨張係数

ガラス繊維体積含有率が一定 (FRU-L; 8.5%, FRU-M; 9.5%, FRU-S; 8.0%) でマトリックスの発泡倍率が異なる FRU および PUF の見掛け密度と熱膨張係数の関係を Fig. 6 に示した。各 FRU および PUF ともに見掛け密度が高くなる程熱膨張係数も大きくなる傾向が認められた。Menges¹⁶⁾ らも硬質 PUF

Fig. 6. Relation between thermal expansion coefficient and apparent density of composite.

の場合に密度の高いスキン層の方が密度の低いコア層よりも熱膨張係数が大きいことを報告している。Fig. 6 にみられるように PUF の熱膨張係数に比較的大きなばらつきが認められるが、これは前述したように気泡形状および気泡の配向性が試料によって異なることに起因するものと思われる。いずれにしてもガラス繊維で強化することにより熱膨張係数は小さくなり寸法安定性が大きく改善されている。しかもガラス繊維長の順に改善効果は大きい。

短繊維強化複合材料の場合、補強係数（繊維補強係数） k を採用することにより強さ σ_c 、弾性率 E_c 、ひずみ ϵ_c などが次式で表される。¹⁸⁾

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + k \sigma_f V_f \quad (1)$$

$$E_c = E_m V_m + k E_f V_f \quad (2)$$

$$\epsilon_c = \frac{E_m \epsilon_m V_m + k E_f \epsilon_f V_f}{E_m V_m + k E_f V_f} \quad (3)$$

繊維強化複合材料の熱膨張はマトリックスと繊維の界面におけるせん断応力の転移現象であるから複合材料に機械的な引張ひずみを与えた場合と同様に取り扱うことができる。¹⁴⁾したがって短繊維強化複合材料の繊維軸方向の熱膨張係数 α_c は補強係数 k_α を導入して式(4)で表すことができる。

$$\alpha_c = \frac{E_m \alpha_m V_m + k_\alpha E_f \alpha_f V_f}{E_m V_m + k_\alpha E_f V_f} \quad (4)$$

式(4)は短繊維が一軸配向した複合材料にのみ適用される。本研究における FRU のように平面的に繊維が無配向な強化材料では、配向性を考慮した補正係数 c を導入した式(5)で表す方が便利である。

$$\alpha_c = \frac{E_m \alpha_m + c k_\alpha \alpha_f E_f V_f}{E_m V_m + c k_\alpha E_f V_f} = \frac{E_m \alpha_m + k'_\alpha \alpha_f E_f V_f}{E_m V_m + k'_\alpha E_f V_f} \quad (5)$$

ここで $k'_\alpha = c k_\alpha$ である。

式(5)を用いて各 FRU の補強係数 k'_α を求め Table II にまとめて示した。式(5)の計算には E_f として前報同様 7100 kg/mm²、 α_f として $0.5 \times 10^{-5} ^\circ\text{C}^{-1}$ を採用し

た。Table II にみられるように各 FRU とも試料密度（マトリックス密度）によって補強係数は大きくばらつき、試料密度との相関は明確でないが、FRU-S ではマトリックスが低密度程補強係数が小さくなる傾向が認められる。また前報で求めたように FRU の引張ヤング率に関する補強係数 k_E が低密度マトリックス程小さい傾向があり、基本的には k'_α も低密度マトリックス程小さいと考えられる。

つぎに Table II の k'_α を k とみなして式(2)に代入して FRU の弾性率 $E_{c, \text{cal}}$ を求め、この値と FRU の引張ヤング率 $E_{c, \text{obs}}$ ¹⁹⁾ との関係を Fig. 7 に示した。

Fig. 7. Relation between the calculated and observed values for tensile modulus of FRU.

Fig. 7 にみられるように FRU の引張弾性率は熱膨張係数に対する補強係数 k'_α を用いて計算で求めた弾性率と極めて良い一致をみせており、このことは前述したように熱膨張挙動が機械的な引張挙動と同一の機構で解析できることを示していると思われる。

3・4 ガラス繊維含有率と熱膨張係数

ほぼ同密度（1.0～1.1 g/cm³）のマトリックスを有しガラス繊維体積含有率が異なる FRU の熱膨張係数を Fig. 8 に、式(5)より求めた k'_α を Table III に示した。Fig. 8 の実線で示した曲線は各 FRU についてそ

Table II. Calculation of fiber efficiency factor from equation (5).

Sample No.		Apparent density $\rho_c(\text{g/cm}^3)$	Glass-fiber Vol. Content $V_f(\%)$	Therm. expan coef		Tensile modulus ^{a)}		Fiber efficiency factor k_{α}'
				Specimen $\alpha_c \times 10^5(^{\circ}\text{C}^{-1})$	Matrix $\alpha_m \times 10^5(^{\circ}\text{C}^{-1})$	Specimen $E_c(\text{kg/mm}^2)$	Matrix $E_m(\text{kg/mm}^2)$	
FRU-L	L-1	1.35	8.5	8.7	16.2	240	128	0.178
	L-2	1.26	↑	6.0	14.2	205	107	0.242
	L-3	1.05	↑	3.7	11.0	162	74	0.257
	L-4	0.84	↑	2.8	8.3	117	49	0.178
FRU-M	M-1	1.30	9.5	7.9	14.8	209	113	0.141
	M-2	1.22	↑	5.7	13.6	190	99	0.201
	M-3	1.05	↑	4.5	10.7	160	72	0.150
	M-4	0.95	↑	3.7	9.4	131	59	0.141
FRU-S	S-1	1.25	8.0	7.9	14.2	183	107	0.148
	S-2	1.16	↑	6.3	12.6	165	91	0.159
	S-3	0.94	↑	5.0	9.5	123	60	0.098
	S-4	0.74	↑	3.6	7.3	89	40	0.076

a) At 25°C; from reference 19)

Fig. 8. Thermal expansion coefficient as a function of volume fraction of glass-fiber.

それぞれの試料の補強係数 k_{α}' の平均値 $\bar{k}_{\alpha}'$ (FRU-L ; 0.246, FRU-M ; 0.168, FRU-S ; 0.123) と, E_m (88 kg/mm²) および α_m ($12.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) の値を式(5)に代入して得られた曲線である。ガラス繊維長にかかわらず FRU の熱膨張係数は式(5)の理論曲線とよく一致している。

3・5 ガラス繊維長と熱膨張係数

Fig. 9. Thermal expansion coefficient as a function of fiber length.

ガラス繊維含有率がほぼ一定 (8.0~9.5 Vol %) でほぼ同密度 ($1.0 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$) のマトリックスを有する FRU のガラス繊維長と熱膨張係数との関係を Fig. 9 に示した。熱膨張係数は繊維長が増すと明らかに小さくなる。

つぎにガラス繊維長の熱膨張係数に与える影響を明らかにするため Marom⁵⁾ らの考えに従って臨界繊維長 l_c を考える。 l_c は式(6)で表すこともできる。

$$l_c = \frac{d\sigma_f}{2\tau_i} \quad (6)$$

ここで d は繊維の直径, σ_f は繊維の引張強さ, τ_i は繊維-マトリックス間のせん断強度を意味する。また式(6)で与えられる臨界繊維長 l_c と補強係数 k_{α} との間には次の関係があることが知られている。すなわち

$$k_{\alpha} = l/2l_c \quad (l < l_c, \quad 0 \leq k_{\alpha} \leq 0.5) \quad (7)$$

$$k_{\alpha} = 1 - l_c/2l \quad (l \geq l_c, \quad 0.5 \leq k_{\alpha} \leq 1) \quad (8)$$

ここで式(7)または式(8)を式(5)に代入すると次の関係が得られる。

$$\alpha_c = \frac{E_m \alpha_m V_m + c(l/2l_c) \alpha_f E_f V_f}{E_m V_m + c(l/2l_c) E_f V_f} \quad (l < l_c) \quad (9)$$

$$\alpha_c = \frac{E_m \alpha_m V_m + c(1 - l_c/2l) \alpha_f E_f V_f}{E_m V_m + c(1 - l_c/2l) E_f V_f} \quad (l \geq l_c) \quad (10)$$

式(9)および式(10)にみられるように熱膨張係数 α_c は l_c を定めることにより l の関数で表される。Fig. 9 に示した直線 f は式(10)において $c=1$, $l/l_c \gg 1$ と置いて得られ、これは長繊維が完全に一軸配向しているような FRU の繊維軸方向の熱膨張係数を示している。直線 e は式(10)において $c=0.246$ (3・4 節の FRU-L の $\bar{k}_{\alpha}'$ より推定した値), $l/l_c \gg 1$ と置いて得られ、これは連続長繊維が平面的に無配向である FRU-L の熱膨張係数を表す。さらに式(9)および(10)において $c=0.246$ とし、臨界繊維長 l_c を変えて ($l_c=20, 10, 5, 2.5 \text{ mm}$) 得られる曲線を $a \sim d$ で表した。熱膨張係数の

Table III. Calculation of fiber efficiency factor from equation (5).

Sample No.	Apparent density		Glass-fiber Vol. Content $V_f(\%)$	Therm. expan. coef.		Fiber efficiency factor	
	Specimen $\rho_c(\text{g/cm}^3)$	Matrix $\rho_m(\text{g/cm}^3)$		Specimen $\alpha_c \times 10^5 (^\circ\text{C}^{-1})$	Matrix $\alpha_m \times 10^5 (^\circ\text{C}^{-1})$	k_{α}'	$\bar{k}_{\alpha}'$
FRU-L	a	1.20	7.2	4.9	12.1 ^{a)}	0.261	0.246
	b	1.21	8.6	4.4		0.260	
	c	1.39	16.8	2.9		0.235	
	d	1.30	20.8	2.5		0.227	
FRU-M	a	1.16	4.6	7.6	12.1 ^{a)}	0.163	0.168
	b	1.16	8.8	5.5		0.170	
	c	1.22	9.5	5.7		0.145	
	d	1.20	14.4	3.7		0.193	
FRU-S	a	1.16	4.6	7.7	12.1 ^{a)}	0.157	0.123
	b	1.16	8.0	6.9		0.116	
	c	1.10	8.8	6.6		0.116	
	d	1.18	14.2	5.4		0.102	

a) Corresponding value for total average of ρ_m .

実測値は式(9)および(10)から得られる理論曲線と必ずしも良く一致はしていないが、臨界繊維長 l_c を 3~15 mm と考えると実測値と理論曲線は適合する。

我々は前報¹⁹⁾で FRU-S におけるガラス繊維の直径 d としてストランドを一本の繊維とみなして 0.097 mm を採用すると良いことを報告した。したがって式(6)に $d=0.097$ mm, $E_f=285$ kg/mm², τ_i として相当する FRU-S および FRU-M の層間せん断強度(1.8~2.5 kg/mm²) を代入すると l_c として 11~15 mm の値が得られる。この値は熱膨張の繊維長依存性から求めた臨界繊維長の上限と一致している。したがって FRU では、ストランドを一本の繊維と考え、その臨界繊維長を大略 5~15 mm であるとみなすことにより、熱膨張挙動に関しても理論的な解析と実測結果がよく一致することが分った。

4 結 言

ガラス繊維長およびマトリックスであるポリウレタンフォーム (PUF) の発泡倍率が異なる強化複合材料 (FRU) の熱伝導率および熱膨張曲線を実験により求めた。さらに常温におけるこれらの熱膨張係数をマトリックスと繊維の相互作用に基づいて考察した。結果を要約すると下記の通りである。

- (1) ガラス繊維の体積含有率が比較的低い (8.5~9.5%) FRU の成型厚み方向の熱伝導率はガラス繊維の存在による影響を受けずマトリックスである PUF 自体と同じ値を示した。
- (2) FRU と PUF は基本的に同じ熱膨張挙動を示した。すなわち室温から40℃付近までは直線的に膨張するが、40~70℃で一旦熱膨張率が低下し再び増加する傾向にあった。
- (3) FRU および PUF とともに試料の見掛け密度の増加とともに熱膨張係数が大きくなる傾向がみられた。Shapery の理論式より求めた繊維補強係数を用いて FRU のヤング率を計算した結果、引張弾性率の実測値と良い一致を示した。
- (4) ガラス繊維含有率が高い FRU 程熱膨張係数は小さくなった。両者の関係は Shapery の理論曲線とはほぼ正確に一致した。
- (5) ガラス繊維長が大きい FRU 程熱膨張係数は小さくなった。Marom らの方法に従って両者の関係より求めたガラス繊維の臨界繊維長は約 3~15 mm であ

ると推定された。この臨界繊維長は FRU の層間せん断強度から計算により求めた値と大略一致した。

終りに本研究を行うに当たり、終始有益なご助言を賜りました京都大学工学部の中島章夫教授に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) L. Holliday Ed., "Composite Materials", Elsevier Pub., p. 248 (1966) New York
- 2) 佐藤紀夫, 酒井哲也, 久世栄一, 繊維学会誌, **31**, No. 8, 79 (1975).
- 3) W.A. Ludwico, Polym. Plast. Technol. Eng., **15**, 83 (1980).
- 4) H. Knibbs and J.B. Marris, Composites, 209, September (1974).
- 5) G. Marom and A. Weinberg, J. Mater. Sci., **10**, 1005 (1975).
- 6) 村山和永, 田中豊喜, 材料, **25**, 417 (1975).
- 7) A.S.D. Wang, R.B. Pipes and A. Ahmadi, ASTM STP 580, 574 (1975).
- 8) I.L. Kalnin, 29th Ann. Conf. Reinf. Plast., SPI, p. 1-8, Secssion 21-C (1974).
- 9) T. Kajiyama, T. Yoshinaga and M. Takayanagi, J. Polym. Sci., Phys., **15**, 1557 (1977).
- 10) T. Ishikawa, ISAS Report No.555, **43**, 1 (1978) Univ. of Tokyo
- 11) M. Dootson, P. Sargent, G.H. Wostenholm and B. Yates, Composites, 73, April (1980).
- 12) R.B. Pipes, R.L. McCullough and D.G. Tagart, "Composite Materials", K. Kawata and T. Akasaka Ed., proc. Japan-U.S. Conference (1981) Tokyo
- 13) P.S. Theocaris, G.C. Papanicolaou and G.D. Spathis, Fibre Sci. Technol., **15**, No. 3, 187 (1981).
- 14) T.T. Wang and T.K. Kwei, J. Polym. Sci., A-2, **7**, 889 (1969).
- 15) 森本清武, 鈴木敏夫, 四十宮竜徳, 材料, **33**, 711 (1984).
- 16) G. Menges, C. Heimenz and G. Targiel, Gummi Asbest Kunst, **30**, 626 (1977).
- 17) Седельников Т.Х., Кулещов И.В., Vysokomol. Soedin. Ser. B., **22**, 765 (1980).
- 18) R.A. Shapery, J. Compt. Mat., **2**, 380 (1968).
- 19) K. Morimoto, T. Suzuki and R. Yosomiya, Polym. Plast. Technol. Eng., **22** (1), 55 (1984).