

「ニトロ基含有アクリレート類の共重合」

山下 忠孝・守屋 雅文・宮崎 光明

ニトロ基含有アクリレート類をアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として相互共重合させた。えられた共重合体は白色あるいは微黄色固体で、ケトン類にとけ、ベンゼンにはわずかにとけた。共重合体はモノマーの原料組成に応じ軟質あるいは硬質でえられ、窒素量もほぼモノマー組成に対応した。

共重合速度はモノマーの相対反応性比に影響され、生成した共重合体の固有粘度はジニトロプロピルアクリレートモノマー (DNPA) の仕込み量の増加につれ減少することが認められた。60°C におけるモノマー反応性比は次のごとくであった。2-ニトロプロピルアクリレート (NPA)-DNPA [M_2]: $r_1=1.57$, $r_2=0.60$; 2-ニトロブチルアクリレート-DNPA [M_2]: $r_1=0.90$, $r_2=1.10$; ブチレングリコールナイトレートアクリレート-DNPA [M_2]: $r_1=1.10$, $r_2=0.90$; NPA-ペンタエリトリットリナイレートアクリレート [M_2]: $r_1=0.66$, $r_2=1.37$ 。

次に NPA および DNPA の Q, e 値をそれぞれ 0.69, 1.05 および 0.37, 0.83 と決定した。

えられた共重合体の分解温度は示差熱分析により、約 245~255°C であった。

1. 緒 言

最近のロケット推進薬の分野において、有効酸素含有高分子燃料結合剤を利用して燃焼性能を向上させようとする試みがなされている。有効酸素としてニトロ基をアクリレートポリマーのエステル側鎖中含むモノニトロアルキルアクリレート (MNAA) およびメタクリレート (MNAMA) を N. S. Marans と R. P. Zelinsky¹⁾ が重合して以来、いくつかの報告²⁾³⁾ があり、MNAA および MNAMA とビニルモノマーとの共重合も報告⁴⁾ されているが、MNAA とジニトロアルキルアクリレート (DNAA) との共重合に関する研究は、わずかにドイツ特許⁵⁾ があるに過ぎない。

分子中に2個のニトロ基を持つ DNAA のポリマーは有効酸素含有量が高いが、柔軟性、弾力性に欠け、実用化に際しては多くの欠点を持っている。一方、分子中に1個のニトロ基を持つ MNAA のポリマーは、有効酸素含有量は少ないが柔軟性、弾力性に富んでいる。そこで著者らは、MNAA と DNAA を共重合させることによって、それぞれの単独ポリマーの欠点を補う共重合体を合成しようと試みた。

なお、本研究では MNAA モノマーとして、2-ニトロプロピルアクリレート (NPA), 2-ニトロブチルア

クリレート (NBA) およびブチレングリコールナイトレート、アクリレート (BGNA) を使用し DNAA モノマーとして 2,2-ジニトロプロピルアクリレート (DNPA), さらにペンタエリトリットリナイレートアクリレート (Petrin A) について実験を行なった。また NPA とスチレン (S_1) との共重合に関しては報告がなく、NPA の反応性比ならびに Q, e 値を求めめるために共重合実験も行なった。

2. 実 験

2-1 モノマーの合成

2-1-1 原料および試薬

ニトロアルコール: ニトロエタンおよび 1-ニトロプロパンとホルムアルデヒドより合成した⁶⁾。bp は 2-ニトロ-1-プロパノールで 85°C/8 mmHg (文献値⁷⁾: 85°C/8 mmHg), 2-ニトロ-1-ブタノールで 88°C/4 mmHg (文献値⁷⁾: 88°C/4 mmHg) のものを使用した。

ブチレングリコール・ナイトレート: ブチレンオキシドと四酸化二窒素より合成した⁸⁾。bp 66°C/3 mmHg (文献値⁹⁾: 74~77°C/6 mmHg)。

2,2-ジニトロプロパノール: Aerojet-General Corp. 製30% 1,2-ジクロロエタン溶液から晶出させた m.p. 111°C の白色結晶を使用した。

ペンタエリトリットリナイレート: 1 段階硝化法によって合成した⁹⁾。mp 26~28°C (文献値⁹⁾: 26~

東洋大学工学部応用化学科 埼玉県川越市榑井
昭和47年1月31日受理

28°C)。

アクリル酸クロリド：アクリル酸とベンゾイルクロリドより合成した¹⁰⁾。bp 74~75°C/760 mmHg (文献値¹⁰⁾：74~76°C/760 mmHg)。

2-1-2 モノマー合成法

ニトリアルコール類とアクリル酸クロリドにの脱塩酸反応により、無溶媒あるいは溶媒中で合成⁽¹¹⁾⁽¹²⁾し、反応終了後反応液をよく水洗し、モノマーを分離し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、重合禁止剤としてヒドロキノンまたは Cu_2Cl_2 を加え乾燥窒素を通して減圧蒸留を数回くり返してモノマーを得た。各モノマーの物理的性質を Table 1 に示した。

Table 1. Physical constants of monomers prepared

Monomer	b. p. (°C/mmHg)	n	Ref.
2-Nitropropyl acrylate	72-74/0.5 (66/0.4)	1.4454 (1.4453)	4
2-Nitrobutyl acrylate	83/0.8 (83/0.8)	1.4452 (1.4451)	4
Butylene glycol nitrate acrylate	72-75/2.5 (72-75/2.5)	1.4440 (1.4440)	13
2,2-Dinitropropyl acrylate	92-93/0.1 (96/0.2)	1.4594 (1.4592)	4
Pentaerythritol trinitrate acrylate	m. p. 78 (m. p. 78)	—	12

2-2 重 合

2-2-1 試 薬

アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)：市販品をエタノールより二度再結晶したものを使用した。

溶媒：常法通り精製、蒸留して用いた。

モノマー：使用前に、さらにもう一度乾燥窒素を通して減圧蒸留したものを使用した。

2-2-2 共 重 合 法

所定の MNAA モノマーと DNAA モノマー、開始剤として AIBN、溶媒としてベンゼンを重合管中に仕込み、アセトンドライアイス浴で十分に冷却し、減圧脱気、窒素置換の操作をくり返し、最後に減圧下で直ちに溶封した。封管を 60°C ± 0.1°C の恒温槽中で静置重合させた。所定時間後、封管の内容を多量のメタノール中に投入し、沈澱させ、共重合体を分離し、恒量に達するまで室温で減圧乾燥し、秤量した。

2-3 生成ポリマーの分析

2-3-1 赤外吸収スペクトル分析

日立 EPI-2 型赤外分光光度計を用い、液膜法、KBr 法およびジクロルエタン溶液法で測定した。

2-3-2 固有粘度 ($[\eta]$) の測定

アセトンを溶媒としてウペローデ粘度計を用い、30°C で測定し図的外挿法により求めた。

2-3-3 示差熱分析 (DTA)

生成ポリマー約 10mg を島津 DT 10型示差熱分析装置を用いて感度 ±100μV、加熱速度 10°C/min の条件で分析を行なった。

2-3-4 元素分析

柳本 CHN コーダー MT-1 型を用い炭素および窒素含有率より共重合体組成を求め、NPA-S₂ 系では Fineman-Ross 法、他の系では曲線合致法によりモノマー反応性比 (r_1 , r_2) を求めた。

3. 結果と考察

3-1 モノニトロモノマーとジニトロモノマーとの共重合

MNAA と DNAA との共重合を AIBN を開始剤として、ベンゼン中、60°C で行なった。結果は Table 2 に示す。また、NPA-Petrin A 系の共重合結果も Table 2 に示す。Table 3 には Table 2 の炭素含有率より曲線合致法から求めたそれぞれの系のモノマー反応性比、 r_1 および r_2 の値を示し、各系の相対反応性 ($1/r_1$ および $1/r_2$) も示す。また、 Q_2 および e_2 値は既知の MNAA モノマー (M_1) を基準モノマーとして DAPA および Petrin A の値を求めて示す。さらに Table 2 より共重合速度 (R_p : %/sec) と DNPA および Petrin A のモル分率の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 2 には、DNPA のモル分率とこれら共重合体の固有粘度 ($[\eta]$) との関係を示す。Fig. 1 からは、NBA-DNPA 系および BGNA-DNPA 系では、DNPA の仕込み量が増加してもあまり R_p が変化しないことがわかる。また、NPA-DNPA 系では DNPA の仕込み量が増加すると R_p が減少する傾向が観察される。逆に、NPA-Petrin A 系では仕込み Petrin A 量の増加に伴って R_p の増加の激しいことがわかる。これらの差異は Table 3 に示した各モノマー系の相対反応性比からよく説明される。すなわち、NPA [M_1]-DNPA 系、NBA [M_1]-DNPA 系および BGNA [M_1]-DNPA 系ではポリ DNPA ラジカルに対する M_1 モノマーの反応性は次の順序で大きくなり、

$$\text{NBA}(1/r_2 = 0.91) \leq \text{BGNA}(1/r_2 = 1.11)$$

$$< \text{NPA}(1/r_2 = 1.67)$$

NPA モノマーの重合性は一番大きく、NBA と BGNA の重合性はほぼ等しいことがわかる。つまり、それら 3 つの系の R_p の差は NBA-DNPA 系、BGNA-DNPA 系では $1/r_1$ および $1/r_2$ にあまり差は認められずほぼ等しいことが理解され、NPA-DNPA 系では $1/r_1$ と $1/r_2$ を比較して DNPA ($1/r_1=0.63$) の

Table 2. The results of the copolymerization of mononitroalkylacrylates (M_1) with dinitropropylacrylate or petrin A (M_2) at 60°C

(M_2)	Time (min)	Conversion (%)	(m_2)	N %	Property
Nitropropylacrylate (M_1)-Dinitropropylacrylate (M_2)					
0	16	71.91	—	—	very soft
0.158	50	33.62	0.121	9.87	very soft
0.322	50	17.69	0.194	10.93	soft
0.484	100	31.43	0.370	11.22	soft
0.662	100	25.26	0.625	11.89	hard
0.824	120	22.36	0.698	13.61	hard
1.000	120	8.89	—	—	very hard
Nitrobutylacrylate (M_1)-Dinitropropylacrylate (M_2)					
0.000	20	6.54	—	—	very soft
0.165	90	18.14	0.102	9.43	soft
0.329	130	22.63	0.361	10.00	soft
0.496	150	17.13	0.511	10.72	soft
0.663	180	21.14	0.787	11.97	hard
0.831	210	16.18	0.820	12.40	hard
Butylene glycol nitrate acrylate (M_1)-Dinitropropylacrylate (M_2)					
0.172	50	7.28	0.104	8.56	soft
0.343	50	5.65	0.334	8.77	soft
0.511	150	26.05	0.467	9.94	soft
0.674	180	32.55	0.611	11.07	hard
0.824	210	40.12	0.825	11.98	hard
Nitropropylacrylate (M_1)-PetrinA (M_2)					
0.079	15	11.68	0.152	9.09	soft
0.186	15	14.48	0.265	9.90	soft
0.307	17	21.41	0.416	10.89	hard
0.681	15	47.04	0.742	11.92	hard

Initiator; (AIBN) = 3.65×10^{-2} mol/l in benzene

(M_2) = Mole fraction in comonomer

(m_2) = Mole fraction in copolymer

Table 3. The monomer reactivity ratios and Q , e values of mononitroalkylacrylates and dinitropropylacrylate

M_1 (Q , e)	M_2	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 \times r_2$	Q_2	e_2
NPA (0.69, 1.05)*	DNPA	1.57	0.60	0.64	1.67	0.942	0.34	0.81
NBA (0.47, 0.85)	DNPA	0.90	1.10	1.11	0.91	0.990	0.22	0.88
BGNA (0.69, 0.78)	DNPA	1.10	0.90	0.91	1.11	0.990	0.56	0.80
NPA (0.69, 1.05)*	petrin-A	0.66	1.37	1.52	0.73	0.904	0.75	0.73

* Present work

重合性が NPA の重合性に比べてほぼ 1/3 であり、DNPA の仕込み量が多くなるとこの系の R_p が減少することが理解される。また、NPA-Petrin A 系では、仕込み Petrin A 量の増加に伴って R_p が増加する。Petrin A ($1/r_1=1.50$) の反応性は NPA ($1/r_2=0.73$) に比べて約 2 倍であり Petrin A の仕込み量の増加とともに R_p が増加することがわかる。Fig.

2 からは DNPA の仕込み量の増加に伴い $[\eta]$ が減少することが認められる。これらの結果から、明らかに DNPA の共重合系では DNPA に重合抑制効果が認められ、これは、Fig. 1 から明らかなように DNPA への連鎖移動反応によるものと考えられる。Fig. 1 の NPA-DNPA 系の R_p の減少および Fig. 2 の $[\eta]$ の減少は、次式に示す如く、

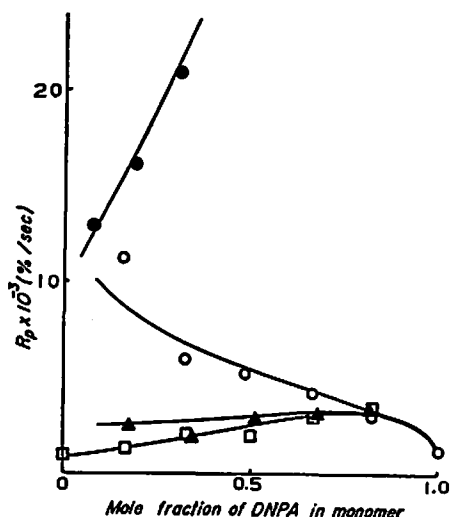


Fig. 1 Relationship between the rate of copolymerization and the monomer feed ratio

○ : NPA-DNPA ● : NPA-Petrin A
▲ : BGNA-DNPA □ : NBA-DNPA

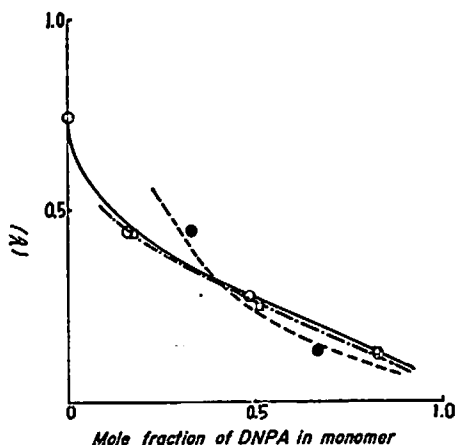
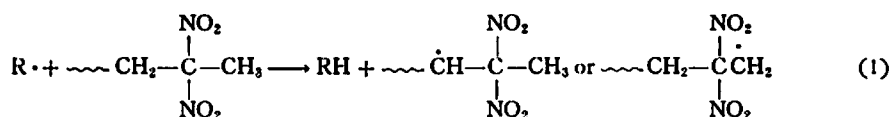


Fig. 2 Relationship between the intrinsic viscosity of copolymer and the mole fraction of DNPA in monomer

○ : NPA-DNPA □ : BGNA-DNPA
● : NBA-DNPA



開始およびポリマーラジカル ($R \cdot$) による水素引き抜き反応により生じた [I] あるいは [II] の生成ジニトロプロピル基ラジカルはニトロ基と共鳴安定化してしまつて、再開始能力に乏しくなり、かかる共重合挙動を示すのだろう。

Fig. 3 には、Table 3 の r_1 および r_2 値から計算

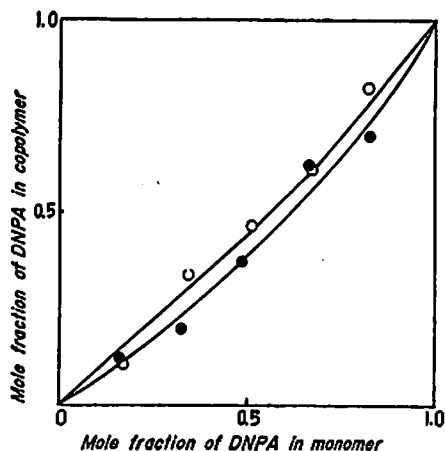


Fig. 3 Monomer-copolymer composition curves

○ : BGNA-DNPA ● : NPA-DNPA

した共重合組成曲線と実験値をプロットした図を示す。Table 3 の $r_1 \times r_2$ 値および Fig. 3 の共重合組成曲線よりこれらの共重合体は交互共重合性に乏しいことがわかる。また、共重合体組成も仕込みモノマーの組成に依存し、仕込みモノマーとほぼ等しい組成の共重合体が得られることがわかる。これらの共重合系の $r_1 \times r_2$ 値がほぼ 1 に近い値をとることは、Alfrey-Price らの式から誘導される次式、

$$\ln r_1 \times r_2 = -(e_1 - e_2)^2 \quad (2)$$

から、両モノマーの e 値の差が小さければ小さい程 $r_1 \times r_2$ 値が 1 に近づくことが容易に理解され、Table 3 の共重合系における DNPA および Petrin A の e 値は、0.93 (3つの平均値)、および 0.73 であり、MNAA モノマーの e 値に近い値を示すことから $r_1 \times r_2$ 値が 1 に近い値をとることがわかる。Table 3 中の DNPA (M_2) および Petrin A (M_2) の Q_2 および e_2 値は、DNPA; $Q_2 = 0.37$, $e_2 = 0.83$ (平均値)、Petrin A; $Q_2 = 0.75$, $e_2 = 0.73$ となり、DNPA の Q_2 および e_2 値についての報告はまだまだないが、Petrin A はほぼ文献値¹⁵⁾ ($Q_2 = 0.78$, $e_2 = 0.72$) と一致した。著者らの求めた DNPA の Q_2 および e_2 値の妥当性については、すでに大津ら¹⁶⁾¹⁷⁾により報告

されているように、アクリル酸エステルのエステル残基中により強い電子吸引性基を含むモノマーほど e 値は通常のアクリル酸エステルにくらべて大きい値を示

し、その立体効果は無視できることから、Table 4 に示した無置換アクリル酸エステルより DNPA の e 値は大きい値を示すことが理解される。

Table 4. The monomer reactivity ratios and Q_2 and e_2 values of styrene-alkylacrylates (M_2); $M_1 = \text{Styrene}$. $Q = 1.0$, $e = -0.8$

Monomer (M_2)	r_1	r_2	$1/r_1$	r_1/r_2	Q_2	e_2	Ref.
Ethyl acrylate	0.77	0.17	1.30	0.131	0.42	0.62	16
iso-Propylacrylate	0.76	0.26	1.32	0.198	0.48	0.45	16
n-Butyl acrylate	0.82	0.21	0.22	0.172	0.43	0.53	18
Chloroethyl acrylate	0.43	0.12	2.33	0.052	0.58	0.93	16
Cyanoethyl acrylate	0.40	0.13	2.50	0.052	0.63	0.92	16
Ethylene glycol nitrate acrylate	0.48	0.08	2.08	0.038	0.49	1.00	14
Nitropropyl acrylate	0.33	0.10	3.03	0.033	0.69	1.05	—

3-2 MNAA-DNAA 系共重合体の性質

得られた共重合体は、白色または微黄色でありアセトン、MEK に可溶、ベンゼンにわずかに溶けた。Fig. 4 に NPA-DNPA 系の共重合体および NPA、DNPA モノマーの IR スペクトルを示す。モノマーにみられる $1,645 \text{ cm}^{-1}$ 付近の二重結合に基づく吸収は共重合体では消失した。

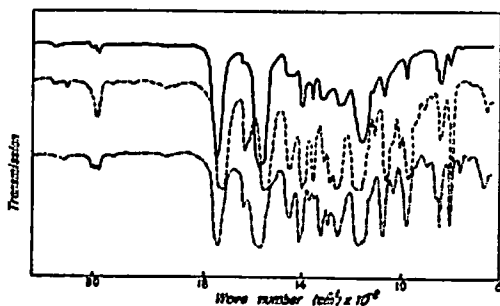


Fig. 4 Infrared spectra of mononitro and dinitro propyl acrylates and their copolymers

..... NPA monomer (liquid film method)
 - · - DNPA monomer (liquid film method)
 — NPA-DNPA copolymer (dichloroethane soln.)

Table 2 に各系の共重合体、および単独ポリマーの性質を示した。前述したように、MNAA の単独ポリマーは柔軟性に富んでおり、DNAA の単独ポリマーは非常に硬くもろい。しかし共重合体では DNAA モノマーの仕込み量の増加に伴ってその硬さは増加し、酸素含有率も増加している。とくに MNAA と DNAA のモノマーの仕込み比がほぼ 1:1 の共重合体では両者の中間に近い性質の共重合体得られた。このことから MNAA と DNAA の共重合体はそれ

ぞれのモノマーの仕込み比を変えることによって有効酸素含有量とその性質の調節を比較的容易に行なうられると思われる。

Fig. 5 に NPA-Pettrin A 系および NBA-DNPA 系共重合体の示差熱分析の結果を示す。それぞれの共重合体、および単独ポリマーの分解ピークは約 245~255°C にあり、DNAA と MNAA の組成変化による分解温度の違いは認められず、DNAA の仕込み量の多い共重合体はシャープな分解曲線を示すことから、DNAA を多く含む共重合体ほど熱的に不安定である

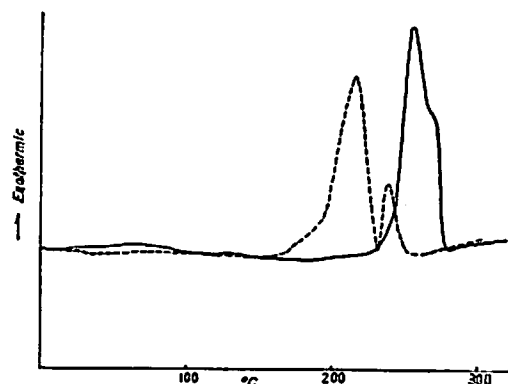


Fig. 5 DTA curves of copolymers
 NPA-Pettrin A — NBA-DNPA

と思われる。また BGNA-DNPA 系および NPA-Pettrin A 系の共重合体では分解による発熱ピークが 2つ認められ、初めのピークは硝酸エステル基含有アクリレートの分解温度 ($205^\circ\text{C}^{(12)(13)}$) と一致することから、共重合体は硝酸エステル基含有部分とニトロ基含有部分で二段にわかれて分解し、熱的には幾分ニトロ基含有アクリレートの方が安定であると思われる。

3-3 NPA と St の共重合

NPA-St 系の共重合に関してはまだ報告されていない。このため著者らは NPA の共重合挙動ならびに Q, e 値を求めるために本実験を行なった。Table 5 にこれらの共重合結果を示す。Table 5 から共重合速

Table 5. The results of the copolymerization of 2-nitropropyl acrylate (M_2) with styrene at 60°C

(M_2)	Time (min.)	Conversion (%)	C %	(m_2)
0.143	110	13.01	75.57	0.265
0.296	75	12.41	69.68	0.377
0.396	70	13.67	69.29	0.385
0.693	60	12.56	64.49	0.486
0.803	60	13.47	61.66	0.550

Initiatr: (AIBA) = 3.65×10^{-2} mol/l in benzene.

(M_2) = Mole fraction of 2-nitropropyl acrylate in comonomer

(m_2) = Mole fraction of 2-nitropropyl acrylate in copolymer

度 (R_p ; %/sec) と NPA のモル分率の関係を Fig. 6 に示す。この図から R_p は NPA の仕込み量の増加に伴って増加することがわかる。Fig. 7 に Table 5 の炭素含有率より Fineman-Ross プロットした図を示す。この図より NPA の r_1 および r_2 の値は次のようになった。

NPA [M_2]-St 系; $r_1 = 0.33, r_2 = 0.10$

この値より NPA (M_2) の Alfrey-Price の Q_2 および e_2 値は次のように求める。

$$Q_2 = 0.69, e_2 = 1.05$$

Table 4 には比較のため NPA とアクリル酸エステル類のモノマー反応性比、および Q, e 値を示す。この表より NPA のポリスチラジカルに対する相対反

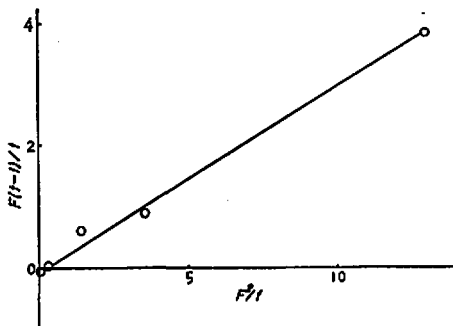


Fig. 7 Fineman-Ross plot for the copolymerization of nitropropylacrylate [M_2] with styrene

$$r_1 = 0.33, r_2 = 0.10$$

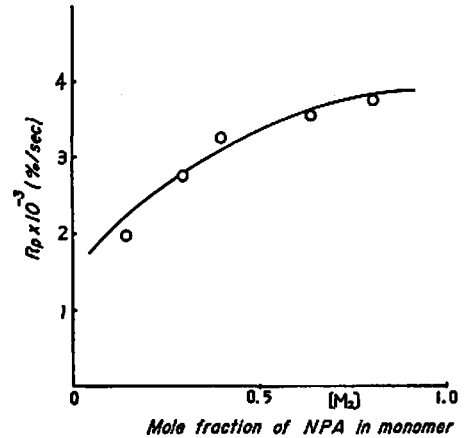


Fig. 6 Relationship between the rate of copolymerization and monomer composition of nitropropylacrylate [M_2]-styrene system

応性比 (r_1) は、置換アルキルアクリレート (CIEA, CNEA, EGNA) と同様に通常のアクリル酸エステル類にくらべて大きいことがわかる。これは、ニトロプロピル基の大きい極性効果により説明され、また NPA の e_2 値の大きいことから理解される。NPA-St 系では $r_1 \times r_2$ 値が 0 に近い値を示すことからこの系で得られる共重合体は交互共重合性の高い共重合体が生成しやすいことがわかる。

文 献

- 1) N. S. Marans, R. P. Zelinsky; J. Am. Chem. Soc., 72, 2125 (1950)
- 2) C. E. Rehberg, M. B. Dixon, W. A. Faucette; J. Am. Chem. Soc., 72, 5199 (1950)
- 3) H. Feuer, H. B. Hass et al; J. Org. Chem., 25, 2070, (1950)
- 4) K. Takahashi, S. Abe, K. Namba; J. Appl. Polym. Sci., 12, 1683 (1968)
- 5) A. Tanaka, K. Sasaki, Y. Hozumi, O. Hashimoto; J. Appl. Polym. Sci., 8, 1787 (1964)
- 6) D.P. 1138543, 4, Aug., (1960)
- 7) 難波桂芳, 山下忠孝, 酒井努; 工火協誌, 19, 34 (1958)
- 8) 山下忠孝, 脇岡男, 難波桂芳; 工火協誌, 23, 19 (1962)
- 9) A. T. Camp, N. S. Narans, D. E. Elrick, R. F. Preckel; J. Am. Chem. Soc., 77, 751 (1955)
- 10) G. H. Stempel, Jr., R. P. Cross; J. Am. Chem. Soc., 72, 2299 (1950)
- 11) N. S. Marans, R. P. Zelinsky; J. Am. Chem.

- Soc., 72, 5330 (1950)
- 12) 山下忠孝, 守屋雅文; 工火協誌, 30, 153 (1969)
- 13) 守屋雅文, 山下忠孝; 高化, 26, 587 (1969)
- 14) M. Moriya, T. Yamashita; Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 208 (1970)
- 15) 山下忠孝, 守屋雅文; 工化, 73, 1252 (1970)
- 16) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto; Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2257 (1966)
- 17) 大津陸行, 伊藤俊男, 井本 隆; 工化, 69, 986 (1966)
- 18) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 1, Interscience, New York (1964), p. 246

The Radical Copolymerization between Acrylates Containing Nitro Groups

T. Yamashita, M. Moriya and M. Miyazaki

The radical copolymerization of mononitroalkyl acrylates with dinitropropyl acrylate (DNPA) or pentaerythritol trinitrate acrylate (Petrin A) using AIBN was studied. The resulting copolymers were flexible or rigid solids corresponding to the monomer feed ratio and the nitrogen contents of copolymers were approximately proportional to the ratio.

The rate of copolymerization depended on the relative reactivity ratio of monomers and the intrinsic viscosity of copolymers decreased with increasing of the DNPA feed ratio. The latter may be attributed to the inhibitive effect of DNPA on the polymerization.

The monomer reactivity ratios were determined as follows:

2-nitropropyl acrylate (NPA)-DNPA (M_2), $r_1 = 1.57$, $r_2 = 0.60$; 2-nitrobutyl acrylate-DNPA (M_2), $r_1 = 0.90$, $r_2 = 1.10$; butylene glycol nitrate acrylate-DNPA (M_2), $r_1 = 1.10$, $r_2 = 0.90$; NPA-Petrin A (M_2), $r_1 = 0.66$, $r_2 = 1.37$. Also the Q and e values of NPA and DNPA were evaluated to be 0.69, 1.05 and 0.37, 0.83 respectively.

The decomposition temperature of copolymers was determined to be 245~255°C by the differential thermal analysis.

(Faculty of Engineering, Toyo University.
Kawagoe, Saitama, Japan.)
