最大緩和時間 τ_m を計算した結果を表 2 に示した。 η_t は

$$\eta_t = \int_{-\infty}^{+\infty} t \cdot E(t) d \ln t$$

を用いて⁷⁾、また τ_m は Procedure X 法¹⁰⁾ によって計算した。

表 2 定常流粘度と最大緩和時間

試料	η_t (poise)	τ_m (sec)
A	4.02×10^9	3.98×10^5
B	2.11×10^9	2.93×10^5
C	5.27×10^8	1.02×10^5
Li 系触媒によるポリブタジエン(D)	9.78×10^8	—
D/素練り天然ゴム=55/50	$>1.18 \times 10^{10}$	—

これらの結果によると η_t , τ_m ともに A が最も大きく、B, C の順に小さくなっている。A が最もコールドフローしにくく、B, C の順にコールドフローしやすくなることが推定される。この結果は実際に測定したコールドフローインデックスの値の順序と当然のことながらよく一致している。したがって、Li 系触媒によるものは 0.70 から 1.05 の間のコールドフローインデックスをもち、かなりコールドフローすることが予想されるが、素練り天然ゴムとの 50/50 ブレンドは、その η_t の値が示すとおり、ほとんどコールドフローしないことがわかる。

コールドフローは分子量分布で評価するより η_t あるいは τ_m

で評価する方がより直接的である。

4 総 括

以上の結果から緩和スペクトルはポリブタジエンの加工性に関して有効な知見を与え、特にブレンドのように分子量分布の直接的な測定が困難なものの加工性を評価する場合には、きわめて有効であるといえる。

一方、実際のゴム工業の加工工程はかなり複雑で、それに対する応答を線形性が成り立つ範囲内で意味をもつ緩和スペクトルだけで近似的に評価することは、場合によってはきわめてあいまいに近似と考えられるので、緩和スペクトルについて 2 次的、3 次的に加工性に影響を及ぼす因子ないしは物質関数をみだして、それらと分子構造との関係を検討することが今後に残された問題の一つと考えられる。

さらにまた、ポリマーのみの加工性を問題にする場合には、加工性を改良するにあたってまず緩和スペクトルを検討して改良の大まかな方向をみだし、しかる後に GPC の普及により実験の容易さ、精度の面で有利になってきた分子量分布を検討することによってきめ細かく改良していくことも一つの方法のように考えられる。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会一部講演)

10) A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, New York (1961).

ポリエチレンとエチレン-酢酸ビニル低度共重合物混合系の毛管流動におけるレオロジー特性と構造

(昭和 45 年 2 月 2 日 受理)

藤村 敏一・岩倉 賢次^{*1}

共通単位を有するポリマーブレンドの融液レオロジー特性を検討し、その流動中の内部構造を推定するため、ポリエチレン/エチレン-酢酸ビニル低度共重合物系の毛管流動における圧力低下、バラス効果に対する酢酸ビニル共重合率、配合率、せん断速度、ノズル寸法、温度の影響を測定した結果、

- 1) バラス効果は配合率に対して極大極小など複雑な変化を示し、 L/D 一定ではせん断速度とともに一般に増加し、温度とともに減少するが、極大を示す位置では逆の場合もあった。
- 2) L/D の変化から求めた流入圧損失に基づく弾性率も、複雑な変化を示し、配合率に対する挙動はバラス効果とほぼ類似するが対応が完全でないことは緩和現象の影響と考えられる。
- 3) 粘度変化は、配合率に対して、加値から大きくは外れなかった。
- 4) 融液の流動中の混合状態としては、島-海型相分離と均一相溶の中間に、共通基による部分的相溶の可能性があり、これらの構造の変化が相互作用やクラスターのようなからみ合い網目の不均一性に影響し、異常な粘弾性を示すものと推定した。

1 緒 論

高分子材料の改良の手段として、ポリマーブレンドが近來注目されているが、その発展を図るためには、成形加工性を支配する融液のレオロジー特性と構造の研究が必要である。

ポリマーブレンドを広義に見れば、同族体の混合も含まれ、こ

れは均一混合系とみなすことができ、レオロジー特性と分子量分布構造の関係として多くの報文が出されている¹⁻⁴⁾。

異種ポリマーの混合では、エントロピー変化が小さいので、大部分のホモポリマーは相分離することが報告されている⁵⁾。両成分が相分離している、海-島型などのモデル⁶⁾や固体の動的粘弾

*1 Toshikazu FUJIMURA, Kenji IWAKURA 山形大学工学部高分子化学科：米沢市城南 4-3-16.

1) M. Horio, S. Onogi, T. Fujii, *J. Phys. Chem.*, 68, 778 (1964).

2) 小野木, 植木, 加藤, 材料, 15, 371 (1966).

3) K. Ninomiya, *J. Colloid Sci.*, 14, 49 (1959).

4) T. Kataoka, S. Ueda, *J. Polymer Sci.*, A-1, 5, 307 (1967).

5) A. Dorby, F. Boyar-Kawenoki, *J. Polymer Sci.*, 2, 90 (1947).

6) 河合, 高分子, 12, 751 (1963).

性⁷⁾の分野で研究が進んでいるが、融液については、報告が少ない^{8,9)}。マクロには均一混合であるポリエチレンとポリイソブチレンあるいは天然ゴム系¹⁰⁾の融液では粘度の混合率による変化に異常な極小が認められており、またポリマーブレンドのバラス効果が異常性を示す場合も報告されている¹¹⁾。著者らは異種のポリマーでも、共通のモノマー単位を有する場合、特に融液状態では均一混合や部分的相溶状態にあって異種基間の相互作用が異常な流動性を与える可能性のあることを考えた¹²⁻¹⁴⁾。Schurtz¹⁵⁾らが行なっているように、レオロジー特性よりこれらの融液の構造を推定することが考えられる。

著者らは共通のエチレン単位を有するポリエチレン (PE と略記する) とエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA と略記する) の混合系のレオゾノメトリーについて報告した¹³⁾。しかし成形加工に通常用いるせん断速度の高い領域では、毛管押し出しによる測定が適している。このときのバラス効果は、弾性に基づく現象とされ¹⁶⁻¹⁸⁾、配向効果によるとの説もあるが¹⁹⁾、主として、構造的には分子のからみ合いが考えられ、この測定は、流動機構推定の手段となろう。さらに流入効果より弾性率を導く研究^{18,20-22)}や、弾性率と分子構造の関係^{23,24)}が論じられている。なお最近、ポリ塩化ビニルにポリエステルその他を混合したときの流入圧損失とバラス効果に関する報告がある。

本報では、前報¹³⁾の PE と EVA^{*3} 系混合融液について、毛管押し出しにおけるバラス効果、流入圧低下に対する両成分の配合組成、せん断速度、ノズルの L/D 、温度の影響を測定し、流入時弾性率、通過時間、見かけ粘度を算出して、高せん断速度域におけるポリマーブレンド融液の粘弾性と、流動状態における内部

構造の考察を試みた。

2 実 験

2.1 試 料

PE, EVA 試料は市販品を使用し、その性質を表 1 に示した。メルトインデックスは JIS K 6760 (1960) によって測定した。酢酸ビニル共重合率はケン化法により試料約 0.15 g に、メタノール 5 ml, アセトン 20 ml, 1/2 N カセイソーダ水溶液 20 ml を加え、70°C で 24 時間ケン化した後、過剰のアルカリを酸の規定液で逆滴定して求めた。

表 1 試料の特性

種類	試料 商 品 名	メルト インデ ックス	酢酸ビニル共重合率	
			モル%	重量%
PE	ハイゼックス 2000 J	2.5	0	0
EVA	エバフレックス # 560	2.9	4.0	11.0
	エバフレックス # 260	4.9	11.5	28.5

2.2 混合方法

バンバリ型ニーダーを用い、窒素気流中、170°C, 70 rpm で 25 分間混合した。この時間で混合物の毛細管押出における下記の諸測定値が安定し、溶液混合の値とほぼ一致した。

2.3 バラス効果とせん断応力の測定

プランジャー式たて型溶融押出機を使用し、試料を所定温度に調整したシリンダーに入れ、20 分放置後、プランジャー速度一定でノズル (長さ $L=0.25, 0.50, 0.75$ cm, 直径 $D=0.05$ cm, 流入角 180 度) から押し出し、充分膨脹して最大径を示す位置で、比重の近いメタノール水溶液で急冷固定して直径を測り、これをディラトメーターによる熱膨脹率で補正して、ノズル孔径との比としてバラス効果を算出した。プランジャーと駆動軸の間にあるロードセルにより測定した圧力と流出量より見かけ粘度を算出し、Bagley の末端補正および Rabinowitch のせん断速度に対する補正を行なった。

流入時弾性率を次の (1), (2) 式により算出した。

$$\nu = n_e + S_R/2 \quad (1)$$

$$G = \tau/S_R \quad (2)$$

ただし、 ν : 末端補正係数, n_e : Couette 補正係数, S_R : 回復性せん断ひずみ, G : 流入時弾性率, τ : せん断応力。

なお、バラス効果の測定は 3 回行ない平均値をとった。

3 結 果

3.1 バラス効果

せん断速度および温度をパラメーターとした、バラス効果と配合率との関係は図 1~3 に示すとおりである。これらの図から明らかなように、ばらつきがあるが、一般的な傾向として、PE と酢酸ビニル共重合率 11.5 mol% の EVA の混合系の場合、EVA の混合率 20% および 80% 付近で極大、10% と 90% 付近で極小値を示し、温度の高いときにはさらに 50% のところに極大が現われた。PE に共重合率 4.0 mol% の EVA を混合すると、各成分の混合率が 10% の付近に極小が認められた。共重合率の異なる EVA 同志の場合、共重合率の高い EVA の側に極小値を示した。

3.2 見かけ粘度

PE と共重合率 11.5 mol% の EVA の場合、混合率の重量 %

- 7) S. Uemura, M. Takayanagi, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 113 (1966).
- 8) S. Newman, Q. A. Tremontozzi, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3071 (1965).
- 9) S. L. Rosen, F. Rodriguez, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 1915 (1965).
- 10) M. Natov, L. Peeva, E. Diagarova, *J. Polymer Sci., Part C*, No. 16, 4197 (1968).
- 11) 坂尻, 松田, 永利, 第 15 回高分子学会年次大会講演要旨 II, I 13 (1966-5).
- 12) T. Fujimura, K. Iwakura, H. Suzuki, Fifth International Congress on Rheology, Abstract, p. 102 (1968-10).
- 13) 藤村, 岩倉, 高化, 27, 323 (1970).
- 14) 藤村, 岩倉, 繊維学会年次大会講演要旨集, p. 49 (1969-5).
- 15) J. Schurtz, *Kolloid-Z., Z. Polymer* 227, 72 (1968).
- 16) D. L. McIntosh, (J. M. McKelvey, *Polymer Processing*, John Wiley New York (1962) p. 95.)
- 17) 荒井, 青山, 鈴木, 工化, 63, 418 (1960).
- 18) W. Phillipoff, F. H. Gaskins, *Trans. Soc. Rheol.*, 2, 263 (1958).
- 19) R. S. Spencer, R. E. Dillon, *J. Colloid Sci.* 3, 163 (1948).
- 20) H. Schott, *J. Polymer Sci., A-2*, 3791 (1964).
- 21) B. E. M. Bingam, *Polymer letters*, 3, 161 (1965).
- 22) E. B. Bagley, *Trans. Soc. Rheol.*, 5, 355 (1961).
- 23) T. Kataoka, S. Ueda, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 939 (1968).
- 24) A. Ram, M. Narkis, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 361 (1966).

*3 PE との相溶性を考えて、酢酸ビニル共重合率の低いものを使用した。

図 1 PE/EVA (高共重合率) 系の混合率と
バラス効果, 粘度の関係

せん断速度	温 度		
	185°C	200°C	220°C
170 sec ⁻¹	—△—	—▲—	—●—
340 sec ⁻¹	—□—	—■—	—●—
680 sec ⁻¹	—○—	—●—	—●—

図 2 PE/EVA (低共重合率) 系の混合率と
バラス効果, 粘度の関係*4

図 3 EVA (低共重合率)/EVA (高共重合率) 系の
混合率とバラス効果, 粘度の関係*4

図 4 PE/EVA (高共重合率) 系の混合率と
流入時弾性率の関係*4

に対してほぼ加成性を示したが、温度が高くなると、わずかに S 字型を示す傾向があるように思われた。EVA の共重合率が 4.0 mol% の場合は、混合率に対してプロットするとき、バラス効果と大体対応して 2 つの極小が認められた。EVA 同志の場合は、温度の低いところでは S 字型の傾向を示したが、高温になる

*4 グラフ中の記号は図 1 と同じ。

とそれが不明確になり、加成性に近くなった。

3.3 流入時弾性率

PE と共重合率 11.5 mol% の EVA の混合系の流入時弾性率と混合組成との関係を、図 4 に示した。例外はあるが、大体混合率に対して、パラス効果と類似した挙動を示すようであった。

4 考 察

4.1 レオロジー特性

4.1.1 セン断速度の影響 流入時弾性率は、測定 の 範囲が狭く精度も充分ではないが、図 5 に示すようにせん断速度を増してもあまり変化せず、弾性率がせん断速度とともに増大したレオゴニオメトリーの結果¹⁹⁾と一致しない。しかし、せん断速度範囲が毛管押し出しでは高速域であり、レオゴニオメーターでは比較的低速であることを考慮しなければならない。これは動的粘弾性のゴム状領域における変化が少なくなる場合に相当すると考えられる。パラス効果は L/D 一定では一般にせん断速度とともに増大するが、減少する例も若干ある。一定のせん断速度におけるパラス効果を通して時間に対してプロットすると、図 6 のようになる。Bagley²⁰⁾ らが述べているように、せん断速度が高いと緩和時間が短くなるため、弾性エネルギーは毛管への流入時に大きい、管内通過中に緩和される量が大きく、出口における弾性回復としてのパラス効果は小さくなるものと説明できよう。粘度変化は測定したせん断速度の範囲では、せん断速度とともに減少し、大体べき法則に従うようであった。

4.1.2 温度の影響 図 7 のように、流入時弾性率は、従来の報告^{17,24)}の場合と同様に、温度とともに大体減少した。

図 5 パラス効果，流入時弾性率のせん断速度依存性

—○—: PE (100%) —▲—: PE/EVA=20/80
 —□—: PE/EVA=90/10 —■—: " =10/90
 —△—: " =80/20 —●—: EVA(VAc. 28.5 wt%)(100%)
 —×—: " =50/50

図 6 パラス効果の通過時間依存性*5

—: せん断速度=170 sec⁻¹ - - - : せん断速度=340 sec⁻¹
 - · - · : " =680 "

図 7 パラス効果，流入時弾性率の温度依存性*5

パラス効果は温度により必ずしも減少せず、荒井らのホモポリマーについての報告¹⁷⁾と合わない。これは混合の内部構造や緩和速度の変化を暗示する。粘度が温度により減少することは従来のホモポリマーの報告と同様であった。

4.1.3 配合の影響

前述のパラス効果が極大極小を示す配合

*5 グラフ中の記号は図 5 と同じ。

- 25) C. Sieglaff, C. C. Vinson, *Polymer Eng. Sci.*, 9, 73 (1969).
 26) E. B. Bagley, S. H. Storey, D. C. West, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 1661 (1963).

表 2 毛細管押し出しとレオゴニオメトリーによるレオロジー特性の定性的関係

混合系 { A B	P E EVA (VAc. 29.2 wt%)			P E EVA (12.5)		EVA (12.5) EVA (29.2)		測定法
	(80/20) (50/50) (20/80)			(90/10)	(10/90)	(10/90)	(10/90)	
バラス効果	極大	極大	極大	極小	極小	極小	極小	高せん断速度 (毛管押し出し)
せん断速度依存性	減	減	減	増	増	増	増	
温度依存性	増	増	増	増	増	増	増	
流入時弾性率	極大	中間	極大	—	—	—	—	零せん断速度 (レオゴニオメトリー)
せん断粘度	極大	極大	極大	中間	極小	中間	極小	
せん断コンプライアンス	極大	極大	中間	極小	中間	極小	極小	

率の混合物における種々のレオロジー的性質の相関を、レオゴニオメトリーの結果を含めてまとめると、表2のようになる。一部の例外はあるが、これらのレオロジー特性の間に、大体相関がみられる。ただし、毛管押し出しおよびレオゴニオメトリーによる粘弾性の測定結果は、McLuckie²⁷⁾ や Sieglaff²⁸⁾, Middleman²⁸⁾ が述べているように、後者が平衡値であるのに対し毛管押し出しでは管中における弾性エネルギーの緩和が異なるので、必ずしも、相関がないことがありうる。

4・2 混合融液流動の内部構造

Schurtz¹⁵⁾ が行なった、溶液濃度とからみ合い構造に関する推論を、本報の混合融液の実験結果に対し拡張補足して考察を試みる。

バラス効果および粘度を酢酸ビニルの含有率に対してプロットすると図8のようになる。

混合する EVA の酢酸ビニル共重合率に応じて、配合割合を混合物中の酢酸ビニルのモル%が同じになるように換算したとき、粘度、バラス効果の測定値もレオゴニオメトリーの測定結果も一致しなかった¹⁸⁾。

ここで、モノマーを単位として流動がおこるとすれば、酢酸ビ

図 8 酢酸ビニルモル%とバラス効果、粘度の関係

—○—: PE/EVA (VAc. 11.5モル%) 系
---x---: PE/EVA (VAc. 4.0モル%) 系
---△---: EVA/EVA 系

- 27) C. McLuckie, M. G. Rogers, *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 1049 (1969).
28) R. L. Powell, S. Middleman, *Trans. Soc. Rheol.* 13, 241 (1969).

ニルのモル含有率が同じ混合物であれば、混合成分の共重合率と無関係に、同じ測定値を与えるはずである。したがって酢酸ビニル基は他の部分の影響を受け、流動単位は酢酸ビニル基単独ではなく、より大きいと考えられる。

そこで、レオゴニオメトリーによる値は緩和された平均値、毛管流入弾性率は未緩和、バラス効果は一部緩和した値であり、粘性は流動単位間の摩擦、弾性はエントロピー弾性、

$$G = \rho \cdot RT / M_0 \quad (3)$$

(ρ : 密度, R : 気体定数, T : 絶対温度, M_0 : 網目の接合点間の分子量)

で、網目構造の変形に対応すると考えて、せん断速度や温度効果を含めて考察すると次のようになる。

本報で用いた EVA はエチレン基の方を多く含んでいるので、PE と相互に入れ換わる部分が多いと考えられ、さらに、これら混合物の粘度の組成変化が、従来、重合度のみ異なる高分子の混合で知られている加成性¹⁻⁴⁾ からあまりはずれていないこと、バラス効果のせん断速度や温度依存性が一部の組成を除き、従来の単一高分子の場合と同様であるので、均一混合、またはこれに近い状態が存在すると考えられる。しかし Natov¹⁰⁾ らがゴム-PE 系の粘度の温度変化より求めた活性化エネルギーが混合により異なり、混合組成により超分子構造が変化すると述べた意見と同様なことも考えられる。

EVA の配合が少量の場合は、大部分を占めるエチレン単位がほぼ均一に相溶している中にわずかな酢酸ビニル基が点在する状態で、自由体積が増す⁶⁾ 結果として粘度が減少し、極小を示す場合を生じ、この場合弾性は酢酸ビニル基の数が少ないため、それによるからみ合いの影響が少なく、あまり変化しない。

さらに EVA を加えると酢酸ビニルが部分的に相分離してくるため、からみ合いは生じ難く、網目間が大きくなることが考えられ、弾性率は減少し、せん断応力による回復性ひずみとしてのバラス効果は増大するが、分子間すべりの起る部分は、酢酸ビニル基の相互作用による摩擦が増し、粘度は上昇してくると考えられる。

これらの現象は、分子の均一なからみ合いのモデルでは説明し難く、Ram ら²⁴⁾ のモデルのように網目が偏ってきて、Busse のクラスターモデル³²⁾ のように網目構造が不均一になり、 M_0 の分

*6 ディラトメトリーによると、PE に酢酸ビニル 11.5 モル% の EVA を 10 wt% 混合したときの比容は、加成平均値より 3.7% 増加していた。

- 29) R. L. Combs, D. F. Slomaker, H. W. Coover, Jr, *SPE Tech. Papers ANTEC*, 13, 104 (1967).
30) H. J. M. A. Mieras, C. F. H. VanRijin, *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 309 (1969).
31) H. J. M. A. Mieras, C. F. H. VanRijin, *Nature*, 218 (5144) 365 (1968).
32) W. F. Busse, *J. Polymer Sci.*, A-2, 5, 1261 (1967).

布が変化することによる緩和時間の分布の広がりと考えられ、バラス効果を Pao の緩和スペクトル³³⁾で説明する説³⁴⁾が提出されている。また網目の不均一のほか、弾性率に影響を及ぼす部分と粘度に寄与する部分が、部分的相溶によって異なってくることと考えられる。

分子量分布の広いポリマーは重合体同族列の均一相溶融液とみられ、弾性ひずみを増す²⁹⁻³¹⁾ことが報告され、さらにポリ塩化ビニルに相溶性のあるポリアクリル酸エステルを加えたとき、流入時の回復性ひずみが増加したという報告²⁵⁾もある。相溶に近い混合状態で、異種の物質が適量混在するときはバラス効果が増大するものと考えられる。

さらに EVA を増すと、相分離する部分が多くなり、ついには、島-海型となって相互作用が減り、ゼロせん断粘度は減少し始め極大をつくる。また相分離を増すとバラス効果も減少して加成性に近づくことは、剛い充てん物を加えた融液のバラス効果が減少するという報告³⁵⁾と一致する。

このゼロせん断粘度が極大となる混合組成では、せん断速度による見かけ粘度の低下が著しいことからみると、からみ合い構造は弱いものと考えられる。またこの組成でバラス効果も大体極大を示し回復性ひずみが増加することは、レオゴニオメトリーによるゼロせん断コンプライアンスの極大と一致する。弾性的挙動に対するせん断速度の影響として、低せん断領域のレオゴニオメトリーでは、せん断コンプライアンスが減少し、高せん断速度領域の毛管流動では、バラス効果が減少し同傾向を示した。

また温度とともにバラス効果が増大し、弾性率が減少することは、(3)式の M_e の増大、すなわちからみ合い接合点の数の減少を意味し、からみ合い構造が、温度の上昇により切れやすくな

り、強固ではないことを示すと考えられる。

結局、PE/EVA 系ブレンド融液の示す複雑な粘弾性現象の変化は、分子量や分子量分布の影響もあるが、均一なからみ合い網目構造のみでなく、相分離と均一相溶の中間に共通のエチレン基による部分的相溶が存在することと、からみ合い網目構造とその分布状態が複雑に変化すること、および容積、極性の大きい酢酸ビニル基の相互作用が変化することを考慮に入れて説明される必要がある。

5 結 論

共通のエチレン基を有する PE と酢酸ビニル共重合率の低い EVA 系混合融液の毛管流動において、

1) バラス効果は配合率の変化とともに、極大極小など複雑な変化を示し、一般に L/D 一定ではせん断速度とともに増加し、温度とともに減少する傾向がみられたが、極大を示す混合組成のものでは、緩和時間が短く、逆の傾向を示す場合があった。

2) 末端補正係数より求めた流入圧損失に基づく弾性率も、配合率により複雑に変化し、バラス効果の挙動と、大体相関を示すが、例外もあり、これは応力緩和を生ずる時間の差とみられる。

3) 毛管押し出しによる見かけ粘度の配合率による変化が、加成性から大きくはずれず、相溶性の高い場合と類似の挙動を示したことは、高せん断速度では配合率による見かけ粘度の差が少ないことによると考えられる。

4) 流動状態における内部構造としては、島-海型相分離と均一相溶の間に、共通であるエチレン基による部分的相溶の可能性があり、これらの構造の変化が分子間の相互作用や、クラスターモデルのような、からみ合い網目の不均一分布に影響し、異常な粘弾性挙動を示すものと思われる。

本研究を行なうにあたり、試料をご提供いただいた三井ポリケミカル株式会社および測定においてご協力いただいた斎藤 隆氏に謝意を表する。

33) Y. H. Pao, *J. Appl. Phys.*, 28, 591 (1957).

34) T. W. Huseby, C. G. Gogos, *Polymer Eng. Sci.*, 5, 130 (1965).

35) S. Newman, and Q. A. Tremontozzi, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3071 (1965).