

UNTERSUCHUNG DER ÜBERSTRUKTUR VON SPRITZGUSS-POLYPROPYLENPRODUKTEN MIT HILFE DES MEMORIENEFFEKTES

J. VARGA

Lehrstuhl für Kunststoff und Gummiindustrie,
Technische Universität, H-1521 Budapest
Eingegangen am 2. Februar 1984

Summary

Supermolecular structure of injection-molded polypropylene products is inhomogeneous. The samples possess a double skin with 150—300 μm thickness, nonresolvable on the optical level, while the inner part of the samples is of spherulitic structure. The inner part of the shell has been shown with the aid of structural memory effect to be consisted of oriented in direction of injection-molding cylindrites. Crystallization process taking place during injection-molding can be reconstructed through the structural memory effect. Cylindritic bands are formed in the basically spherulitic sample along the conflux lines of the fronts of melt. The conflux lines are to be considered as weak sites from mechanical point of view.

Die Struktur der aus kristallinen Polymeren hergestellten Fertigprodukte bildet sich während der Verarbeitungsprozesse aus und ist von den in den Werkzeugen herrschenden thermischen und mechanischen Verhältnissen stark abhängig. Die mechanischen Bedingungen ändern sich innerhalb des Werkzeuges lokal (z. B. die Abkühlungs- und Strömungsbedingungen sind während der Werkzeugfüllung wesentlich verschieden in der Nähe der Werkzeugwand und in dem Matrizenhohlraum). Deshalb können Struktur und demzufolge auch Eigenschaften des Fertigproduktes stark in Abhängigkeit von der geometrischen Stelle ändern.

Die während der Kristallisation herrschenden thermischen und mechanischen Bedingungen üben auch auf die supermolekulare Struktur eine bedeutende Wirkung aus [1—4]. Während der im Ruhezustand der Schmelze sich abspielenden Kristallisation entsteht im allgemeinen eine sphärolitische Struktur. Charakter und Größe der Sphärolite werden jedoch durch die thermischen Bedingungen (Kristallisierungsgeschwindigkeit, Abkühlungsgeschwindigkeit) beeinflusst. In der strömenden Schmelze verlängern sich die Polymerketten teilweise oder ganz und ordnen sich zu Bündeln. Diese Formationen können die Rolle von Kristallisationskeimen, sog. Reihenkeimen spielen. Während der durch die Reihenkeime ausgelösten Kristallisation bilden sich charakteristische, zylindrische Formationen, Zylindrite [2—4].

Die Untersuchung der aus kristallinen Polymeren hergestellten Fertigprodukte wies strukturelle Inhomogenitäten in zahlreichen Fällen nach [5—

11]. So wurde z. B. aufgrund von lichtmikroskopischen und röntgenographischen Strukturuntersuchungen festgestellt, daß die Struktur der Spritzguß-Polymerproben aus drei Schichten besteht [5]. An der Oberfläche bildet sich eine doppelte Schalenschicht, der sich mit der Werkzeugwand berührende Teil ist eine gedehnte, während der darunter liegende Teil eine stark gescherte, orientierte Schicht ist. An optischer Ebene weisen diese beiden Schichten eine homogene Struktur auf, ihre Überstruktur ist nicht zu erkennen.

Die innere Kernschicht der Probe hat eine sphärolitische Struktur.

Die unmittelbare Beobachtung der unter Verarbeitungsumständen verlaufenden Kristallisation stößt auf große technische Schwierigkeiten, weshalb man über den Ausbildungsvorgang der Struktur des Fertigproduktes nur indirekte Informationen besitzt.

In unserer gegenwärtigen Mitteilung berichten wir darüber, daß der Ablauf des im Spritzgußwerkzeug sich abspielenden Kristallisationsvorganges mit Hilfe des strukturellen Memorieneffekts [12] im wesentlichen rekonstruiert werden kann.

Experimenteller Teil

Zu unseren Untersuchungen verwendeten wir von der TVK erzeugtes Polypropylen Typ Tipplen K 823 mit niedrigem Äthylen-Comonomergehalt, dessen laut Normblatt ASTM-D-1238 bestimmte Fließzahl 0.4 g/10 min betrug.

Die Proben wurden mit einer automatischen Schneckenstrang-Spritzmaschine Typ Battenfeld BSKM 30/50 hergestellt. Die wichtigsten Parameter des Spritzgußes waren die folgenden: Zylindertemperatur 200—230 °C, Spritz- und Nachdruck 106 MPa, Staudruck 30 MPa, Scheckendrehzahl 120 min⁻¹, Werkzeugtemperatur 20—60 °C.

Zu den Spritzgußversuchen wurden zwei Arten von Werkzeug verwendet. Im ersten Fall arbeiteten wir mit einfachen Plattenwerkzeugen von 64 × 48 × 3 mm, bzw. von 64 × 48 × 1 mm Abmessungen (Abb. 1).

Im zweiten Fall verwendeten wir ein zur Ausbildung einer Fließfront geeignetes Werkzeug (Abb. 2). In diesem Werkzeug wird das die Fließfront enthaltende Probestück durch die auf zwei Ströme geteilte Schmelze an den entgegengesetzten Enden des der Form der Probe entsprechenden Matrizenhohlraumes, gegeneinander strömend ausgebildet (Abb. 2, A). Parallel kann auch die keine Fließfront enthaltende Probe (Abb. 2, B) unter vollständig identischen Umständen ausgebildet werden. Das verwendete Probenherstellungsverfahren ermöglichte vergleichende Untersuchungen (genormte Zug- und Schlagbiegeproben).

Aus den mit flüssiger Luft gekühlten Proben wurden 1—2 µm dicke Schichten bereit. Aus den Plattenproben wurden die Schnitte aus mit der

Richtung des Spritzgusses parallel, bzw. senkrecht zur Spritzplatte stehenden Ebenen ausgeschnitten. In den genannten Ebenen wird das Schneidmesser während der Probenahme in zwei verschiedenen Richtungen bewegt, und zwar in dem einen Fall in der Richtung des Spritzgusses (PP), in dem anderen Fall senkrecht zur Spritzplatte (PN) (Abb. 1). Der Vergleich des Verhaltens der auf

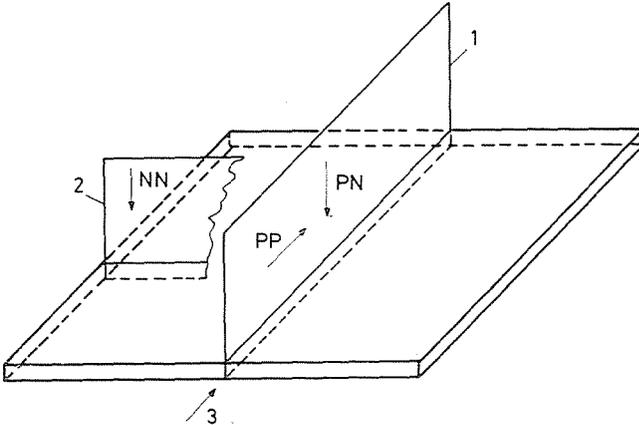


Abb. 1. Ausschnidebenen der Schnitte (1 und 2) auf die Richtung des Spritzgusses (3) bezogen. Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung des Schneidmessers

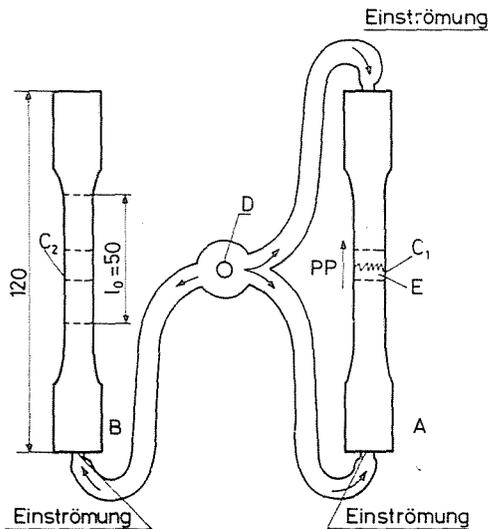


Abb. 2. Bauweise des zur Herstellung von Fließfront enthaltende (A) und Kontrollproben (B) geeigneten Werkzeugs
 A, B — Zugprobekörper, C₁, C₂ — Probekörper für Biegschlagfestigkeit, D — Schmelzkanal, E — Stelle der Fließfront

diese beiden Arten ausgeschnittenen Proben ermöglichte festzustellen, ob bei der Schnittbereitung keine nachträgliche Orientierung eingeführt wird. Es wurden auch einige Schnitte aus der senkrecht zur Richtung des Spritzgusses und zur Platte liegenden Ebene (NN Richtung) genommen.

Aus der Fließfront enthaltenden Probe wurde der Schnitt in der in Abb. 2 gezeigten Weise genommen (PP Richtung).

Die Struktur der Proben, ihre Schmelz- und Kristallisationskennzeichen wurden mit Lichtmikroskopie, in polarisiertem Licht studiert. Der optische Charakter wurde mit einem roten Filter erster Ordnung bestimmt. Die Schnitte wurden zwischen zwei Glasplatten gelegt, auf dem heizbaren Objektisch des Mikroskops auf verschiedene Schmelztemperaturen (T_F) erwärmt, sodann bei gegebener Geschwindigkeit auf die isotherme Kristallisationstemperatur (T_c) oder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Schmelz- bzw. Kristallisationsvorgang wurde an farbigen Diaaufnahmen bzw. Kinematogramme aufgenommen. In der Mitteilung werden die schwarz-weißen Kopien der Diafilme gezeigt.

Versuchsergebnisse

Struktur der Plattenproben

Die aus den Spritzgußplatten genommenen Proben besitzen im Einklang mit der Literatur [5] eine aus drei Schichten bestehende Struktur. Die äußere doppelte Schalenschicht trennt sich von der starke negative Doppelbrechung und sphärolitische Struktur aufweisenden Kernschicht verhältnismäßig scharf. Die Kernschicht besteht überwiegend aus den optisch positiven (α_1) Sphäroliten der α -Modifikation, in deren Feld sporadisch auch die optisch negativen radialen Sphärolite (β_{III}) der β -Modifikation zu beobachten sind. An der Grenze der doppelten Schalenschicht und der sphärolitischen Kernschicht befindet sich eine aus β -Modifikation bestehende Front (Abb. 3). Die doppelte Schalenschicht homogener Struktur trennt sich optisch dann bemerkbar, wenn die Probe parallel zur Ebene des Analysators oder des Polarisators eingestellt wird. Die Dicke der doppelten Schalenschicht bewegt sich in Abhängigkeit von den Spritzguß-Parametern zwischen 150 und 300 μm . Die Dicke der Schalenschicht nimmt mit zunehmender Schmelze- und Werkzeugtemperatur ab.

Aufgrund der während des Spritzgusses bestehenden Strömungs- und thermischen Verhältnisse kann es angenommen werden, daß die Schalenschicht eine zylindrische Struktur besitzt, wobei diese Struktur mit optischem Mikroskop nicht aufgelöst werden kann. Die zylindrische Struktur konnte mit Hilfe des in unserer vorangehenden Arbeit erkannten strukturellen

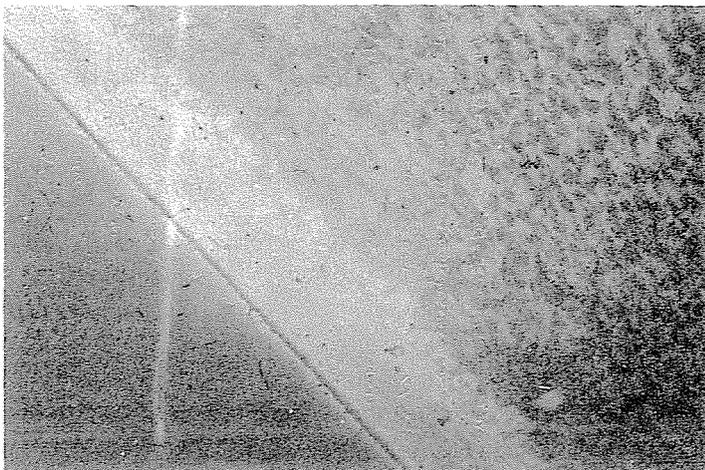


Abb. 3. Bild der aus der Spritzgußplatte (von Richtung PP) genommenen Probe

Memorieneffekts [12] eindeutig nachgewiesen werden. Das Wesentliche des strukturellen Memorieneffekts ist, daß die die zylindritische Struktur auslösenden Reihenkeime über den Schmelzpunkt, in einem relativ breiten Temperaturbereich eine bestimmte thermische Stabilität besitzen. Demzufolge, wenn man eine dem Schmelzpunkt nahestehende Schmelztemperatur ($T_F < T_m + 15^\circ\text{C}$) verwendet, werden während der Rückkristallisation nach dem Schmelzen die Zylindrite an ihrem in der ursprünglichen Probe eingenommenen Platz wiedergebildet.

In unseren auf dem Memorieneffekt basierenden Untersuchungen wurden die aus den Spritzgußplatten genommenen Schnitte unter milden Umständen ($T_F < T_m + 15^\circ\text{C}$) geschmolzen, sodann bei konstanter Geschwindigkeit auf Zimmertemperatur oder auf eine entsprechend gewählte Kristallisationstemperatur abgekühlt.

Während der Erwärmung der ursprünglichen Schnitte schmolz bei einer Temperatur von etwa 150°C eine von der Schalenschicht sich ablösende, stark doppelbrechende Schicht, das beweist, daß diese Schicht aus β -Modifikation besteht. Die Proben schmolzen vollkommen bei 163°C . Über T_m blieben in der Mittellinie der Schalenschicht eine schwache Orientierungsdoppelbrechung aufweisende Schlieren zurück, die über 175°C verschwanden. Bei milden Schmelzumständen gibt die Kristallisierung der geschmolzenen Proben ein charakteristisches Bild. Die Kennzeichen der Kristallisierung sind aus der Aufnahmereihe in Abb. 4a—d. ersichtlich. Während der Untersuchung war $T_F = 177^\circ\text{C}$. Von T_F wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von $6^\circ\text{C}/\text{min}$ auf die Temperatur der isothermen Kristallisation gekühlt ($T_c = 138^\circ\text{C}$). Während der Abkühlung (bei etwa 145°C) bildete sich innerhalb der

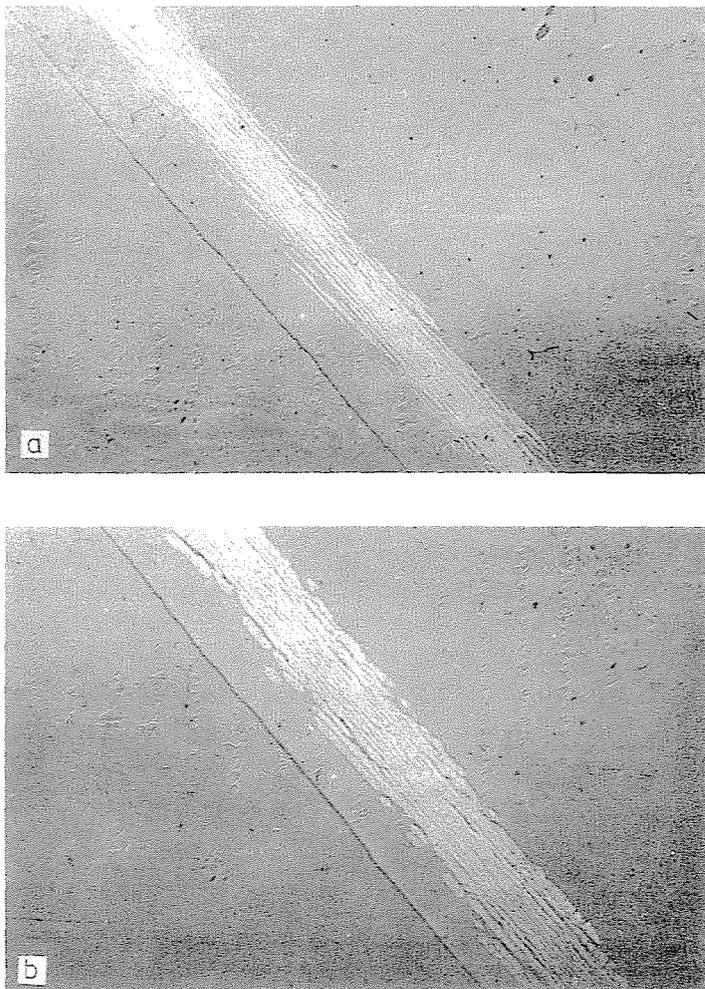


Abb. 4. Kristallisationsverlauf der unter milden Umständen ($T_F = 177^\circ\text{C}$) geschmolzenen, sodann auf $T_c = 138^\circ\text{C}$ zurückgekühlten Probe
 a — während Abkühlung bei 145°C , b — während Abkühlung bei 145°C

Schalenschicht ein in großer Dichte Zylindrite enthaltendes Band aus (Abb. 4a und b). Die Zylindrite waren parallel zur Spritzgußrichtung orientiert. Von dem kristallisierten Band ging bei der weiteren Abkühlung bzw. bei der Temperatur der isothermen Kristallisierung das Anwachen einer Transkristallisierungsfrent gegen das Innere und die Endungen der Probe aus (Abb. 4c). In der inneren Schicht der Probe bildeten sich individuelle Sphärolite, doch began ihre Bildung bei T_c mit bedeutender Verzögerung (Abb. 4d). Die transkristalline Front bestand vorwiegend aus α -Modifikation, doch bildete sich

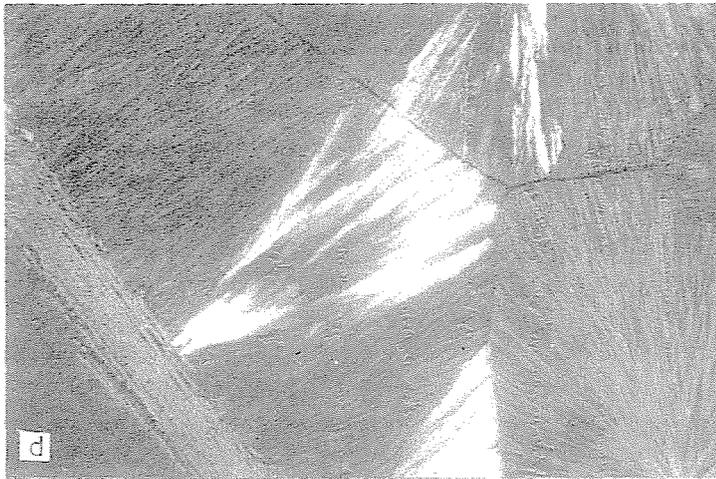
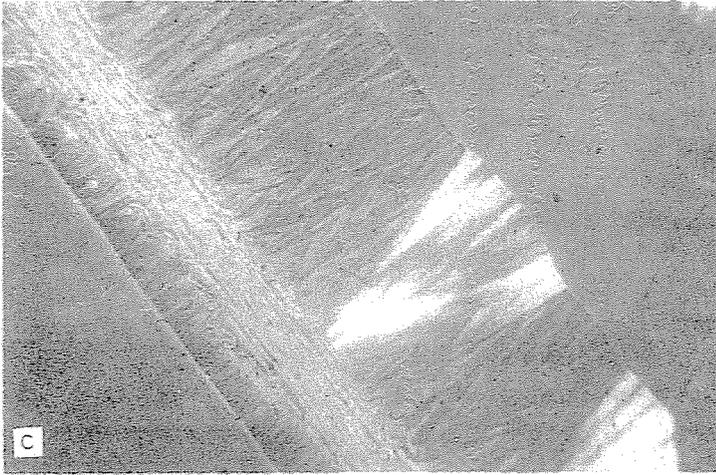


Abb. 4. c — zum Zeitpunkt des Erreichens der isothermen Kristallisationstemperatur, d — vollkommen kristallisierte Probe

auch je ein aus β -Modifikation bestehendes, stark doppelbrechendes Sphärolitsegment. In Abb. 4d. ist es ersichtlich, daß die Grenzlinie zwischen den aus α - und β -Modifikationen bestehenden Teilen eine Gerade ist, das aufgrund der in unserer früheren Mitteilung [12] gegebenen Zusammenhänge beweist, daß die Keime der β -Modifikation sich an dem α -Reihenkeim bildeten.

Es soll bemerkt werden, daß während anisothermer Kristallisation bei hoher Abkühlungsgeschwindigkeit innerhalb der von dem Zylindritband auswachsenden Transkristallisierungsfront der aus β -Modifikation bestehen-



Abb. 5. Beginn der Kristallisation bei 141 °C der bei 185 °C geschmolzenen Probe

de Anteil wesentlich anwächst. Außerdem ändert sich die Tiefe der zufolge der Transkristallisation ausgebildeten Front und in der Kernschicht nimmt die Größe der Sphärolite stark ab.

Die obigen Kennzeichen waren an den in Richtungen PP und PN (Abb. 1) ausgeschnittenen Proben stets zu beobachten. Diese Tatsache beweist, daß die für die zylindrische Struktur verantwortlichen Reihenkeime nicht auf Einwirkung der während der Schnittbereitung auftretenden mechanischen Effekte gebildet wurden. Wenn die Proben aus der Ebene senkrecht zur Richtung des Spritzgusses (zur Achse der Zylindrite) ausgeschnitten wurden (siehe Abb. 2, NN Richtung), konnte sich während der Rückkristallisierung keine natürliche zylindrische Struktur bilden, doch kristallisierte die Schmelze im zylindrischen Bereich bedeutend schneller, bzw. bei höherer Temperatur in mikrosphärolitischer Struktur.

Bei systematischer Erhöhung von T_F (um je 2 °C) nahm die Dichte der in der Scherungsschicht befindlichen Reihenkeime und demzufolge die Dichte der während der Zurückkristallisierung entstehenden Zylindrite graduell ab. Bei weiterer Erhöhung von T_F zerfallen die Reihenkeime und es bilden sich bei Kristallisierung kürzere Zylindrite (Abb. 5). Schließlich wenn $T_F > T_m + 25$ °C ist, zerfallen die Reihenkeime vollkommen und die Probe kristallisiert in homogener, sphärolitischer Struktur.

Aufgrund unserer auf dem strukturellen Memorieeffekt beruhenden Untersuchungen kann der während des Spritzgusses im Spritzgußwerkzeug sich abspielende Kristallisationsvorgang mit hoher Wahrscheinlichkeit rekonstruiert werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Tempera-

turverteilung während der Kristallisation im Spritzgußwerkzeug von der in unseren Versuchen bestehenden homogenen Verteilung abweicht, kann angenommen werden, daß zuerst die mit der kalten Werkzeugwand sich berührende Oberflächenschicht auskristallisiert. In der mit dem auskristallisierten Teil sich berührenden Schmelzeschicht tritt zufolge der Strömung eine starke Scherspannung auf, auf deren Einwirkung sich orientierte Polymerkettenbündel, sogenannte Reihenkeime in hoher Dichte ausbilden. Deshalb kommt in dem abgescherten Band in hoher Dichte eine zylindritische Struktur zustande. Von dem im abgescherten Band sich befindlichen Zylindritaggregat geht eine mit der Werkzeugwand parallel fortschreitende, nahezu geradlinige Transkristallisierfront gegen das Innere der Probe aus. Die Transkristallisierfront enthält in Abhängigkeit von den Kühlumständen mehr oder weniger β -Modifikation. Laut der Untersuchung der aus dem Fertigprodukt ausgeschnittenen Proben bildet sich unter den während des Spritzvorgangs bestehenden thermischen Umständen eine überwiegend aus β -Modifikation bestehende transkristalline Front aus.

In der Kernschicht der Probe ist die Temperatur höher und die infolge von Strömung auftretende Orientation unbedeutend, während die Kristallisation mit bedeutender Zeitverzögerung beginnt. Während dieser Zeit wird die Schmelze vollkommen desorientiert und die Kristallisation verläuft praktisch wie in einer sich in Ruhezustand befindlichen isotropen Schmelze. Dementsprechend bildet sich eine sphärolitische Struktur aus.

Zufolge dieses Kristallisationsmechanismus bilden sich die doppelte Schalenschicht, die sphärolitische Kernschicht und zwischen der Schale und der Kernschicht die verhältnismäßig scharfe Grenzlinie aus. Dieser Mechanismus steht mit der während der Thermorelaxation von Spritzgußproben gefundenen Orientationsverteilung im Einklang, über der in einer früheren Mitteilung berichtet wurde [13].

Fließfronten enthaltende Proben

An den aus dem in speziellen Spritzgußwerkzeug hergestellten Proben (Abb. 2) genommenen Schnitten sind die parabelförmigen Fließfront gut zu erkennen (Abb. 6). Ein vergrößerter Abschnitt der Fließfront wird in Abb. 7 gezeigt. (Es soll bemerkt werden, daß die Schnitte aus dem inneren Teil der Probe genommen wurden, so daß die Schalenschichten nicht zu sehen sind.) Die Proben haben grundlegend eine sphärolitische Struktur. Entlang der Fließfront hat sich jedoch eine zylindritische Struktur ausgebildet. Aus der Fließfront wachsen verhältnismäßig dicht stark doppelbrechende, optisch negative β -Sphärolitscheiben nach unten. Aufgrund der Abb. 7 kann es jedoch festgestellt werden, daß der Kern der zylindritischen Struktur (die Umgebung

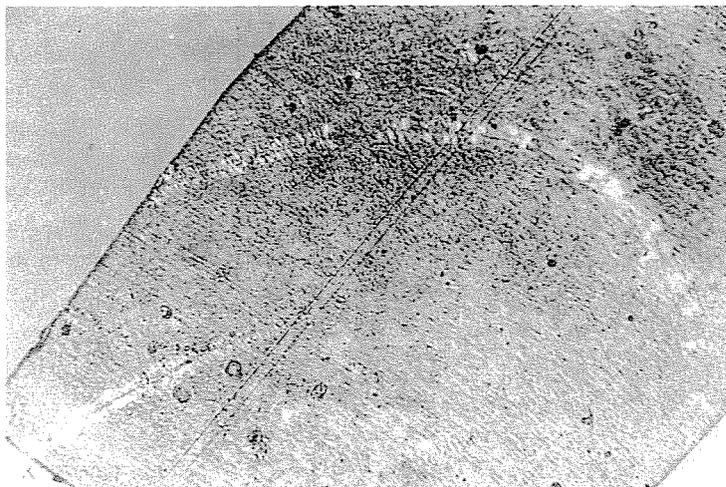


Abb. 6. Bild der parabolensförmige Fließfront enthaltenden Probe

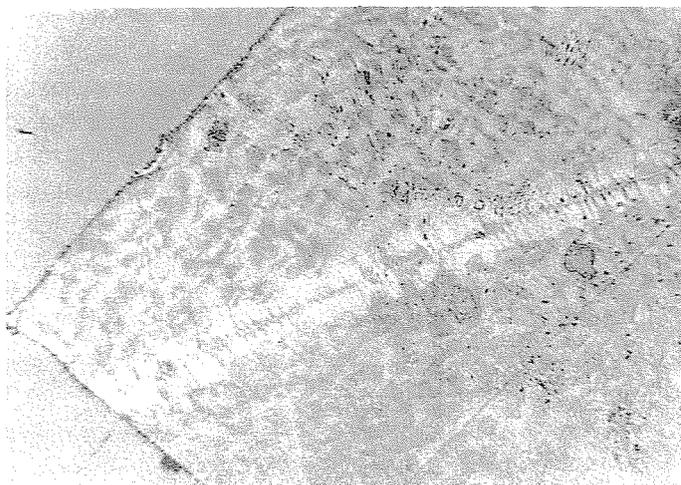


Abb. 7. Vergrößertes Bild der Fließfront

des Reihenkeims) aus α -Modifikation besteht. Dies wird auch durch die Schmelzversuche unterstützt.

Die thermische Stabilität der für die entlang der Fließfronten ausgebildeten zylindrischen Struktur verantwortlichen Reihenkeime wurde mit Hilfe des strukturellen Memorieneffekts ebenfalls studiert. Es wurde festgestellt, daß deren Stabilität wesentlich geringer ist, als die der in den Schalenschichten der Plattenprobe gebildeten.

Sie zerfallen bereits bei sehr milden ($T_F = T_m + 5^\circ\text{C}$) Schmelzbedingungen. Bei der Rückkristallisation bilden sich nur sehr kurze Zylindritstücke an den Enden der Probe, während der in die Nähe der Parabelspitze fallende Abschnitt sphärolitisch kristallisiert. Die bei der Rückkristallisation sich bildenden ersten Sphäroliten befinden sich jedoch entlang der Fließfront. An anderen Stellen der Probe beginnt die Sphärolitbildung nur mit einer gewissen Verzögerung.

Aufgrund des Obigen kann festgestellt werden, daß an der parabelförmigen freien Oberfläche der im Matrizenhohlraum fortschreitenden Schmelze infolge des Scherspannungsgradienten eine gewisse Molekülorientation auftritt, das zur Bildung von Reihenkeime führt. An diesen Stellen beginnt die Kristallisation früher.

Der Scherspannungsgradient steigt an der strömenden Fläche von der Mittellinie in die Richtung der Wand an und derart erhöht sich auch parallel die Stabilität der Reihenkeime, wie dies auch experimentell beobachtet wurde.

Ein Vergleich des Verhaltens der an den zwei Werkzeugarten hergestellten Proben zeigt, daß in der mit der Werkzeugwand sich berührenden Schicht zufolge des höheren Scherspannungsgradienten bedeutend stabilere Reihenkeime (den Memorieneffekt ausgeprägter aufweisende Strukturen) gebildet werden, wie an der freien Oberfläche der strömenden Polymerschmelze.

Aufgrund der Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Spritzguß-Fertigprodukte über eine komplizierte, im wesentlichen sandwichartige Struktur verfügen.

Die dünne Oberflächenschicht der Proben besitzt eine in der Strömungsrichtung orientierte zylindritische Struktur, während der Kern eine sphärolitische Struktur hat. An den Schmelze-Fließfronten, parallel mit deren Richtung, befinden sich Zylindritbündel innerhalb der sphärolitischen Struktur. Die Charakteristiken der Überstruktur spiegeln sich ausgeprägt in den mechanischen Eigenschaften der Produkte.

Aufgrund der vorgeführten Struktur können zahlreiche empirische Beobachtungen interpretiert werden, so z. B. die an Spritzgußprodukten in der Strömungsrichtung gemessenen höheren und in den zu dieser senkrechten Richtungen gemessenen kleineren Festigkeitswerte, sowie die kleinere Festigkeit und Schlagfestigkeit.

Die mit den Strukturuntersuchungen parallel vorgenommenen mechanischen Untersuchungen (über die in einer späteren Mitteilung eingehender berichtet wird) unterstützen ebenfalls das Obengesagte. Aufgrund der vergleichenden Zugfestigkeit und Biegeschlagfestigkeit an in dem in Abb. 2 gezeigten Werkzeug hergestellten, Fließfront enthaltenden (A) und Fließfront nicht enthaltenden (B) Proben konnte festgestellt werden, daß die Fließfront zylindritischer Struktur vom mechanischen Standpunkt als schwache Stellen zu betrachten sind. Die Zugfestigkeits- und Biegeschlagfestigkeitswerte der

Fließfront enthaltenden Proben (A) erreichen bloss 40—80% der entsprechenden Kennwerte der normalen Proben (B).

Für Hilfe in der Bereitung der Mikroschnitte danke ich Dr. László Zubonyai.

Zusammenfassung

Die Überstruktur der mittels Spritzguß hergestellten Polypropylenprodukte ist inhomogen. Die Proben besitzen eine 150—300 µm dicke doppelte Schalenstruktur, die auf optischer Ebene nicht aufzulösen ist, das Innere der Probe hat eine sphärolitische Struktur. Mit Hilfe des strukturellen Memorieneffekts konnte gezeigt werden, daß der innere Teil der Schalenschicht aus in der Richtung des Spritzgusses orientierten Zylindriten besteht. Mit Hilfe des strukturellen Memorieneffekts kann der während des Spritzgusses sich abspielende Kristallisationsvorgang rekonstruiert werden. Entlang der Fließfront der Schmelze bilden sich Zylindritbündel innerhalb der Probe von grundlegend sphärolitischer Struktur. Die Fließfronten bilden von mechanischem Gesichtspunkt „schwache Stellen“.

Literaturverzeichnis

1. WUNDERLICH, B.: *Macromolecular Physics* Vol. 2, pp 66—70. Academic Press. New York, San Francisco, London 1976.
2. PETERLIN, A.: *Molecular Aspects of Oriented Polymers in "Structure and Properties of Oriented Polymers"* Ed. J. M. Ward. Appl. Science Publ. Ltd. London 1975.
3. KELLER, A., MANCHIN, J.: *J. Macromol. Sci.* *B1*, 41 (1967).
4. HILL, M. J., KELLER, A.: *J. Macromol. Sci.* *31*, 153 (1969).
5. KANTZ, M. R., NEWMAN, H. D., STIGALE, F. H.: *J. Appl. Polymer Sci.* *160*, 1249 (1972).
6. FITCHMUN, D. R., MENCIK, Z.: *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* *11*, 951 (1973).
7. MENCIK, Z., FITCHMUN, D. R.: *ibid.* *11*, 973 (1973).
8. DRAGAUN, H., HUBENY, H., MUSCHIK, H.: *ibid.* *15*, 1779 (1977).
9. MUSCHIK, H., DRAGAUN, H., SLALICKY, P.: *Progr. Colloid. Polymer Sci.* *64*, 139 (1978).
10. HECKMAN, W., JOHSEN, U.: *Colloid. Polymer Sci.* *252* (1974).
11. HEISE, B., PIETRALLA, M.: *Prog. Colloid. Polymer Sci.* *66*, 113 (1979).
12. VARGA, J.: *Magy. Kém. Folyóirat* *88*, 542 (1982).
13. JÓZSA, S., MOLNÁR, I., THAMM, F., VARGA, J., PUCSIK, I., CSEKE, L.: *Műanyag és Gumi* *17*, 40 (1980).

Dr. József VARGA H-1521 Budapest