

Polyacrylonitrile 공중합체 섬유의 고리화 반응

성하진 · 유승곤 · 이보성

충남대학교 화학공학과

(1986년 1월 21일 접수, 1986년 8월 25일 채택)

Cyclization Reaction of Polyacrylonitrile Copolymer Fiber

Ha-Jin Seong, Seung-Kon Ryu and Bo-Sung Rhee

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Daejeon 300-31, Korea

(Received 21 January 1986; accepted 25 August 1986)

요 약

Polyacrylonitrile (PAN) 공중합체 섬유의 산화공정에서 발생하는 고리화 반응의 정도를 상대고리화도로 측정하여 비교하였다. 대체로 180°C 이후 1°C/min의 승온속도로 가열하면 약 210°C 부터 급격한 반응이 시작되고 260°C 이후에는 섬유의 끊어지는 현상이 나타났으며 최대 상대고리화도는 약 0.52였다. 그러나 210~250°C 에서 등온 열처리하면 처리시간에 따라 상대고리화도 값을 0.9 이상으로도 증가시킬 수 있었지만 최적 산화처리 조건으로는 240°C 에서 2시간 또는 250°C 에서 1시간이 선정되었다. 그리고 이러한 조건에서의 고리화 반응은 1차반응으로서 활성화에너지 E는 약 21.44 kcal/mol 반응속도상수의 빈도인자, K_0 는 약 $2.2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ 이었다.

Abstract—Cyclization reaction degree and optimum heat treatment conditions of polyacrylonitrile-copolymer fiber during the oxidation process were investigated by the relative cyclization grade method. When the raw fiber was heated at 1°C/min, cyclization reaction started slowly at about 180°C, and progressed rapidly after 210°C. But there was a tendency of breaking off the cyclized fiber above 260°C and the maximum relative cyclization grade was about 0.52. The relative cyclization grade of oxidized fiber could be increased above 0.9 by selecting isothermal treatment, but it is recommended to maintain about 0.7-0.9 during the oxidation process. With isothermal treatment, cyclization was the first-order reaction, the activation energy and the frequency factor were 21.44 kcal/mol and $2.2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ respectively in the range of 210°C-250°C.

1. 서 론

탄소섬유의 제조는 PAN 섬유를 200~300°C 에서 산화하여 열안정화시키고 그 후 700~1800°C 의 고온으로 탄화시키는 두 공정으로 나뉘는데, 산화공정에서 소요되는 처리시간이 전체공정시간의 70~

80%이고 제품의 여러 물성이 이 산화공정의 열처리조건에 크게 영향받음이 알려져 있어서, 산화공정의 열처리시간을 단축하면서도 우수한 물성의 탄소섬유를 제조하기 위한 연구가 경쟁적으로 진행되고 있다.

산화공정에서 PAN 섬유가 열분해될 때 일어나는

반응메카니즘은 아직까지도 불확실하지만, Friedlander 등[1], Bailey와 Clarke[2] 등이 고리화반응을 중심으로 가장 가능한 메카니즘을 보고한 바 있고, Grassie와 McGuchan[3]은 4 wt%의 methyl acrylate를 포함하는 PAN공중합체가 산화공정에서 탈수소화, 가교결합등의 반응을 지연시키고 주로 고리화반응을 일으키며 이에 의한 최종탄소섬유의 물성이 우수함을 밝힌 후, 근래에는 탄소섬유를 생산하기 위한 precursor로서 다양한 PAN 공중합체를 사용하게 되었다.

PAN의 고리화반응에 의한 전환율은 Turner와 Johnson[4]의 열분해시 발생하는 기체생성물 분석, Bahl과 Manacha[5]의 섬유의 수축과 고리화의 정량적관계등으로부터 알 수 있으나 Müller[6]는 원료섬유의 DTA곡선의 최고점 높이(H)와 산화 처리된 섬유의 DTA곡선의 최고점 높이(H')의 차, ΔH를 구하고, ΔH/H를 상대고리화도, R̄라 정의하여 이 값으로부터 고리화반응의 진행정도를 쉽게 판단할 수 있도록 하였다.

그러나 아직까지도 산화공정의 문제점이 많으며 공업화를 위한 최적조건등은 몇몇 생산회사의 know-how로서 전혀 밝혀지지 않고 있다.

따라서, 본 연구는 탄소섬유의 공업화를 위한 실험의 일환으로 PAN 공중합체섬유의 산화장치를 scale up하고, 고리화반응을 반응속도식으로 해석하며, scale up한 장치에 대하여 여러가지 산화처리조건에 따르는 상대고리화도를 측정하여 최적처리조건을 제시하고자 하였다.

2. 이 론

탄소섬유 제조용 PAN섬유는 고체산화반응을 균일하게 진행시키기 위하여 가능한 최소직경(10μm 이하)으로 방사, 제조되었으며, 이 PAN섬유의 산화공정에서의 열분해반응은 발열반응으로서 원료섬유 및 열분해반응을 실시한 섬유를 각각 DTA 분석한 결과가 Fig. 1과 같다[7].

그림으로부터 DTA곡선의 최고점은 발열반응에 의한 온도상승을 보인 것이며 열분해반응의 진행정도에 따라서 최고점의 높이가 다르게 나타난다. 대체로 원료섬유는 180℃에서부터 고리화반응이 일어났고, 한차례의 산화공정을 거친 섬유는 200℃ 이

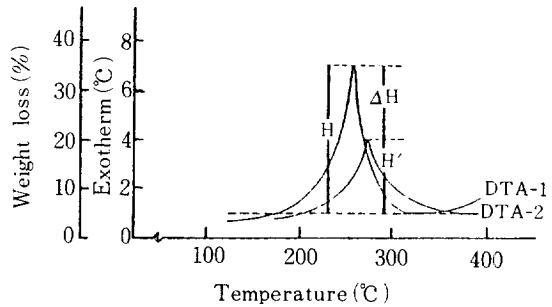


Fig. 1. DTA curves of PAN copolymer fiber. DTA-1; raw fiber, DTA-2; oxidized fiber

후에서 고리화반응이 시작되며 최고점의 위치가 더 높은 온도에서 발생함을 알 수 있다.

한편, PAN의 단량체, A가 고리화반응생성물, P로 전환될 때 활성화에너지가 열처리온도에 별로 영향받지 않는다고 가정하면 반응속도상수 K는 Arrhenius 식을 적용할 수 있으며 전체의 고리화반응은 다음과 같이 정리할 수 있다.



$$\frac{dC_A}{dt} = -KC_A^n \quad (2)$$

$$K = K_o \exp(-E/RT) \quad (3)$$

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (4)$$

$$\frac{dX}{dt} = K_o C_{A0}^{n-1} (1-X)^n \exp(-E/RT) \quad (5)$$

(5)식을 해석하는데는 등온열처리 과정과 비등온열처리 과정으로 구분할 수 있는데, 여기에서는 반응로 내의 온도분포가 균일한 등온열처리공정만을 고찰하기로 한다.

등온열처리 과정일때의 (5)식을 적분하면 반응차수, n에 따라서 다음식들을 얻게 된다.

$$n = 1 \text{ 일때,} \\ -\ln(1-X) = K_o \exp(-E/RT) \cdot t \quad (6a)$$

$$n \neq 1 \text{ 일때,} \\ -\left[1 - \frac{1}{(1-X)^{n-1}}\right] = (n-1)K_o C_{A0}^{n-1} \exp(-E/RT) \cdot t \quad (6b)$$

여기에서, 반응의 전환율을 X대신에 R̄로 대체하고, 또한 원료섬유를 어느 열처리온도까지 승온 시키는 동안에도 어느정도 고리화반응이 일어난다고 가정하여 (6a) (6b)식들을 다시 정리하면,

n = 1 일때,

$$-\ln\left(\frac{1-\bar{R}}{1-\bar{R}_0}\right) = K_0 \exp(-E/RT) (t-t_0) \quad (7a)$$

n ≠ 1 일때,

$$\left[\frac{1}{(1-\bar{R})^{n-1}} - \frac{1}{(1-\bar{R}_0)^{n-1}} \right] = (n-1)K_0 C_{A_0}^{n-1} \exp(-E/RT) (t-t_0) \quad (7b)$$

t₀ 는 T 까지의 승온시간, \bar{R}_0 는 t₀ 기간의 상대고리화도임을 나타낸다.

3. 실험

3-1. 실험장치

실험에 사용된 장치의 개략도는 Fig. 2 와 같다. A에서 풀린 원료섬유는 B와 E의 삼중롤러 및 D의 하중 W에 의하여 고리화반응시 섬유에 작용하는 장력을 일정하게 유지할 수 있도록 하였다. C는 전기가열식 산화로로서 로내의 온도를 일정하게 유지 혹은 임의 속도로 상승시킬 수 있도록 제작하였다.

3-2. 실험재료

실험에 사용한 시료는 PAN copolymer (Caurtelle Co. 영국) 섬유로서 그 성분 및 물성은 Table 1 과 Table 2 에 각각 나타나 있다.

3-3. 실험방법

산화로의 온도를 상승시켜 일정한 온도에 도달하게 하고 온도분포를 균일하게 한 후, 시료를 투입한다. 각각의 온도와 처리시간에 따라 산화된 섬유를 간헐적으로 채취하고, 채취한 시료를 DTA (Netzsch Co. STA 409, 서독)로 분석하여 상대고리화도

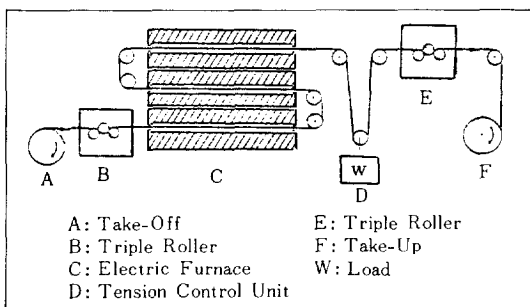


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Components of PAN copolymer fiber.

Component	Molecular weight	wt %	Mole %
PAN*	65.07	93	95.2
MA**	86.09	6	4.3
ITA***	130.10	1	0.5

*PAN의 Molecular weight는 cyclization 반응에 의해 단일화구조를 형성할 수 있는 unit monomer의 분자량임.

**Methyl acrylate

***Itaconic acid

Table 2. Physical properties of PAN copolymer fiber.

Density	[g/cm ³]	1.20
Denier	[g/9KM-fiber]	1.12
Number of filament	[EA]	12000
Cross section area of a filament	[mm ²]	1.039 × 10 ⁻⁴
Tensile strength	[MN/m ²]	695.4
Young modulus	[GN/m ²]	12.7
Extension at break	[%]	16.1

와 고리화 반응차수를 결정하였다. DTA 측정은 25 mg의 시료를 10°C/min로 가열하면서 200 cm³/min의 공기를 통과시키는 상태에서 수행되었고, 밀도 측정에는 density bottle 법(4)을 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. PAN 공중합체 섬유의 고리화

본 시료의 산화처리 온도에 대한 고리화 정도를 알아보기 위하여 먼저 180°C 까지 예열한 후, 계속하여 1°C/min로 승온하면서 10°C 간격으로 채취하여 상대고리화도와 밀도변화를 측정하였다. Fig. 3 으로부터 시료는 180°C 이후부터 서서히 그 색깔이 흰색에서 갈색으로 변하면서 고리화반응의 징후를 보이고 210°C까지는 완만히 증가하다가 210°C에서부터 240°C까지는 급격히 증가하였다. 그러나 250°C에서는 0.52의 상대고리화도 값을 보이고 260°C 이상에서는 더 이상의 고리화반응이 일어나지 않았다. 이상의 결과는 Burlant와 Parsons(8)의 색깔

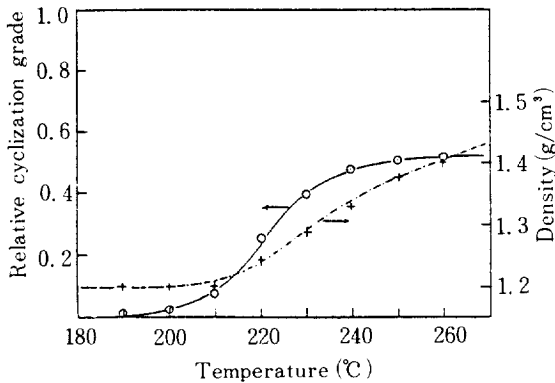


Fig. 3. Relative cyclization grade and density of PAN copolymer fiber with respect to heat treatment temperature.
heating rate; 1 °C/min.

변화, Turner와 Johnson[4]의 nitrile기 전환율 측정 결과와도 유사하였으며, Bahl와 Manocha[5]도 PAN 섬유를 공기중에서 가열하면 180°C 이후부터 길이의 수축이 발생하고 이 수축은 고리화에 원인이 있으며, 215°C에서 10시간 열처리 한 결과 약 27%의 수축이 일어났는데 이것은 약 55%의 고리화에 해당함을 보고한 바 있다.

한편 본 실험에서는 260°C~265°C에서 갈색의 시료가 갑자기 짙은 검정색으로 변하면서 부분적으로 섬유가 끊어지는 현상이 발생하고 270°C 이후는 끊어지는 현상이 심하여 1°C/min의 승온속도로는 더 이상 올릴 필요가 없었으며 Fitzer와 Müller[9]도 250°C 이하에서의 섬유의 수축에 관심을 보였다.

밀도는 또한 섬유의 수축에 따라 증가함이 보고되어 있으며[5], 본 실험에서도 역시 상대고리화도와 유사한 증가 추세를 보이고 있다. 그러나 더 이상의 고리화반응이 진행되지 않는 260°C 이후에도 밀도가 다소 증가하는 것은 고리화반응 이후에 발생하는 탈수소화반응, nitrile 집단의 중합등이 원인으로 믿어진다.

Watt와 Johnson[10]은 220°C에서 5시간 산화시켰으며, Bahl와 Manocha[5]는 215°C에서 10시간 열처리 한 결과를 제시했으나, Fitzer와 Müller[9]는 250°C가 최적의 산화공정온도라고 보고하였으며, 본 실험의 목적 중 한가지는 산화공정시간을 단축하는 것이므로, 여기에서는 PAN공중합체의 최적 산화공정온도로 240~250°C가 선정될 수 있었다.

한편, Fig. 3의 각 온도에서의 상대고리화도 값들은 그 온도를 유지하고 계속해서 열처리하여 얻게 되는 고리화반응의 $\bar{R}_o(t=t_o)$ 값이라 할 수 있다.

4 - 2. 고리화의 반응차수

PAN공중합체 섬유의 산화공정에서의 고리화반응 효율을 높이고 또한 반응차수를 구하기 위하여 이전의 방법대로 180°C에서부터 210~250°C까지 시료를 1°C/min의 승온속도로 상승시킨 후, 각 온도에서의 가열시간에 따르는 상대고리화도를 측정 한 결과가 Fig. 4와 같다. 그림으로부터 Fig. 3과는 달리 일정한 온도에서 산화처리하면 처음 4시간까지는 \bar{R} 값이 급격하게 증가하고 있으나 긴 시간으로 보면 대수적으로 증가하며, 처리시간에 따라 \bar{R} 값을 1에 접근시킬 수 있음을 알 수 있다. 한편 Fitzer와 Fiedler[11] 및 Noh와 Yu[12]는 250°C에서 1.5시간 처리하면 75%의 고리화반응이 일어나며 이 값이 최대값이라고 보고하였으나 이들은 순수한 PAN섬유를 사용한 경우이고, 본 실험에서는 250°C에서 1.5시간의 \bar{R} 값이 약 0.8이었는데 이는 시료가 PAN공중합체섬유이기 때문이며 Grassie와 McGuchan[3]도 PAN공중합체는 산화반응시 잔류 산소의 억제제를 받지 않아서 고리화반응의 효율이 우수함을 보고한 바 있다.

이제 $t_o = 0$ 로 놓고 (3)식을 대입하여 (7a), (7b) 식을 다시 정리하면 (8a), (8b) 식들을 얻게 된다.

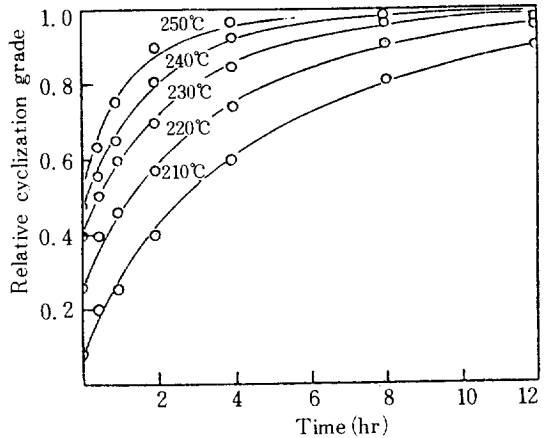


Fig. 4. Relative cyclization grade of PAN copolymer fiber with respect to heat treatment time.

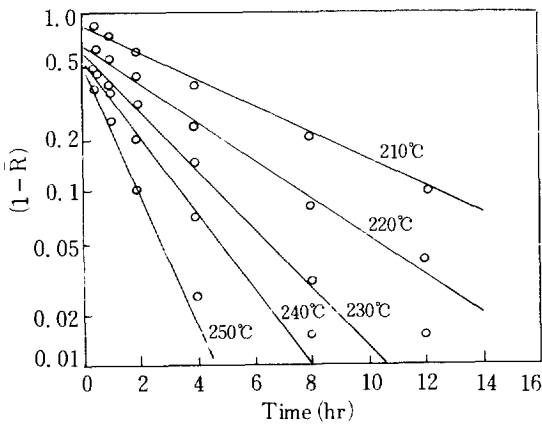


Fig. 5. Relationship between $\ln(1-\bar{R})$ and heat treatment time.

$n = 1$ 일 때,

$$\ln(1-\bar{R}) = \ln(1-\bar{R}_0) - K \cdot t \quad (8a)$$

$n \neq 1$ 일 때,

$$\left[\frac{1}{(1-\bar{R})^{n-1}} - \frac{1}{(1-\bar{R}_0)^{n-1}} \right] = (n-1) C_{A_0}^{n-1} \cdot K \cdot t \quad (8b)$$

그리고 반응차수를 구하기 위하여 Fig. 4의 결과를 먼저 (8a) 식의 $\ln(1-\bar{R})$ 대 t 의 관계로 도시한 결과, Fig. 5와 같이 기울기들이 모두 직선으로 나타나므로 적어도 4시간 이내의 산화처리 또는 약 0.9의 상대고리화도가 발생할 때까지는 고리화반응에 대한 반응차수가 1이라고 결론지을 수 있는데 Fitzer 등(9, 13)과 Talaku 등(14)도 PAN공중합체의 고리화에 대한 반응차수가 1 혹은 1 ± 0.1 이라고 발표한 바 있다.

4 - 3. 고리화반응의 활성화에너지

고리화반응이 활발한 210~250°C에서의 활성화 에너지를 계산하기 위하여 Fig. 5의 각 기울기에서 구한 반응속도상수 값들을 반응온도 변화에 대하여 도시한 결과가 Fig. 6과 같다. 그림으로부터 실험 범위의 온도에서 (3)식에 부합하는 직선을 얻었으며, 기울기와 절편값으로부터 활성화에너지, E 는 21.44 kcal/mole와 $K_0 = 2.2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ 을 계산할 수 있었다. 한편, Fitzer(9)는 순수한 PAN(Dralon T-Farbenfabriken Bayer)의 공기중에서의 고리화반응에 대한 활성화에너지, $E=34 \text{ Kcal/mole}$, $K_0 = 0.3 \sim 1.5 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ 에 비하여 5% methyl acry-

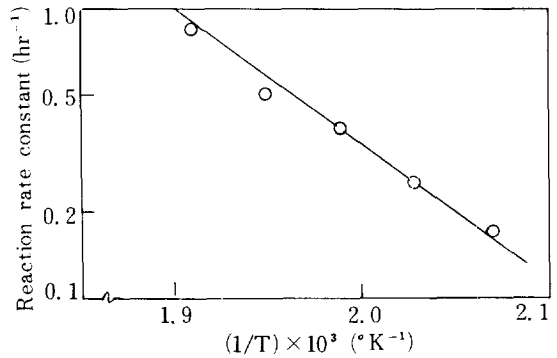


Fig. 6. Relationship between reaction rate constant and heat treatment temperature.

late가 함유된 PAN공중합체(Dolan-Farbwerke Hoechst)는 $E=26.6 \text{ kcal/mole}$ 와 $K_0 = 0.1 \sim 1.5 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ 로서 PAN공중합체의 활성화에너지가 더 낮음을 보고하였다. 이러한 사실 및 앞에서 설명한 상대고리화도의 증가를 고려할 때 PAN공중합체의 comonomer인 methyl acrylate가 고리화반응의 촉매 역할을 함이 틀림없다. Noh와 Yu(12)가 PAN 섬유의 nitrile 집단의 분해에서 $E=43 \text{ kcal/mole}$, $K_0 = 1.5 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ 을, 그리고 Takaku등(14)이 PAN공중합체 섬유의 열분해시 220~290°C에서 $E = 23.49 \text{ kcal/mole}$ 임을 보고한 것도 같은 결론을 제시하고 있다. 즉, 소량의 comonomer가 포함된 PAN공중합체의 산화에서는 고리화반응이 촉진되기 때문에 탈수소화반응등이 지연되거나 발생하지 않는다고 볼 수 있다. 본 실험에서 측정된 활성화에너지 값은 다른 연구자들의 측정값과 유사했으나 K_0 값이 큰 차이를 보이고 있음은 더욱 연구할 필요를 느낀다.

4 - 4. 열처리 온도와 시간에 대한 고찰

산화공정의 적절한 열처리 온도와 열처리 시간을 제시하기 위하여 180°C 이후 계속 1°C/min의 승온속도로 가열하면서 얻은 점선 \bar{R} 값과 일정한 온도에 도달한 후 그 온도에서 처리시간에 대하여 구한 실선 \bar{R} 값을 비교한 결과가 Fig. 7과 같다. 즉 210°C의 경우, 계속하여 1°C/min의 승온속도로 가열하면 30분 후 240°C가 되며 이때의 \bar{R} 값은 Fig. 3의 값 0.48이 되나 210°C에서 그대로 30분 유지하면 Fig. 4의 값 0.2가 되어 일견 후자가 불량한 듯

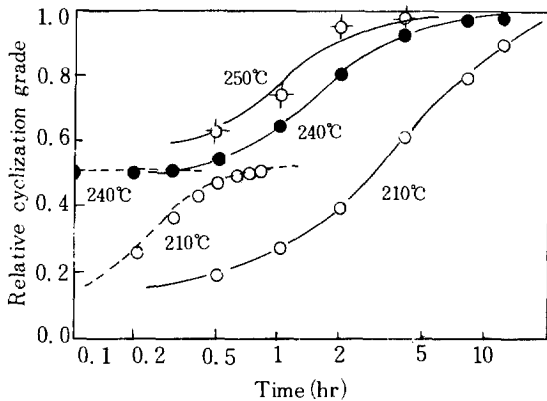


Fig. 7. Relative cyclization grade of PAN copolymer fiber with respect to heat treatment time.

—; isothermal, ---; non-isothermal with the heating rate of $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 180°C .

하다. 그러나 전자는 260°C 이후부터 끊어지는 현상이 나타날 뿐만아니라 최대 \bar{R} 값이 0.5 정도이며 탄화공정 후의 제품의 물성이 불량한 대신에 후자는 충분한 시간이면 \bar{R} 값이 1.0에도 육박하며 탄화공정 후의 제품도 우수하다. 이러한 사실은 PAN 공중합체 섬유의 고리화반응에서 촉매로 작용하고 있는 comonomer는 260°C 이내에서 특히 유효하게 작용하며, Fig. 7에서 알 수 있는 바, 각각의 온도에서 약 30분 정도의 활성화를 위한 잠복기(lag phase)가 존재함을 보이고 있다. 그리하여 이 잠복기없이 계속 승온되면 comonomer가 충분한 촉매 역할을 못하므로 고리화반응이 불완전하게 진행되다가 곧이어 탈수소화등 원하지 않는 다른 반응들이 연속되어 \bar{R} 값이 낮고 최종 제품의 물성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 240°C , 250°C 의 경우도 일단 그 온도에 도달한 후 계속하여 승온하여도 \bar{R} 값은 별로 증가하지 않을 뿐만아니라 20분 또는 10분 후면 역시 끊어지는 현상이 나타났지만, 그 온도에서 일정하게 유지되면, 240°C 의 경우는 4시간이면 \bar{R} 값이 약 0.9에 이르며, 250°C 의 경우는 2시간이면 0.9에 도달하여 고리화반응의 효율을 높일 수 있었다.

한편, \bar{R} 값이 얼마이면 최종 제품의 물성이 가장 우수한지는 아직까지 보고된 바 없다. 그러나 Johnson 등[15]은 순수한 PAN인 경우 약 40%의 섬유의 수축(약 80~85% 고리화에 해당), Cooper 등

[16]은 PAN 공중합체에 대하여 220°C 에서 5시간을 적정한 산화처리조건으로 예시하고 있으며, 그 외의 여러 특허들을 분석해보면 대략 75~85%의 고리화반응이 진행된 내염섬유가 다음의 탄화공정에 사용되고 있음을 알 수 있다. 그러므로 본 실험의 결과로부터도 \bar{R} 값이 0.7~0.9의 범위에 드는 조건으로 진행된 내염섬유를 선정하여 탄화를 시행하면 되겠으나, 본 실험의 목적 중 한가지는 산화시간을 단축하는 일이므로 240°C 에서 2시간 또는 250°C 에서 1시간을 최적산화조건으로 제시할 수 있다.

5. 결 론

1. PAN 공중합체 섬유의 산화공정에서 승온속도를 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 지속할 경우, 고리화반응은 180°C 정도부터 정후를 보였고 약 210°C 에서부터는 급격히 진행되다가 260°C 에 이르면 섬유의 끊어지는 현상이 나타났고 최대 상대고리화도는 약 0.52가 되었다.

2. PAN 공중합체 섬유를 $210\sim 250^{\circ}\text{C}$ 범위에서 등온 열처리하면 comonomer는 약 30분간의 잠복기를 통하여 고리화반응을 촉진하며 대략 0.9 이내의 상대고리화도 값을 보였다.

3. PAN 공중합체의 고리화반응은 1차반응이었고 활성화에너지는 약 $21.44\text{kcal}/\text{mole}$, 반응속도상수의 빈도인자는 $2.2 \times 10^9 \text{sec}^{-1}$ 이었다.

4. PAN 공중합체의 상대고리화도 값은 열처리 방법에 따라 0.9 이상으로 증가시킬 수 있으나, 탄화공정에 주입되는 내화섬유의 상대고리화도 값을 0.7~0.9로 유지하기 위한 최적 산화처리조건으로는 240°C 에서 2시간 또는 250°C 에서 1시간의 등온 열처리가 제시되었다.

NOMENCLATURE

- C : concentration of reactant
- C_{t_0} : concentration of reactant at $t=t_0$.
- E : activation energy, cal/g-mol
- H : height of energy loss in DTA of raw PAN copolymer fiber
- H' : height of energy loss in DTA of oxidized PAN copolymer fiber
- ΔH : difference between H and H'

- K : reaction rate constant
 K_0 : frequency factor
 n : reaction order
 R : gas constant, cal/g-mol, °K
 \bar{R} : relative cyclization grade at time t
 \bar{R}_0 : relative cyclization grade at t=t₀
 X : conversion

REFERENCES

1. Friedlander, H.N., Peebles, L.H., Brandrup, J. and Kirby, J.R.: *Macromolecules*, vol. 1, No. 1, 79 (1968).
2. Bailey, J.E. and Clarke, A.J.: *Nature*, **234**, 522 (1971).
3. Grassie, N. and McGuchan, K.: *Eur. Polym. J.*, **7**, 1091 (1971).
4. Turner, W.N. and Johnson, E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2073 (1969).
5. Bahl, O.P. and Manocha, L.M.: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **48**, 145 (1975).
6. Müller, D.J.: Ph.D. Dissertation, Institut für Chemische Technik, Karlsruhe Univ., Karlsruhe, W. Germany (1973).
7. Seong, H.J.: M.S. Thesis, Chungnam Nat. Univ., Chungnam, Korea (1984).
8. Burlant, W.J. and Parsons, J.L.: *J. Poly. Sci.*, **22**, 249 (1956).
9. Fitzer, E. and Müller, D.J.: *Carbon*, **13**, 63 (1975).
10. Watt, W. and Johnson, W.: *Appl. Polym. Symp.*, No. 9, 215 (1969).
11. Fitzer, E. and Fiedler, A.K.: *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Tagung, Detroit 14*, 401 (1973).
12. Noh, I. and Yu, H.: *J. Polym. Sci.*, **34**, 721 (1966).
13. Fiedler, A.K., Fitzer, E. and Müller, D.J.: *Makromol. Chem.*, **144**, 117 (1971).
14. Takaku, A., Kobayashi, T., Terui, S., Okui, N. and Shimiju, T.: *Fibre Sci. and Tech.*, **15**, 87 (1981).
15. Johnson, W., Phillips, L.N. and Watt, W.: U.K. Patent, No. 1110791 (1968).
16. Cooper, G.A., Mayer, R.M. and Watt, W.: U.K. Patent, No. 1352141 (1974).