

탄소 단섬유를 소량 첨가한 천연 흑연-메조페이스 피치 복합재료의 이방성

이보성·유승곤·최익수*·김영일*

충남대학교 화학공학과

* 한국동력자원연구소

(1987년 10월 28일 접수, 1988년 1월 28일 채택)

Anisotropic Properties of Natural Graphite-Mesophase Pitch Based Composites Containing Chopped Carbon Fiber in Low Concentration

Bo-Sung Rhee, Seung-Kon Ryu, Ik-Soo Choi* and Young-Il Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National Univ.

*Korea Institute of Energy and Resources

(Received 28 October 1987; accepted 28 January 1988)

요 약

천연 흑연 분말과 피치 precursor 혼합물에 1-2%의 탄소 단섬유를 첨가하고 압출하여 열이방성 복합재료를 성형하였다. 이 초벌 성형품을 530°C까지 안정화시키고 1000°C까지 탄화시켰다.

탄소 단섬유는 압출시에 축방향으로 배열하였으며, 보강재와 결합재 사이의 결합력을 증가시켰다. 그러므로 인장 강도, 탄성 계수, 굴곡 강도 등과 같은 복합재의 기계적 물성이 증가되었으며, 축방향은 반경방향보다 2-3배 더 증가하였다. 그리고 2%의 탄소 단섬유를 첨가한 경우 0-400°C 범위에서 축방향으로의 열전도도는 반경 방향으로 보다 12-20배가 되었으며, 이 복합재의 전열 이방성 계수는 탄소 단섬유의 첨가량 등에 의하여 조절될 수 있었다.

Abstract—Thermal anisotropic composites were fabricated by extrusion of natural graphite powder-pitch precursor mixture, to which 1-2 wt % of chopped carbon fiber was added. The extruded green body was stabilized in an autoclave up to 530°C and carbonized up to 1000°C. Chopped carbon fibers were aligned along the longitudinal direction by extrusion, and contributed to the enhancement of interfacial adhesion between filler and binder.

Therefore, the mechanical properties such as tensile strength, E-modulus, and flexural strength of composites were increased. Especially the properties of longitudinal direction were increased two or three times than those of transverse direction due to the alignment of chopped carbon fiber.

The thermal conductivity of longitudinal direction was about 12-20 times larger than that of transverse direction in the temperature range of 0-400°C by adding 2wt % chopped carbon fiber, and the thermal anisotropic factor of composites were varied on the amount of chopped carbon fiber added.

1. 서 론

열이방성 재료는 어느 한 방향으로의 열전도도, $k(//)$ 가 다른 방향으로의 열전도도, $k(\perp)$ 보다 월등한 재료를 말하며, 보강재와 결합재를 일정 비율로 혼합성형하여 가볍고도 기계적 강도가 좋은 열이방성 재료를 개발하려는 연구가 활발하다.

Ubbelohde 등[1]은 잘 정제된 흑연과 핏치 결합재를 가열-가압(hot-press)방법으로 열처리하여 열이방성 계수 $[k(//)/k(\perp)]$ 가 10⁴에 이르는 흑연 복합재를 만들었다고 보고했으나, 2800°C 이상의 고온, 200 kg/cm² 이상의 고압에서 처리하는 어려움이 있다. Ringsdorf 회사[2]에서 생산하고 있는 fine grain graphite는 흑연 분말과 핏치 결합재를 isostatic press 방법으로 만든 것으로 그의 열이방성 계수는 약 2에 지나지 않는다. 압출(extruding)방법은 그 유동 특성에 의하여 조직에 배향성을 부여하는 것이므로 기술 개발의 정도에 따라 열이방성 계수를 더 높일 수 있음이 알려져 있으나, 이 방법에 의한 복합재는 강도가 떨어지는 단점이 있다.

한편, 최근에 원료 핏치를 전처리하여 만든 핏치 precursor가 질소 분위기에서 가열되면 약 400°C 부근에서 액정(liquid crystal)을 형성하고 이들이 합체하여 비등방성인 메조페이즈 핏치가 되며, 이것을 압출하면 고도의 방향성을 갖는 핏치 섬유가 되고 계속하여 탄화시키면 고온용 복합재료를 만들 수 있는 탄소섬유를 얻을 수 있음이 알려졌다[3]. 그리하여 탄소섬유를 이용한 prepreg를 만들고 성능이 우수한 열이방성 복합재료를 만들 수 있게 되었다. 그러나 이러한 과정은 복잡하고 원료가 매우 비싸다.

따라서, 본 연구는 값싼 흑연 분말 보강재와 핏치 precursor 결합재를 압출 방법으로 성형, 안정화 및 탄화시켜 인장 강도 및 굴곡 강도가 좋고 열팽창 계수가 낮으면서도 특히 열이방성이 우수한 복합재료를 얻고자 수행하였다. 이를 위하여 콜탈 핏치를 용매 추출하여 메조페이즈를 형성할 수 있는 핏치 precursor를 개발하였으며, 또한 문제가 되는 강도를 보강하기 위하여 탄소/탄소 복합재료의 주 보강재인 탄소섬유를 짧게 절단하여 소량 첨가하고 탄소 단섬유 첨가에 따른 복합재료의 기계적 물성과 열이방성의 향상을 검토하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

실험에 사용한 보강재는 순도 97.46 wt%의 천연 흑

Table 1. Properties of pitch precursor.

S.P (°C)	Density (g/cm ³)	C/H/N (%)	Surfur (%)	Ash (%)
90	1.2-1.3	91.8/4.8/1.2	0.4-0.8	0.07-0.14

연 분말로서 밀도는 2.26 g/cm³, 크기는 10-20 μ m이다. 결합재는 제철화학의 콜탈 핏치를 n-헥산으로 기름성분을 추출 제거한 후, 다시 톨루엔으로 용해 추출한 부분을 증발시킨 잔사(핏치 precursor)를 이용하였다.

Table 1에는 핏치 precursor의 물성을 정리하였다. 첨가제로 사용된 탄소 단섬유는 일본 Toray의 Torayca M 고탄성 탄소섬유로서 평균 직경이 7 μ m이며, 이것을 특별히 제작한 섬유절단기를 사용하여 절단하여 중형비(aspect ratio, D/L)를 1:130으로 하였다.

2-2. 방법

실험의 개략적인 공정도를 Fig. 1에 제시하였다. 먼저 혼합기(일본, 三井 Co. Henschel Mixer model FM-20B)에 흑연 분말 65%와 핏치 precursor 35%를 넣어 섞는다. 탄소 단섬유를 첨가할 때는 흑연 분말의 양을 탄소 단섬유 첨가량만큼 줄인다. 이 혼합물을 가열된 roller and kneader에서 충분히 혼련한 후, 핏치 precursor의 연화점에 근접한 85°C로 유지된 직경 5cm의 원통형 압출기에서 압력 100 kg/cm², 압출속도 0.5 cm/sec로 압출하여 초벌품(green body)을 얻는다.

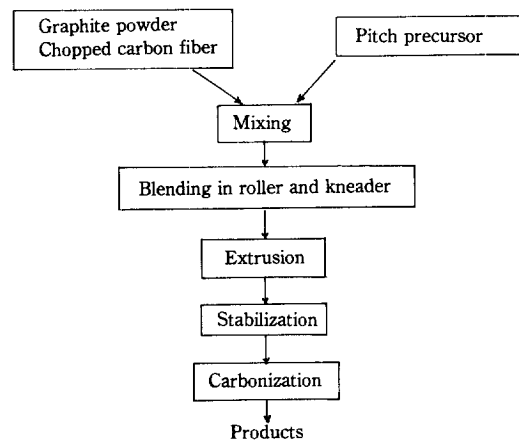


Fig. 1. Schematic diagram of experimental process.

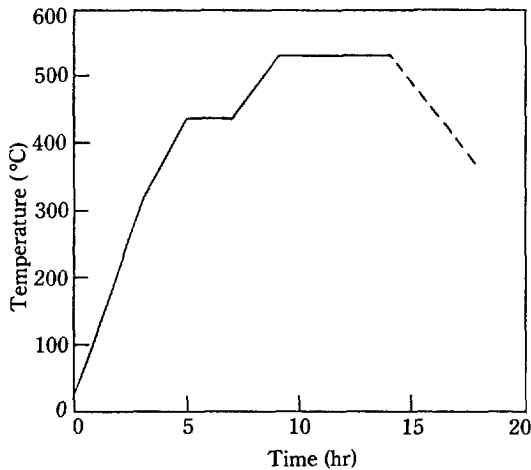


Fig. 2. Temperature profile of stabilization process.

이것을 안정화하기 위하여 질소분위기 가압솥 (autoclave)에서 이전에 보고한 Fig. 2와 같은 조건으로 승온하였으며[4, 5], 핏치 결합재가 액정을 형성하고 배향하도록 430°C 부근에서 2시간, 다시 530°C에서 5시간 유지하면서 수소 등의 가스와 휘발분을 제거하였다. 이 과정에서 핏치 precursor가 온도가 상승함에 따라 메조페이스로 변환되는 것을 HSCM (hot stage cinema microscope)으로 관찰할 수 있었다 (Fig. 3).

이렇게 하여 얻은 안정화 시편들을 다시 질소분위기 탄화로에 넣고 500°C부터 600°C 사이는 0.2°C/min 이하의 가열속도를 유지하면서 시편에 균열이 발생하지 않도록 주의한다. 이것은 결합재가 550°C 전후에서 가장 심하게 탄화되며, 이때 발생하는 가스가 빠른 속도

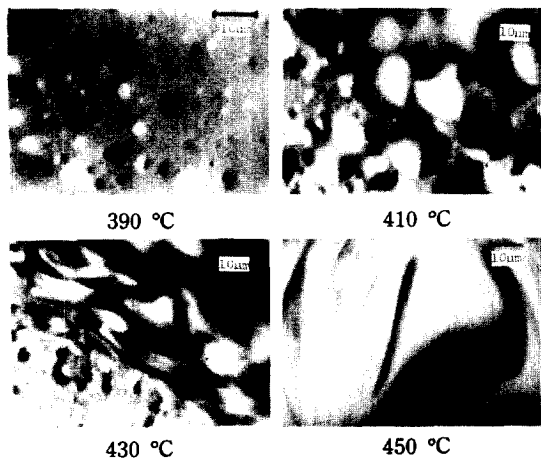


Fig. 3. Mesophase formation of pitch precursor.

로 가열할 때는 시편에 열충격을 가하기 때문이다. 600°C 이후 1000°C까지는 2°C/min의 가열속도로 탄화시켰다.

시제품의 인장 강도는 Instron (일본, Toyo Baldwin Co., model TM)을 사용하여 측정하였으며, 시편의 크기는 폭이 5 mm, 두께가 2 mm로서 축방향은 규격에 맞는 길이로 절단할 수 있으나, 반경방향의 길이는 5 cm이므로 시편의 양편을 홈이 파인 시편 견지 철판 (2 cm × 2 cm)에 꼭 맞게 삽입하고 강력 접착제 (강도 300 kg/cm²)로 부착한 후 1 mm/min의 인장속도로 측정하였다. 굴곡 강도는 굴곡 강도 측정기 (독일, Zwick Co.)를 사용, 길이와 두께의 비에 무관한 범위에 드는 L/D=40의 길이와 5 mm/min의 굴곡속도에서 3점 굴곡시험법으로 측정하였다. 열전도도는 열전도도 측정 장치 (일본, Meter Co., model HVS-40-440AA)를 사용하였으며, 시편은 직경 4 cm, 두께 4 mm의 원판으로 만들었다. 열팽창 계수는 Dilatometer (독일, Linseis Co., push rod type)를 사용하였으며, 시편은 직경 5 mm, 길이 3 cm이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 배향성

압출 성형한 초벌품내의 결합재인 핏치 precursor가 안정화 과정에서 축방향으로 잘 배향할 것인지, 또는 탄소 단섬유를 첨가한 경우 이들이 축방향으로 배향되면서 압출될 것인지를 확인할 필요가 있다.

그런데 1-2%를 첨가할 경우 종단면에서 탄소 단섬유를 발견할 확률은 적다. 그러므로 탄소 단섬유를 10 wt% 첨가하고 압출하여 탄화까지 완료한 시편의 종단면을 광학현미경으로 관찰한 결과가 Fig. 4와 같다. 그



Fig. 4. Longitudinal alignment of chopped carbon fibers.

림으로 부터 분명히 탄소 단섬유가 축방향으로 배향되어 있음을 확인할 수 있으며, 따라서 이 재료는 여러가지 기계적 물성에 있어서 축방향과 반경 방향이 다를 것이며, 열전도도에 있어서도 반경 방향보다는 축방향이 훨씬 우수하리라는 것을 예측할 수 있다. 그리고 핏치 precursor가 녹아서 액정을 형성하고 합체하여 이동한다면 역시 축방향으로 배향할 것임을 알 수 있다.

3-2. 인장 강도(Tensile strength)의 탄성 계수(E-modulus)

탄화까지 완료한 시편의 축방향(//)과 반경 방향(⊥)의 인장 강도와 탄성 계수를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 그림으로 부터 탄소 단섬유를 첨가하지 않은 경우에도 축방향의 인장 강도나 탄성 계수가 반경 방향보다 3배나 큰 것은 압출만으로도 핏치 precursor가 메조페이스가 될 때 축방향으로 배향되는 효과를 부여함을 알 수 있다. 그리고 탄소 단섬유를 첨가할수록 축방향이든 반경 방향이든 인장 강도와 탄성 계수가 증가했다. 일반적으로 탄소섬유의 표면은 matrix와의 결합을 결정하는 중요한 부위가 있고 표면 처리에 의하여 이 부위가 활성화되어 matrix와의 상호 결합력이 증가되는데, 이것은 표면 처리시에 표면적이 증가하여 접촉점들의 수가 증가되었거나 또는 matrix와의 화학적 결합을 이룰 수 있는 표면의 작용기들이 많이 형성되었기 때문인 것으로 알려졌다[6].

아직까지는 표면적이거나 표면의 작용기들과 결합력과

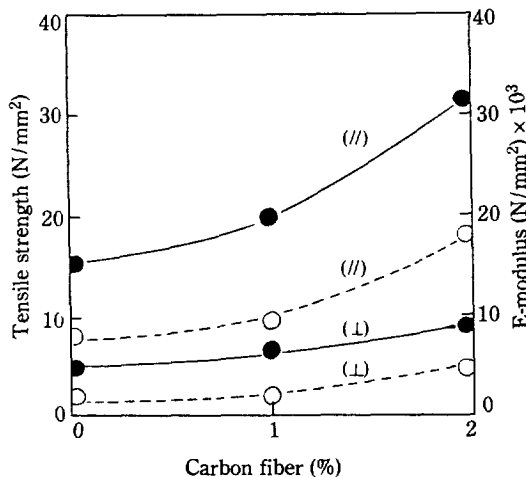


Fig. 5. Tensile strength and E-modulus of carbonized body.

(//): longitudinal, (⊥): transverse, ●: tensile strength, ○: E-modulus

의 정량적 관계는 알려져 있지 않지만, 이들의 증가가 확실히 복합재료의 기계적 물성을 향상 시키며, 탄소섬유의 표면에 있는 acidic 작용기들의 증가가 섬유-수지 복합재료의 전단응력을 증가시켰다는 보고가 있다[7]. 또한 탄소섬유를 간들 때 표면에 소량의 산소 원자가 존재하여 이들이 matrix와 결합할 때 탄소-산소 반응을 하면서 산소원자가 결정격자내에 고정된다는 보고도 있다[8].

따라서, 본 실험에서도 표면처리된 탄소 단섬유의 활성화된 작용기들에 의하여 흑연과 메조페이스 핏치 사이에 결합력을 증가시키는 화학결합이 이루어져서 인장 강도나 탄성 계수가 증가한 것으로 판단된다.

한편, 축방향이 반경 방향보다 인장 강도나 탄성 계수가 더욱 증가하고 있음은 압출시에 탄소 단섬유가 축방향으로 잘 배향되어 있기 때문이다. 인장 강도의 경우 탄소 단섬유를 2% 첨가하면 첨가하지 않은 경우보다 축방향은 약 100%, 반경 방향은 약 90%의 증가를 보였으며, 축방향은 반경 방향보다 약 3배 정도 커서 시편이 이방성 조직으로 되어 있음을 보이고 있다.

3-3. 굴곡 강도(Flexural strength)

탄소 단섬유의 함량을 1% 및 2%로 조절하고 압출 성형한 초벌품(green body)과 이것을 가압솔에서 안정화시킨 시편(stabilized body) 및 1000°C까지 탄화시킨 시편(carbonized body)들의 굴곡 강도를 축방향(//)과 반경 방향(⊥)에 대하여 측정한 결과가 Fig. 6과 같으며, 편차는 ±5% 이내이다. 굴곡 강도도 축방

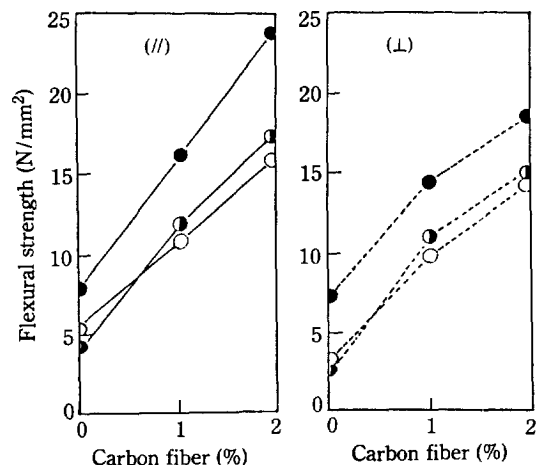


Fig. 6. Flexural strength of specimens.

(//): longitudinal, (⊥): transverse, ○: green body, ○: stabilized body, ●: carbonized body

향이든 반경 방향이든 탄소 단섬유의 함량이 증가하면 증가함을 알 수 있다. 그런데 축방향의 경우는 직선적으로 증가함에 비하여 반경 방향은 곡선적으로 증가하고 있음은 역시 탄소 단섬유가 압출시에 축방향으로 배향되어 있기 때문으로 판단된다.

한편 탄소 단섬유를 첨가하지 않은 경우는 초벌품을 안정화시키면 굴곡 강도가 오히려 떨어지는데 이것은 안정화 과정에서 결합재인 핏치 precursor의 일부 저분자량물질이 기화해서 방출하는 동안 시편내에 많은 공극이 생기고 아직까지 보강재와 결합재가 완전히 결합되어 있지 못한 상태에서 굳어졌기 때문으로 판단된다. 그러나 탄소섬유를 첨가한 경우는 앞에서 설명한 바와 같이 보강재와 결합재 사이의 결합력이 상승하므로 초벌품을 안정화시켜도 굴곡 강도는 더 떨어지지 않았으며, 이후 계속하여 탄화시키면 비록 시편내에 공극이 존재하여도 결합재내의 여러 물질들의 배향과 화학결합이 더욱 진행되어 굴곡 강도가 큰 것으로 믿어진다.

탄화가 완료된 시편의 굴곡 강도는 탄소 단섬유를 2% 첨가하면 첨가하지 않은 경우보다 축방향에서는 약 3배, 반경 방향에서는 약 2.5배의 증가를 보였으며, 탄소 단섬유의 함량을 더 증가시키면 축방향의 굴곡 강도는 더욱 증가할 것이다.

3-4. 열팽창 계수(Thermal expansion coefficient)

탄화 시편을 5mm \times 3cm 길이로 만든 후 질소분위기 Dilatometer에서 1200 $^{\circ}$ C까지 5 $^{\circ}$ C/min로 가열하면서 열팽창 계수를 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림으로 부터 대체로 탄소 단섬유를 첨가하지 않은 경우는 약 180 $^{\circ}$ C, 탄소 단섬유를 첨가하면 약 220 $^{\circ}$ C 정도에서 부터 변화가 일어나며, 반경 방향(\perp)으로의 열팽창은 축방향(\parallel)보다 훨씬 큼을 알 수 있고 탄소 단섬유를 첨가하지 않은 시편은 첨가한 경우보다 더 팽창하였다.

탄소 단섬유를 첨가하지 않은 시편의 축방향은 처음 400 $^{\circ}$ C까지는 오히려 수축 현상이 나타나고 약 400 $^{\circ}$ C 이후부터 다시 팽창하여 1200 $^{\circ}$ C에서는 1%의 탄소 단섬유를 첨가한 경우와 비슷하게 되는데, 이것은 시편에서 결합재가 대부분 축방향으로 배향되어 있기 때문이다. 탄소 단섬유를 첨가하면 수축 현상이 관찰되지 않음을 역시 탄소 단섬유가 결합재 및 보강재와 화학결합을 이루어 비교적 열안정화가 이루어졌기 때문으로 판단된다. 그러나 탄소섬유가 단섬유가 아니라 단일 방향으로 연속되어 있는 prepreg이면 축방향으로는 섬유자체의

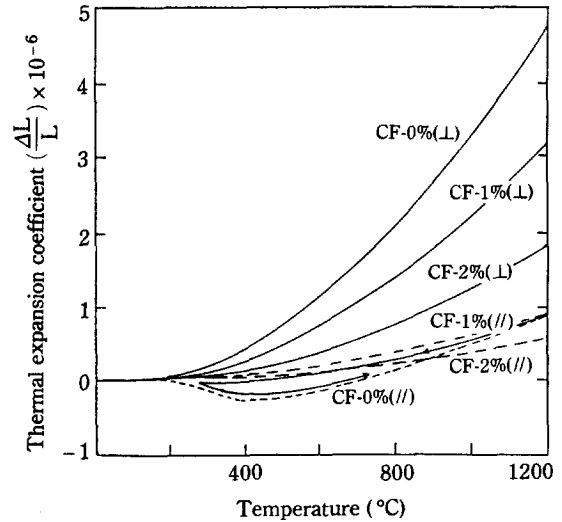


Fig. 7. Thermal expansion coefficient of carbonized body.

(//): longitudinal, (\perp): transverse

열수축이 발생하는 경향이 보고되고 있다[9]. 탄소 단섬유의 함량이 높으면 더 높은 온도에서 변화가 발생하며, 그 팽창율도 적어서 열안정성이 높은 복합재료를 얻을 수 있다.

한편, 시편을 다시 냉각시킬 경우 대부분의 시편에서는 열팽창의 경우와 반대로 수축하여 상호 가역의 관계를 유지하였으나, 탄소 단섬유를 첨가하지 않은 시편의 축방향에서는 가열 때와는 다른 경로로 수축함으로써 약간의 hysteresis 현상을 보였고 이를 다시 가열할 때는 Fig. 7의 화살표와 같은 경로로 팽창하였다.

3-5. 열전도도(Thermal conductivity)

시편을 단면 40mm ϕ \times 4mm 두께로 각각 축방향과 반경 방향으로 절단한 후 400 $^{\circ}$ C까지 5 $^{\circ}$ C/min로 가열하면서 열전도도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

일반적으로 고체의 열전도도는 온도의 상승에 따라 일차식으로 변한다. 그러나 복합재의 경우는 구성 성분의 분획에 따라 다양하다[10]. 수지 결합재에 탄소섬유 보강재가 단일 방향으로 성형된 복합재 및 흑연 보강재와 핏치 결합재로 성형된 복합재는 온도 상승에 따라 열전도도가 감소함이 보고 되었고[11], 단일 방향 탄소 섬유 prepreg와 핏치 결합재에 의한 복합재의 경우는 온도 상승에 따라 증가함이 보고 되었다[12].

본 실험에서도 탄소 단섬유를 넣지 않은 흑연-핏치

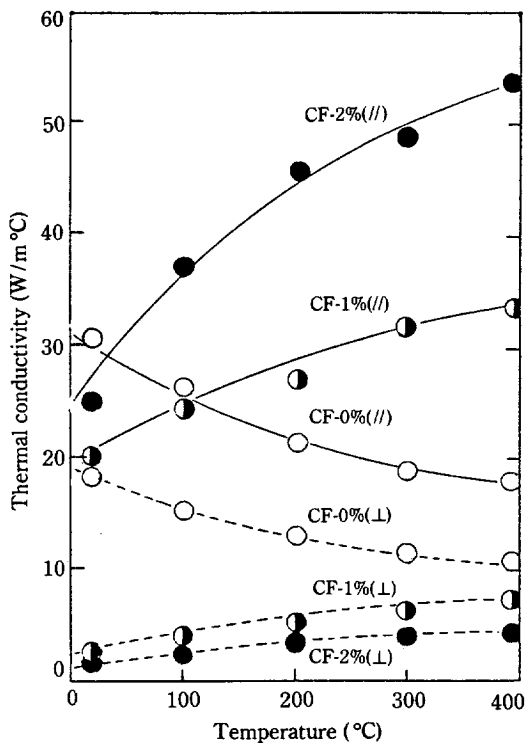


Fig. 8. Thermal conductivity of carbonized body.
(//): longitudinal, (⊥): transverse

복합재는 온도 상승과 함께 열전도도가 감소하고 있다. 그러나 탄소 단섬유를 첨가한 시편은 탄소섬유 prepreg의 경우와 같이 열전도도가 증가하고 있다. 이것은 또한 탄소 단섬유의 배열이 열전도도에 큰 영향을 주고 있으며, 압출 성형에 의해서서 피치 precursor와 탄소 단섬유가 축방향으로 배향되어 있어서 단일 방향 탄소섬유 prepreg의 효과를 보이고 있음을 뜻한다. 탄소 단섬유의 함량을 2%로 증가시키면 1%의 경우보다 축방향의 열전도도는 훨씬 증가하는데 비하여 반경 방향의 열전도도는 오히려 뒤떨어지고 있다. 이것은 탄소 단섬유의 함량의 증가에 의하여 열이방성이 증가함을 보이는 것이다. 폴리에틸렌과 알루미늄에 의한 복합재에서도 알루미늄 분말의 함량 증가에 따라 열전도도가 증가함이 보고된 바 있다[9].

Fig. 8에서 축방향의 반경 방향에 대한 열전도도의 비, 즉 전열 이방성 계수 $k(//)/k(\perp)$ 를 계산하여 온도 상승에 대하여 도시한 것이 Fig. 9이다. 그림으로부터 상온에서 400°C까지는 탄소 단섬유를 첨가하지 않은 경우는 전열 이방성 계수가 약 1.6으로서 일정함을 알 수 있다.

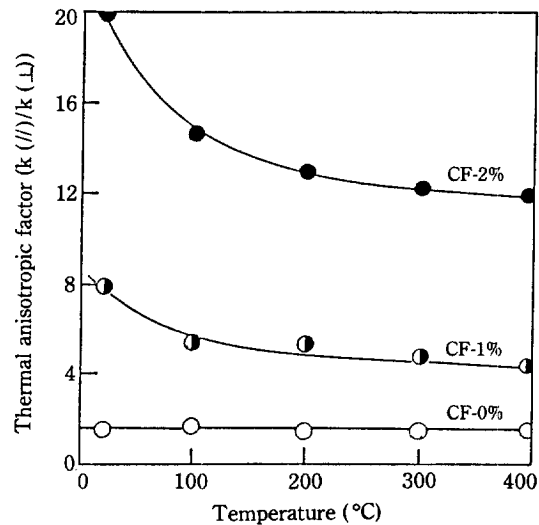


Fig. 9. Relationship between thermal anisotropic factor and temperature.

한편, 탄소 단섬유를 첨가함에 따라 전열 이방성 계수가 크게 증가하였는데, 온도가 상승함에 따라 그 증가율은 떨어지고 있다. 그러나 탄소 단섬유 2%를 첨가한 경우는 축방향의 열전도도가 반경 방향보다 상온에서는 약 20배, 400°C에서는 약 12배가 되었다.

이상의 결과로서 흑연 분말에 메조페이스를 형성할 수 있는 피치 precursor를 결합재로 하여 압출한 성형품은 축방향으로의 배향이 우수하며 여기에 탄소 단섬유를 첨가하면 전열 이방성이 증가할 뿐만 아니라 열이방성 재료의 기계적 물성도 증가함을 알 수 있었다. 그리고 탄소 단섬유의 첨가량을 달리함으로써 전열 이방성 계수를 조절할 수도 있고, 탄소 단섬유의 중량비, 성형 조건 등의 실험 조건을 개선하면 더욱 우수한 물성의 전열 이방성 재료를 제조할 수 있으리라 믿어진다.

4. 결 론

천연 흑연 분말 보강재와 피치 precursor 결합재에 소량의 탄소 단섬유를 첨가하고 85°C, 100 kg/cm²으로 압출하여 성형한 복합재를 질소분위기에서 530°C까지 안정화시키고 다시 1000°C까지 탄화하여 만든 탄소/탄소 복합재의 기계적 물성과 열이방성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 피치 precursor를 결합재로 사용하면 압출 방향으로 배향성이 증가하여 열이방성 복합재를 얻을 수 있

으며, 탄소 단섬유를 첨가하면 분명히 축방향으로 배향되어 있음을 확인할 수 있고, 또한 보강재와 결합재 사이의 결합력을 훨씬 증가시켜 복합재의 기계적 물성과 열이방성 계수를 더욱 향상시킬 수 있다.

2. 시제품의 인장 강도와 탄성 계수는 탄소 단섬유를 첨가함에 따라 증가하며 2%를 첨가할 경우 첨가하지 않은 때보다 약 2배로 증가하며, 축방향은 반경 방향보다 약 3배 이상 증가한다. 굴곡 강도도 탄소 단섬유의 첨가량에 따라 증가하며 축방향의 증가율이 반경 방향보다 월등하다.

3. 시제품의 열팽창은 약 220°C부터 시작하며, 열팽창 계수는 반경 방향이 축방향보다 3배 이상 크나 탄소 단섬유의 첨가에 따라 감소한다. 탄소 단섬유를 첨가하지 않은 시편의 축방향은 약 180°C부터 수축이 일어나다가 400°C 이후 다시 팽창하며, 냉각, 재가열에 따라 열팽창에 hysteresis 현상이 발견된다.

4. 시제품의 열전도도는 탄소 단섬유를 첨가하지 않을 경우 온도 상승에 따라 감소하지만 전열 이방성 계수는 약 1.6으로서 일정하였다. 탄소 단섬유를 첨가하면 열전도도는 오히려 온도 상승에 따라 크게 증가하며 축방향의 증가가 반경 방향보다 월등하며, 상온에서 400°C 사이의 전열 이방성 계수는 탄소 단섬유를 2% 첨가한 경우 약 12-20배가 되었다.

NOMENCLATURE

- $k(//)$: thermal conductivity of longitudinal direction, W/m °C
 $k(\perp)$: thermal conductivity of transverse direction, W/m °C

$k(//)/k(\perp)$: thermal anisotropic factor

REFERENCES

1. Ubbelohde, A.R., Spain, I. and Young, D.A.: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A 262**, 343 (1986).
2. Ringsdorf Co.: Ringsdorf Co. catalogue, 1983.
3. Donnet, J.B. and Bansal, R.C.: "Carbon fibers", Marcel Dekker, New York p.6 (1984).
4. Rhee, B., Ryu, S.K., Joo, H.J. and Kim, Y.I.: Reports Res. Ins. Ind. Tech., Chungnam National University, **1**(1), 107 (1986).
5. Mace, W.C., Wereta, A. and Sipes, C.L.: "High Temp.-High Complexity Graphite/Polyimide Part Manufacturing", SAMPE Twenty-Third National Symposium, Vol 23, p.208, Anaheim, California, May (1978).
6. Donnet, J.B. and Bansal, R.C.: "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York p.139 (1984).
7. Donnet, J.B., Papirer, E. and Dauksch, H.: Carbon Fibers-Their place in Modern Technology, The Plastics Institute, London, p.58 (1974).
8. Donnet, J.B.: *Carbon*, **20**, 267 (1982).
9. Sinku-Riko, INC.: Sinku-Riko, INC. TIP. No 42, p.4 (1986).
10. Donnet, J.B. and Bansal, R.C.: "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York, p.214 (1984).
11. Pierson, H.O., Northrop, D.A. and Smatane, J.F.: "Development and properties of PAN-based carbon felt-pyrolytic carbon composites", eleventh biennial conference on carbon, American carbon committee, page 275, Oak Ridge, Tennessee, (1973).
12. SIGRI Co.: SIGRI Co., Catalogue, (1986).