

УДК 547.912.22; 677.46/49

**КАРБОНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ
КАРБОНОВЫХ ВОЛОКОН***

Акио СИНДО

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	301
2. Полимеры и углерод	302
3. Карбонизация полимеров	303
4. Способы получения карбоновых волокон	306
5. Карбонизация высокополимерных волокон	308
6. Графитизация карбоновых волокон	316
7. Физико-динамические свойства карбоновых и графитовых волокнистых материалов	318

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время карбоновые волокна используются в Японии как термостойкие, уплотняющие и насадочные материалы в нагревающих, фильтровальных и других аппаратах. Кроме того, их применяют в воздухоплавании и космонавтике в качестве аблятивных материалов в виде композиций с фенольными смолами. В последние годы карбоновые волокна

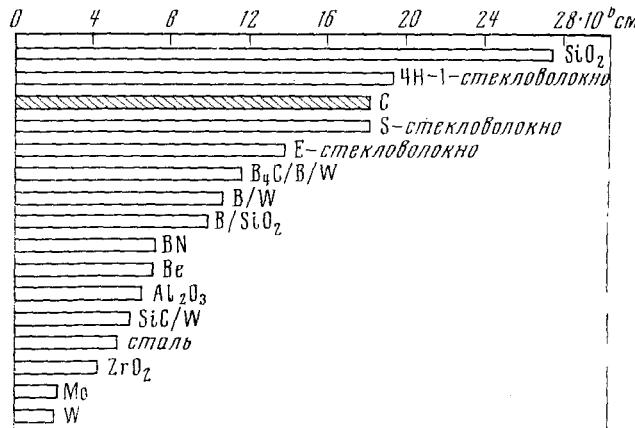


Рис. 1. Разрывная прочность карбонового волокна сравнительно с другими волокнистыми материалами¹

локна привлекают все большее внимание как конструкционные материалы для авиационной техники. По-видимому, армированные углеродным волокном пластики найдут весьма широкое применение в авиации будущего. Совсем недавно проводились практические испытания реактивного

* Глава из книги «Термостойкость полимеров» под общей редакцией Х. Камбэ. Изд-во Байфукаи, Токио, 1970 г., стр. 241—265. Перевод с японского М. К. Овечкина.

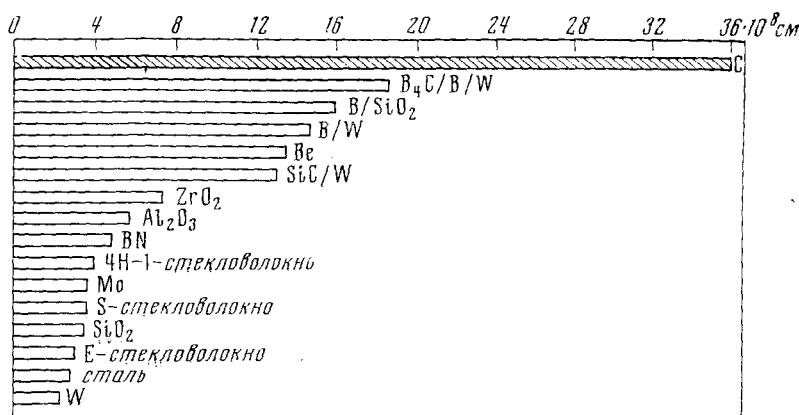


Рис. 2. Модуль Ютака для карбонового волокна и некоторых других волокнистых материалов¹

двигателя, в котором лопасти компрессора были выполнены из композиции, где матрицей служила эпоксидная смола, а арматурой — карбоновое волокно.

Предполагают также, что карбоновые волокна будут применять не только в сочетании с пластмассами, но и в виде композиций на основе металлов и керамики. Полная обоснованность таких прогнозов подтверждается тем, что карбоновые волокна обладают исключительно благоприятным комплексом физико-механических характеристик,— в частности прочностью и особенно упругостью (см. рис. 1, 2), а потому с точки зрения промышленного применения являются весьма перспективными.

2. Полимеры и углерод

Углерод существует в виде двух модификаций — графита и алмаза^{*}; получение этих модификаций, тем более идеальных, путем карбонизации органических соединений практически невозможно.

Кристаллическая структура графита характеризуется наличием плоских сеток, состоящих из конденсированных бензольных колец и расположенных одна над другой на строго определенном расстоянии. Протяженность этих сеток, образующих кристаллические фрагменты в масле аморфного углерода, сравнительно невелика; указанные фрагменты могут соединяться между собой либо непосредственно через мостиковые связи, либо через углеродные цепочки, или, наконец, через поликонденсированные образования с малой степенью конденсации. При нагревании аморфного углерода до 2500—3000° протяженность кристаллических фрагментов резко возрастает, и взаимное расположение сетчатых ароматических участков упорядочивается. Образующаяся структура приближается к кристаллической, т. е. к графиту.

Свойства искусственно получаемого углерода определяются как условиями пиролиза, так и состоянием исходных органических соединений — газообразным, твердым или расплавленным²: например, углерод, полученный карбонизацией в расплаве, обладает сравнительно малой твердостью. Нагревание в расплаве при 2500—3000° позволяет сравнительно легко получить графитообразные кристаллы, тогда как карбонизация в

* В настоящее время известна третья аллотропная модификация углерода — карбии (Прим. ред.).

твердой фазе лишь увеличивает прочность конечного продукта, однако резко затрудняет получение графитообразных кристаллов.

Типичными представителями углерода, получаемого из высокомолекулярных веществ, являются мелкозернистый углерод, применяемый для изготовления телефонных мембран, стеклообразный углерод и карбоновые волокна. Все перечисленные виды углерода получают путем карбонизации в твердой фазе. Мелкозернистый углерод, например, получают пиролизом тонкоизмельченного полидивинилбензола или сополимера дивинилбензола со стиролом³; стеклоуглерод — пиролизом фенольно-фурфурольно-формальдегидных смол^{4,5}, а карбоновые волокна — путем карбонизации полиакрилонитрильного (ПАН) волокна или винилона. Подвергаемые пиролизу смолы обладают термореактивными свойствами и приобретают сетчато-ячеистую структуру за счет мостиковых связей, причем последние формируются еще при температуре ниже точки плавления полимера.

3. Карбонизация полимеров

Известно, что многие высокомолекулярные соединения при нагревании плавятся. Для получения углерода, т. е. карбонизованного продукта с заданными характеристиками следует подбирать такие полимеры, которые обеспечивали бы высокий выход продукта пиролиза и не плавились бы в процессе карбонизации. Весьма важна и предварительная обработка полимера, предшествующая его пиролизу.

Термостойкие высокомолекулярные соединения содержат молекулы с сопряженными связями, циклические молекулы (высокой жесткости) и молекулы, характеризующиеся сильным межмолекулярным взаимодействием, которое обусловлено наличием водородных связей⁶. Такие высокомолекулярные вещества либо вообще неплавки, либо если и плавятся, то только при очень высокой температуре; вместе с тем, они отличаются высокой степенью карбонизации. Очевидно, что в данной связи практический интерес могут представить фенольные смолы, а также смолы на основе фурфурола. Необходимо учитывать, однако, что при получении карбонизованных продуктов с заданными характеристиками высокая начальная температура далеко не всегда обязательна. Так, нагревание исходного полимера в начальной стадии, т. е. еще при сравнительно низкой температуре, приводит к разрыву связей углеродных атомов с гетероатомами (кислородом, водородом, хлором), в результате чего образуются сопряженные системы или мостиковые связи. Дальнейший же пиролиз, протекающий при более высокой температуре, характеризуется уменьшением выжига углерода и ростом выхода карбонизованного продукта.

При нагревании поливинилхлорида^{7,8} и поливинилиденхлорида происходит весьма легкое отщепление хлористого водорода, причем в первом случае идет плавление, а во втором оно не наблюдается, и можно получить углерод, пригодный в качестве активированного угля и молекулярных сит⁹.

Один из путей увеличения эффективности карбонизации состоит в подборе оптимальных условий пиролитического процесса. Существуют окислительный и каталитический способы, причем второй заключается в резком ускорении процесса отщепления и эlimинирования гетероатомов. В первом случае исходный полимер подвергают нагреванию на воздухе, нагретом до $\sim 200^{\circ}$, достигая тем самым частичного дегидрирования с одновременным образованием мостиковых связей. Такой способ использовали для получения мелкогранулированного углерода из тонкоизмельченного полистирола, сшитого дивинилбензолом³. Этот же способ использу-

зован¹⁰ для получения карбонового волокна из ПАН волокна, винилона, дегидровинилона, полиамидного волокна и многих других волокнистых материалов. Окислительная обработка ПАН обеспечивает увеличение степени карбонизации от 40 до 50%, причем значительно возрастает и разрывная прочность нити. Эксперименты с винилоном, дегидровинилоном и пековым волокном показали, что вполне возможно получение из них нерастворимых и неплавких карбоновых волокон. Возможно также использование галогенов в газообразном состоянии для окислительной обработки, однако практического применения это пока не получило.

Характерным представителем катализаторов, используемых для повышения степени карбонизации, являются вещества, которые способствуют дегидратации углеводов и других гидроксилсодержащих органических соединений. К ним относятся, например, хлористый цинк, хлористый алюминий, хлорное железо и многие другие хлориды металлов, а также соли типа фосфата аммония или политриаллилбензольфосфония. Указанные катализаторы достаточно давно применяли в качестве активаторов в процессе получения активированного угля из древесины или целлюлозы¹¹, а также в качестве агентов, сообщающих огнестойкость хлопчатобумажным тканям и вискозному шелку. Как правило, указанные катализаторы вводят в образцы из растворов, однако вполне возможно использование их и в паровой фазе. В последнем случае вопрос контактирования катализатора с образцом осложняется тем, что возгонка первого происходит при температуре, значительно превышающей комнатную. В то же время, гидролиз катализаторов за счет дегидратации резко снижает катализическую активность.

Серная кислота, аналогично фосфорной и некоторым другим, является активным дегидрирующим агентом, однако при высокой температуре она становится очень сильным окислителем даже для углерода, вызывая образование газообразных продуктов¹². В отличие от этих кислот, хлористый водород не обладает окисляющими свойствами, а его использование не вызывает технических затруднений. Как сообщалось на XX съезде Японского химического общества¹³, при температуре выше 100° хлористый водород является достаточно активным дегидрирующим агентом по отношению к углеводам и другим гидроксилсодержащим органическим соединениям.

Как видно из рис. 3 и 4, при нагревании углеводородов в атмосфере хлористого водорода резкая потеря веса образцов начинается уже в интервале 80—120°, т. е. при температуре, значительно более низкой, чем температура начала пиролиза в атмосфере инертного газа, а степень карбонизации достигает 50—60%.

Поливиниловый спирт при нагревании начинает плавиться при 230°¹⁴, однако в том случае, когда нагревание осуществляют на воздухе, нагретом до температуры порядка 200°, поливиниловый спирт уже не плавится; степень его карбонизации при нагревании в атмосфере инертного газа равна 32%¹⁵. Как видно из кривых рис. 5, при нагревании поливинилового спирта в атмосфере хлористого водорода резкое уменьшение веса образца начинается при 100°, однако максимальная потеря веса все же меньше той, которая достигается в среде инертного газа. Степень карбонизации поливинилового спирта, подвергнутого предварительному нагреванию до 340° в среде хлористого водорода, после нагревания этого образца на воздухе при ~200° достигает 42% по отношению к исходному полимеру, т. е. на 10% выше, чем в случае окисления без термообработки в хлористом водороде^{16, 17}. Действие хлористого водорода заметно повышает степень карбонизации и таких высокомолекулярных веществ,

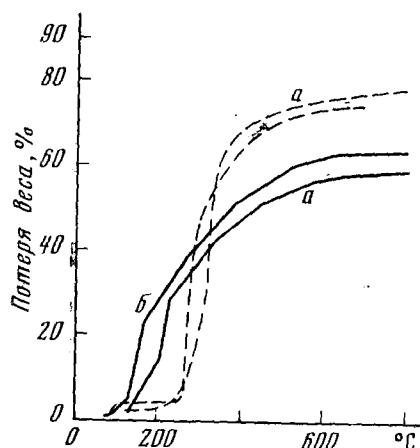


Рис. 3. Влияние хлористого водорода на потерю веса кислородсодержащих полимеров при нагревании (пунктирные линии — в среде азота; сплошные — в атмосфере хлористого водорода): *а* — древесная мука (лаван), *б* — крахмал

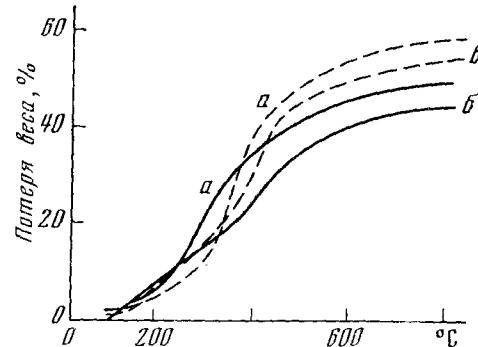


Рис. 4. Влияние хлористого водорода на потерю веса кислородсодержащих полимеров при нагревании (пунктирные линии в среде азота; сплошные — в атмосфере хлористого водорода); *а* — лигнин, *б* — фенольно-формальдегидная смола

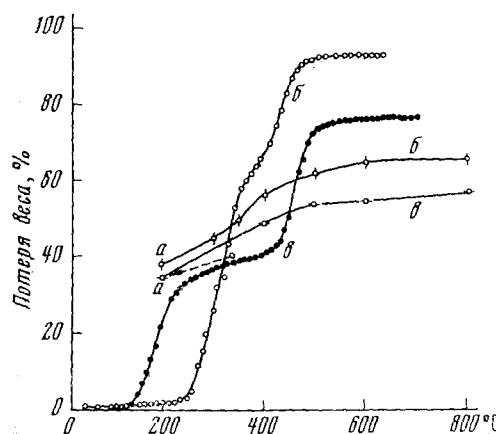


Рис. 5

Рис. 5. Влияние кислорода воздуха и хлористого водорода на потерю веса волокна из поливинилового спирта при нагревании: *а* — окисление на воздухе, *б* — в среде азота, *в* — в атмосфере хлористого водорода

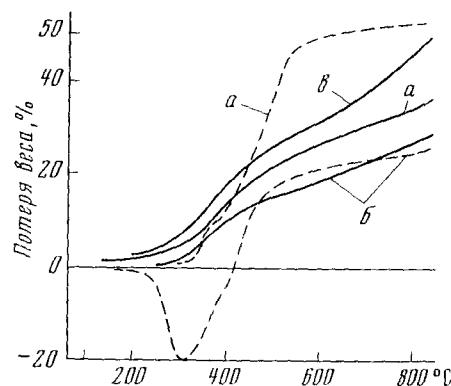


Рис. 6

Рис. 6. Влияние окружающей среды на потерю веса ПАН волокна при нагревании (потеря веса на воздухе составляет 4,0%). Пунктирные линии — исходное волокно; сплошные линии — волокно после нагревания на воздухе при 200°: *а* — в атмосфере азота, *б* — в атмосфере хлористого водорода, *в* — в атмосфере H_2

как лигнин и фенольно-фурфурольные смолы, которые используют в качестве исходных материалов для производства карбоновых волокон¹³.

При термораспаде ПАН образуются аммиак и цианистый водород^{10, 18}. Для ускорения элиминирования азота из ПАН волокна через отщепление аммиака было проведено нагревание в атмосфере хлористого водорода волокна двух видов — подвергнутого и не подвергавшегося окислительной обработке. Установлено, что предварительная обработка ПАН волокна повышает степень карбонизации, как это видно из кривых рис. 6. После окисления ПАН волокно подвергали прокаливанию до 1000°

в среде инертного газа и получили продукт с 52%-ным выходом; в атмосфере хлористого водорода выход достигал 62%, что соответствует сохранению 86% углерода¹⁹.

4. Способы получения карбоновых волокон

Существуют три вида углерода волокнистого строения:

1. Поликристаллический углерод или графит, получаемый пиролизом газообразного углеводорода или окиси углерода при 1000° или выше с последующим выращиванием на керамической или графитовой подложке²⁰.

2. Тонкие графитовые волокна (усы), получаемые в электродуге между графитовыми электродами при высоких температуре и давлении.

3. Карбоновое волокно, получаемое прокаливанием высокополимерного волокнистого материала с сохранением его начальной текстуры.

Промышленное производство волокнистого углерода первой и второй форм практически исключено из-за технической сложности регулирования процессов и вследствие малой длины получаемых волокон. Говоря о карбоновом или графитовом волокне обычно подразумевают волокнистый материал, относимый здесь к третьей форме. Ниже рассматриваются способы его получения, известные и применяемые в настоящее время.

а. *Волокна на основе целлюлозы.* Первым из карбоновых волокон было волокно на основе целлюлозы²²⁻²⁴; процесс получения был разработан фирмой U. C. C.; в качестве исходного материала использовали вискозу. История производства карбоновых волокон из целлюлозы восходит еще к Эдисону, который, как известно, обжигал целлюлозное волокно для получения нитей накаливания в электрических лампочках. Уже в то время были проведены эксперименты по карбонизации волокон в присутствии двуххлористого цинка в качестве агента, ускоряющего дегидратацию. Впоследствии Сван с сотр. осуществили пиролиз нитроцеллюлозы и получили карбоновое волокно, однако до промышленной стадии процесс довести не удалось. Известен также способ, основанный на том, что прокаливанию подвергают целлюлозное волокно, предварительно обработанное агентами, сообщающими ему огнестойкость. Способ, связанный с введением катализатора карбонизации из раствора, не может быть рекомендован ввиду того, что процесс введения часто сопровождается прочным склеиванием смежных волокон. Исходя из этого, фирма U. C. C. применяет способ, основанный на прокаливании в атмосфере инертного газа; характерная особенность его состоит в том, что для улучшения выхода и увеличения прочности получаемого волокна температуру пиролиза повышают чрезвычайно медленно²⁵. Кроме того, в настоящее время рассматриваются возможность и целесообразность использования промоторов дегидратационной карбонизации типа фосфатов.

Разработан^{13, 26} способ, позволяющий получать карбоновое волокно с высокой степенью карбонизации даже в том случае, когда температуру пиролиза повышают достаточно быстро; достигается это путем пиролиза вискозы и хлопчатобумажного волокна в атмосфере хлористого водорода.

Вообще говоря, скорость повышения температуры пиролиза не должна превосходить определенный максимум, особенно при температурах порядка 400°, когда весовые потери достигают больших значений. Лишь в том случае, когда процесс ведут в среде инертного газа и прокаливают достаточно толстое волокно из вискозы, удается получить карбоновое волокно с 30%-ным выходом, повышая температуру со скоростью

10°/час²⁵. В то же время, проведение пиролитического процесса в атмосфере хлористого водорода обеспечивает 35%-ный выход карбонового волокна даже в том случае, когда температуру повышают со скоростью более 200°/час.

б. *Полиакрилонитрильное волокно.* После того, как фирмой У. С. С. был разработан способ получения карбоновых волокон на основе целлюлозы, автор настоящей статьи¹⁰ предложил новый способ производства углеродных волокон, отличающихся строго ориентированным строением и обладающих высокими физико-динамическими показателями. Способ сводится к тому, что ПАН волокно подвергают предварительному окислению, нагревая на воздухе при температуре порядка 200°, а затем прокаливают в атмосфере инертного газа. По-видимому, такой способ в определенной степени стимулировал дальнейшие работы с карбоновыми и графитовыми волокнами как в Японии, так и в Европе, в частности в Англии, где впоследствии удалось получить углеродное волокно из ПАН, обладающее не только высокой прочностью, но и очень хорошей эластичностью.

На XXII ежегодном съезде Японского химического общества были доложены¹⁹ некоторые результаты исследований процесса прокаливания ПАН волокна в атмосфере хлористого водорода.

в. *Винилон.* В 1960-х гг. автор настоящего обзора получил карбонизованное волокно пиролизом винилона, который предварительно был подвергнут окислению для перевода в неплавкое состояние, однако физико-механические характеристики полученного карбонового волокна оказались значительно ниже предполагавшихся. Дальнейшие исследования показали, что гораздо лучшие результаты достигаются в том случае, когда винилон сначала прокаливают в атмосфере хлористого водорода, т. е. подвергают дегидрированию, а продукт окисляют и вновь прокаливают^{16, 17}. Получаемое таким способом карбонизованное волокно отличается хорошими физико-механическими свойствами и на несколько порядков превосходит в этом отношении то, которое было получено ранее.

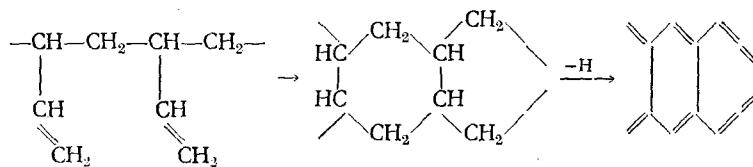
г. *Пековое волокно.* Как известно^{7, 8}, при нагревании поливинилхлорида сначала начинается его разложение (при температуре $\sim 230^\circ$), сопровождающееся дегидрохлорированием, а при последующем нагревании в интервале 400—500° образуется смолистый пековый расплав. Отани^{27, 28} формовал из последнего волокно и подвергал его окислительной обработке, переводя в неплавкое состояние, после чего прокаливал и получал карбоновое волокно. Окислительная обработка состояла в том, что волокно сначала нагревали в среде озона при температуре выше 70°, а затем, изменив атмосферу на воздушную, повышали температуру до 260°. Существует точка зрения, что обработка озоном позволяет сократить общее время воздушного окисления, однако последними работами доказано, что она вообще не обязательна²⁹. Выход карбонового волокна из пека достигает почти 75%, тогда как выход пека из поливинилхлорида не превышает 15%. Вместе с тем, сообщали³⁰, что продукт, получаемый в результате продувания нефти или нефтяного пека азотом при температуре ниже 380° с последующим нагревом в вакууме для отгонки низкокипящих фракций, может быть переведен в карбонизованное волокно, аналогично поливинилхлоридному пеку. Известно также²⁹, что, несмотря на хрупкость пекового волокна, удалось достичь стадии его промышленного производства.

д. *Лигнин-поливинилспиртовое волокно.* Для придания лигнину способности к вытяжке Отани³¹ прибавлял к нему примерно половинное количество поливинилового спирта и формовал из массы волокно, после

чего пиролизовал его в атмосфере инертного газа, получая карбоновое волокно. Подобно карбоновому волокну на основе винилона, это волокно имеет аморфное строение.

е. *Фенол-фурфурольное волокно*. Способ получения этого волокна, называемого стеклообразным карбоволокном, разработал Ямада³²; метод состоит в том, что термореактивное волокно, представляющее собой сополимер резольной, новолачной и фурфурольной смол, взятых в соотношении 7:1:2 или 8:1:1, подвергают пиролизу в атмосфере инертного газа.

ж. *Термостойкие волокна*. Высокополимерные термостойкие волокна получают с очень высоким выходом, достигающим 50 и даже 80%, причем большая часть этих волокон не плавится. Таким образом, вполне очевидна возможность получения из них карбонового волокна известными способами окислительной обработки либо при прокаливании; возможность эта была показана еще в 1960-х гг.³³ Эзекиль³⁴ подвергал обжигу полиамидное волокно, предварительно прошедшее окислительную обработку, и получал карбоновое волокно. Способ описанный выше, осуществляется по следующей методике. Из поли-1,2-бутадиена формуют нить, которую подвергают набуханию в ксиоле с небольшим количеством азобисизобутиронитрила, после чего нагревают при температуре 80°, получая полимер лестничной структуры; последний переводят в полиацен высокотемпературной дегидрогенизацией. Таким образом, получают волокно структуры «Плутон»³⁵:



Улучшение физико-механических характеристик получаемого карбонового или графитового волокна осуществляют, например, путем вытяжки (с ограничением усадки по длине) формируемого карбонового волокна на стадии прокаливания при постоянном выдерживании температуры на строго заданном уровне, специфичном для каждого отдельного случая. Применяется, кроме того, и вытяжка уже сформованного волокна. Так, на стадии окислительной обработки карбонового волокна из ПАН волокна осуществляют его вытяжку с основой из нитей вискозы при температуре выше 2500°; в результате такого воздействия комплекс физико-динамических свойств получаемого карбонового волокна значительно улучшается.

5. Карбонизация высокополимерных волокон

а. *Целлюлозное волокно*. Известна работа Бэкона с сотр.²⁵, в которой рассмотрен механизм карбонизации целлюлозных волокон в атмосфере воздуха или инертного газа. Толстое волокно (100—500 мк) нагревали, повышая температуру со скоростью 10°/час; степень карбонизации составила 27—29%, что соответствует содержанию четырех атомов углерода в каждом циклическом структурном звене целлюлозы. Далее в указанной работе исследован процесс пиролиза с сохранением этих C₄-фрагментов.

Когда процесс карбонизации ведут в атмосфере хлористого водорода, даже при форсированном повышении температуры (свыше 200°/час) и крайне малой толщине волокна (0,5 денье) выход карбонового волокна

ТАБЛИЦА 1

Постадийный анализ процесса пиролиза искусственного шелка в атмосфере хлористого водорода.
Числа структурных атомов и молекул воды, отщепляемых от каждого целлюлозного цикла

Стадия	Температурный интервал, °C	Число отщепляемых атомов (суммарное значение)			Отношение атомов H/O	Число отщепляемых молекул воды	
		C	H	O		суммарное значение	на каждой стадии
I	110—185	0	5,7	2,3	2,5	2,5	2,5*
II	110—290	0,6	8,0	3,4	2,4	3,5	1,0
III	110—450	0,86	9,3	4,4	2,1	4,5	1,0
IV	110—550	1,0	10,3	5,1	2,0	5,0	0,5

* Из них 0,5 молекулы расходуется на физическое поглощение

достигает 35 %. Автор настоящей статьи²⁶ провел термогравиметрический анализ такого процесса и получил характерные кривые. Некоторые из них представлены на рис. 7, из которого видно, что процесс дегидриро-

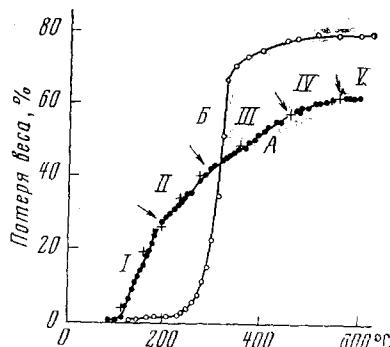


Рис. 7

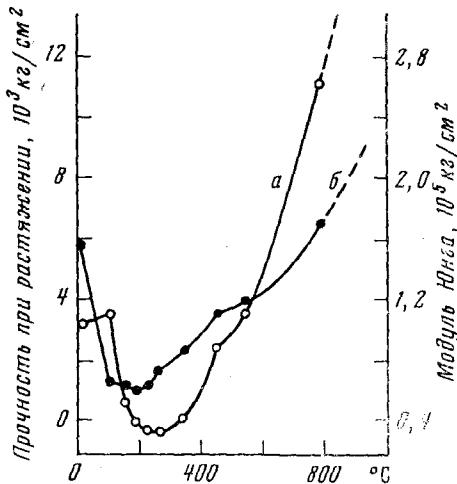


Рис. 8

Рис. 7. Кривые ТГА вискозного волокна в атмосфере хлористого водорода (A) и азота (B). Стрелки на кривой A указывают точки изменения ее хода

Рис. 8. Зависимость прочности вискозного волокна от температуры карбонизации в атмосфере хлористого водорода: а — модуль Юнга; б — разрывная прочность

Рис. 9. Зависимость относительного удлинения при разрыве вискозного волокна от температуры карбонизации в атмосфере хлористого водорода

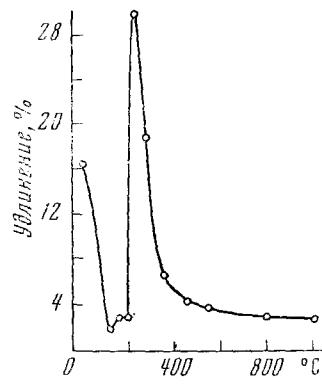


Рис. 9

вания носит стадийный характер. Как видно из табл. 1, на стадиях I, II, III и IV происходит отщепление соответственно 2, 1, 1 и 0,5 молекулы воды. Кроме того, на стадиях выше II наблюдается удаление одного атома углерода из каждой циклической структурной единицы целлюлозы. Необходимо подчеркнуть, что в настоящее время пока не установлено, протекает ли это удаление в форме отщепления HСНО от

каждого структурного циклического звена или же расщепления фрагментов, состоящих из таких целлюлозных звеньев (отщепляется по одному из каждого шести звеньев).

На рис. 8 приведены кривые изменения механико-динамических свойств вискозы при нагревании в атмосфере хлористого водорода. По мере того, как меняется состав образца, наблюдаются следующие изменения его свойств. При нагревании в пределах 120° разрывная прочность резко снижается, но при дальнейшем повышении температуры, в частности выше ~200° начинает увеличиваться. Аналогичным образом изменяется и модуль Юнга, только соответствующие температурные уровни смещаются до 160 и 300°. Как видно из рис. 9, предельное (разрывное) удлинение волокна на стадии II достигает чрезвычайно большого значения.

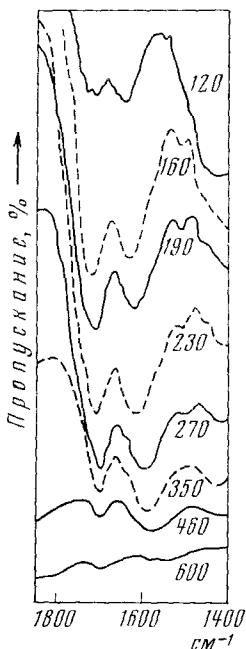
Рентгеноструктурный анализ карбонизуемого волокна показывает, что при 160° дифракционная картина практически не отличается от картины такого же волокна, не подвергавшегося термообработке. Вместе с тем, при нагревании волокна до 190° оно почти полностью теряет кристалличность, а на стадии II вообще весь образец приобретает аморфное строение. На стадии III пиролитического процесса начинается ароматизация; вывод этот полностью подтверждается резким повышением модуля Юнга при переходе в стадию III.

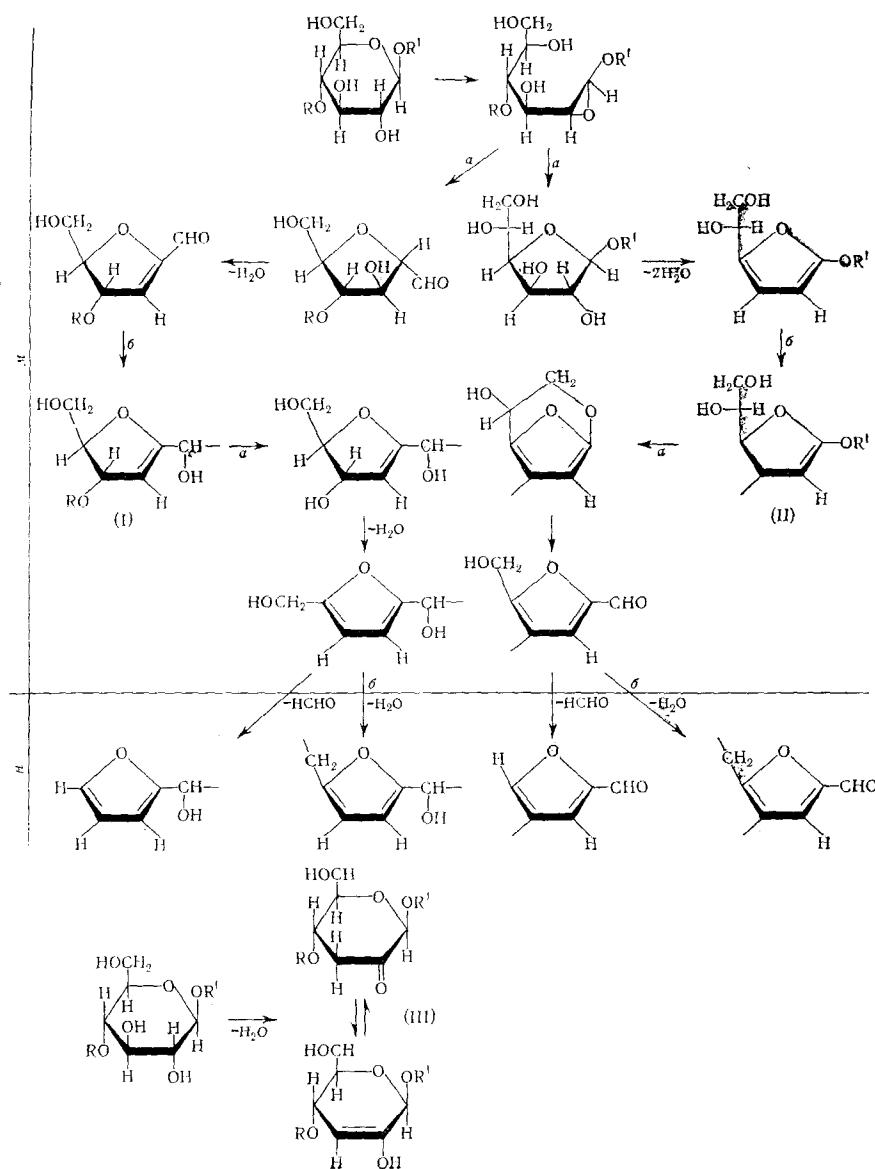
Интерпретация ИК-спектра (фрагменты показаны на рис. 10) позволяет констатировать в частности, что по мере повышения температуры образца вискозного шелка в интервале 120—230° концентрация в нем карбонильных групп очень сильно возрастает, и происходит образование фурановых циклов.

Рис. 10. ИК-спектры вискозного волокна после карбонизации в атмосфере хлористого водорода (цифрами показана температура, °С)

вискозного шелка в интервале 120—230° концентрация в нем карбонильных групп очень сильно возрастает, и происходит образование фурановых циклов.

Все это позволяет утверждать, что при пиролизе целлюлозного волокна в атмосфере хлористого водорода основные процессы протекают по схемам (I) и (II). В начальной стадии пиролиза еще имеет место отщепление молекул воды непосредственно от целлюлозных циклов, а при 120° в ИК-спектре волокна наблюдается характеристическое поглощение карбонильных групп. Можно утверждать, что последние образуются по механизму кето-енольной перегруппировки, т. е. по схеме (III). Таким образом, можно констатировать образование фурановых циклов и мостиковых связей, причем последнее обусловлено легкостью сополимеризации ненасыщенных альдегидов и спиртов в кислой среде. Указанные процессы позволяют исчерпывающим образом истолковать тот факт, что именно использование хлористого водорода в качестве среды пиролиза обеспечивает получение достаточно прочного карбонизованного волокна с высоким выходом, несмотря на склонность гликозидных связей к легкому разрыву.



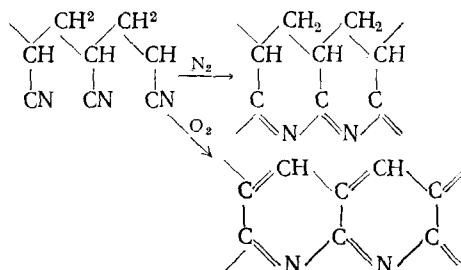


а — разрыв; б — сшивание; М — стадия I, 110—185°; Н — стадия II, 185—290°

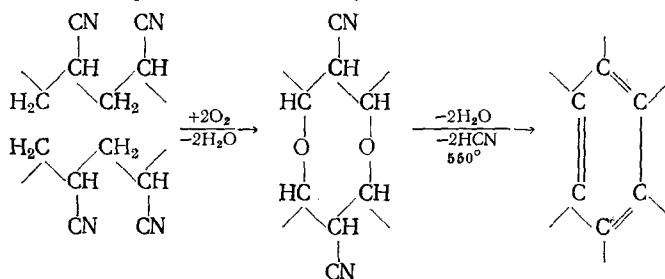
Карбоновое волокно, получаемое прокаливанием в среде инертного газа, формируется из структурных C_4 -фрагментов; в то же время, использование в качестве среды пиролиза хлористого водорода приводит к получению таких волокон, которые состоят из конденсированных C_5 - или C_6 -фрагментов. Таким образом, если способ фирмы U. S. C. позволяет получать карбоновое волокно с разрывной прочностью 7×10^3 кг/см² при 1000°, то использование хлористого водорода дает возможность повысить этот показатель до 11×10^3 кг/см².

б. *Полиакрилонитрильное волокно.* Начальным этапом получения карбонизированного волокна из ПАН является окислительная обработка в атмосфере воздуха при температуре порядка 200°¹⁰. Волокно при этом приобретает черную окраску, что обусловлено образованием полипири-

диновой структуры (вследствие замыкания циклов по цианогруппам), которая затем переходит в структуру, содержащую сопряженные двойные связи^{36, 37}:



Грасси с сотр.³⁸ считают, что происходит, кроме того, и внутримолекулярная циклизация. Окислительная обработка вызывает дегидрирование и химическое сорбирование кислорода, сопровождающееся образованием внутримолекулярных мостиковых связей; в конечном счете это переводит волокно в неплавкое состояние, резко ограничивает весовые потери, т. е. элиминирование углеродных атомов и, следовательно, повышает прочность и эластичность получаемого волокна. Предполагается³⁹, что сшивание протекает по следующей схеме:



Можно утверждать, что большая часть сорбированного кислорода удаляется в виде воды при более высокой температуре.

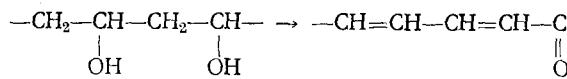
Динамика процесса отрыва и элиминирования структурных атомов характеризуется кривыми рис. 11¹⁰. Потеря веса сопровождается усадкой образца, а в том случае, когда температура пиролиза превышает 300°, наблюдается резкое сокращение поперечного сечения волокна. По мере того, как изменяется состав карбонизуемого волокна, происходит «конденсация» углеродных атомов, завершающаяся образованием карбокристаллитовой структуры, в которой плоскости ароматических сеток ориентированы параллельно оси волокна¹⁰. Строгая ориентированность структуры карбонового волокна из ПАН свидетельствует о том, что в ходе прокаливания, в частности при достижении температурной области сравнительно больших весовых потерь, акты разрыва главных макромолекулярных цепей происходят достаточно редко. Именно вследствие этого углеродные цепи, представляющие собой главные макромолекулярные цепи ориентированного ПАН волокна, сближаются и группируются, сохраняя ориентацию, и в конечном счете образуют плоские конденсированные сетки, ориентированные параллельно оси волокна.

Одно из исследований автора¹⁰ посвящено изменениям разрывной прочности и эластичности ПАН волокна на разных стадиях карбонизации, т. е. зависимости этих показателей от температуры пиролиза. Установлено, в частности, что прочность волокна, резко снижающаяся на на-

чальной стадии пиролиза, быстро увеличивается вместе с эластичностью в ходе последующего прокаливания. Кроме того, кривые, показывающие число атомов остающегося водорода, площадь поперечного сечения, прочность и модуль Юнга карбонизуемого волокна, при достижении температурного порога в 300° сравнительно резко меняют свое направление. Отсюда очевидно, что при температурах выше 300° резко активизируются процессы эlimинирования гетероатомов, главным образом атомов водорода, конденсации бензольных колец и роста карбокристаллитов, а также постепенного упрочнения межкристаллитовых мостиковых связей. Следовательно, можно констатировать, что между изменениями состава, структуры и физико-динамических свойств карбонизуемого волокна четко прослеживается корреляция; последняя наблюдалась ранее при прокаливании волокна из вискозы, а также винилона и дегидровинилона.

Известно³⁷, что в результате пиролиза ПАН волокна на концах макромолекул поликарилонитрила образуются амино- и имидные группы. Автор настоящей статьи^{10, 17} осуществлял такой процесс в атмосфере хлористого водорода, что позволило резко ускорить отщепление аммиака и сократить образование цианистого водорода, т. е. в конечном счете свести к минимуму эlimинирование углерода. Как видно из рис. 12, количество эlimинируемых углеродных атомов, уменьшаемое путем окислительной обработки, удается еще уменьшить, осуществляя карбонизацию в атмосфере хлористого водорода¹⁹.

в. Волокна из поливинилового спирта (ПВС). Винилон-1^{15, 40}. При нагревании винилонового волокна на воздухе при 200° оно приобретает черно-коричневую окраску; в этом случае протекают процессы дегидратации и окисления, описываемые схемой⁴¹⁻⁴³:



и завершающиеся образованием сопряженных двойных связей и карбонильных групп. Кроме того, происходят акты разрыва основных макромолекулярных цепей, сопровождающиеся выделением ацетальдегида, кротонового альдегида и других веществ⁴⁴.

Винилон, подвергнутый окислительной обработке, неплавок; это можно объяснить образованием внутримолекулярных мостиковых связей, большая часть которых существует в форме эфирных групп. На рис. 13 приведены кривые, характеризующие динамику эlimинирования структурных элементов в ходе пиролиза в азоте окисленного винилонового волокна. Как видно из графика, после перехода температурного предела в 350° начинается очень быстрое эlimинирование не только водородных, но и углеродных атомов, и соответствующие кривые достаточно резко меняют свое направление.

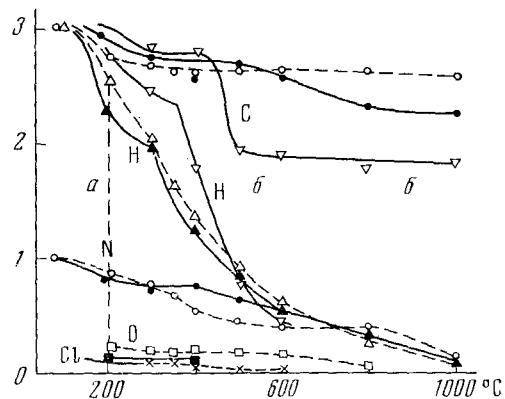


Рис. 11. Зависимость элементного состава ПАН волокна от температуры карбонизации (пунктирные линии — в хлористом водороде, сплошные — в азоте). По оси ординат — количество грамм-атомов элементов на 1 моль элементарного звена: а — после нагрева на воздухе; б — исходное волокно

ИК-спектроскопия показала, что в температурном интервале 300—400° начинается процесс ароматизации; результаты рентгеноструктурного анализа позволяют констатировать следующее: в результате окислительной обработки на воздухе при 200° волокно из ПВС приобретает полностью аморфное строение; после прокаливания при 800° или даже при 1000° кристаллы волокна ориентированы совершенно беспорядочно.

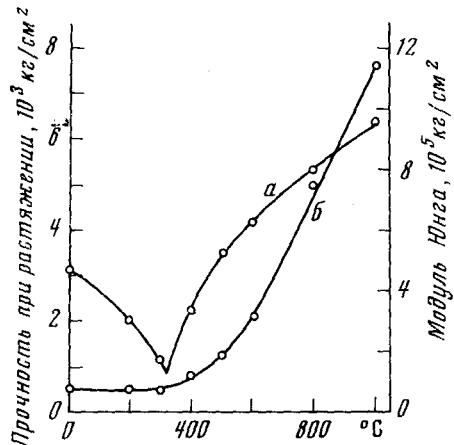


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость прочности ПАН волокна, прогретого на воздухе при 200°, от температуры карбонизации: *а* — прочность при растяжении; *б* — модуль Юнга

Рис. 13. Зависимость элементного состава волокна из ПВС, прогретого на воздухе при 200°, от температуры карбонизации. По оси ординат: *А* — число грамм-атомов С и О на 1 моль элементарного звена, отношение атомов $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$ в твердом остатке. *Б* — число грамм-атомов Н на 1 моль элементарного звена.

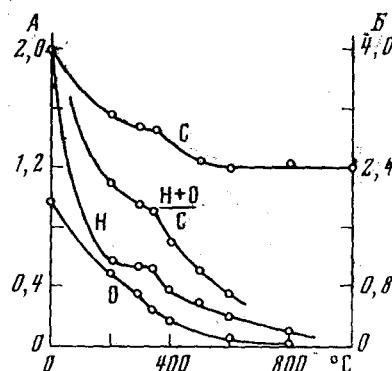
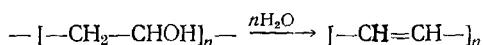


Рис. 13

Винилон-II^{16, 17}. При нагревании ПВС в атмосфере инертного газа или на воздухе при температуре порядка 200° происходит дегидратация, которая, однако, далеко не всегда идет количественно: значительное место занимает процесс разрыва основных полимерных цепей, в результате которого часть углеродных атомов элиминируется. Если же нагревание ведут в среде хлористого водорода, то процесс дегидратации протекает количественно по схеме:



В том случае, когда температуру нагрева повышают до 340°, степень дегидратации достигает 96—98%, а отношение атомов Н/С в твердом остатке составляет 1,07. Полученное карбонизованное волокно имеет черную или черно-коричневую окраску и плавится при температуре ~400°; его переводят в неплавкое состояние, нагревая при ~200° на воздухе. Затем осуществляют прокаливание в атмосфере инертного газа или хлористого водорода и получают карбоновое волокно. Как видно из рис. 5, по достижении температуры 600° образец волокна из ПВС практически перестает терять вес. В ходе дегидратации до 340° элиминируется от 4 до 6,5% углеродных атомов, тогда как при окислительной обработке этот показатель возрастает до 13—17% (см. рис. 14).

В результате дегидратации усадка карбонизованного волокна по длине достигает 35—40%; рентгеноструктурный анализ показывает строго ориентированное строение. При окислительной обработке ориентация сначала исчезает, однако в ходе карбонизации восстанавливается, и

в результате получают углеродное волокно, сходное по своей структурной ориентации с полиакриловым.

На рис. 15 и 16 приведены кривые, характеризующие зависимость физико-динамических характеристик карбонизуемого волокна из ПВС от температуры пиролиза; рассмотрены образцы двух видов (соответственно): подвергнутый окислению на воздухе при 200° и дегидратированный. Во втором случае при температуре выше 500° как прочность, так

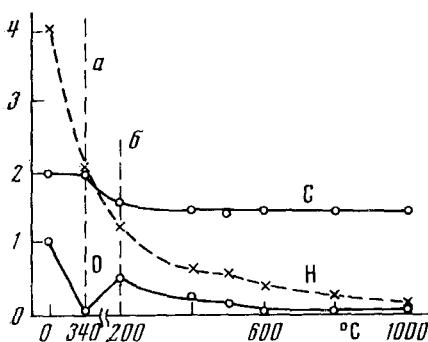


Рис. 14

Рис. 14. Зависимость элементного состава от температуры карбонизации дегидратированного волокна из ПВС. По оси ординат — число грамм-атомов на 1 моль элементарного звена: *а* — дегидратация; *б* — окисление

Рис. 15. Зависимость прочности волокна из ПВС, прогретого на воздухе при 200° от температуры карбонизации (прочность при растяжении исходного волокна на составляла $10 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$)

Рис. 16. Зависимость прочности дегидратированного или прогретого на воздухе волокна из ПВС от температуры карбонизации: *а* — дегидратированное волокно; *б* — волокно, прогретое на воздухе

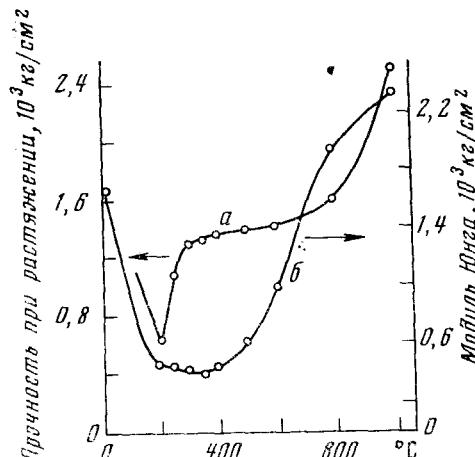


Рис. 15

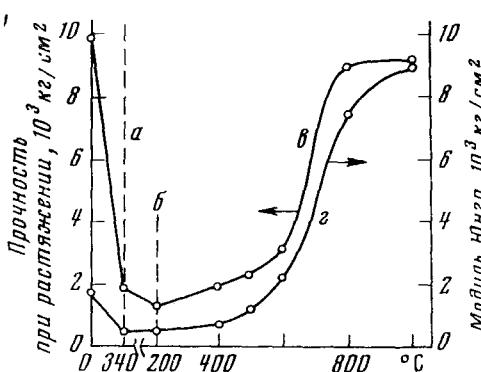
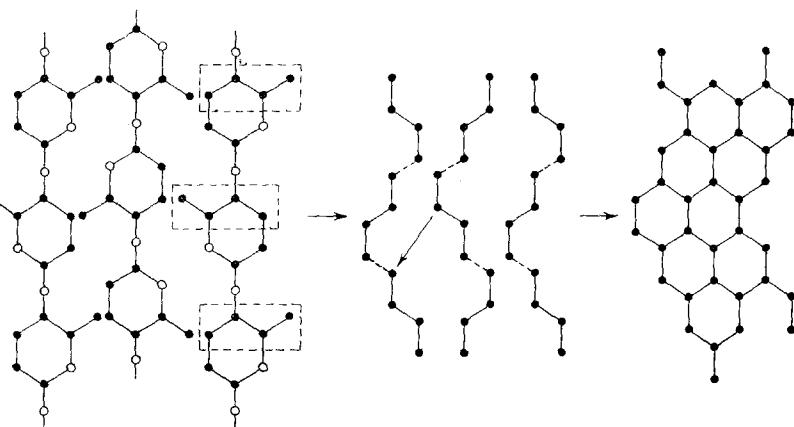


Рис. 16

и эластичность волокна возрастают гораздо быстрее. Вместе с тем, если число углеродных атомов, удерживаемых в образце, не подвергавшемся дегидратации, достигает 60%, то в случае дегидратированного волокна этот показатель составляет 13%. Такое элиминирование углерода следует рассматривать как фактор, обусловливающий высокую степень ориентации кристаллитов в массе карбонового волокна и, следовательно, в конечном счете, повышающий его разрывную прочность и особенно эластичность.

6. Графитизация карбоновых волокон

a. Целлюлозное волокно. Известно²⁵, что в процессе карбонизации волокно из вискозы приобретает полностью неупорядоченную структуру, тогда как в результате графитизации его структура становится ориентированной, хотя и не в такой высокой степени, как в случае полиакрилового волокна. Известно также²⁵, что, хотя плоскости графитовых слоев наводятся из кристаллов (101) целлюлозы, C_4 -фрагменты, формирующиеся в ходе карбонизации (по одному на каждое циклическое целлюлозное звено), полимеризуются в направлении оси волокна, образуя плоскости графитовых слоев; потому чем выше степень ориентации кристаллов исходного волокна, тем меньше продольная усадка последнего в ходе прокаливания и, следовательно, тем правильнее ориентированы кристаллы получаемого графитового волокна. На схеме представлена предложенная Бэконом схема механизма образования графитовых слоев при поликонденсации целлюлозных C_4 -фрагментов в направлении продольной оси волокна.



Бэкон⁴⁵ вытягивал карбоновое волокно на основе вискозы в процессе его графитизации, и ему удалось получить графитовое волокно с высокой степенью ориентации, показывающее дифракционную линию (002) при полуширине 5°. Как правило, углерод, особенно мягкий, после пиролиза при очень высокой (достаточной для графитизации) температуре приближается по удельному весу к графиту, т. е. к $2,26 \text{ г/см}^3$. Используя способ графитизации с одновременной вытяжкой, Бэкону удалось не только повысить модуль Юнга с 7×10^5 до $70 \times 10^5 \text{ кг/см}^2$, но и увеличить удельный вес графитового волокна с 1,35 до $1,95 \text{ г/см}^3$.

Известно также исследование Гибсона с сотр.⁴⁶, посвященное графитизации с вытяжкой карбонового волокна на основе искусственного шелка. В течение $\sim 0,1$ сек. графитизируемое волокно вытягивали на 50%, повышая тем самым значение модуля Юнга с $17,5 \times 10^5$ до $35 \times 10^5 \text{ кг/см}^2$; при этом был всесторонне исследован процесс роста кристаллов. Результаты экспериментов, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что степень графитизации вискозного карбонового волокна несколько ниже, чем углеродного волокна на основе ПАН. Таким образом, еще раз подтверждается тот факт, что при температурах порядка 1000° карбоновое волокно на основе целлюлозы еще не приобретает ориентированной структуры.

Относительно графитизации пекового карбонового волокна известно²⁷, что по мере повышения температуры прокаливания от 1000 до 3000° значение L_c возрастает от ~ 10 до 50 \AA .

ТАБЛИЦА 2
Рост кристаллов карбонового волокна на основе вискозы

Тип карбонового волокна	d (002)	L_a , Å	L_c , Å	Удельный вес	Объем пустот, %
Карбоновое волокно, не подвергавшееся графитизации	3,7	41,6	10,2	—	—
Волокно, модуль Юнга которого $17,5 \cdot 10^5$ кг/см ²	3,47	66,4	28,3	1,62	25,3
Волокно, модуль Юнга которого $35 \cdot 10^5$ кг/см ²	3,44	62,4	47,4	1,76	19,6

б. Полиакрилонитрильное волокно. Процесс графитизации карбонового волокна на основе ПАН впервые описан автором настоящей статьи¹⁰; некоторые результаты исследований представлены на рис. 17, 18 и 19. Установлено, в частности, что по мере повышения температуры

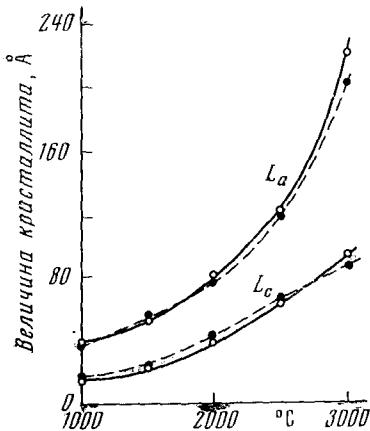


Рис. 17

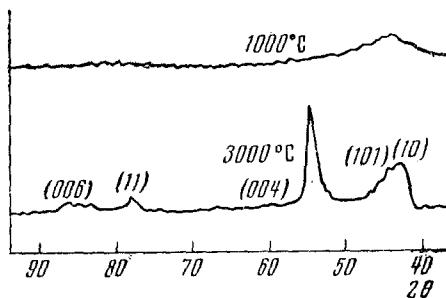


Рис. 18

Рис. 17. Зависимость величины кристаллитов от температуры графитизации карбонизированного волокна из ПАН

Рис. 18. Изменение дифракции рентгеновских лучей в процессе графитизации карбонизированного ПАН волокна

Рис. 19. Зависимость удельного веса от температуры графитизации карбонизированного ПАН волокна

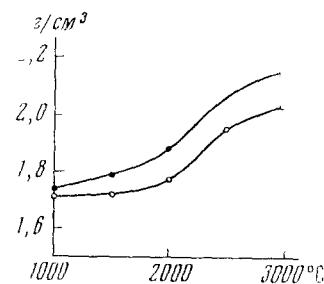


Рис. 19

прокаливания от 1000 до 3000° процесс роста кристаллов ускоряется (рис. 17), причем вместе с увеличением размеров кристаллов возрастает и степень их ориентации.

На рис. 19 представлены кривые повышения удельного веса карбоновых волокон двух разновидностей: на основе ПАН волокна и на основе

вискозы. Из графиков видно, что в первом случае удельный вес возрастает быстрее. Кроме того, Синдо¹⁰ провел электронную микроскопию тонкоизмельченного графитового волокна и обнаружил, что его поверхность имеет форму четко ориентированных зубьев пилы или гребенки. Дальнейшие исследования высокоэластичного графитового ПАН волокна, особенно широко проводимые в Англии, полностью подтвердили выводы

Синдо, относящиеся к величине кристаллитов, их ориентации и к другим характеристикам такого волокна.

В 1967 г. были опубликованы работы Джонсона с сотр.⁴⁷ и Бадами с сотр.⁴⁸, которые можно резюмировать следующим образом. Электронная микроскопия сверхтонкого среза графитового волокна, полученного при 2500—2600°, показала, что кристаллиты, у которых $L_c = 40—100 \text{ \AA}$; $L_{a_0} = 60—200 \text{ \AA}$, ориентируются, образуя фибриллы длиной 800—1000 \AA , которые в свою очередь ориентированы параллельно оси волокна. Фибриллы разветвляются и соединяются, образуя по всей массе волокна сетчатую структуру с коэффициентом пустот 8%. За пределами фибрилл рост кристаллов прекращается; вместе с тем, авторы показали, что разветвленность и размеры фибрилл графитового волокна определяются фибриллярной структурой исходного волокнистого материала. Наконец, тепло- и электропроводность (рис. 20) авторы рассматривают как факторы, определяемые описанной сетчатой структурой.

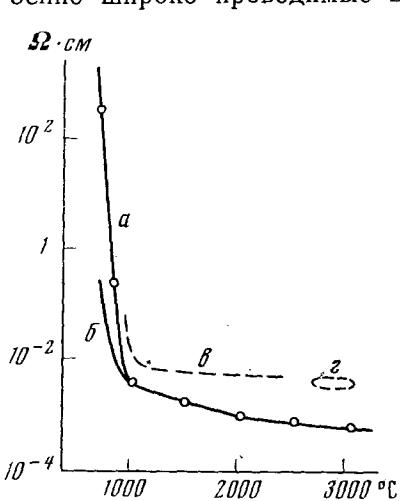
Рис. 20. Зависимость удельного сопротивления от температуры графитизации карбонизованных волокон: *а* — ПАН волокно по данным автора статьи¹⁰; *б* — ПАН волокно по данным Ямагути⁴⁹; *в* — ПВХ пековое волокно²⁷; *г* — целлюлозное волокно⁴⁹

Графитизация при одновременной вытяжке вполне применима и к углеродным волокнам ориентированного строения. Синдо¹⁷, например, получал высокоориентированное графитовое волокно из дегидрированного карбонового волокна на основе винилона, а Джонсон⁵⁰ — из карбонового волокна на основе ПАН.

7. Физико-механические свойства карбоновых и графитовых волокнистых материалов

а. Целлюлозные волокна. Известно^{30, 45}, что прочность и модуль Юнга карбоновых волокон на основе вискозы не превышают соответственно 7000 $\text{кг}/\text{см}^2$ и $4,2 \times 10^5 \text{ кг}/\text{см}^2$. Бэкон⁵¹ вытягивал карбоновое волокно в процессе графитизации на 200—300%, и это обеспечило значительное увеличение степени ориентации и, следовательно, в конечном счете резко повысило разрывную прочность и эластичность графитового волокна. Первым материалом такого типа, доведенным до стадии коммерческого производства, был Торнел; широкий выпуск его относится к 1965 г. Принимая полуширину дифракционной линии (002) за относительный критерий ориентированности кристаллов, Бэкон⁴⁵ исследовал зависимость модуля Юнга от величины этого показателя; полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 4, по мере повышения модуля Юнга возрастает и разрывная прочность графитового волокна. Гибсон с сотр.⁴⁶ осуществлял



ли кратковременную (порядка 0,1 сек) вытяжку графитизируемого волокна: так, в диапазоне температур от 2780 до 2870° на временном интервале 0,20—0,27 сек. волокно было подвергнуто вытяжке от 15 до 50 %. В результате наблюдалось соответственное линейное повышение модуля Юнга от 14×10^5 до $45,5 \text{ кг}/\text{см}^2$, сопровождающееся увеличением разрывной прочности от $0,7 \times 10^{14}$ до $2,4 \times 10^4 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Графитизация неориентированного углеродного волокна рассмотрена в работе Отани⁵²; исследован в частности эффект сильного натяжения (эффект напряжения) пекового волокна при карбонизации. Результаты экспериментов показали, что разрывная прочность и модуль Юнга карбонового волокна, полученного при 1000°, в результате напряжения повысились соответственно на 40 % (максимальное значение $21\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$) и на 26 %.

б. *Полиакрилонитрильные волокна.* Известно^{10, 33}, что прочность при растяжении карбонового волокна из ПАН и модуль Юнга графитового волокна составляют соответственно $15\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ и $25 \times 10^5 \text{ кг}/\text{см}^2$, причем уменьшение диаметра волокна сопровождается повышением его разрывной прочности. Английским фирмам R. A. E. и Роллс-Ройс удалось значительно повысить прочность и эластичность рассматриваемых волокнистых материалов.

ТАБЛИЦА 4
Прочность при растяжении и модуль Юнга
графитового волокна

Модуль Юнга, $10^6 \text{ кг}/\text{см}^2$	Прочность при растяжении, $10^3 \text{ кг}/\text{см}^2$	Относительное удлинение, %	Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$
7	8,4	1	1,35
70	35	0,5	1,95

Для получения линейного карбонового волокна автор настоящей статьи вытягивал ПАН волокно в процессе его окисления на воздухе, однако вытяжка эта не превышала пределов, минимально необходимых для предотвращения усадки волокна. В то же время Ватт с сотр.³⁹ подвергали графитизируемое волокно нагрузке, обеспечивающей 40 %-ную вытяжку, и, повышая температуру до 2500°, исследовали корреляцию модуля Юнга и коэффициента удлинения волокна. Было получено графитовое волокно, прочность и модуль Юнга которого достигали соответственно $21\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ и $42 \times 10^5 \text{ кг}/\text{см}^2$ ⁵³.

Джонсон⁵⁴ исследовал поверхность разлома волокна и констатировал следующее. При температуре пиролиза ниже интервала 1200—1300° разрывная прочность карбонового волокна акрилового ряда в очень большой степени зависит от прерывистого характера текучести, причем поверхностная текучесть обусловлена присутствием примесей в исходном волокне. Таким образом, окислительная обработка обеспечивает очистку поверхности, и в результате прочность углеродного волокна при температуре ниже 1300° увеличивается.

Кроме того, Джонсон с сотр.⁵⁰ осуществили графитизацию карбонового волокна при вытяжке, характеризуемую кривыми рис. 21—23. Установлено, что, во-первых, значение модуля Юнга возрастает вместе со степенью ориентации кристаллов; во-вторых, разрывная прочность невы-

ТАБЛИЦА 3
Степень ориентации и модуль
Юнга графитового волокна

Полуширина, град.	Модуль Юнга, $10^6 \text{ кг}/\text{см}^2$
25	7
10	28
5	45

тянутого графитового волокна по мере увеличения ориентации снижается, тогда как в случае вытянутого волокна, наоборот, повышается; в-третьих, вытянутое графитовое волокно характеризуется линейной зависимостью прочности и модуля Юнга. Было получено графитовое волокно со следующими показателями: прочность при растяжении $30\,000\text{ кг}/\text{см}^2$, модуль Юнга $60 \times 10^5\text{ кг}/\text{см}^2$, разрушающее удлинение 5%.

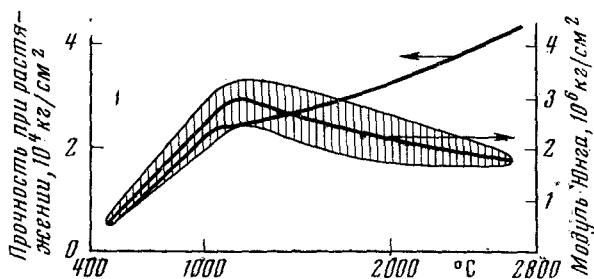


Рис. 21

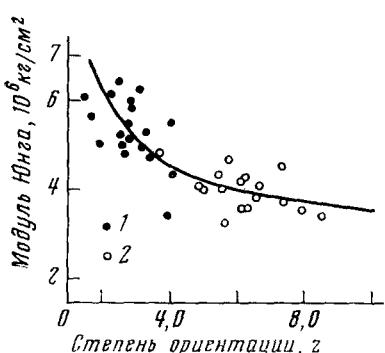


Рис. 22

Рис. 21. Зависимость прочности от температуры графитизации карбонизированного ПАН волокна⁵⁴

Рис. 22. Зависимость модуля Юнга от степени ориентации кристаллов графитизированного волокна из ПАН⁵⁰: 1 — исходное графитизированное волокно; 2 — ориентированное графитизированное волокно

Рис. 23. Зависимость модуля Юнга (ордината) от прочности при растяжении (абсцисса) графитизированного ПАН волокна⁵⁰: 1 — исходное графитизированное волокно; 2 — ориентированное графитизированное волокно

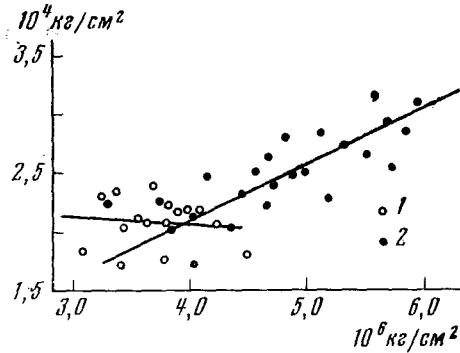


Рис. 23

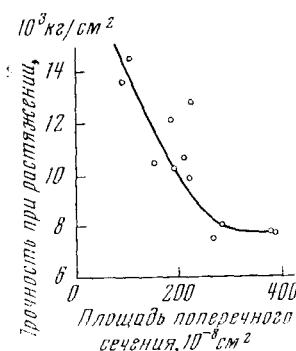
По данным Синдо¹⁷ прочность при растяжении карбонового волокна, полученного с использованием хлористого водорода, составляет $28\,000\text{ кг}/\text{см}^2$. Исследовано также карбоновое волокно на основе дегидрированного винилона, приближающееся по своей ориентированности к ПАН волокну¹⁷; найденная закономерность представлена кривой на рис. 24, из которой видно, что по мере уменьшения диаметра волокна его разрывная прочность увеличивается.

Известна статья Бриджеса с сотр.⁵⁵, в которой истолковываются физико-динамические свойства высокоэластичного графитового волокна, в частности сделана попытка найти и описать зависимость модуля Юнга от ориентации кристаллов графита. Известна также работа Руланда⁵⁶,

в которой автор приближается к решению проблемы корреляции модуля Юнга, удельного веса и степени ориентации кристаллов графитового волокна.

Разработка и усовершенствование способов производства карбоновых и графитовых волокнистых материалов с целью улучшения их характеристик осуществляются в достаточно широких масштабах, и можно утверждать, что практические возможности в этой области далеко не исчерпаны. Так, выше уже отмечалось, что в лабораторных условиях были

Рис. 24. Зависимость прочности при растяжении от площади поперечного сечения дегидрированного волокна из ПВС, повержнутого карбонизации при 1000°



получены графитовые волокна с разрывной прочностью $30\ 000$ — $35\ 000$ кг/см^2 и упругость 60 — 70×10^5 кг/см^2 . Известно⁵⁷, что теоретические значения прочности и модуля Юнга графитовых кристаллов (в направлении, перпендикулярном оси С), а также алмаза в направлении (111) составляют соответственно 1400×10^3 и 2000×10^3 кг/см^2 , а теоретическая упругость — соответственно 100×10^5 и 122×10^5 кг/см^2 . Сообщалось также²¹, что полученные в лабораторных условиях графитовые усы имеют разрывную прочность 200×10^3 кг/см^2 и модуль Юнга 70×10^5 кг/см^2 . По прочности графитовые волокна пока еще уступают вискерам, но по эластичности уже приближаются к ним; во всяком случае, в лабораторных условиях высокоэластичное волокно, отвечающее всем требованиям, предъявляемым к армирующим материалам, уже получено. Таким образом, можно констатировать, что в области углеродных волокон за последнее десятилетие достигнут заметный прогресс.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Rauch, Sr. Materials Eng., октябрь 1967, 74.
2. А. Синдо. Новейшая химия и использование ее достижений, Изд. Кагаку Додзин, Киото, 1962, серия 14, стр. 131.
3. F. H. Winslow, J. Polymer Sci., 16, 101 (1955).
4. S. Yamada, H. Sato, Nature, 193, 261 (1962).
5. С. Ямада, Исследование новых промышленных материалов, углеродные и графитовые материалы, изд. Кингэн Сюппан, Токио, 1967, стр. 265.
6. Ивакура и др., Синтез полимеров, изд-во Какагу Додзин, Киото, 1961, стр. 269.
7. F. H. Winslow, Proc. of the 1-st and 2-nd Conferences on Carbon, 1956, стр. 92.
8. Отани, Корё кагаку дзасси, 61, 447 (1958).
9. J. R. Dace и др., Trans. Faraday Soc., 50, 740 (1954).
10. А. Синдо, Дайкоси хококу (Вестник промышленных испытаний), 1961, №. 317.
11. J. W. Hasseger, Activated Carbon, Chem. Publishing, 1963.
12. А. Синдо и др., Дайкоси хихо (Ежеквартальный вестник промышленных испытаний), 12, 97 (1961).
13. А. Синдо и др., Сб. материалов XX ежегодного съезда Японского химического общества, 1967, 4N, 106.
14. Сакурада и др., Кобуси кагаку, 16, 587 (1959).
15. А. Синдо, Сома. Материалы симпозиума по углероду, Токио, 1964, III — 7.
16. А. Синдо и др., См.¹³, стр. 102.

17. A. Shindo et al., ACS Polymer Preprints, **9**(2), 1327 (1968).
18. Нагао и др., Корё кагаку дзасси, **59**, 698, 940 (1956).
19. А. Синдо и др., Сб. материалов XXII ежегодного съезда Японского химического общества, 1969, 05213.
20. Например, L. Meier, Z. Krist., **109**, 61 (1957).
21. R. Bacon, J. Appl. Phys., **31**, 233 (1960).
22. Аноним, J. Electrochem. Soc., **106**, 147 C (1959).
23. Аноним, Industrial Heating, 1959, 2111.
24. Дж. Е. Крайч, Материалы VI конференции по углероду, **1**, 589 (1962).
25. R. Bacon et al., Carbon, **2**, 221 (1964).
26. A. Shindo et al., ACS Polymer Preprints **9**(2), 1333 (1968).
27. S. Otani, Carbon, **3**, 31, 213 (1965).
28. Там же, **5**, 219 (1967); **4**, 425 (1966).
29. T. Araki, S. Gomi, ACS Polymer Preprints, **9**(2), 1388 (1968).
30. Отани, Ямада, Корё кагаку дзасси, **69**, 626 (1966).
31. Отани и др., Материалы 20-го ежегодного съезда Японского химического общества, П 2Р — 208 (1967).
32. S. Yamada, Carbon, **6**, 741 (1968).
33. А. Синдо, Исследование новых промышленных материалов; углеродные и графитовые материалы, стр. 120. Изд-во Кингэн сюллан, Токио, 1967.
34. H. M. Egekiel, ACS Polymer Preprints, **9**(2), 1459 (1968).
35. Одааки. Кобунси, **15**, 110 (1966).
36. R. C. Houtz, Textile Res. J., **20**, 786 (1950).
37. W. J. Builant и др. J. Polymer Sci., **22**, 249 (1956).
38. H. Grassie, J. N. Hay, Там же, **56**, 180 (1962).
39. W. Watt, W. Johnson, ACS Polymer Preprints **9** (2), 1245 (1968).
40. Синдо и др., Сб. материалов 19-го ежегодного съезда Японского химического общества, **4** V 206 (1966).
41. Нома. Кобунси кагаку, **5**, 190 (1948);
42. Нагао и др., Там же, **12**, 195 (1955);
43. Ямагути, Там же, **16**, 571 (1959).
44. Ямагути, Там же, **18**, 645 (1961).
45. R. Bacon, et al., ACS Polymer Preprints, **9**(2), 1338 (1968).
46. D. W. Gibson, et al., Там же, **9**(2), 1376 (1968).
47. W. Johnson, W. Watt, Nature, **215**, 384 (1967).
48. D. W. Badami, et al., Там же, **215**, 386 (1967).
49. T. Yamaguchi, Carbon, **2**, 95 (1964).
50. J. W. Johnson et al., Nature **221**, 357 (1969).
51. R. Bacon, W. A. Schalamon, Abstr. of the 8th Conference on Carbon, M158 (1967).
52. S. Otani, et al., ACS Polymer Preprint **9**(2), 1385 (1968).
53. R. Moreton, et al. Nature, **690** (1967).
54. J. W. Johnson, ACS Polymer Preprints, **9**(2), 1316 (1968).
55. W. T. Brydges, Там же, **9** (2), 1310 (1968).
56. W. Ruland, Там же, **9** (2), 1368 (1968).

Токио, Япония