(昭和57年3月11日受理)

アクリル繊維の熱安定化処理による密度変化

東京工業大学工学部 高久 明・照井 俊・多賀二十志*
奥居徳昌・清水二郎DENSITY CHANGES OF ACRYLIC FIBERS
BY THERMAL STABILIZATIONBy Akira Takaku, Shun Terui, Futoshi Taga*,
Norimasa Okui and Jiro Shimizu(Department of Textile and Polymeric Materials, Tokyo Institute of
Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The density changes of acrylic fibers by isothermal stabilization at temperatures from 221 to 281°C have been investigated. The density increased with increasing heat treatment time and reached independently of heat treatment temperature a value of about 1.58~1.60 g/cm³ at longer heat treatment times. The molecular weight and molecular volume per repeat unit of polymer of the original and heat-treated fibers were calculated from elemental constitutions and density by assuming that a repeat unit contains three carbon atoms in average. By the heat treatment in air the molecular weight increased up to about 11%, and the molecular volume decreased up to about 17%. The difference in densities between the acrylonitrile copolymer fibers heat-treated in air and in a silicone oil bath was small at initial periods of the heat treatments. This indicates that with the copolymer fibers the density change at initial periods of the heat treatment in air is mainly due to a volumetric shrinkage accompanied with the cyclization of nitrile side groups from initiation centers already present in the fibers. Polyacrylonitrile homopolymer fibers showed a distinctive retardation in the relation between density and heat treatment time. This retardation is attributed to the fact that the formation of initiation centers of the cyclization in homopolymer fibers is rate-determined by the diffusion of oxygen from the atmosphere into the fibers.

(Received March 11, 1982)

1. 緒 言

アクリル繊維は顕著な熱可塑性を有しており、高温で微小な張力により溶断したり、また繊維相互が融着することがある。アクリル繊維から炭素繊維を製造する工程においては、このような性質を改善するために、炭素化を行なう前段階の処理として、繊維を空気中低温(200~300°C)で熱処理することが必要とされる。進藤¹⁾によれば、あらかじめ低温の空気中で熱処理したアクリル繊維を炭素化すると、空気中で熱処理をほとんどしなかった場合よりも高い炭素収率で高強度の炭素繊維が得られる。

熱安定化処理によってもたらされる効果はGoodhewら²⁾の総説に述べられているように、ニトリル側基の付加的重合によって部分的にはしご状となったポリマが形成されることに基づくと考えられている。本報で述べる熱安定化処理とは、この空気中における熱処理を意味する。

アクリル繊維を空気中で熱安定化処理すると構成元素である水素の含有率が減少するとともに酸素の含有率が増大し³⁾、また室温における吸湿性が増大する。酸素含有率⁴⁾および吸湿率⁵⁾などは熱安定化処理の程度をはかる尺度としてもちいられているようである。炭素繊維製造の諸プロセス条件と繊維性能の関連を求めるにおいて、中間体である熱安定化繊維について熱安定化の程度をなんらかの尺度でとらえる必要がある。熱安定化の過程で

* 現在の所属：豊田自動織機製作所

Present address: Toyoda Automatic Loom Works,
Ltd, Toyoda-cho 2-1, Kariya, Aichi, Japan.

生じていると考えられる複雑な化学的变化の詳細とは別に、比較的測定の容易な特性値に熱安定化の尺度を求める事は重要である。

炭素繊維製造に用いられるアクリル繊維の密度は 1.18 g/cm^3 程度である。一方、炭素繊維の密度は $1.77 \sim 1.86 \text{ g/cm}^3$ 程度の値を有している。すなわち炭素繊維の形成過程で密度はいちじるしく変化する。密度の変化は炭素繊維形成過程における原料繊維の化学的、物理的な構造変化を反映しているはずである。従って密度は炭素繊維を製造するための各処理段階での構造変化をとらえる一つの指標になりうる可能性がある。

Bell ら⁶⁾、宮道ら⁷⁾および Thorne ら⁸⁾の報告にはアクリル繊維の密度が空気中における熱安定化の段階においても変化する事が示されている。熱安定化処理によって原料アクリル繊維の元素構成が変化することから、密度変化には元素構成の変化と体積変化のそれぞれの寄与があると推定される。本検討ではアクリル繊維の熱安定化処理に関し、密度変化と熱安定化処理条件との関連、および密度変化と元素構成および体積変化との関連について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

本検討で主に用いた試料はアクリル酸エステルを主なモノマーとするアクリロニトリル共重合体繊維であり、また熱安定化の速度を高める性能が付与されている。この試料はフィラメント糸状であって、糸の線密度は 161 tex 、構成繊維数は 1000 本である。 n -ヘプタン～四塩化炭素密度勾配管により 25°C で測定した密度は 1.18 g/cm^3 であった。また試料の元素分析値は次のごとくであった：C, 67.2；N, 24.9；H, 5.9；O, 2.0。

比較のために一部の実験に Dralon T-100 フィラメント糸 (Bayer AG) をもちいた。糸の構成繊維数は 384 本である。本試料はポリアクリロニトリルホモポリマーから成る⁹⁾。入手した Dralon T-100 を自由状態で沸水中にて 30 分間洗浄処理してから実験に供した。沸水処理後の糸の線密度は 812 d tex 、密度は 1.17 g/cm^3 であった。

2.2 熱安定化処理

空気中での熱処理は、試料を巻きわくに緊張状態で固定し、熱風循環炉 (八島製作所、P-3B 型、炉内温度は $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で制御) によって行った。

一部の試料は空気中の酸素に触れない状態で熱処理された。この目的の熱処理は巻きわくに緊張状態で固定した試料を所定の温度 ($\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度で調節) のシリコン油中に直接浸漬することにより行った。所定の時間熱処理した試料を室温のシリコン油中に移して冷却した。ついで四塩化炭素をもちいて試料を洗浄し、以降の測定に供した。

2.3 測定

試料の密度は密度勾配管により 25°C で測定した。密度勾配液として密度範囲が約 $1.10 \sim 1.50 \text{ g/cm}^3$ の測定には n -ヘプタン～四塩化炭素混合液を用い、密度範囲が約 $1.50 \sim 1.60 \text{ g/cm}^3$ の測定には n -ヘプタン～四塩化炭素～二臭化エチレン混合液を用いた。

元素分析には柳本 CHN コーダー、MT-2 型 (柳本製作所) を用いた。炭素、水素および窒素を定量し、残分を酸素として算出した。

3. 結果および考察

3.1 熱処理による密度および元素構成の変化

アクリロニトリルコポリマー繊維を種々の温度の空気中で熱処理した場合の密度変化を熱処理時間の関数として図 1 に示した。同図の縦軸には密度、横軸には熱処理時間を対数で表わした。いずれの温度で処理した場合も密度と対数熱処理時間の関係は S 字型の曲線で表わされ、長時間の熱処理では密度が約 1.58 g/cm^3 の一定値となる傾向にある。また S 字型曲線は温度が低いときに長時間側に位置し、温度が高くなるにつれて短時間側に移行している。このことから密度の熱処理による変化はある速度過程であることが示唆される。

空気中でコポリマー繊維を 221 、 252 および 281°C で種

Fig. 1. Variation of density with heat treatment time for acrylonitrile copolymer fibers heat-treated in air at five temperatures as indicated.

種の時間熱処理した試料について元素分析を行った。元素分析の結果に基づいて炭素原子1ヶ当りの水素、窒素および酸素原子数を算出し、これらをそれぞれの試料の密度に対してプロットしたのが図2である。密度が高くなるほど、すなわち熱処理時間が長いほど水素原子数比(H/C)は減少し、酸素原子数比(O/C)は増加している。一方窒素原子数比(N/C)は密度によってほとんど変化せず一定である。熱処理によって構成元素の一部は分解生成ガスとして失われる。本検討では密度が1.562 g/cm³となるまで252°Cで熱処理した試料では約14.5%の重量損失を測定した。窒素原子数比(N/C)が熱処理によってほぼ一定であることは、Standageら¹⁰⁾が指摘しているようにガス体として消失する分解物がポリアクリロニトリル繰返し単位を単位として生成することを意味している。

Fig. 2. Plots of atomic ratios against density for acrylonitrile copolymer fibers heat-treated in air. Heat treatment temperature (°C): (□) 221, (○) 252, (△) 281.

図2が示すように各原子数比と密度の関係は熱処理温度にかかわらずほぼ一義的な対応関係にあるとみてよいであろう。図2の関係から熱処理試料の密度を知れば、その試料のおよそ元素構成比を推定することが可能である。

Gill¹¹⁾は炭素繊維を製造するに適当な熱安定化処理アクリル繊維の酸素含有率は8~10%の範囲であると述べている。図3は酸素含有率を密度に対してプロットしたものである。Gillが述べる酸素含有率範囲は約1.4 g/cm³の密度域に相当している。

3.2 熱処理による質量および体積変化

原試料および熱処理試料は平均して繰返し単位当り

Fig. 3. Plot of oxygen content against density for acrylonitrile copolymer fibers heat-treated in air. Heat treatment temperature (°C): (□) 221, (○) 252, (△) 281.

に3ヶの炭素原子を有するとみなすと、元素分析値から繰返し単位当りの分子量、および分子量を密度で除することによって繰返し単位当りの分子体積が求められる。熱処理したコポリマ繊維の繰返し単位当りの分子量(M)を未熱処理繊維のそれ(M_0)に対する比(M/M_0)として求め、その結果を密度に対してプロットしたのが図4である。繰返し単位当りの分子量は密度の高い試料ほど大となる傾向にある。繰返し単位当りの分子量が熱処理によって増大するのは、熱処理によりポリマ鎖が水素を放出し、代って酸素を取り込むことによる。図4によれば M/M_0 の密度に対する増加率は密度約1.40 g/cm³を境として、低密度側よりも高密度側で比較的大となる傾向がある。

図5には熱処理を行なったコポリマ繊維の繰返し単位当りの分子体積(V)と未熱処理繊維のそれ(V_0)の比(V/V_0)を密度に対してプロットしてある。密度が高い試料

Fig. 4. Plot of relative molecular weight per repeat unit (M/M_0) against density for acrylonitrile copolymer fibers heat-treated in air, where M and M_0 denote the molecular weights per repeat unit for the heat-treated and original fibers, respectively. Heat treatment temperature (°C): (□) 221, (○) 252, (△) 281.

Fig. 5. Plot of relative molecular volume (V/V_0) against density for acrylonitrile copolymer fibers heat-treated in air, where V and V_0 denote the molecular volumes per repeat unit for the heat-treated and original fibers, respectively. Heat treatment temperature ($^{\circ}\text{C}$): ($\square$) 221, ($\circ$) 252, ($\triangle$) 281.

ほど繰り返し単位当り分子体積は減少している。アクリル繊維を熱処理すると、最終的に繰り返し単位当りの分子量は約 11% 増大し、一方、繰り返し単位当りの分子体積は約 17% 減少する。その結果として密度は約 34% 程度増大するといえる。すなわち、アクリル繊維の熱安定化処理による密度増加は、熱処理によって軽い原子である水素が放出されて重たい原子である酸素が取り込まれることのみに因るのではなく、熱変成された分子鎖が元の分子鎖よりも体積を収縮し、充てんされた構造となることに因る。

延伸アクリル繊維の X 線回折には赤道方向の 17° に主な反射、 29.5° 近傍に弱い反射が観測される。これらの反射は熱安定化処理により徐々に消失し、かわって赤道方向の 25.5° 近辺に新たな反射が現われる。この 25.5° 近辺の反射は、熱安定化の段階ではかなり散乱しているが、炭素化の段階でかなり鋭くなり、乱層構造炭素に特有な反射に変化する。このことから、宮道ら¹²⁾は熱安定化処理されたアクリル繊維では、ニトリル基の付加重合によって形成される平面的な環状セグメントが黒鉛網面と類似の積層構造を形成しているものと考察している。熱処理にともなう体積収縮は、この処理によって形成される平面環状セグメントが積層された充てん構造をとることに起因すると推定される。

3.3 ポリアクリロニトリル繊維の密度変化

ポリアクリロニトリルホモポリマ繊維を 252°C の空气中で種々の時間熱処理したときの密度と熱処理時間の関係は図 6 に示すごとくである。なお同図の熱処理時間は線型時間軸に目盛ってある。同図には、図 1 に示したコポ

Fig. 6. Density changes of the polyacrylonitrile homopolymer and acrylonitrile copolymer fibers at relatively shorter times of heat treatment in air. Fibers: continuous line, polyacrylonitrile homopolymer fibers; broken line, acrylonitrile copolymer fibers. Heat treatment temperature ($^{\circ}\text{C}$): ($\circ$) 252, ($\square$) 260.

リマ繊維を 252°C で熱処理した場合の密度データの一部が比較のために、またホモポリマ繊維を 260°C の空气中で種々の時間熱処理したときの密度が参考のためにプロットされている。

ホモポリマ繊維とコポリマ繊維を 252°C で特定の時間熱処理したときの密度を比較すると、熱処理時間が比較的短い場合には、ホモポリマ繊維の方がコポリマ繊維よりも一般に低い密度を与えている。しかし十分に熱処理時間を長くしていくとホモポリマ繊維の密度もコポリマ繊維の場合と同じように 1.60 g/cm^3 程度の値に漸近していくようであった。

コポリマ繊維に比較して、ホモポリマ繊維の熱処理による密度変化の特徴は比較的熱処理時間が短いところにみられる。すなわちコポリマ繊維の密度～熱処理時間曲線では、熱処理初期に曲線の接線の勾配すなわち密度の変化速度が最大となっている。そして処理時間が長くなるにつれて変化速度は単調に減少している。これに対してホモポリマ繊維では、最大の変化速度が現われるまでにある遅れ時間が存在している。

アクリル繊維は熱安定化処理過程で処理時間が長くなるにつれて弾性率を増大し¹³⁾、あるいは長さ収縮を示すことが知られている¹⁴⁾。熱処理による弾性率変化および長さ収縮はポリアクリロニトリルの環化に基づく現象と考えられている。すなわち弾性率の増大はポリアクリロニトリルの分子鎖が部分的に環化されたために、ミクロブラウン運動が抑制されることに基づくものであり、また長さ収縮は分子鎖内および分子鎖間で環化が生じるときの分子鎖セグメント長さの変化として説明されている¹⁵⁾。

環化は開始反応によって律速され、ポリアクリロニトリルの場合には空気中の酸素が環化開始中心の形成に重要な役割をなす。Conley ら¹⁶⁾によるとホモポリマ繊維内の開始中心は次のような過程にしたがって形成される。すなわち、空気中の酸素が分子鎖を攻撃し、中間体として過酸化物が形成され、この過酸化物中間体が分解することによって開始中心が形成される。アクリロニトリルコポリマの場合には、特にコポリマが酸基を含むとき、酸基が開始反応を支配する¹⁷⁾。

Monacha ら¹⁸⁾は熱処理時の長さ収縮に関し、繊維内に既に開始中心をもつコポリマ繊維では熱処理開始時に収縮速度が極大となり、繊維内にあらかじめ開始中心の存在しないホモポリマ繊維では収縮～熱処理時間関係曲線に遅れ時間が現われることを報告している。同様に弾性率の変化についてもコポリマ繊維では弾性率の増加速度が熱処理開始時にもっとも高く、一方ホモポリマ繊維は増加速度が極大となるまでに時間的な遅れを示すことが認められている。そしてホモポリマ繊維の弾性率～熱処理時間関係には、環化の開始中心の形成が空気中から繊維内部への酸素の拡散に律速されるとして導出された方程式が良く適合する¹⁹⁾。

ホモポリマ繊維の密度変化に時間的な遅れが現われる現象は、長さ収縮および弾性率変化などに共通して観察される現象である。すなわちこの遅れ現象は密度増加をもたらす環状構造の生成過程が空気中から繊維内部への酸素の拡散過程に律速されていることに基づいていると言える。

図7にはホモポリマ繊維およびコポリマ繊維を252°Cのシリコン油中で熱処理したときの密度変化が、それぞれの繊維を同じ温度の空气中で熱処理したときの密度変化と比較して示してある。同図に明らかなように、コポリマ繊維では、シリコン油中で熱処理した場合、すなわち繊維が直接空气に触れない状態で熱処理した場合においても熱処理時間が比較的短い場合には空气中で熱処理した場合と同じ様な密度変化を示している。このことは、コポリマ繊維の熱処理初期における密度変化が繊維に既に内在している開始中心に基づく環化に律速されていることを意味している。また熱処理初期においては繊維が空気中から酸素を取り込むことによる質量増加が密度の増加に及ぼす効果は、環化に基づく体積収縮効果に比較して小さいことが知られる。一方、ホモポリマ繊維では空気中から繊維内への酸素の拡散に環化反応が律速されるために、熱処理時に繊維が空气に触れているかいないかによって密度変化に大きな差が現われている。

Fig. 7. Density changes of the polyacrylonitrile homopolymer and acrylonitrile copolymer fibers heat-treated at 252°C in a silicone oil bath, shown in comparison with the density changes of those fibers heat-treated at the same temperature in air: continuous line, heat-treated in a silicone oil bath; broken line, heat-treated in air; (○) polyacrylonitrile homopolymer fibers; (□) acrylonitrile copolymer fibers.

3.4 密度変化に及ぼす熱処理温度および時間の影響

コポリマ繊維の熱安定化過程における弾性率変化は1次機構に対応する実験式で良く近似される¹³⁾。また赤外吸収スペクトルの2240 cm⁻¹に見られるニトリル基の吸収も、熱安定化処理により1次機構に対応する形式で変化することが報告されている^{20,21)}。これらの結果から類推するならば、 ρ_t を熱処理時間 t における密度、 ρ_0 および ρ_s をそれぞれ未処理および十分長時間熱処理した繊維の密度、 k を熱処理温度のみに依存する係数として、密度と熱処理時間の関係を次式で近似することが考えられる。

$$\frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_s - \rho_0} = 1 - \exp(-kt) \quad (1)$$

密度変化が(1)式に従うならば、 $\log \{(\rho_s - \rho_t)/(\rho_s - \rho_0)\}$ を処理時間 t に対してプロットしたグラフは直線となるはずである。そこで一例として、空气中221°Cで熱処理したときの密度データについて、 $\rho_0 = 1.18$ および $\rho_s = 1.58$ (g/cm³) とし、 $\log \{(\rho_s - \rho_t)/(\rho_s - \rho_0)\} \sim t$ 関係線図を描いた結果は図8のごとくである。同図に明らかなように密度変化の全域を(1)式で近似することは困難であって、密度と熱処理時間の関係には弾性率変化あるいはニトリル基の赤外吸光度の変化に認められているような単純な規則性が見出されない。しかし図8の曲線を形式的に二つの1次機構の和で近似することは可能であって、このような取り扱いを行うと図的な方法により下記の実験式が得られる。

Fig. 8 Replot of the density data shown in Fig. 1 for acrylonitrile copolymer fibers heat-treated at 221°C in the form of $\log \{(\rho_s - \rho_t)/(\rho_s - \rho_0)\}$ against heat treatment time, where ρ_t is density at a heat treatment time t , and ρ_0 ($=1.18 \text{ g/cm}^3$) and ρ_s ($=1.58 \text{ g/cm}^3$) are the initial and final densities, respectively. Points indicate experimental values, and the continuous line represents the calculated curve from the experimental equation, $(\rho_s - \rho_t)/(\rho_s - \rho_0) = C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t)$, where $C_1 = 0.65$, $C_2 = 0.35$, $k_1 = 2.09 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$ and $k_2 = 4.39 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$.

$$\frac{\rho_s - \rho_t}{\rho_s - \rho_0} = 0.65 \exp(-2.09 \times 10^{-3} t) + 0.35 \exp(-4.39 \times 10^{-4} t) \quad (2)$$

なお図8に実線で示した曲線は(2)式による計算値を示している。

密度の変化は弾性率変化あるいはニトリル基による赤外吸光度の変化に比較して単純でない。これは密度変化が環化セグメントの生成にともなう体積収縮および酸素の取り込みによる質量増加などによって同時に影響されていることによると考えられる。一方、例えば弾性率変化に関してみるならば、弾性率には環化による主鎖の剛直化が大きく影響し、酸素が最終的にどのような形で取り込まれるかは副次的な影響しか及ぼさないために、弾性率は環化に基づくニトリル基の減少と同じ規則に従って変化すると考えられる。ちなみに実験式(2)で比較的短時間側の変化を律速する速度定数 $2.09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ は、同様の温度での弾性率変化の速度定数¹³⁾ $2.70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ と同程度であって、このことは熱処理初期における密度変化の速度過程は弾性率変化と同様に環化の速度過程に依存していることを意味していると言えよう。

種々の熱処理温度での密度変化(図1)を詳細に比較すると、低密度領域(ないしは比較的短時間側)における密度～熱処理時間関係と、高密度領域(ないしは比較的長時間側)でのそれとは温度によって異なるようであって、密度に関する熱処理温度～時間換算関係は単純でないこ

とが見出される。このことは密度変化に關与する複数の速度過程がそれぞれ異なる活性化エネルギーをもっていることを意味している。また、このことから熱処理繊維の密度が同じようであっても、熱処理温度および時間の履歴が異なれば、繊維の化学的ないしは物理的性状、ひいては炭素繊維を製造するための中間体としての性状は異なることが予想される。しかしながら、図2に見られるように元素構成比と密度はほぼ一義的な対応関係にあるとみなせるので、この意味で空气中で熱安定化処理された繊維の熱変成の程度を評価する一つの尺度として密度をもちいることは十分に可能であろう。

4. 結 論

アクリル繊維の熱安定化処理による密度変化について検討し、以下の結果を得た。

アクリル繊維を空气中で熱処理すると熱処理温度および熱処理時間に応じて密度は増大し、長時間の熱処理により約 $1.58 \sim 1.60 \text{ g/cm}^3$ の一定値に漸近する。密度変化の要因は平均して炭素原子3ケを含むポリマ繰り返し単位当りの分子量の増大および分子体積の減少の二つに分けて考えることが可能である。分子量の増加は酸化にともなう酸素の取り込みに基づくものであり、分子体積の減少はニトリル側基の付加的重合による環化セグメントの生成にともなうものと言えよう。熱処理過程での弾性率変化および熱処理によるニトリル基の赤外吸光度の変化に比較して、密度変化における熱処理温度および時間依存性は単純ではない。これは弾性率およびニトリル基の赤外吸光度の変化が主に環化を反映していると考えられるのに対し、密度変化には環化と酸化の両者が反映されていることによる。環化と酸化はそれぞれ異なる温度依存性をもつ速度過程に従うと予想され、またこのことから同じ密度を与える熱処理繊維でも、処理の温度・時間条件が異なれば化学的構造は必ずしも同一ではない可能性が考えられる。しかし熱処理繊維について、炭素原子1ケ当りの水素、窒素および酸素の原子数と密度の間には、大略、一義的な対応関係が見出されるので、熱変成の平均的な割合を評価する一つの尺度として密度をもちいることはある程度可能である。

文 献

- 1) A. Shindo, Rept. Gov. Ind. Res., Osaka, No. 317 (1961).
- 2) R. P. Goodhew, A. J. Clarke and J. E. Bailey, *Mater. Sci. Eng.*, 17, 3 (1975).
- 3) A. J. Clarke and J. E. Bailey, *Nature*, 243, 146 (1973).
- 4) U.S.P., 3, 539, 295.

- 5) 特開昭 49-81626, 特公昭 51-25487.
 - 6) J. W. Bell and R. K. Mulchandai, *J. Soc. Dyers and Colour.*, **81**, 55 (1965).
 - 7) 宮道一夫, 齊藤 豊, 片山将道, 織学誌, **23**, 239 (1967).
 - 8) D. J. Thorne and J. R. Marjoram, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1357 (1972).
 - 9) Standard-Delivery Programme, Bayer AG, May (1977).
 - 10) A. E. Standage and R. D. Matkowsky, *Eur. Polym. J.*, **7**, 775 (1971).
 - 11) R. M. Gill, "Carbon Fibres in Composite Materials", p. 50, published for The Plastics Institute, London (1972).
 - 12) 宮道一夫, 岡本正雄, 石塚 修, 片山将道, 織学誌, **22**, 538 (1966).
 - 13) A. Takaku, T. Kobayashi, S. Terui, N. Okui and J. Shimizu, *Fibre Sci. Tech.*, **15**, 87 (1981).
 - 14) W. Watt and W. Johnson, *Appl. Polym. Symposia*, No. **9**, 215 (1969).
 - 15) D. J. Müller, E. Fitzer and A. K. Fiedler, International Conf. on Carbon Fibres, their Composites and Application, London (1971), Paper No. 2.
 - 16) R. T. Conley and J. F. Bieron, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1757 (1963).
 - 17) N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **8**, 257 (1972).
 - 18) L. M. Monacha and O. P. Bahl, *Fibre Sci. Tech.*, **13**, 199 (1980).
 - 19) A. Takaku, S. Terui, C. Suzuki and J. Shimizu, *Fibre Sci. Tech.*, **16**, 237 (1982).
 - 20) I. Noh and H. Yu, *Polym. Lett.*, **4**, 721 (1966).
 - 21) K. Morita, H. Miyachi and T. Hiramatsu, *Carbon*, **19**, 11 (1981).
-