

## 탄소 / 탄소 복합재의 물성에 미치는 기질의 영향

주 혁 중 · 이 보 성\*

충남대학교 고분자공학과 · \*충남대학교 화학공학과  
(1988년 9월 1일 접수)

## The Effect of Matrixes on Properties of Carbon/ Carbon Composite

Hyeok-Jong Joo and Bo-Sung Rhee\*

Dept. of Polymer Science and Eng., Chungnam National University, Daejeon 302-764, Korea

\*Dept. of Chemical Eng., Chungnam National University, Daejeon 302-764, Korea

(Received September, 1, 1988)

요 약 : 탄소 / 탄소 복합재를 만들기 위하여 탄소섬유-페놀수지 prepreg를 만든 다음, 이 prepreg를 가지고 섬유의 부피분율을 고려하여 탄소섬유-페놀수지 복합재(CFRP)를 적층성형하였다. 이 복합재를 불활성 분위기에서 1000°C까지 1차 탄화하였으며 시편은 다음과 같은 세 가지 방법으로 제조하였다. 1) 1차탄화된 시편을 페놀수지-메탄올 용액으로 함침 후 1000°C까지 재탄화, 2) 1차 탄화된 시편을 용융 피치로 함침 후 1000°C까지 재탄화, 3) 1차 탄화된 시편을 용융 피치로 함침 후 2300°C까지 재탄화. 이와 같은 방법으로 만든 세종류의 탄소 / 탄소 복합재의 기계적, 물리적 열적 성질을 비교하였다. 그 결과 피치로 함침하고 2300°C까지 처리된 시편의 굴곡강도는 조금 낮았으나 탄성률이 증가되었고 파괴점에서 신도가 최소치를 나타내었다. 또한 이 재료는 피치 및 페놀수지로 각각 함침하고 1000°C까지 열처리된 두종류의 시편보다 산화저항성, 가연성저항, 열안정성 등이 우수하였다.

**Abstract :** In order to fabricate carbon / carbon composites, a prepreg of the carbon fiber-phenolic resin composite was prepared and fabricated into a laminate. These composites were first-carbonized under inert atmosphere by following three methods : 1) first-carbonized samples were impregnated with phenolic resin-methanol solution and recarbonized by raising temperature to 1000°C, 2) first-carbonized samples were impregnated with molten pitch and recarbonized by raising temperature to 1000°C, 3) first-carbonized samples were impregnated with molten pitch and recarbonized by raising temperature to 2300°C. The mechanical, physical and thermal properties of the three kinds of samples were compared each other. The samples impregnated with molten pitch and heat treated to 2300°C were a little poorer than others in the flexural strength. However Young's modulus of samples treated to 2300°C was increased and elongation at break was the lowest. Also these samples were superior to other sample impregnated with molten pitch or phenolic resin in the point of oxidation resistance, inflammable resistance and thermal stability.

## 서 론

탄소/탄소 복합재료는 보강재와 기질이 모두 탄소로 이루어진 재료이다. 보강재로서는 탄소물질 중에서 가장 강도가 강한 탄소섬유를 사용한다. 그러나 기질은 직접 탄소물질로 성형할 수 없는 까닭에 수지나 핏치를 기질 precursor로 선택하여 탄소섬유와 함께 성형한 다음 탄화하므로 기질도 탄소화 되어 탄소/탄소 복합재료가 된다.

기질 precursor가 탄화할때 수축이 일어나는데, 이것은 precursor를 구성하고 있는 성분중에서 일부가 탄화에 의해 기체화 되어 휘발하므로 발생하는 현상이다. 이러한 수축으로 인해 보강된 탄소섬유는 손상을 받게 되고,<sup>1</sup> 그 결과 재료의 물성 저하를 야기시킨다.

이와같은 사실 때문에 기질 precursor로 사용되는 물질은 탄화후 높은 탄화 수율을 나타내어야 한다. 따라서 이 물질은 분자내에 벤젠환(ring)이 많이 포함되어야 한다.<sup>2</sup> 이러한 물질로서는 핏치, furan수지, phenolic 수지등이 있으며, 이들은 탄화후 탄소 수율이 50% 전후에 이르고 있다.<sup>3,4</sup>

Phenol-formaldehyde 수지는 경화에 의해서 3차원 망상 구조를 이루고 있으므로, 이 수지로부터 얻어지는 탄소는 주로 경질 탄소로 탄화물(char)을 형성하여 고온 처리하여도 흑연화가 어렵고, 단단 기공을 형성하는 경향이 있다.

Y. Yamashita는 phenol-formaldehyde 수지가 1000°C 이하에서 탄화되는 mechanism을 보고했다.<sup>5</sup>

핏치로부터 유도된 탄소는 연질 탄소로 이루어져 있으며, 고온에서 흑연화가 가능하고, 탄화시 높은 압력을 가하므로 보다 많은 탄소를 얻는다고 Huttner는 보고한 바 있다.<sup>6</sup>

또한 탄화에 의해 재료에 생성된 기공을 탄화물질로 채우는 공정에서 함침액이 수지인 경우와 핏치인 경우가 서로 상이하다. Kotlensky는 furan 수지를 용매에 용해시킨 것을 함침 용액으로 사

용할 경우, 수지가 시편의 기공벽에 침적되는 것이 아니고, 기공중의 bottle neck 부분에서 수지액의 표면 장력 때문에 수지 덩어리로 경화하므로, pore-blocking 현상이 일어나 함침을 효과적으로 수행하기 어렵고, 핏치 함침액의 경우에는 bottle neck 부분보다 넓은 기공쪽의 벽면에 탄소층을 형성하여 보다 시편의 밀도를 향상시키는 데 효과적이라고 보고했다.<sup>7</sup>

본 연구에서는 전술한 바와 같이 여러 인자들을 고려했을때 기질 precursor의 종류에 따라 또는 최종 열처리 온도에 따라 탄소/탄소 복합재의 기계적 성질과 열적 성질이 다를 것으로 예상되어 이들 재료를 제조하고 특성을 비교 검토했다.

## 실 험

탄소/탄소 복합재를 제조한 공정은 Fig. 1과 같다. Prepreg는 phenolic 수지와 HM(high modulus) type 탄소섬유로 만들었다. 이 prepreg을 사용하여 일정한 섬유 부피 분율이 되도록 성형하고, 알곤 기체의 불활성 분위기에서 1000°C까지 탄화하였다. 이렇게 일차 탄화된 재료는 용융 핏치와 novolak형 phenolic resin을 methanol에 50% 용해시킨 것으로 각각 함침시켰다.

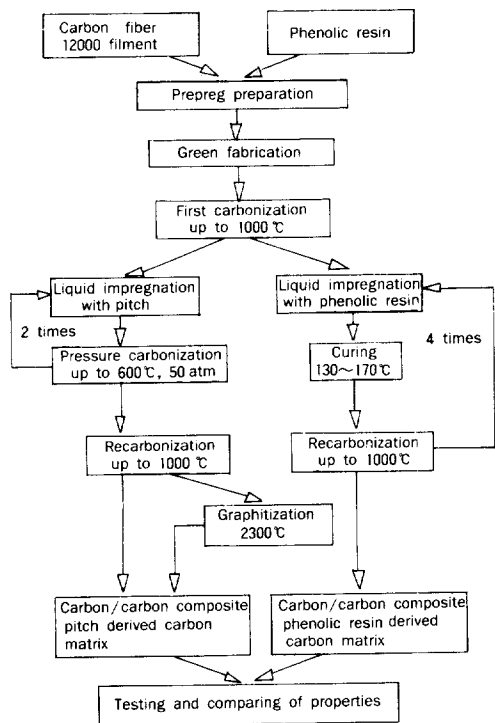
Fig. 1에서 보는바와 같이 phenolic 함침은 경화 과정 및 재탄화를 4회 반복했으며, 핏치 함침은 가압 탄화를 2회 반복한 결과 시편의 밀도가 phenolic 함침한 시편의 밀도보다 약간 높은 경향이 있어 재탄화 하였다. 따라서 시편의 종류는 phenolic resin-methanol 용액으로 함침하고 1000°C까지 재탄화한것, 용융 핏치로 함침하고 1000°C까지 재탄화한것 그리고 용융 핏치로 함침하고 2300°C까지 열처리 시킨 세가지의 시편으로 구분되었다.

### 재 료

실험에 사용된 phenolic 수지는 서독 Bakelite Gesellschaft mbH에서 제조된 novolak type이었던

**Table 1.** Physical Properties of the Carbon Fibre

Density (g/cm <sup>3</sup> )	Diameter of fibre (μm)	Tensile Strength (MN/m <sup>2</sup> )	Tensile Modulus (GN/m <sup>2</sup> )	Tensile Elongation (%)
1.814	7.240	2309.601	285.891	0.811



**Fig. 1.** Flow sheet of the preparation of C/C composite.

다. 핏치는 서독의 Sigri 사의 석탄 tar로서 연화점이 42°C이었다. 탄소섬유는 Sigrafil HM 12로서 이들의 물리적 성질은 Table 1과 같다.

**성형**

성형 시편의 크기는 155×80×2.5mm되게 하였으며, 적층 성형법으로 압력은 최고 500kg/cm<sup>2</sup> 온도는 130°C와 170°C에서 두 단계로 경화시켰다. 성형품중에 섬유유리의 부피 분율은 44.8, 54.4 그리고 64.0%이었으며, 섬유유리의 배열은 일방향이었다.

**탄화 및 함침**

성형된 시편을 탄화하는 목적은 기질 precursor인 수지나 핏치를 탄화하여 기질도 탄소로 이루어지도록 하는 것이다.

Phenolic 수지가 알곤기체 분위기에서 열처리되어, 탄소로 변화하는 mechanism은 Yamashita와 Ouchi<sup>5</sup> 의해서, 핏치를 이루고 있는 방향성 성분들의 탄화 mechanism은 Greinke와 Lewis에

의해 보고된 것을 각각 참조하여 탄화했다.

탄화 가열 속도는 10°C/h로 하였으며, 불활성 분위기는 알곤을 10ml/min로 흘러 보냈다. 함침은 1차 탄화에 의해 생성된 많은 기공을 탄소 물질로 채우기 위한 과정의 한 공정이다. 함침할 시편을 함침조에 넣고 0.1m torr까지 감압하여 3시간 이상 유지시키면 시편의 많은 기공중에 있는 공기나 기타 기체가 제거된다. 이러한 상태에서 phenolic resin-methanol 함침 용액에 시편을 완전 잠기도록 하고, 다시 이 함침조에 질소 압력 용기를 이용하여 20bar 압력으로 3시간 이상 함침시켰다.

함침된 시편은 상압하에서 130°C와 170°C로 경화시켰다. 용융 핏치 함침은 앞에서 phenol수지 용액으로 함침할때와 같은 감압-가압 공법으로 행했으며, 함침 과정에서 용융된 핏치가 냉각되어 고화되지 않도록 함침조를 180°C이상으로 유지시켰다.

가압탄화는 핏치로 함침된 시편을 autoclave속에서 압력 50bar로 유지하고 가열속도는 10°C/h로 600°C까지 가압 탄화하였다. 이러한 가압 탄화는 탄화수율을 높이기 위한 수단이다.

**물성 시험**

시편의 물성중에 층간 응력 강도(Inter-laminar shear strength: ILSS), 굴곡 강도 및 섬유유리의 인장 강도 측정은 독일 공업 규격 DIN 51901, 29971 및 53452에 준했으며, Instron사의 만능 시험기를 사용하였다. 산화시험은 Mettler사의 TGA를 이용하였다. Dilatometry는 Mettler사의 TGA 40 기종을 가지고 80°C에서 900°C까지 시험했으며, 가열 속도는 20°C/min이었다. 열팽창 계수는 다음식으로 계산했다.

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta L}{\Delta T} \cdot \frac{1}{L_0} = \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{L_0}$$

$\bar{\alpha}$ 는 열팽창 계수이며,  $L_2$  및  $L_1$ 은 온도  $T_2$  및  $T_1$ 에서 시편의 길이이며,  $L_0$ 는 상온에서 시편의 길이이다.

Limiting Oxygen Index (LOI) 측정은 시편의 크기  $50 \times 4 \times 2\text{mm}$ 되게 만들고 열중량 분석기를 약간 개량하여 상온에서 산소와 질소의 비를 변화시키면서 측정하였다. 아세틸렌 불꽃을 시편에 접촉시켜 연소하게 하였다. 불꽃을 시편에 30초 동안 접촉시켰을 때 시편의 완전 연소하거나, 30초가 지나 불꽃을 제거했을 때 2분이상 시편이 연소할 경우에는 시편은 연소되는 것으로 판단했다.

### 결과 및 토의

#### 함침 공정에 따른 시편의 밀도 상승

성형된 시편은 1차 탄화시 많은 기공이 형성된다. 기공이 많은 시편이 하중을 받으면 기공 주위에 stress가 집중되어 crack의 발생 및 성장을 유발시키므로 기계적 성질이 저하된다. 그러므로 탄소/탄소 복합재를 제조하는 과정에서 이러한 기공을 탄소 물질로 채워 재료의 밀도를 향상시키는 것은 필수적이다.

Fig. 2는 phenolic 수지 용액으로 함침 및 재탄화를 4회 반복하므로써 시편의 밀도 증가를 나타낸 것이다. 탄소섬유의 분율에 따라 시편의 밀도차는 있으나, 함침에 따른 밀도 증가 추세는 비슷하게 나타났다. 그림에서 CFRP(carbon fibre reinforced plastic)는 처음 phenolic 수지로 성형된 green composite (아직 탄화되지 않은 시편)의 밀도가 된다. 이것을 1차 탄화했을 때 수지의 분해 휘발분 때문에 시편의 밀도는 급격히 떨어졌다. 함침함으로써 밀도는 증가하여 시편의 섬유 분율이 64%인 경우 4회 이러한 공정이 반복된 후의 밀도는 1.40에서  $1.58\text{g/cm}^3$ 까지 증가되었다.

Fig. 3은 1차 탄화된 시편을 용융 핏치로 함침한 결과이다. 1차 함침후 autoclave에서 50bar로

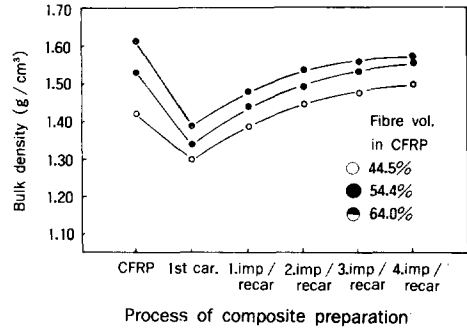


Fig. 2. Bulk density of carbon/carbon composites according to resin impregnation/re-carbonization cycles.

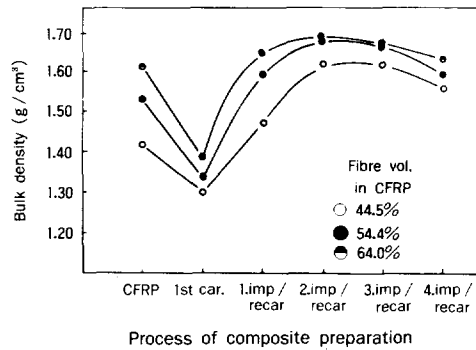


Fig. 3. Bulk density of carbon/carbon composites according to pitch impregnation/pressure carbonization process of composite preparation.

600°C까지 가압 1차 탄화하였던 바, 이 시편의 밀도는 급상승되고, 2차 함침 및 재탄화 하면 밀도 상승세는 아주 완만해졌다. 이것은 큰 기공이 1차 함침에 의해 기공이 많이 채워져 미세 기공으로 변했을 것으로 예측된다.

이러한 밀도는 phenolic 수지로 4회 함침한 것보다 높았으므로 함침을 중지하고, 1000°C까지 탄화하였다. 이들 시편중에 일부는 알곤 기류중에서 2300°C까지 열처리하였다. 그 결과 밀도는 조금 저하되었다. 이것은 핏치중에 1000°C 이하에서 휘발되지 않은 불순물 예를 들면 황, 질소 및 산소와 같은 비교적 탄소보다 질량이 큰 성분들이 고온에서 휘발했을 것으로 생각된다.

Fig. 4는<sup>9</sup> 핏치를 이루고 있는 한성분인 acenaph-

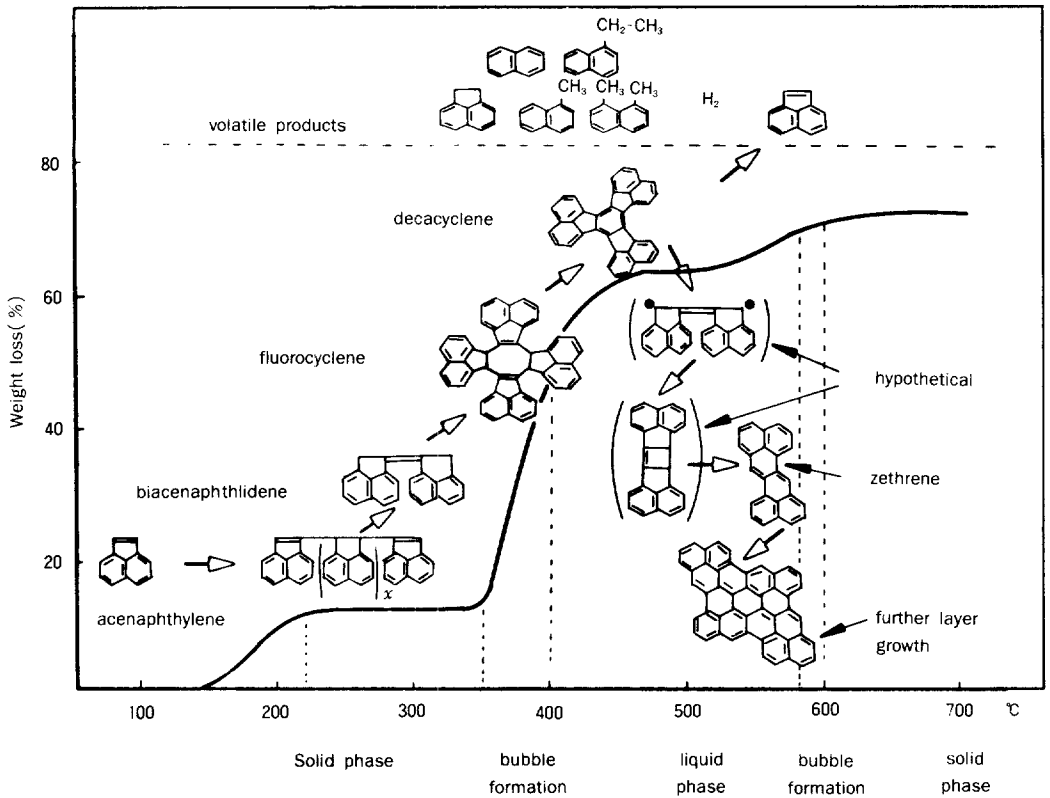


Fig. 4. Schematic presentation of carbonization mechanism of accenaphthylene.

thylene이 열에 의하여 무게 감량과 상변화 그리고 탄소화 되는 과정을 나타낸 그림이다. 각 구간에서 탈수소화 및 축합 반응이 진행되어 가교와 cyclization이 일어나 큰 다환 화합물을 만들며, 저분자량 화합물은 그림에서와 같이 휘발한다. 비 휘발분은 고온에서 polymeric carbon으로 변하고 최종 약 30% 정도의 탄화수율을 얻는다. 만약 여기에서 가압하에 탄화하게 되면 휘발분으로 생성되는 방향 성분은 억제되거나 또는 응축되어 보다 큰 분자를 형성하며, 결과적으로 탄소수율에 이바지 할 것으로 생각된다. Fig. 3에서 가압 탄화후 밀도의 급상승은 이런 이유로 설명될 수 있겠다.

Green Composite의 시편은 탄화, 함침 및 재탄화 과정에서 수축 현상이 일어나므로 최종 물성을 측정할 시편의 섬유 보강 부피 분율은 Table

Table 2. Volume Fraction of Carbon Fibre of the Composites

Fibre Vol. of Gree Composite (%)	Fibre vol. of C / C Composite (%)		
	HTT: 1000°C Matrix Precur.	HTT: 1000°C Pitch	HTT: 2300°C Matrix Precur.
44.5	67.2	62.0	61.8
54.4	76.1	66.6	65.2
64.0	81.2	72.8	71.8

2와 같다. 처음 성형된 시편에는 탄소섬유의 부피 분율이 44.5, 54.4 및 64.0%이었던 것이 기질의 종류와 처리 온도에 따라 수축이 일어나 탄화후의 시편의 섬유 분율은 Table 2와 같이 각각 다른 값을 나타냈다.

기계적 물성

Fig. 5와 Fig. 6 및 Fig. 7은 탄소/탄소 복합

재료 시편의 굴곡 강도, modulus 및 파괴점에서 신도를 각각 나타낸 것이다.

굴곡 강도는 섬유유분의 분율이 65% 이상의 경우는 다소 감소하는 경향을 나타내며, phenolic 수

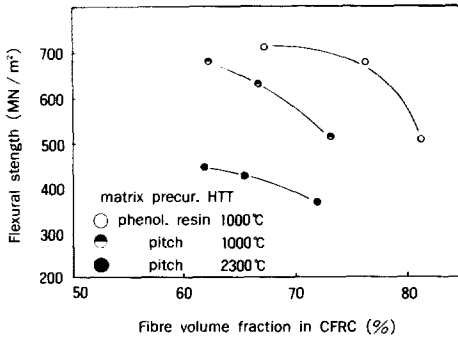


Fig. 5. Flexural strength of composite as a function of fiber volume fraction reinforced.

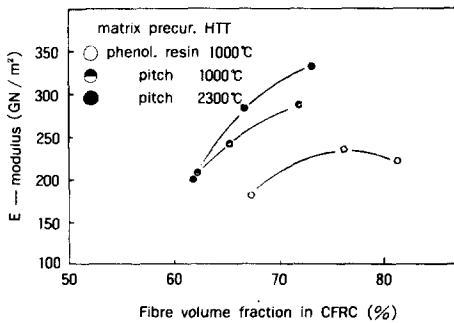


Fig. 6. Flexural modulus of composite as a function of fiber volume fraction reinforced.

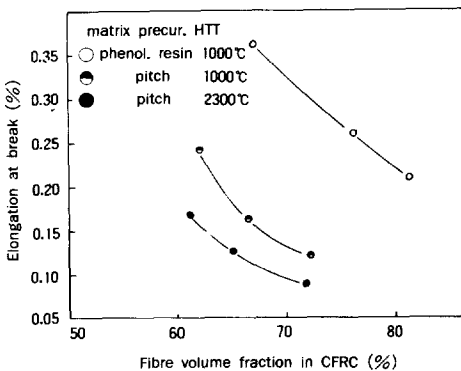


Fig. 7. Flexural elongation of composite as a function of fiber volume fraction reinforced.

지를 기질 precursor로 한 경우가 가장 높다.

핏치의 경우 1000°C까지 처리한 것이 2300°C로 처리한 것보다 굴곡 강도가 우수하게 나타났다. 대략 1500°C에서 2300°C사이 cokes의 average interlayer spacing은 약 0.345nm에서 0.335nm로 줄어들며, cokes를 구성하고 있는 불규칙한 탄소 분자가 이 온도 범위에서 거의 흑연구조인 층상 구조로 변하게 된다. 이미 탄소섬유는 HM type로 흑연화 처리까지 되었기 때문에 아주 높은 온도에서도 아무런 변화가 없겠으나 기질을 이루고 있는 무정형의 탄소는 2300°C까지 열처리하므로 기질의 형상(morphology)이 변화되며, 보강된 섬유유분에 어떠한 stress가 작용되어 섬유를 손상시키므로 이 시편의 굴곡 강도가 저하되는 것으로 예측된다.

시편의 탄성율은 2300°C까지 처리한 것이 가장 우수하게 나타났는데, 이것은 기질이 어느정도 흑연화 되었다는 결과로 유추된다.

Fig. 8은 층간 응력 강도를 나타낸 것이다. 2300°C까지 처리된 시편의 기질은 흑연과 같은 층상 구조를 갖기 때문에 ILSS가 가장 낮은 것으로 설명할 수 있다. 또한 섬유유분의 분율이 높을수록 ILSS는 낮아졌다.

#### 산화 특성

시편의 산화 특성을 600°C, 공기중에 TGA 분석을 행한 결과 Fig. 9 및 Fig. 10과 같았다. 그

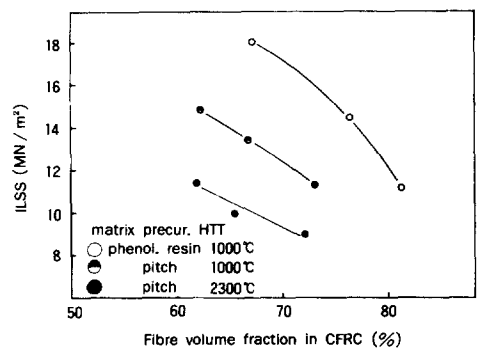


Fig. 8. Interlaminar shear strength of composite as a function of fiber volume fraction reinforced.

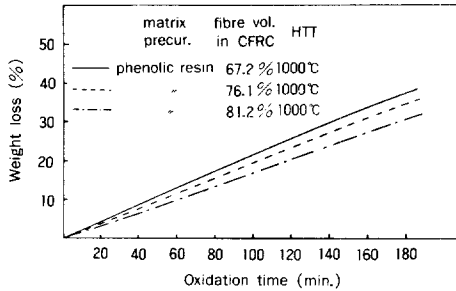


Fig. 9. Weight loss of c/c composites during isothermal oxidation at 600°C.

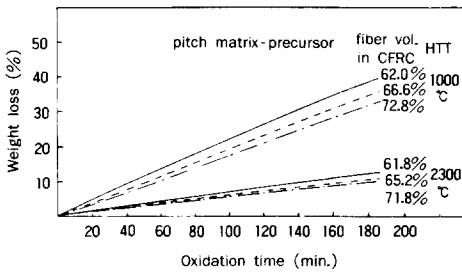


Fig. 10. Weight loss of c/c composites during isothermal oxidation at 600°C.

림에서 보면 기질이 핏치나 phenolic 수지로 유도되고 1000°C까지 처리된 시편의 산화 속도는 아주 비슷하게 나타났지만, 섬유 분율을 고려할 때 핏치의 경우가 그 저항성이 크다. 탄소섬유는 기질에 비해 기공을 거의 갖고 있지 않지만, 기질은 아직 많은 미세기공을 갖고 있으므로 산소의 침투가 용이하며, 때문에 산화는 주로 기질에서 일어나는 것으로 판단된다.

2300°C까지 처리한 시편의 경우는 다른 두 종류의 시편보다 저항성이 월등히 우수하여, 3시간 동안 약 10% 정도 산화가 진행되었다. 이러한 결과는 고온 처리하므로 기질을 이루는 탄소는 배열되어 흑연과 같은 고밀도 구조를 이루고 있음을 간접적으로 알 수 있다.

시편의 열팽창

Dilatometry는 시편중에 섬유의 배열된 축방향(즉 0°)와 그의 수직방향(즉 90°)으로 측정하였다. Fig. 11 및 Fig. 12는 시편의 방향에 따

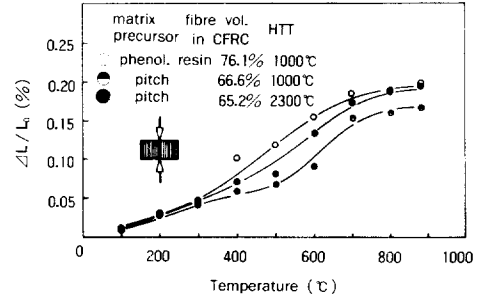


Fig. 11. Thermal expansion behavior of c/c composites in laminar plane.

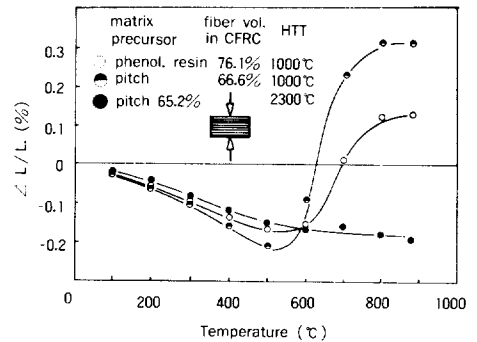


Fig. 12. Thermal expansion behavior of c/c composites across laminar plane.

른 선팽창률( $\Delta L/L_0$ )을 나타낸 그림이다. 섬유가 배열된 축방향은 온도의 증가와 함께 팽창률이 증가하고 있다. 그러나 90°방향은 약 600°C 정도까지는 수축을 하다가 그 이상의 온도에서 팽창을 하게 된다. 이 복합재료의 시편중에 탄소섬유는 섬유의 축방향으로 ribbon 처럼 분자가 배열되어 있으므로, 온도가 상승되면 분자가 배열된 쪽으로 팽창이 크게 일어나게 된다.

아울러 기질 탄소도 보강된 섬유에 의해 같은 방향으로 보다 팽창이 크게 일어나기 때문에 90°방향에서는 수축이 일어난다고 생각한다. 점점 온도가 상승되면 전술한 인자를 무시할 정도의 팽창이 90° 방향에서 일어나게 되어 600°C부근에서 부터는 이 방향에서도 실질적으로 팽창이 일어난다고 본다.

Fig. 13과 Fig. 14는 시편의 두 방향에서 팽창

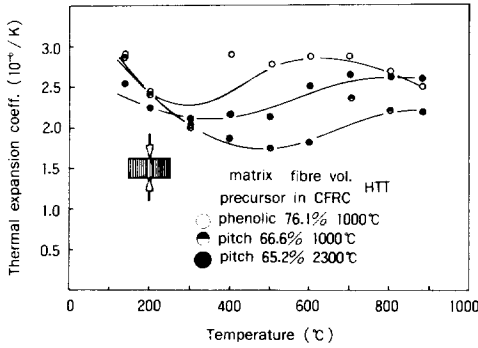


Fig. 13. Temperature dependence of the thermal expansion coefficient of c/c composites in laminar plane.

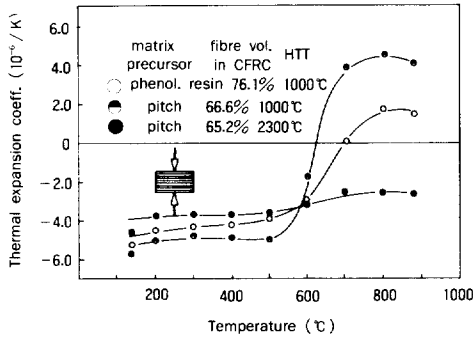


Fig. 14. Temperature dependence of the thermal expansion coefficient of c/c composites across laminar plane.

을 온도 함수로 측정하고 관련식에 의해 팽창 계수를 계산한 결과이다. 두 방향에서 2300°C까지 열처리된 시편은 전 온도의 범위에서 극히 안정한 팽창 계수를 나타냈다. 그러나 나머지 두 시편은 높은 온도에서 전자에 비해 팽창 계수의 변화 폭이 크게 나타났다. 이 두 시편에서도 계수의 정도 차이를 나타내는 것은 섬유부의 부피분율 차이로 기인하는 것으로 판단된다.

재료의 LOI 값

시편의 가연성을 알아보기 위해 LOI를 측정 한 결과는 Table 3과 같다.

LOI 측정시 분위기 온도는 상온에서부터 시작하여 400°C까지 가열해 보았으나, 이 온도 범

Table 3. LOI of Carbon / Carbon Composites

Matrix Precursor	Fibre Volume Fraction (%)	HTT (°C)	LOI	
			500°C	550°C
Phenolic Resin	67.24	1000	38	
Phenolic Resin	76.18	1000	45	
Phenolic Resin	81.24	1000	51	
Pitch	62.09	1000	36	
Pitch	66.63	1000	44	
Pitch	72.86	1000	53	
Pitch	61.84	2300		60
Pitch	65.26	2300		62
Pitch	71.80	2300		63

위에서는 산소속에서도 점화되지 않았다. 500°C에서 1000°C까지 처리된 두 종류의 시편만이 acetylene 불꽃에 의해 점화되어 Table 3과 같은 LOI 값을 나타냈다. 시편중 2300°C까지 처리한 것은 550°C에서 점화가 가능하였으며, Table 3과 같은 값을 얻었다. 시험이 끝난 시편을 조사해 본 결과 1000°C까지 처리된 두 종류의 시편들은 기질 탄소는 전부 연소되고 보강된 섬유만 배향된 상태 대로 가지런히 남아 있었다. 그러나 2300°C까지 처리된 시편은 보강된 섬유나 기질이 모두 균일하게 표면에서부터 연소되었던 흔적이 여실히 남아 있었다.

이러한 현상들을 미루어 볼때 고온 처리에 의해 기질의 구조가 어느 정도 배열되고, 기공도 줄어들며, 열에 대한 저항성이 상승되고 있음을 알 수 있다.

결론

탄소/탄소 복합재를 기질 precursor의 종류, 최종 열처리 온도 및 섬유의 부피 분율에 따라 제조하여 그의 특성을 연구 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

재료의 고밀도화를 위해서는 탄화된 재료를 용융 핏치로 함침하고 가압 탄화하는 것이 효과적이다. 또한 함침액의 종류에 따라 재료의 수축율이 상이하며, 기질의 precursor가 phenolic 수지



인 경우가 핏치에 비해서 많은 수축을 한다.

핏치로 부터 유도된 복합재료는 고온 처리에 의해 굴곡 강도는 약간 저하하는 경향이 있으나, modulus가 증가하고 파괴점에서의 신도가 낮아 강성이 우수한 재료를 얻을 수 있다.

또한 핏치로 부터 유도된 탄소/탄소 복합재가 산화에 대한 저항성, 열안정성 및 낮은 가연성을 나타냈으며, 이러한 결과는 재료를 고온처리 하므로 현저하게 나타났다.

### 참 고 문 헌

1. E. Fitzer, A. Gkogkidis, and M. Heine, *High Temp. - High Pressures* **16**, 363(1984).
2. M. J. Yokota, *SAMPE Journal*, **14**, 11, July / August (1978).
3. C. G. Goetzel, *High Temp. - High Pressure* **12**, 131(1980).
4. C. R. Thomas and E. J. Walker, *High Temp. - High Pressure* **10**, 79(1980).
5. Y. Yamashita and K. Ouchi, *Carbon*, **19**, (1981).
6. W. Hüttner, Ph. D. Thesis, University Karlsruhe (1980).
7. V. W. Kotlensky, *Chem. Phys. Carbon*, **9**, 173 (1973).
8. R. A. Greinke and I. C. Lewis, *Carbon*, **22**, 305 (1983).
9. J. Dollimore, 16th biennial conference on carbon, extended abstracts, p. 20-21 (1983).
10. J. W. Johnson, *J. Appl. Polymer Symp.*, **9**, 229 (1969).
11. D. J. Thorne, *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 103(1970).
12. P. G. Rose, *Carbon* **76**, Tagung der DKG in Baden-Baden, 294(1976).