

**О ВЫХОДЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ОСТАТКОВ  
ПРИ ГЛУБОКОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ ВОЛОКОН-КОМПОЗИТОВ,  
НАПОЛНЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ**

**ABOUT THE OUTPUT OF CARBONIZED RESIDUES  
IN DEEP HEAT TREATMENT OF COMPOSITE FIBERS  
FILLED WITH CARBON BLACK**

*В.В. МАРЦЕНИУК, Н.С. ЛУКИЧЕВА, Н.В. ДИАНКИНА, Д.А. ПЕТРОВА,  
О.В. АСТАШКИНА, А.А. ЛЫСЕНКО*

*V.V. MARTSENYUK, N.S. LUKICHEVA, N.V. DIANKINA, D.A. PETROVA,  
O.V. ASTASHKINA, A.A. LYSSSENKO*

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)

(Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design)

E-mail: nvkm-stud@yandex.ru

*Выход карбонизованного остатка (ВКО) – остатки твердого высокоуглеродистого вещества, полученного после высокотемпературной обработки полимеров (карбонизация и графитация). ВКО является важным критерием эффективности использования полимеров для производства углеродных волокон. Как методико-теоретически и практически правильно оценить ВКО с учетом содержания в исходных полимерных волокнах-прекурсорах примесей и специальных добавок, способных действовать на механизмы высокотемпературных обработок исходных волокон, так и влияние ВКО на свойства конечных продуктов (углеродных волокон) является актуальной задачей. В статье представлены результаты исследования воздействия технического углерода и углеродных нанотрубок в полимерных композитах, волокнах и пленках на ВКО. Показано, что теоретический ВКО отличается от практического выхода. Так, для гидратцеллюлозы, полиакрилонитрила и полиоксадиазола введение технического углерода или углеродных нанотрубок увеличивает этот показатель. Особенно отчетливо этот эффект проявляется в случае использования полиакрилонитрила. Рассмотрен химический состав поверхности углеродного нанонаполнителя и предложено теоретическое обоснование взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы в процессе высокотемпературной обработки.*

*The output of carbonized residue (OCR) is the residue of a solid high-carbon substance obtained after high-temperature processing of polymers (carbonization and graphitization). OCR is an important touchstone of efficiency of polymers used for the production of carbon fibers. It is the urgent problem to evaluate the OCR methodically, theoretically and practically correctly, taking into account the content of impurities and special additives in the initial polymer fibers-precursors, capable of acting on the mechanisms of high-temperature processing of the initial fibers, and the influence of OCR on the properties of the final products (carbon fibers). The article presents the study results of the effect of carbon black and carbon nanotubes in polymer composites, fibers and films on OCR. It is shown that the theoretical OCR differs from the practical one. So, for cellulose hydrate, polyacrylonitrile and polyoxadiazole, the introduction of carbon black or carbon nanotubes increases*

*this indicator. This effect is especially pronounced in the case of using polyacrylonitrile. The chemical composition of the carbon nanofiller surface is considered and a theoretical substantiation of the interaction of the filler and the polymer matrix in the process of high-temperature treatment is proposed.*

**Ключевые слова:** выход карбонизованного остатка, волокна-композиты, гидратцеллюлоза, полиакрилонитрил, полиоксадиазол, углеродное волокно, технический углерод, термообработка, полимерные композиционные материалы.

**Keywords:** output of carbonized residue, composite fibers, hydrate cellulose, polyacrylonitrile, polyoxadiazole, carbon fiber, carbon black, heat treatment, polymer composite materials.

Вопросы, связанные с образованием и особенно с выходом (то есть количеством) карбонизованного остатка (ВКО) обсуждались и, по-видимому, будут обсуждаться еще не раз. Вместе с тем, для некоторых полимеров и полимерных систем, в частности для полимерных пленок и волокон, модифицированных нано- и микродобавками, вопросы, связанные с выходом карбонизованного остатка, изучены недостаточно.

Теоретическое (расчетное) содержание углерода в различных полимерах и практический выход карбонизованного остатка

широко представлены в работах [1...3]. Ниже, в табл. 1 (содержание углерода и выход карбонизованного остатка при карбонизации полимерных материалов при конечной температуре термообработки 800...900°C) и табл. 2 (эффективность карбонизации различных полимерных волокон-прекурсоров) приведены данные, характеризующие выход карбонизованных остатков у различных волокнообразующих полимеров [4...10].

Т а б л и ц а 1

Полимерный материал	Содержание углерода, %	Выход карбонизованного остатка*, %	Примечания
Фенолформальдегидные смолы	76...78	56...58	Нагрев без стабилизации
Эпоксидные смолы	74...76	50...52	Нагрев без стабилизации
Полибензимидазол	96	73	
Поли(о-фениленбутадиинилен)	97	96	Медленный нагрев
Полиимиды	70...76	32...48	Нагрев без термостабилизации
Полиоксадиазолы	65...68	43...48	Нагрев без выдержки
Полиакрилонитрил	68	23...36	Без стабилизации
Полиэтилен	86	1...2	Без стабилизации
Полипропилен	86	1...2	Без стабилизации
Полистирол	92	28...32	Без стабилизации
Целлюлоза	44...45	16...18	Пиролиз без добавок

Пр и м е ч а н и е. \* В некоторых исследованиях выход карбонизованного остатка называют выходом углеродного остатка, что, на наш взгляд, ошибочно.

В исследованиях, проведенных сотрудниками кафедры наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов под руководством профессора А.А. Лысенко показано, что выход карбонизованного остатка при глубокой термообработке полимеров зависит от таких факторов, как: исходное содержание углерода в полимере,

конечная температура термообработки (КТТО), содержание примесей в полимерных материалах (например, зольности), скорость подъема температуры в процессе термообработки, вид и количество использованных пиролитических добавок [11...15]. Следует отметить, как это показано в табл. 1, что содержание углерода (то есть

теоретически возможный ВКО) всегда остается выше количества получаемого угольного остатка и, тем более, для образ-

цов, прошедших термообработку при 2000...3000°C.

Т а б л и ц а 2

Полимерные волокна	Содержание углерода по данным элементного анализа	Выход карбонизованного остатка, %		Особенности технологии
		без использования специальных приемов	с использованием добавок и дополнительных обработок	
Полиакрилонитрил (сополимеры)	63...65	48...52 после термостабилизации	57...60, фосфоросодержащие соединения	Требуется предокисление, обработка NaOH, радиационное облучение
Гидратцеллюлозные волокна	42...44	18...22	35...40, неорганические добавки пиролиза	Не нуждается в предокислении
Фенолформальдегидная смола (Kynol)	78...80	58...60	60...65, использование фосфорорганических соединений	Требуется предварительная полимеризация
Nomex	70...76	52...53	62...63, предварительная обработка H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Нуждается в предокислении
Kevlar	70...76	34...40	50, изостатический нагрев	Нуждается в предокислении
Полистирол	86...90	16...18	возможно получение волокон	Требуют специальной обработки
Полиоксадиазол	65...68	48...50	57, использование добавок	Не нуждается в предокислении
Поливинилхлорид	38...39	1...2	35...36, предварительное дегидрохлорирование	Требуется стабилизация

Говоря о выходе карбонизованных остатков полимеров, необходимо учитывать состав такого остатка, так как ВКО

(масса) складывается из суммы остатков веществ, входивших в его состав до термообработки.

$$\text{ВКО} = \text{выход углерода} + \text{остатки примесей} + \text{остатки модифицирующих веществ}$$

Так, например, если с целью увеличения выхода углерода гидратцеллюлозные (ГЦ) волокна обрабатывать раствором NH<sub>4</sub>Cl, то при термообработке выше 320°C эта соль аммония разложится и улетучится вместе с газами пиролиза, выполнив при этом функцию водоотщепляющего агента, а выход углеродного остатка составит 24...30%. Вместе с тем, если в качестве агента пиролиза взять аммиакат фосфорной кислоты, то при термообработке эта соль разложится с выделением NH<sub>3</sub>, а вот остаток фосфорной кислоты, как это показано в работе [11], сохранится. При этом ВКО будет значительно больше и может достигать 36...40% в зависимости от КТТО. И, конечно, следует учитывать остаточное количество солей золь-

ности, содержание которых в гидратцеллюлозных волокнах может составлять от 1 до 0,1% при КТТО 900 и 2250°C соответственно.

Одним из современных методов физической модификации полимеров и полимерных волокон является модификация за счет введения в их структуру нано- и микродобавок [16]. Справедливости ради следует отметить, что даже при введении в полимерные матрицы дисперсий, которые с ними не взаимодействуют химически (например, композитные волокна из полипропилена, наполненные дисперсией фторопласта [17]), такую модификацию нельзя считать исключительно физической.

Достаточно рельефно взаимодействие между матрицей и наполнителем проявляется в случае глубокой термообработки аналогичных композитов с наполнителями в виде металлов, оксидов, углеродных нанотрубок (УНТ), технического углерода (ТУ). Особенно интересно введение углеродных нанодисперсий в полимерные, впоследствии карбонизируемые, волокна или пленки [15], [18], [19].

Рассмотрим волокно-композит, состоящий на 80 % из гидратцеллюлозы и на 20% из такого дешевого наполнителя, как ТУ. Теоретически мы можем ожидать увеличения выхода карбонизованного остатка. При карбонизации гидратцеллюлозы ВКО (без использования специальных добавок, при КТТО 800...900°С) составит 16...18% (табл. 1). При этом ТУ, получаемый при температурах 800...900°С, терять массу не должен. Таким образом, если взять волокна только из ГЦ, то из 100 г таких волокон получим 16...18 г углеродного волокна. В случае композитного гидратцеллюлозного волокна, наполненного ТУ, возможно (теоре-

тически) получить ВКО до 34%. Вышесказанное проиллюстрировано на рис. 1 (схема, поясняющая получение УВ с высоким ВКО).



Рис. 1

На практике все оказалось значительно сложнее, но и интереснее. В табл. 3 (экспериментальные данные, характеризующие ВКО при различных КТТО) приведены данные, характеризующие выход карбонизованного остатка пленочных композитов из гидратцеллюлозы, полиакрилонитрила (ПАН) и полиоксадиазола (ПОД), наполненных ТУ в количестве 10, 20 и 30 масс.% и прошедших термообработку при различных КТТО в среде азота.

Т а б л и ц а 3

Полимер	Содержание ТУ в композитной пленке, масс. %	Выход карбонизованного остатка (%) при различных КТТО		
		400°С	600°С	800°С
ГЦ	10	40	34	27
	20	48	37	31
	30	52	39	35
ПАН	10	71	58	58
	20	71	65	65
	30	75	68	67
ПОД	10	86	43	43
	20	86	48	48
	30	87	54	52

Результаты экспериментов свидетельствуют о следующем:

- для всех композитов с увеличением количества ТУ в их структуре ВКО увеличивается;

- выход карбонизованного остатка снижается с увеличением КТТО, что, впрочем, вполне закономерно;

- наибольшее снижение массы карбонизованного остатка наблюдается у пленок на основе ГЦ, в меньшей степени у компози-

тов на основе ПОД и еще меньше у композитов на основе ПАН;

- влияние КТТО на массу карбонизованного остатка при температурах 600 и 800°С для пленок-композитов из ПОД и ПАН практически не проявляется. Это может указывать на то, что процессы термодеструкции у этих композитов в большей степени завершены, чем у ГЦ.

Таким образом, по этой серии экспериментов можно заключить (сравнивая с дан-

ными табл. 2), что введение ТУ в структуру полимеров существенным образом влияет на процессы карбонизации, приводя к повышению ВКО. Экспериментальные данные по карбонизации волокон-композитов с содержанием ТУ 20 масс.% в среде азота

и КТТО 800°C приведены в табл. 4 (выход карбонизованного остатка для волокон-композитов на основе различных полимеров).

Т а б л и ц а 4

Полимер	Выход карбонизованного остатка, %		Примечание
	теоретический	экспериментальный	
ГЦ	33...34	29...30	без использования добавок пиролиза
ПАН	63...65	63...65	без термостабилизации
ПОД	65...68	48...50	без термостабилизации и использования добавок пиролиза

Вместе с тем, приведенные результаты исследований показывают:

- для волокон из ГЦ расчетный выход должен был составить 33...34%, а экспериментально ВКО достиг лишь 29...30%, то есть на 4% меньше ожидаемого значения;

- расчеты показывают, что для ПАН-волокон ВКО может составить 63...65%, и эксперименты показали выход также 63...65%, то есть потери массы волокна нет;

- для волокон из ПОД теоретический выход карбонизованного остатка может составлять 68...70%, а по данным эксперимента ВКО составляет 48...50%, то есть на 20% меньше расчетных значений.

На первый взгляд, полученные результаты кажутся малообъяснимыми и противоречивыми. Не понятно, каким образом введение в полимер технического углерода влияет на ВКО при термообработках. С одной стороны, модификация ГЦ, ПАН и ПОД путем введения в их структуру ТУ приводит к заметному увеличению ВКО, но с другой – расчетные значения выхода карбонизованного остатка для ГЦ и ПОД волокон не достигаются. Еще более удивительными кажутся результаты, полученные при термообработке композитов на основе ПАН. ВКО увеличивается и довольно существенно – на 8...12%. Как можно объяснить выявленные особенности карбонизации исследованных полимеров?

С использованием метода рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) нами показано [12], что частицы ТУ содержат на своей поверхности до 1,5 ат.% кислорода в виде различных кислородсодержа-

щих групп, которые способны отщепляться, унося с собой часть атомов углерода, что проиллюстрировано на рис. 2 (кислородсодержащие группы на поверхности углерода, температуры их отщепления и продукты, образующиеся при этом [20]).

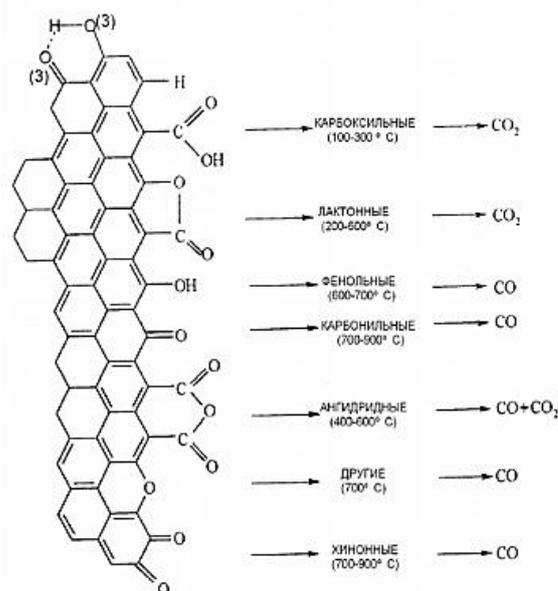


Рис. 2

Эксперименты по термообработке ТУ в среде азота при температурах 800...900°C показали потерю массы этого наполнителя до 10%.

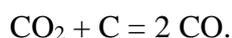
С учетом вышеприведенных данных теоретический ВКО для композитных волокон должен составлять:

- на основе ГЦ – 31...32%;
- на основе ПАН – 61...66%;
- на основе ПОД – 63...65%.

Вместе с тем, сравнение с данными табл. 4 показывает расхождение расчетных значений ВКО и экспериментальных. Особый интерес вызывают результаты карбонизации волокон и пленок на основе ПАН, где значения ВКО в экспериментах равны теоретическим значениям.

С целью объяснения экспериментальных данных по карбонизации композитов на основе ГЦ и ПОД нами высказано предположение о том, что ТУ, введенный в эти полимеры, оказывает деструктирующее действие на молекулы гидратцеллюлозы и полиоксидазола за счет отщепления кислорода при глубокой термообработке. Это может происходить не только при прямом воздействии атомов кислорода на макромолекулы целлюлозы, но и за счет взаимодействия СО и/или СО<sub>2</sub> (продуктов разложения ТУ), которые являются активирующими агентами, с молекулами ГЦ и ПОД [21].

Взаимодействие СО<sub>2</sub> с углеродом можно выразить реакцией:



Монооксид углерода при взаимодействии с кислородом:



и/или с водой:



образует СО<sub>2</sub>, который и далее окисляет углерод. В результате убыль массы карбонизованного остатка возрастает.

Полиакрилонитрильная матрица реагирует на отщепляющийся от ТУ кислород совсем иначе. Известно [22], что в технологии получения УВ из ПАН необходимо до карбонизации проводить термоокислительную стабилизацию, а кислород является одним из сшивающих агентов. При этом ВКО у термостабилизированных ПАН волокон существенно выше, чем у не сшитых и достигает, по данным работ [1], [11], 52% (против 23...36% для нестабилизированного ПАН) (табл. 1 и 2).

Проведенные исследования и их теоретическое обоснование позволяют утверждать, что получение УВ из волокон-композитов, содержащих в качестве модификатора технический углерод, является перспективным, так как при этом:

- "экономится" матричный полимер – гидратцеллюлоза, полиакрилонитрил, полиоксидазол или другие полимеры-прекурсоры;

- увеличивается выход карбонизованного остатка даже без использования дополнительных обработок и добавок.

Рассматривая практические аспекты работы, следует также отметить:

- необходимость использования в качестве наполнителя не просто высушенный ТУ, но и в обязательном порядке прошедший термообработку при температурах выше 900 °С, что позволит удалить кислород с его поверхности заранее и повысить ВКО;

- перспективность получения из волокон-композитов активированных УВ [23].

С научной точки зрения важно продолжение исследований в этом направлении, так как они вносят существенный вклад в развитие теоретических представлений о процессах деструкции и карбонизации полимеров.

## В Ы В О Д Ы

1). Разработан способ модификации полимерных волокон и пленок, путем введения в них технического углерода;

2). Показано, что для композитных волокон и пленок на основе гидратцеллюлозы, полиакрилонитрила и полиоксидазола введение в их структуру технического углерода приводит к увеличению выхода карбонизованного остатка, то есть в конечном итоге, выхода готового продукта – углеродного волокна;

3) Предложено теоретическое обоснование повышения выхода карбонизованного остатка в случае использования гидратцеллюлозных, полиакрилонитрильных и полиоксидазольных полимерных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грибанов А.В. Карбонизация полигетероариленов: Структура конечных и промежуточных продуктов: Дис. ... докт. хим. наук. – СПб., 2001.
2. Goodhew P.J., Clarke A.J., Bailey J.E. A review of the fabrication and properties of carbon fibres // Materials Science and Engineering. – Vol. 17, Is. 1, 1975. P. 3...30.
3. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers // Materials. – 2009. – № 2. – P. 2369...2403.
4. Hayes J.S. Novoloid and Related Fibers Today // Nonwoven Symposium, Geneva, 20–24 Apr. 2004. – 2004. P. 257...263.
5. Abdallah M.G. Low Cost Carbon Fiber (LCCF) Development Program for Automotive Applications // Carbon Fibers. – 2002 : Materials of International Conference, Raleigh, NC (USA), 21-23 Octob. 2002. – 2002. P. 56...59.
6. Ko K.S. Preparation of Kevlar – derived Carbon Fibers and their Anodic Performances in Li Secondary Batteries // Carbon. – Vol. 39, 2001. P. 1619...1625.
7. You S.Y. Park S.H. Preparation and Properties of Activated Carbon Fabric from Acrylic Fabric Waste // Carbon. – Vol. 38, 2000. P. 1453...1460.
8. Armistead J.P., Keller T.M., Sastri S.B. Structure and Property Changes during Pyrolyses an acetyleneterminated Resin // Carbon. – Vol. 32, 1994. P. 345...348.
9. Kijima M. Poly(phenylenebutadiynylene)s as an Afficient Carbonizing Precursor // Carbon. – Vol. 39, 2001. P. 287...300.
10. Imamura R. Steam Activation of Phosphrous – Containing Phenolic Resin-based Carbon Fiber // Carbon. – Vol. 40, 2004. P. 1243...1245.
11. Лысенко А.А. Основы ресурсосберегающих технологий получения активированных углеродных волокон, их свойства и применение: Дис. ... докт. техн. наук. – СПб., 2007. С. 39...91.
12. Михалчан А.А. Разработка композитов на основе поливинилиденфторида, наполненного углеродными наночастицами: Дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2011. С. 63...104.
13. Сазанов Ю.Н., Лысенко В.А., Сальникова П.Ю. Влияние углеродных наноструктур на карбонизацию полиакрилонитрила // Журнал прикладной химии. – 2013. Т. 86, № 9. С. 1443...1449.
14. Сальникова П.Ю., Житенева Лысенко В.А. Термические свойства полиакрилонитрильных волокон, модифицированных наночастицами углерода // Вестник СПГУТД. – 2010, № 4(22). С. 8...12.
15. Петрова Д.А. Получение и исследование свойств волокон-композитов на основе полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками: Дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2016. С. 57...124.
16. Peter W.R. Beaumont, Carl H. Zweben. Comprehensive Composite Material II // Elsevier Ltd. – 2018.
17. Пророкова Н.П. Модифицирование синтетических волокнистых материалов с использованием фторполимеров (обзор) // Полимерные материалы. – 2017, № 2. С. 6...17.

18. Сальникова П.Ю. Разработка и исследование свойств электропроводящих углеродных волокон и композитов: Дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2014. С. 54...106.

19. Young-Wan Ju, Gyoung-Rin Choi, Hong-Ryun Jung, Wan-Jin Lee Electrochemical properties of electrospun PAN/MWNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole // Electrochimica Acta. – № 53, 2008. P. 5796...5803.

20. Тарковская И.А. Сорбция ртути, родия и палладия материалами на основе природных углей // Журнал физической химии. – 1996. Т. 70, № 8. С. 1463...1467.

21. Ryu S., Jin H., Gondy D., Puset N., Ehrburger P. Activation of carbon fibers by steam and carbon dioxide // Carbon. – Vol. 7, 1993. P. 841842.

22. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974.

23. Русова Н.В., Асташкина О.В., Лысенко А.А., Каширский Д.А. Модифицированные волокна из полиоксадиазола и активированные углеродные волокна на их основе // VII Междунар. конф.: Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология ("Композит-2016"), 28–30 июня 2016 г. тезисы докладов. – Энгельс, 2016. С. 246...252.

## REFERENCES

1. Griбанov A.V. Carbonization of polyheteroarylenes: Structure of final and intermediate products: Cand. ... doc. chem. Sciences. - SPb., 2001.
2. Goodhew P.J., Clarke A.J., Bailey J.E. A review of the fabrication and properties of carbon fibres // Materials Science and Engineering. – Vol. 17, Is. 1, 1975. P. 3...30.
3. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers // Materials. – 2009. – № 2. – P. 2369...2403.
4. Hayes J.S. Novoloid and Related Fibers Today // Nonwoven Symposium, Geneva, 20–24 Apr. 2004. – 2004. P. 257...263.
5. Abdallah M.G. Low Cost Carbon Fiber (LCCF) Development Program for Automotive Applications // Carbon Fibers. – 2002 : Materials of International Conference, Raleigh, NC (USA), 21-23 Octob. 2002. – 2002. R. 56...59.
6. Ko K.S. Preparation of Kevlar – derived Carbon Fibers and their Anodic Performances in Li Secondary Batteries // Carbon. – Vol. 39, 2001. P. 1619...1625.
7. You S.Y. Park S.H. Preparation and Properties of Activated Carbon Fabric from Acrylic Fabric Waste // Carbon. – Vol. 38, 2000. P. 1453...1460.
8. Armistead J.P., Keller T.M., Sastri S.B. Structure and Property Changes during Pyrolyses an acetylene-terminated Resin // Carbon. – Vol. 32, 1994. P. 345...348.
9. Kijima M. Poly(phenylenebutadiynylene)s as an Afficient Carbonizing Precursor // Carbon. – Vol. 39, 2001. P. 287...300.

10. Imamura R. Steam Activation of Phosphorous – Containing Phenolic Resin-based Carbon Fiber // Carbon. – Vol. 40, 2004. P. 1243...1245.
11. Lysenko A.A. Fundamentals of resource-saving technologies for obtaining activated carbon fibers, their properties and application: Dis. ... doc. tech. Sciences. - SPb., 2007. S. 39 ... 91.
12. Mikhalyan A.A. Development of composites based on polyvinylidene fluoride filled with carbon nanoparticles: Dis. ... cand. tech. Sciences. - St. Petersburg, 2011. S. 63 ... 104.
13. Sazanov Yu.N., Lysenko V.A., Salnikova P.Yu. Influence of carbon nanostructures on the carbonization of polyacrylonitrile // Journal of Applied Chemistry. – 2013. V. 86, No. 9. S. 1443...1449.
14. Salnikova P.Yu., Zhiteneva Lysenko V.A. Thermal properties of polyacrylonitrile fibers modified with carbon nanoparticles // Vestnik SPGUTD. – 2010, No. 4(22). pp. 8...12.
15. Petrova D.A. Preparation and study of the properties of fiber-composites based on polyacrylonitrile filled with carbon nanotubes: Cand. ...cand. tech. nauk.– St. Petersburg, 2016. S. 57...124.
16. Peter W.R. Beaumont, Carl H. Zweben. Comprehensive Composite Material II // Elsevier Ltd. – 2018.
17. Prorokova N.P. Modification of synthetic fibrous materials using fluoropolymers (review) // Polymer Materials. - 2017, No. 2. S. 6 ... 17.
18. Salnikova P.Yu. Development and study of the properties of electrically conductive carbon fibers and composites: Dis. ... cand. tech. Sciences. - St. Petersburg, 2014. S. 54 ... 106.
19. Young-Wan Ju, Gyoung-Rin Choi, Hong-Ryun Jung, Wan-Jin Lee Electrochemical properties of electrospun PAN/MWNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole, Electrochimica Acta. - No. 53, 2008. R. 5796 ... 5803.
20. Tarkovskaya I.A. Sorption of mercury, rhodium and palladium by materials based on natural coals // Journal of Physical Chemistry. –1996. T. 70, No. 8. S. 1463...1467.
21. Ryu S., Jin H., Gony D., Pusset N., Ehrburger P. Activation of carbon fibers by steam and carbon dioxide // Carbon. – Vol. 7, 1993. P. 841842.
22. Konkin A.A. Carbon and other heat-resistant fibrous materials. - M.: Chemistry, 1974.
23. Rusova N.V., Astashkina O.V., Lysenko A.A., Kashirsky D.A. Modified fibers from polyoxadiazole and activated carbon fibers based on them // VII Intern. Conf.: Promising polymeric composite materials. Alternative technologies. Recycling. Application. Ecology ("Composite-2016"), June 28–30, 2016 abstracts. – Engels, 2016. S. 246...252.

Рекомендована кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов. Поступила 28.12.21.