

Д.Н. Черненко, Н.Ю. Бейлина, Н.М. Черненко

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКИ ИСХОДНЫХ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НИТЕЙ НА ПРОЧНОСТЬ ГРАФИТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН И ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ

(ОАО «НИИГрафит»)
e-mail: onizsky@mail.ru

Настоящая статья посвящена исследованию влияния предварительной отделки гидратцеллюлозных нитей на прочность графитированных волокон и изменения свойств углеродных волокон в зависимости от условия получения карбонизованных волокон на основе гидратцеллюлозных волокон (ГЦВ), полученных по вискозному методу, которые подвергаются высокотемпературному нагреву. В качестве объекта исследования был использован гидратцеллюлозный волокнистый материал в виде кордной технической нити 192 текс или ткани различной текстильной структуры.

Ключевые слова: гидратцеллюлозные вискозные волокна, углеродные волокна, карбонизация, графитизация, термохимическое превращение, релаксация, катализатор

Гидратцеллюлозный волокнистый материал предварительно отмывали в воде при температуре (20–100)°С в течение (10–20) мин или в (5–10)%-ном растворе релаксатора при температуре (80–100)°С в течение (20–45) мин.

В ряде экспериментов перед отделкой образцы ткани подвергали облучению пучком быстрых электронов в ускорителе электронов типа ЭЛВ-1 в токе пучка (1–3) μA и энергии (0,5–0,7) МэВ.

Катализатор карбонизации на образцы гидратцеллюлозного материала наносили пропиткой в водном растворе с последующей сушкой.

Прошедший все подготовительные стадии перед карбонизацией: отмывку, сушку или облучение, тепловлажностной синтез катализатора на поверхности волокна, пропарку и окончательную сушку или отдельные стадии: облучение + синтез катализатора – гидратцеллюлозный волокнистый прекурсор углеродного волокна подвергается карбонизации и графитации.

В проводимых экспериментах варьированию подвергался исследуемый параметр, а приготовление прекурсора осуществлялось при одних и тех же параметрах режима: отмывка в воде при температуре $80 \pm 30^\circ\text{C}$ или в $10 \pm 5\%$ -ном растворе релаксатора при температуре $90 \pm 30^\circ\text{C}$, сушка при $90 \pm 30^\circ\text{C}$, облучение быстрыми электронами при токе пучка $2 \pm 1,5 \mu\text{A}$, энергии $0,5 \pm 0,2 \text{ MeV}$, концентрация раствора при синтезе катализатора – $15 \pm 5\%$, длительность синтеза $30 \pm 10 \text{ min}$, пропарка – $90 \pm 30^\circ\text{C}$, сушка – $90 \pm 30^\circ\text{C}$. Указанные значения параметров приняты как оптимальные и определены при проведении специальных экспериментов.

При анализе экспериментальных данных опыты, в которых полученные графитированные нити имели прочность выше 1000 гс/нить, оценивались как положительные.

Прочность карбонизованных нитей во всех экспериментах превышает прочность графитированных нитей, но изменение ее не всегда следует характеру изменения прочности графитированных, в зависимости от изменения численных значений, исследуемых параметров процесса. Поэтому изменение свойств карбонизованных нитей не учитывалось при определении оптимальных параметров.

На рис. 1–3 представлены графики, характеризующие параметры предварительной отмывки исследуемого вискозного волокнистого материала, на рис. 1, 2 – графики влияния концентрации водного раствора релаксатора и температуры отмывки вискозного волокна на прочность углеродных нитей, на рис. 3 – влияние температуры сушки после отмывки на прочность графитированных нитей.

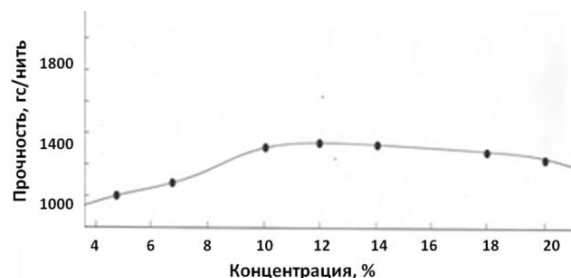


Рис. 1. Влияние концентрации раствора релаксатора при отмывке вискозного волокна на прочность углеродных графитированных нитей

Fig. 1. The influence of the concentration of relaxation agent solution at washing the viscose fiber on strength of carbon graphitized filaments

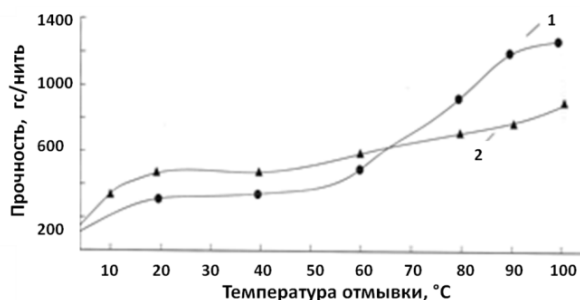


Рис. 2. Влияние температуры $10 \pm 5\%$ -ного раствора релаксатора (1) и воды (2) при отмывке вискозного волокна на прочность графитированного волокна

Fig. 2. The influence of temperature of $10 \pm 5\%$ solution of relaxation agent (1) and water (2) at washing the viscose fiber on strength of graphitized fiber

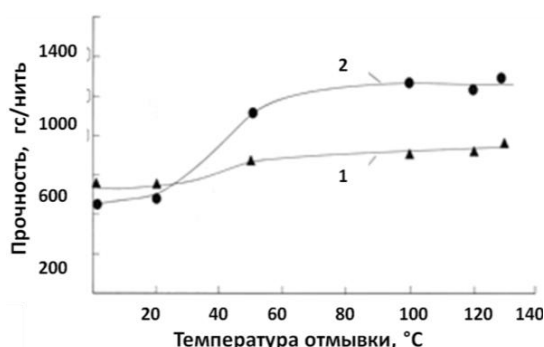


Рис. 3. Влияние температуры сушки вискозного волокна после отмывки в воде (1) и в $10 \pm 5\%$ -ном водном растворе релаксатора (2) при температуре $100 \pm 30^\circ\text{C}$ (при кипении воды и раствора) в течение 30 мин на прочность получаемого графитированного волокна

Fig. 3. The influence of the drying temperature of viscose fiber after washing in water (1) and in $10 \pm 5\%$ aqueous relaxation agent solution (2) at a temperature of $90 \pm 30^\circ\text{C}$ for 30 min on the strength of the resulting graphitized fiber

По данным рис. 1, более высокая прочность графитированных углеродных нитей может быть достигнута, если отмывку исходных вискозных волокон проводить в $10 \pm 5\%$ -ном водном растворе релаксатора при температуре кипения раствора ($90 \pm 30^\circ\text{C}$) (по данным рис. 2). По ходу кр. 2 на рис. 1 видно, что увеличение прочности графитированных нитей происходит с закреплением отмывочного раствора, начиная от 5%, и продолжается до концентрации $10 \pm 5\%$. Оптимальным значением концентрации раствора релаксатора является $15 \pm 5\%$. Повышение концентрации более 20% не приводит к увеличению прочности углеродных волокон, а концентрация раствора меньше 5% не вызывает изменения прочности, которая ниже прочности, получаемой при $10 \pm 5\%$.

По данным, представленным на рис. 2, при использовании исходного волокна без отмывки получается очень непрочное углеродное волокно. Отмывка в воде (кр. 2) повышает прочность угле-

родного волокна, но получаемая прочность все же не достаточна, однако отмывка в воде при кипении значительно снижает содержание различных веществ на поверхности волокна и тем самым улучшает качество других жидкостных операций за счет уменьшения загрязнения рабочих растворов.

Более значительное повышение прочности углеродных волокон наблюдается, если отмывка вискозного волокна проводилась в $10 \pm 5\%$ -ном водном растворе релаксатора при температуре кипения раствора (100°C) (кр. 1 на рис. 2).

На рис. 3 представлены результаты экспериментов по определению оптимальной температуры сушки вискозного волокна после отмывки в воде (1) и в $10 \pm 5\%$ -ном водном растворе релаксатора (2) по изменению прочности получаемого графитированного волокна.

Из анализа полученных результатов следует, что исключение сушки материала, отмытого в растворе релаксатора, снижает прочность получаемого графитированного волокна вдвое. Температура сушки волокна после отмывки в воде мало влияет на изменение прочности графитированных нитей. Наилучший результат в данной серии экспериментов получен в результате сушки отмытого в растворе релаксатора вискозного волокна при температуре $100 \pm 10^\circ\text{C}$. Увеличение температуры сушки выше 110°C дает нестабильные результаты по прочности графитированного волокна, а при сушке материала ниже 80°C прочность графитированных волокон снижается. В таблице представлены результаты экспериментов по определению оптимальных параметров облучения вискозного волокна.

Таблица

Влияние режима облучения вискозного волокна на прочность графитированных нитей

Table. Influence of irradiation parameters of viscose fiber on the strength of graphite filaments

Стадия приготовления прекурсора	Режим облучения		Прочность графитированной нити гс/нить
	Ток пучка электронов мкА	Энергия пучка MeV	
Отмывка в воде	1	0,5	1300
	2	0,6	1250
	3	0,7	1400
	5	0,7	300
Отмывка в растворе релаксатора	1	0,5	1350
	2	0,6	1600
	3	0,7	1480
	5	0,7	380
Исходное волокно без отмывки	1	0,5	1200
	2	0,6	1450
	3	0,7	1580
	5	0,7	309

Анализ данных таблицы позволяет сделать вывод, что облучение вискозных волокон, подвергнутых отмывке в воде и в растворе релаксатора, а также без отмывки, обеспечивает условия получения графитированных нитей повышенной прочности.

Облучение вискозного материала по режиму с параметрами, отличающимися от рекомендуемых, резко снижает прочность получаемых графитированных волокон.

Соотношение компонентов комплексного раствора катализатора оказывает существенное влияние на прочность графитированных образцов, в то время как прочность карбонизированных волокон мало зависит от этого соотношения (рис. 4). Наблюдаемая зависимость прочности от соотношения масс компонентов обусловлена изменением условий кристаллизации катализатора из раствора при сушке пропитанной гидратцеллюлозной ткани.

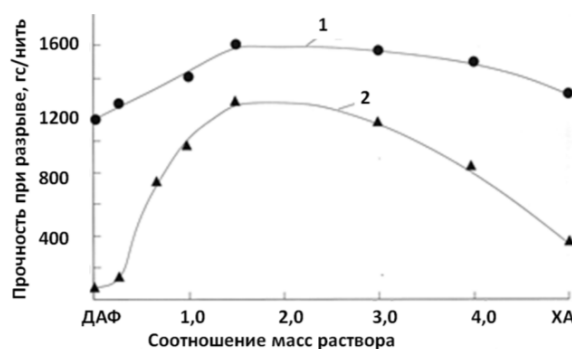


Рис. 4. Влияние соотношения масс исходных компонентов комплексного раствора катализатора карбонизации на прочность углеродных нитей: 1 – карбонизованные нити; 2 – графитированные нити

Fig. 4. The influence of mass ratio of the starting components of catalyst complex solution of carbonization on strength of carbon fibers: 1 – carbonized yarn; 2 – graphitized yarn

На рис. 5 представлены результаты комплексного исследования влияния длительности отмывки в растворе релаксатора на изменение температуры максимальной скорости термического разложения отмытого и высушенного вискозного волокна (кр. 1) и длительности синтеза катализатора на прочность углеродных нитей (кр. 2, 3)

По ходу кр. 1 на рис. 5 можно судить о начальных изменениях структуры волокна (перестройки текстуры и фибрил) при повышении длительности обработки в растворе химиката. Но эти начальные структурные перестройки остаются на таком уровне, что не происходит существенного изменения реакций пиролиза, которое проявляется в изменении скорости терморазложения, хотя и наблюдается ее незначительное повышение. Такое изменение скорости потери массы приводит к значительному падению прочности углеродных волокон (кр. 2 на рис. 5).

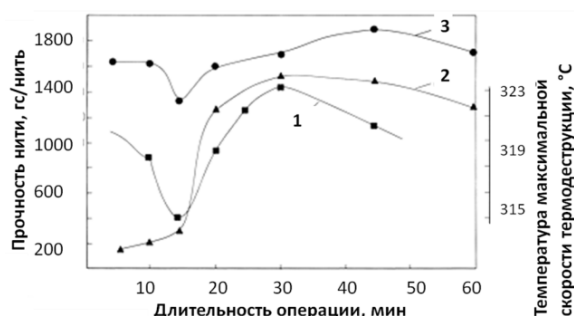


Рис. 5. Влияние длительности операции отмывки в $10 \pm 5\%$ -ном растворе релаксатора на температуру максимальной скорости терморазложения вискозного волокна (1) и операции синтеза катализатора (2, 3) на прочность углеродных нитей: 2 – графитированная нить; 3 – карбонизованная нить

Fig. 5. The influence of duration of washing operation in $10 \pm 5\%$ relaxation agent solution on a temperature of maximum rate of thermal decomposition of viscose fiber (1) and the operation of the catalyst synthesis (2, 3) on the strength of carbon fibers: 2 – graphite thread; 3 – carbonized thread

Только начиная с длительности отмывки волокна в растворе релаксатора, равной 15 мин, происходит возрастание и температуры максимальной скорости разложения, и прочности получаемых углеродных волокон, которое наблюдается в течение проведения указанных операций с увеличением длительности до 45 мин.

Зависимость прочности углеродных волокон от концентрации комплексного раствора исходных компонентов катализатора представлена в виде графика на рис. 6. Указанная зависимость имеет экстремальный характер. Применение раствора для синтеза катализатора с концентрацией меньше 12% мас., а так же больше 20% мас. приводит к существенному снижению прочности получаемых углеродных волокон.

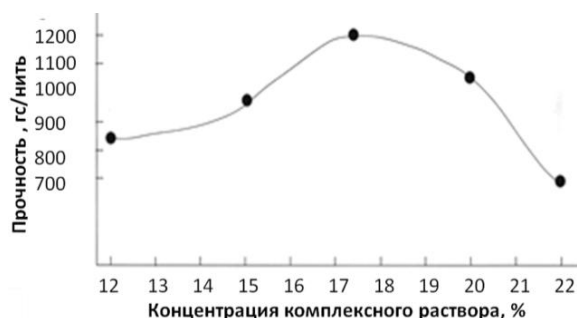


Рис. 6. Зависимость прочности графитированных нитей от концентрации комплексного раствора исходных компонентов катализатора карбонизации вискозных волокон

Fig. 6. The dependence of strength of graphitized filaments on concentration of the complex solution of starting components of carbonization catalyst of viscose fibers

На рис. 7 представлены графики зависимости прочности углеродных нитей от температуры и длительности пропарки и окончательной сушки прекурсора после операции синтеза катализатора.

По ходу кр. 2, прочность получаемых графитированных нитей увеличивается с возрастанием температуры пропарки и сушки. В интервале температур от 90 до 130°C прочность получаемых в условиях эксперимента графитированных нитей достигает максимального значения.

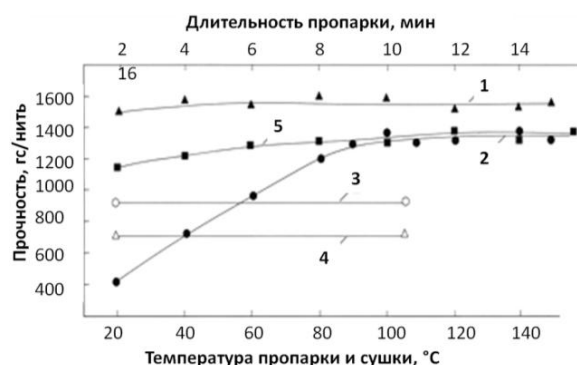


Рис. 7. Зависимость прочности углеродных нитей от температуры (1–4) и длительности (5) пропарки и окончательной сушки прекурсора после синтеза катализатора: 1 – карбонизованные нити; 2–5 – графитированные нити; 3 – прекурсор после синтеза катализатора хранился в течение 24 ч при 20°C в эксикаторе, затем подвергался пропарке и окончательной сушке; 4 – прекурсор после синтеза катализатора хранился на воздухе в течение 6 час, затем подвергался пропарке и сушке

Fig. 7. The dependence of strength of carbon fibers from the temperature (1–4) and the duration (5) of steaming and the final drying of precursor after catalyst synthesis: 1 – carbonized filament; 2–5 – graphite yarn; 3 – the precursor after the synthesis of the catalyst was kept for 24 hours at 20°C in a desiccator, and then subjected to steaming and final drying; 4 – the precursor after synthesis of the catalyst was kept in air for 6 hours then subjected to steaming and drying

В экспериментах, проведенных при более высоких температурах пропарки, зафиксировано появление отчетливых признаков начала пиролиза волокна и падение стабильности свойств графитированной нити. Поэтому увеличение температуры пропарки и сушки выше 130°C следует признать нецелесообразной. Снижение температуры пропарки и сушки ниже 90°C сопровождается значительным уменьшением прочности графитированных нитей, а на прочность карбонизированных нитей это практически не оказывает влияния.

Специально проведенные эксперименты показали, что хранение прекурсора перед пропаркой и сушкой на воздухе при температуре 20°C оказывает очень неблагоприятное влияние на прочность получаемых графитированных нитей.

По ходу кр. 5 на рис. 7 можно сделать вывод, что длительность пропарки и сушки не столь сильно влияет на прочность получаемых графитированных нитей, как температура. Если пропарка и сушка прекурсора проводится при температуре выше 100°C, то влага испаряется очень быстро, в

течение 2–4 мин, однако кроме физического испарения протекают так же реакции химического взаимодействия компонентов катализатора с активными группами макромолекул целлюлозы и изменяются условия осаждения катализатора, оказывающие влияние на длительность протекания реакций пиролиза. Поэтому на их протекание необходимо дополнительное время, которое укладывается в интервал 10–15 мин. При такой длительности процессов пропарки и сушки, получаемые графитированные нити характеризуются максимальной прочностью.

Далее рассмотрено изменение свойств углеродных волокон при высокотемпературной обработке.

В процессе получения углеродных волокон завершающей стадией является высокотемпературная обработка карбонизованных волокон, в которых происходит термохимическое превращение по схеме $(C_{36}H_5O) \xrightarrow{3000^\circ C} (C_{28}H)$ [1] и полиморфные превращения: образование и рост углеродных кристаллов, их ориентация и формирование текстуры, изменение дефектности, удельной поверхности и др. [2]. Указанные превращения происходят в твердой фазе.

В зависимости от условия получения твердые вещества, одинаковой или близкой стехиометрии, обладают большим или меньшим избытком свободной энергии, который, в значительной мере, определяет различие их реакционной способности [3]. Причин появления различных активных состояний может быть несколько, но в большинстве своем они вызваны медленным и трудным установлением равновесия процессов, происходящих в твердых фазах. Следовательно, условия получения карбонизованных волокон могут оказывать влияние на формирование свойств углеродных волокон в ходе высокотемпературной обработки.

В качестве объекта исследования были использованы карбонизованные волокна из ГЦ нити 192 текс производства Светлогорского завода искусственных волокон, предварительно обработанной неорганическим катализатором карбонизации. При карбонизации термообработку исходной ткани из указанных нитей проводили при непрерывном транспортировании через камеру печи, разделенную на тепло- и газоизолированные зоны, в которых температура возрастает в направлении транспортирования. Летучие продукты пиролиза удалялись из зоны нагрева с максимально возможным уменьшением длительности их взаимодействия с карбонизованным материалом. Карбонизацию волокон проводили при одинаковой температуре, с различными скоростями нагрева.

Последующая высокотемпературная обработка образцов в виде текстильной ленты проводилась в инертной среде при непрерывном транспортировании через камеру нагрева графитовой электропечи с протяженной изотермической зоной, температура в которой устанавливалась от 800 до 3000°C, длительность изотермической выдержки образцов при максимальной температуре составляла от 5 до 70 сек.

Проводили также обработку образцов периодическим методом, помещая контейнер с образцами карбонизированной ткани в камеру нагрева, нагревая и охлаждая их совместно с печью. Длительность обработки образцов периодическим методом составляла 1,5 часа. Изотермическая выдержка при этом не проводилась.

На рис. 8 представлены данные по влиянию температуры обработки на плотность и потерю массы карбонизированными волокнами.

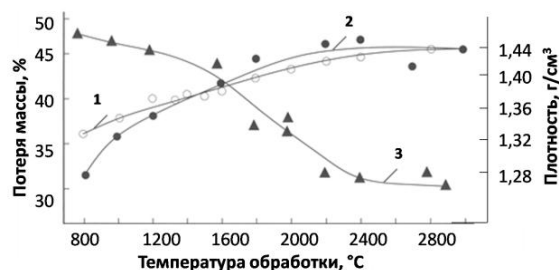


Рис. 8. Зависимость плотности (3) и потери массы (1, 2) карбонизированными волокнами от температуры обработки: 1, 3 – нагрев периодическим методом в течение 1,5 часа; 2 – нагрев непрерывным методом: ● – длительность изотермической выдержки 5 секунд; ▲ – длительность изотермической выдержки 1,5 часа

Fig. 8. The dependence of density (3) and the weight loss (1, 2) of carbonized fibers on temperature of treatment: 1, 3 – periodic heating for 1.5 hours; 2 – heating with continuous method: ● – the duration of the isothermal hold for 5 seconds, ▲ – isothermal exposure duration is 1.5 hours

По ходу кр. 1 и 2 можно сделать вывод, что метод нагрева (периодический или непрерывный), а, следовательно, и общая продолжительность высокотемпературного нагрева, не оказывает существенного влияния на потерю массы карбонизированными волокнами. Тенденция изменения потери массы такова, что при средних температурах обработки вплоть до 1600°C при периодическом методе нагрева (кр.1) потеря массы несколько меньше, а при температурах обработки выше 1600°C – несколько больше, чем потеря массы карбонизированным волокном при непрерывном методе обработки с высокими скоростями нагрева и короткими изотермическими выдержками.

Плотность углеродных волокон с повышением температуры обработки в интервале 800–2400°C уменьшается, а в интервале 2400–3000°C

стабилизируется (кр. 3, рис. 8). Уменьшение плотности вызвано как «закупоркой» пор [4], так и свойственным для неграфитирующихся материалов возрастанием поперечных углеродным слоям связей при нагревании до температуры 2400°C [5].

Рис. 9 иллюстрирует изменение величины потери массы, расстояния между гексагональными плоскостями углерода d_{002} при карбонизации вискозных волокон и последующей их высокотемпературной обработке в зависимости от скорости нагрева при карбонизации.

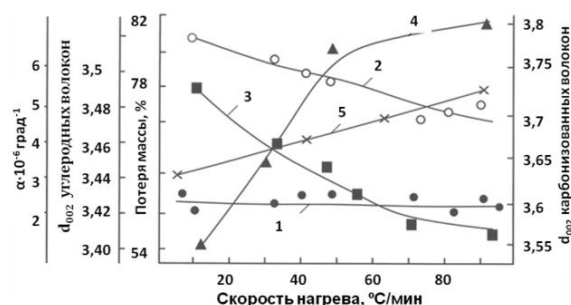


Рис. 9. Зависимость потери массы (1, 2) и межслоевого расстояния d_{002} (3, 4), коэффициента линейного термического расширения α [5], графитированных (2, 3, 5) и карбонизованных (1, 4) волокон от скорости нагрева при карбонизации Fig. 9. The dependence of weight loss (1, 2) and the interlayer space d_{002} (3, 4), coefficient of linear thermal expansion α [5] of graphitized (2, 3, 5) and carbonized (1, 4) fibers on the heating rate during the carbonization

По данным рис. 9, потеря массы волокнами при карбонизации, в пределах ошибки эксперимента, не зависит от скорости нагрева. Карбонизованные волокна очень близки по химическому составу: содержание углерода 65–67%, водорода 4,1–4,4%, остальное – кислород и зольные примеси, но различаются по структурному параметру – межслоевому расстоянию d_{002} , что свойственно полиморфным модификациям, стабильность состояния которых определяется условиями карбонизации. Вероятно, волокна с большим значением d_{002} менее стабильны, чем волокна, которые карбонизованы при медленной скорости нагрева и характеризуются меньшим значением d_{002} . По ходу кривой 3 на рис. 9, лучше структурирующимися оказываются менее стабильные в структурном отношении волокна, карбонизованные с высокими скоростями нагрева. Получаемые углеродные волокна как политипы отличаются не только расстояниями между гексагональными углеродными плоскостями в кристаллитах, но и прочностью (кр. 3, рис.10), которая возрастает с увеличением межплоскостного расстояния d_{002} исходных карбонизованных волокон, при этом структурирование протекает с меньшими потерями массы (кр. 2, рис. 10).

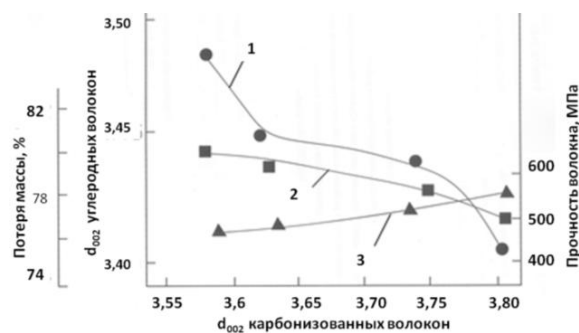


Рис. 10. Изменение межплоскостного расстояния d_{002} (1), потери массы (2) и прочности (3) углеродных волокон в зависимости от межплоскостного расстояния d_{002} карбонизованных волокон

Fig. 10. Change in interplanar distance d_{002} (1), weight loss (2) and strength (3) of carbon fibers depending on the interplanar space d_{002} of carbonized fibers

Подобные закономерности структурирования наблюдаются при графитации коксов. Скорость кристаллизации сильно зависит как от исходного сырья, так и от условий приготовления на самых ранних стадиях пиролиза. При более высокой скорости подъема температуры при коксовании получаются лучше графитированные коксы [6].

Наблюдаемое увеличение потери массы при высокотемпературной обработке волокон, карбонизованных с низкой скоростью нагрева, характеризующихся меньшим значением d_{002} , есть следствие увеличения доли процессов перестроения, при полиморфном превращении более структурированных твердых тел, которые вынуждены протекать с разрывом связей и перегруппировкой фрагментов [7], что сопровождается потерей массы. При термообработке волокон, карбонизованных с более высокой скоростью нагрева, процессы структурирования протекают с уменьшением доли перестроения ранее сформировавшихся структурных элементов, вследствие чего уменьшаются потери массы и повышается степень совершенства структуры углеродного волокна.

Значение α (коэффициент линейного термического расширения) углеродных волокон увеличивается с повышением скорости нагрева при карбонизации исходных волокон (рис. 11). Данный характер зависимости α от условий получения предматериала находится в согласии с известной закономерностью изменения α углеродных и графитированных материалов, который изменяется в широких пределах и зависит от природы исходных материалов и технологических факторов их обработки. В предкристаллизационной стадии с увеличением температуры высокотемпературной обработки углеграфитовых образцов их α увеличивается, а с наступлением процесса графитации (кристаллизации) – понижается [8].

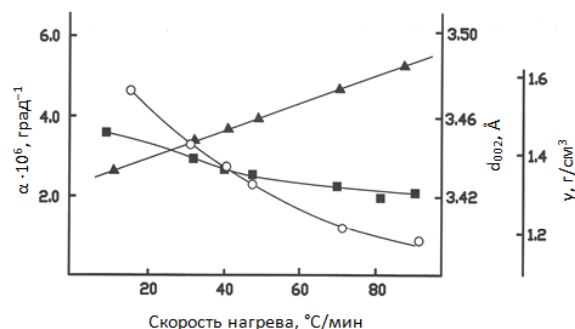


Рис. 11. Зависимость межслоевого расстояния d_{002} , плотности γ , коэффициента линейного термического расширения α графитированных волокон от скорости нагрева при карбонизации. Температура измерения α – 1500°C

Fig. 11. The dependence of the interlayer space d_{002} , the density γ , the coefficient of linear thermal expansion α of the graphitized fibers on a heating rate under carbonation. Measurement temperature of α – 1500°C

Процессы структурирования, протекающие при высокотемпературной обработке углеродных волокон аналогичны процессам структурирования в графитирующихся материалах на предкристаллизационной стадии [9]. График изменения α на рис. 11 иллюстрирует возрастание степени совершенства углеродных волокон с возрастанием скорости получения исходного карбонизованного волокна.

Значения α и ρ углеродных волокон в зависимости от длительности высокотемпературной обработки изменяются экспоненциально, приближаясь к предельному значению, характерному для конкретной температуры обработки (рис. 12).

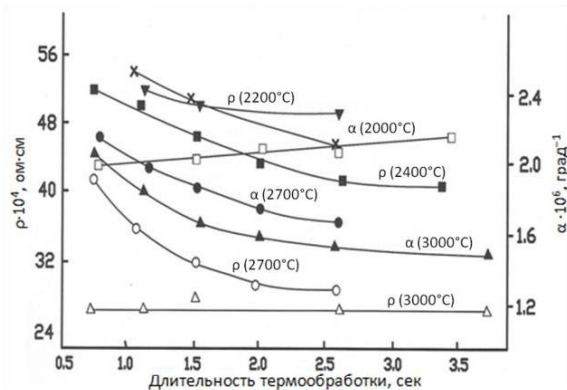


Рис. 12. Изменение удельного сопротивления (ρ) и коэффициента линейного термического расширения (α) углеродных волокон от длительности изотермической выдержки при высокотемпературной обработке

Fig. 12. Changing the resistivity (ρ) and the coefficient of linear thermal expansion (α) of carbon fibers on the duration of isothermal holding at high temperature treatment

ВЫВОДЫ

Определено, что при карбонизации в условиях быстрого отвода летучих продуктов пиролиза

за гидратцеллюлозных волокон из изолированных зон карбонизации скорость нагрева является существенным фактором, оказывающим воздействие на процесс формирования свойств получаемого углеродного волокна.

Основной характеристикой получаемых карбонизованных волокон, изменяющейся в прямой зависимости от скорости нагрева при карбонизации, является межслоевое расстояние гексагональных слоев d_{002} .

С увеличением скорости нагрева при карбонизации и соответствующего увеличения d_{002} карбонизованных волокон увеличивается степень структурного совершенства получаемых углеродных волокон, и численного значения коэффициента линейного термического расширения.

Значение коэффициента линейного термического расширения и удельного сопротивления в зависимости от длительности высокотемпературной обработки изменяется экспоненциально, приближаясь к предельным значениям, определяемой конкретной температурой обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Асеева Р.М.** // Химия и технология полимеров. 1963. № 8. С. 98-106;
Aseeva R.M. // Khimiya i tekhnologiya polimerov. 1963. N 8. P. 98-106 (in Russian).
2. **Островская В.В., Фролов В.И.** Производство и применение углеродных волокон. М.: НИИГрафит. 1977. 94 с.;
Ostrovskaya V.V., Frolov V.I. Production and application of carbon fibers. M.: NIIGrafit. 1977. 94 p. (in Russian).
3. **Болдырев В.В.** Методы изучения кинетики термического разложения твёрдых веществ. Томск: Изд-во Томского университета. 1956. 226 с.;
Boldyrev V.V. Methods of kinetic study of thermal decomposition of solids. Tomsk: Izd-vo Tomskogo universiteta. 1956. 226 p. (in Russian).
4. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 376 с.;
Konkin A.A. Carbon and other heat resistance fiber materials. M.: Khimiya. 1974. 376 p. (in Russian).
5. **Фиалков А.С., Кучинская О.Ф.** // Химия твердого топлива. 1968. № 6. С. 191-194
Fialkov A.S., Kuchinskaya O.F. // Khimiya tverdogo topliva. 1968. N 6. P. 191-194 (in Russian).
6. **Скрипченко Г.Б., Касаточкин В.И.** // Сб.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука. 1969. С. 67-77;
Skripchenko G.B., Kasatochkin V.I. // Collection.: Structural chemistry of carbon and coals. M.: Nauka. 1969. P. 67-77 (in Russian).
7. Кинетика высокотемпературных процессов (пер. с англ.) / Под ред. В.Д. Кинджери. М.: Металлургия. 1965. С. 307-316;
Kinetics of high temperature processes. / Ed. V.D. Kindzheri. M.: Metallurgiya. 1965. P. 307-316 (in Russian).
8. **Шулепов С.В.** Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия. 1972. 254 с.;
Shulepov S.V. Physics of carbon-graphite materials. M.: Metallurgiya. 1972. 254 p. (in Russian).
9. **Robinson D., Assbghy F.I.-H., Cooper E.G., Ingram D.J.C.** // I. Phys. D.: Appl. Phys. 1973. V. 6. N 15. P. 1822-1834.

Общероссийская общественная организация специалистов
в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»