

На правах рукописи

Савельева Елена Юрьевна

**Термохимические превращения поливинилспиртового
волокна в присутствии неорганических соединений**

Специальность 05.17.06

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени к.х.н.

Москва - 2004

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗ.

На правах рукописи



САВЕЛЬЕВА ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОГО ВОЛОКНА В ПРИСУТСТВИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

МОСКВА-2004

Работа выполнена на кафедре технологии химических волокон в Московском государственном текстильном университете имени А.Н. Косыгина

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор

Дружинина Т.В.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Будницкий Г.А.

кандидат технических наук

Матвеев Д.В.

Ведущая организация:

Саратовский государственный технический университет

Защита состоится "_____" _____ 2004г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д. 212.139.01 в Московском государственном текстильном университете имени А.Н. Косыгина по адресу: 119991, Москва, ул. Малая Калужская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного текстильного университета имени А.Н. Косыгина.

Автореферат разослан "_____" _____ 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Зубкова Н.С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время одним из приоритетных направлений в области науки и техники является решение экологических проблем, важную роль в которых играют активированные углеродные материалы, в том числе волокнистые, обладающие высокими кинетическими параметрами, термической и химической стойкостью. В силу специфичности своих свойств они преимущественно адсорбируют органические вещества, в том числе гидрофобные и слабогидратированные соединения и эффективны в процессах очистки горячих дымовых газов, воды и в медицине при элиминации из организма эндотоксинов.

Отсюда принципиальное значение имеет расширение ассортимента и комплекса свойств низкомолекулярных углеволокнистых материалов, сырьевыми прекурсорами которых в настоящее время являются в основном гидратцеллюлозные волокна и пеки. Одним из перспективных направлений в этом отношении, является использование поливинилспиртового (ПВС) волокна. Однако термопластичность ПВС выдвигает задачу нахождения эффективных каталитических систем, способствующих усилению процессов структурирования и карбонизации полимера.

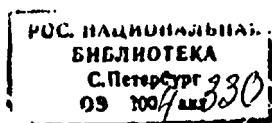
В связи с вышеизложенным, выявление закономерностей термохимических превращений поливинилспиртовых волокон в присутствии ранее не использованных для этого полимера неорганических и органических соединений является актуальным, поскольку позволит дополнить теоретические представления о такой области полимерной химии, как регулируемые процессы терморазложения органических полимеров, с другой - сформулировать рекомендации практического характера.

Диссертационная работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки" и в плане единого заказ - наряда Минобразования России по госбюджетной теме № 03 - 609 - 45.

Целью работы являлось выявление закономерностей термохимических превращений ПВС волокна в присутствии новых каталитических добавок термолитиза поливинилового спирта и определения путей регулирования процессом получения углеволокнистых сорбционных материалов, обеспечивающих высокий выход углеродного волокна (УВ).

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- е исследовать основные закономерности термохимических превращений неацетилованного поливинилспиртового волокна в присутствии неорганических солей и соединений фосфора,
- определить условия получения углеволокнистых сорбентов с использованием нетрадиционного сырья - ПВС волокна,
- исследовать структуру и свойства полученных углеволокнистых сорбционных материалов.



Методы исследования. При выполнении экспериментальной части диссертационной работы были использованы современные методы исследования: ИК - спектроскопия, электронная сканирующая микроскопия, пиролизическая газовая хроматография, дифференциально - термический, термогравиметрический, элементный и химические анализы.

Научная новизна работы.

- Обнаружена активная роль соединений хрома и аммонийной соли аминотрисметиленфосфоновой кислоты в ускорении процессов образования пространственной структуры поливинилового спирта в низкотемпературной и карбонизации полимера в высокотемпературной областях, обусловленная их каталитическим действием.
- Установлено влияние нитрата хрома на скорость образования и изменение состава газообразных продуктов разложения поливинилового спирта при термообработке.
- Выявлен эффект интумесценции в полимерной композиции поливинилового спирта - аммонийная соль аминотрисметиленфосфоновой кислоты.
- Сформулированы принципы получения неактивированных углеволокнистых сорбентов с высокой адсорбционной активностью на основе поливинилспиртового волокна, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для создания высокоэффективных фильтров.

Практическая значимость результатов. Разработаны принципы и определены условия получения углеволокнистых материалов на базе нетрадиционных прекурсоров - поливинилспиртовых волокон в присутствии аммонийной соли аминотрисметиленфосфоновой кислоты с выходом 30 - 32% и сорбционной емкостью неактивированного волокна по H_2O на уровне 70 - 80%.

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской научно - технической конференции "Современные технологии и оборудование текстильной промышленности" (Текстиль - 2002, 2003), Москва, 2002, 2003; научно - практической конференции аспирантов МГУ имени А.Н. Косыгина на иностранных языках, Москва, 2002; IV Конгрессе химиков - текстильщиков и колористов, Москва, 2002; III Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры 2004", Москва, 2004.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 5 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Работа содержит введение, литературный обзор, посвященный закономерностям термохимических превращений полимеров в условиях получения углеродных волокон в присутствии неорганических соединений, методическую часть, экспериментальный раздел, выводы, список литературы (105 наименований). Диссертация изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 27 рисунков.

Основные результаты и их обсуждение

1. Исследование термохимических превращений ПВС волокон, импрегнированных соединениями хрома

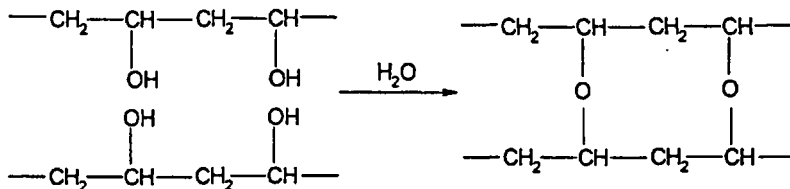
На основании общих представлений о структуре и свойствах ПВС при проведении исследований пиролиза, обеспечивающего получение УВМ нами было признано целесообразным использовать соли хрома, способные к комплексообразованию с макромолекулами полимера, что должно приводить к появлению большего числа поперечных связей. Кроме того, кислый характер солей хрома должен способствовать процессу дегидратации ПВС.

Для исходного ПВС и обработанного Cr(ВЮ)₃ максимальная скорость разложения (350°C) находится примерно на одном уровне 5,5 мг/мин (рис.1) и на кривых ДТА сохраняется эндопик плавления ПВС. Влияние нитрата хрома проявляется при более высоких температурах, что выражается в изменении бимодального характера зависимости скорости разложения ПВС от температуры и в существенном уменьшении скорости разложения при 500 - 600°C.

Для термоокисленных ПВС волокон кривые ДТГ имеют две температурные области, в которых разложение происходит с различной энергией активации. В области 250-350°C E_{эф} равна 80-90 кДж/моль, а в интервале 470-570°C составляет 130-135 кДж/моль.

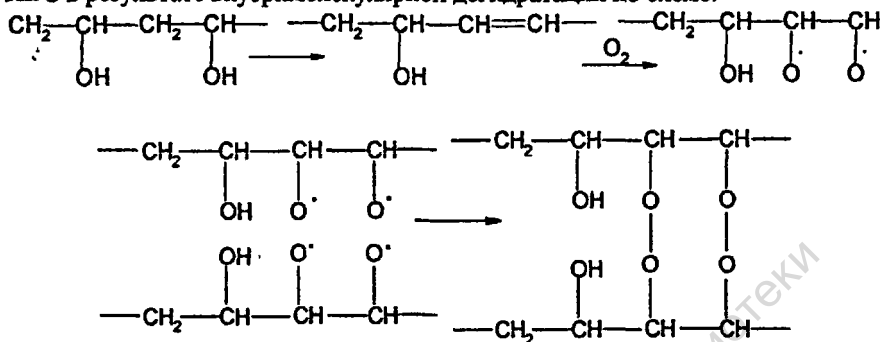
Каталитические добавки нитрата хрома способствуют более глубокому протеканию процессов термохимических превращений полимера в условиях термоокисления с потерей термопластичности полимера, на что указывает отсутствие на кривых ДТА эндотермического пика в области температур 236-238°C, ответственного за плавление поливинилового спирта (рис.2).

Многообразие термохимических превращений, происходящих при термообработке ПВС волокна, делает практически невозможным полное описание такого процесса конкретными химическими реакциями за исключением отдельных процессов. Исходя из строения ПВС, потеря термопластичности в присутствии нитрата хрома в исследуемых условиях обусловлена катализом реакции дегидратации, сопровождающейся межмолекулярной циклизацией:



Образование межмолекулярных связей возможно и за счет процессов рекомбинации макрорадикалов, в результате распада пероксидных групп -

продуктов окисления двойных связей, накапливаемых в макромолекулах ПВС в результате внутримолекулярной дегидратации по схеме:



Благодаря образованию пространственно сшитого полимера практически в 2 раза, по сравнению с волокном без добавок, снижается скорость его разложения.

ИК - спектры ПВС после термоокисления характеризуются значительным уменьшением полосы с основным максимумом при 3400 см^{-1} , (валентные колебания ОН-групп), $1350 - 1000 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания спиртовых групп С - О и плоскостные деформационные колебания ОН-групп) и $700 - 500 \text{ см}^{-1}$ (торсионные колебания гидроксильных групп), что свидетельствует об активном участии гидроксильных групп в химических процессах при термоокислении (рис.3).

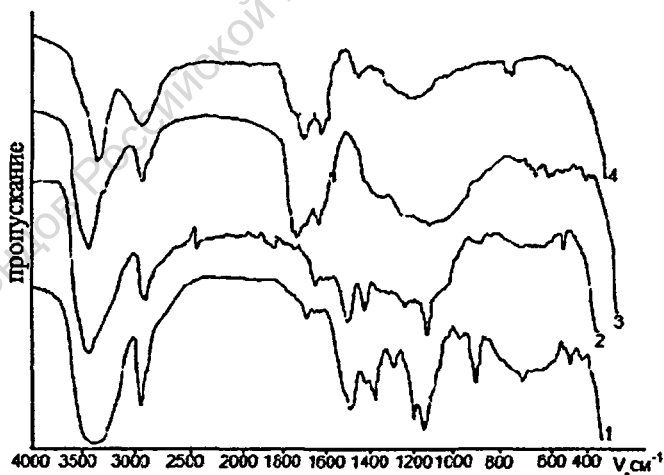


Рис.3 ИК – спектры ПВС волокон

ПВС волокно без обработки солями (1, 2), обработанное: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (3), АС АМФ (4)
1 – до термоокисления; 2, 3, 4 – после термоокисления

Заметное изменение полос в области частот 1750 - 1550 см^{-1} после термоокисления ПВС можно отнести за счет валентных колебаний групп $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, что указывает на накопление в полимере двойных связей и согласуется с данными их аналитического определения.

В процессе термоокисления происходит также накопление кислотных групп до 30%. Содержание водорода снижается практически вдвое (табл.1) и что особенно важно - более, чем в два раза увеличивается соотношение $\text{C}:\text{H}$.

Таблица 1. Элементный состав ПВС волокон, содержащих $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ до и после термоокисления'

Добавка	Условия ТО	C, %	H, %	N, %	O, %	Cr, %
Без добавки	—	54,55	9,10	0,00	36,35	0,00
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	—	55,21	9,31	0,37	34,67	0,44
Без добавки	200 $^{\circ}$ C, 16ч.	57,11	7,81	0,00	35,08	0,00
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	200 $^{\circ}$ C, 16ч.	62,72	4,34	0,51	31,83	0,60

Состав газообразных продуктов разложения ПВС был исследован с использованием температурно-программированного пиролиза с непрерывным анализом выделяющихся при деструкции полимера H_2O , CO и CO_2 . Полученные данные суммированы в табл. 2 и рис.4.

Результаты ПГХ по выходу воды хорошо согласуются с данными термогравиметрического анализа. Максимальная температура выделения воды при термообработке ПВС соответствует экстремумам на кривых скоростей разложения (табл.2, рис.4), как обработанного, так и необработанного нитратом хрома. На процесс удаления воды указывают и данные ИК - спектроскопии.

Таблица 2. Данные ПГХ о составе газообразных продуктов

Добавка	t максимального выхода газообраз. продуктов, $^{\circ}$ C			Относительный выход продуктов, усл. ед.		
	H_2O	CO_2	CO	H_2O	CO_2	CO
Без добавки	288	293	380	10,33	2,39	1,92
	355	370	477			
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	288	287	360	10,45	1,08	2,29
	348	343	457			
Без добавки*	—	320	—	—	19,8	—
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ *	302	297	—	4,11	8,17	—
	395	347				

* - после термоокисления

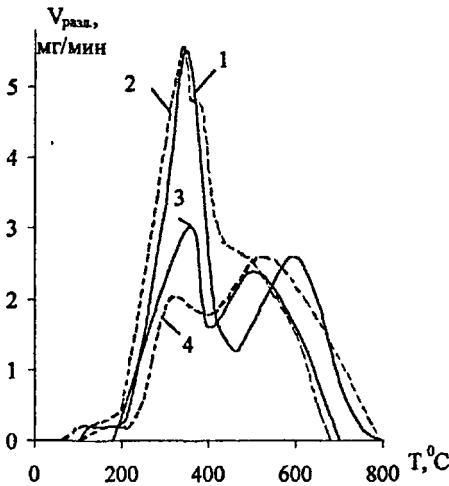


Рис.1 Скорости разложения ПВС волокон, обработанных нитратом хрома
ПВС волокно без добавки (1, 2),
обработанное $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (3, 4)
1, 3 – до термоокисления; 2, 4 – после термоокисления

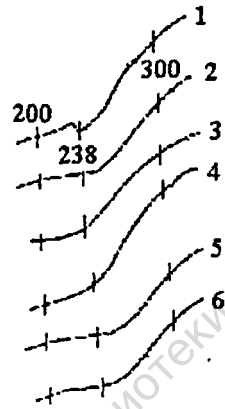


Рис.2 Кривые ДТА термоокисленных ПВС волокон

ПВС волокно без добавки (1),
обработанное: 2% $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (2),
 CH_3COONa (3), АС АМФ (4, 5, 6)
5 – содержание АС АМФ 1%; 6 –
температура термоокисления 180°C

Относительный выход H_2O для термоокисленного ПВС с добавкой $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

примерно в 2,5 раза ниже, чем до термоокисления. Наличие воды в газообразных продуктах разложения термоокисленных образцов свидетельствует о том, что, несмотря на протекание интенсивной дегидратации ПВС на стадии термоокисления, этот процесс полностью не завершается и продолжается при более высоких температурах обработки вплоть до $530\text{--}550^\circ\text{C}$.

По данным ПГХ при пиролизе термоокисленного ПВС в присутствии $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ в несколько раз возрастает относительный выход CO_2 в результате накопления в полимере в процессе термоокисления карбоксильных групп, являющихся источником

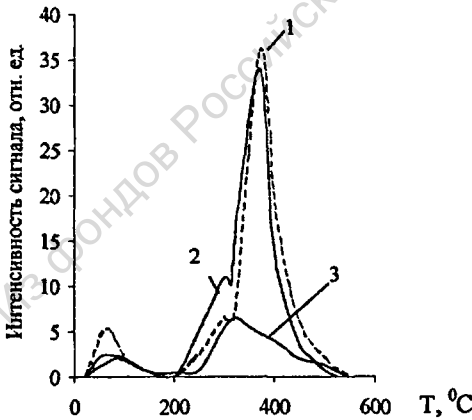


Рис.4 Температурные кривые выхода H_2O

Исходное ПВС волокно (1),
обработанное $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (2, 3), 2 – до термоокисления; 3 – после термоокисления

CO_2 , что подтверждается данными химического анализа и ИК - спектроскопии.

3.2. Термохимические превращения ПВС волокон, содержащих ацетат натрия

Известно, что присутствие щелочных соединений, также как и соединений кислого характера существенно влияет на термические свойства поливинилспиртового волокна. С целью выявления сравнительной активности соединений кислого и щелочного характера на термохимические превращения ПВС в качестве добавки был использован ацетат натрия.

Данные термогравиметрических исследований свидетельствуют о влиянии ацетата натрия на протекание процесса пиролиза ПВС. Причем при содержании CH_3COONa в пределах 1 - 2% такие термические характеристики, как максимальная скорость разложения и выход коксового остатка в области температур 450 — 600°C практически не изменяются. Увеличение его содержания до 4 - 6% приводит к снижению V_{max} разложения до 2,6 мг/мин и увеличению карбонизованного продукта при 600°C в 1,5 раза по сравнению с исходным ПВС волокном.

Наличие CH_3COONa в волокне сдвигает температуру начала и максимальную скорость разложения ПВС в более низкую область температур. Согласно данным ДТГ, наблюдаемые изменения не связаны с разложением собственно ацетата натрия, для которого в этих условиях $t_{\text{н.р.}} = 360^\circ\text{C}$, а V_{max} имеет место при 450°C. Как и в случае хромсодержащих солей, ацетат натрия способствует потере термопластичности полимера в условиях низкотемпературного пиролиза, на что указывают кривые ДТА (рис. 2).

Как и для ПВС, обработанного солями хрома, существенно возрастает содержание кислотных групп до 23% и имеет место увеличение двойных связей.

Влияние ацетата натрия на пиролиз ПВС волокна прослеживается и на стадии карбонизации (t 900°C). Согласно данным ИК - спектроскопии в результате глубоких термохимических превращений при высокотемпературной термообработке происходит практически полное удаление гетероатомов из полимера.

Выявленная эффективность ацетата натрия в процессах пиролиза в воздушной и инертной среде тоже позволила получить высокий выход углеродного волокна - на уровне 27 - 28%. Однако он несколько ниже, чем при использовании хромсодержащих соединений, а полученное в этих условиях волокно более жесткое.

3.3. Закономерности термохимических превращений ПВС волокон в присутствии соли органической фосфорсодержащей кислоты

Известно, что для волокнистых прекурсоров УВМ достаточно эффективными каталитическими добавками являются фосфорсодержащие

соединения, особенно для тех полимеров, где реакции дегидратации при термохимических превращениях являются основными.

Поскольку пиролиз ПВС ранее был изучен в основном в присутствии гидроортофосфата аммония, представляло интерес исследовать возможность применения для этих целей других фосфорсодержащих соединений. В качестве такой каталитической добавки было признано целесообразным использовать аммонийную соль аминотрисметилефосфоновой кислоты (рис. 5), применение которой при получении УВМ, как показал анализ научно - технической литературы, не описано.

В отличие от ПВС, обработанного нитратом хрома и ацетатом натрия, где влияние добавок на термохимические превращения полимера выявлено только в процессах термоокисления и карбонизации, АС АМФ уже при динамическом нагреве ПВС резко снижает удельную теплоту плавления полимера (H_0), по сравнению с необработанным полимером (с 139 до 63 Дж/г) (рис. 6).

Важным результатом процесса термоокисления поливинилового спирта, обработанного АС АМФ, являются глубокие термохимические превращения полимера, приводящие к потере его термопластичности уже при 80°C .

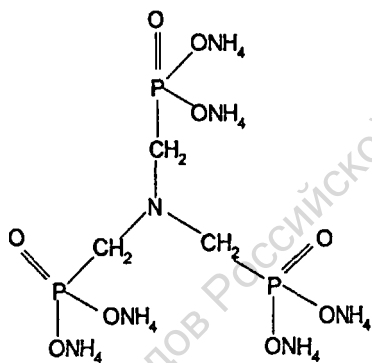


Рис.5 Аммонийная соль аминотрисметилефосфоновой кислоты

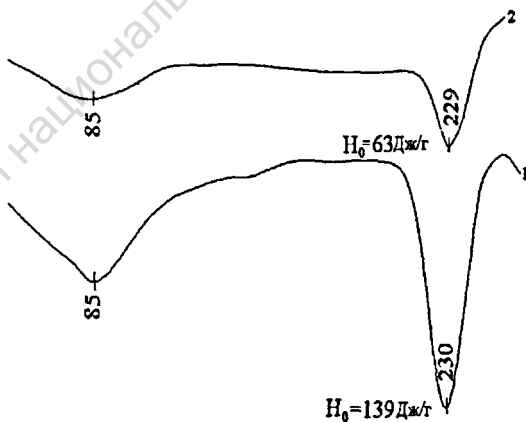


Рис.6 Кривые ДТА исходного ПВС волокна (1) и обработанного АС АМФ (2)

Исследование влияния количества АС АМФ в ПВС волокне на его пиролиз показали, что введение даже 1 % соли приводит к потере термопластичности полимера, но в области более высоких температур эффективность ниже, чем при содержании 2 - 4%. Так, при 600°C выход карбонизованного продукта составляет 22% вместо 17% для волокна с 1% АС АМФ.

ИК - спектроскопические исследования показали (рис.3), что при термоокислении ПВС волокон, содержащих АС АМФ, в области 500 - 3400

см^{-1} происходят аналогичные изменения, как и в случае с образцами, обработанными $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и CH_3COONa . Наблюдается повышение интенсивности полосы поглощения в спектральной области 1728 см^{-1} , ($\text{C}=\text{O}$ группы), а при 1144 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ групп) она резко уменьшается.

Процесс термоокисления ПВС волокна с АС АМФ, также как и для других исследованных систем, сопровождается существенным повышением содержания кислотных групп до 30%.

Анализ данных по определению содержания фосфора в волокне на различных стадиях его термообработки и кривых скорости разложения АС АМФ свидетельствуют о термической нестабильности АС АМФ в результате чего, по всей вероятности, в газовую фазу переходят фосфорсодержащие продукты разложения.

Полученные при исследовании данные указывают на существенное влияние АС АМФ и условий низкотемпературного пиролиза на выходные параметры карбонизации ПВС волокна (табл.3). При обработке ПВС волокна аммонийной солью аминотриметиленфосфоновой кислоты (условия термоокисления: t 200°C, x 16ч) потеря массы при карбонизации в зависимости от содержания соли в волокне составляет 43 - 48% от массы термоокисленного волокна. При этом потеря массы в процессе карбонизации коррелирует с количеством нанесенной на волокно АС АМФ.

Таблица 3
Влияние АС АМФ и условий термоокисления на выход УВ

Содержание добавки в волокне, %	Условия термоокисления		Потеря массы при термоокислении, %	Δm^* при карбонизации, %	Выход УВ, %
	температура, °C	время, ч			
4	170	16	11	65 / 77	23
		21	13	66 / 80	20
	180	16	14	59 / 73	27
		21	16	54 / 71	29
	190	16	18	53 / 71	29
		21	21	47 / 68	32
1	200	16	25	48 / 74	26
2			26	44 / 68	30
4			27	43 / 68	32

*Числитель – потеря массы (%) от термоокисленного волокна

Знаменатель – потеря массы (%) от исходного волокна

Следует отметить, что изменение Δm в волокне не связано с увеличением содержания фосфора в карбонизованном продукте, поскольку, как показывают результаты химического анализа его количество в УВ (0,5%) почти в три раза ниже, чем в термоокисленном (1,4%).

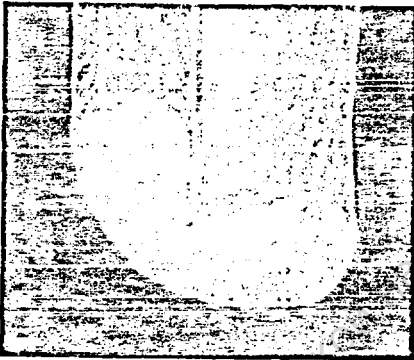
Полученные на различных стадиях высокотемпературной обработки исходные, термоокисленные и карбонизованные волокна, обработанные АС АМФ, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии.



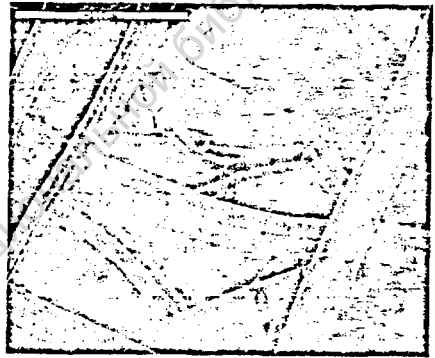
а



б



в



г



д



е

Рис.7 Исходное ПВС волокно (а, б, в), обработанное АС АМФ (г, д, е);
в, г, д, - термоокисленное; е - карбонизованное

Данные сканирующей электронной микроскопии (рис.7) свидетельствуют об изменении не только морфологии поверхности, но и формы ПВС волокон после термоокисления и карбонизации. Исходное ПВС волокно имеет относительно гладкую поверхность без явных дефектов (рис.7 а, б). После термоокисления в присутствии АС АМФ на срезе волокна появляются поры (рис.7 д), в то время как на микрофотографиях волокна без добавки поры отсутствуют (рис.7 в). При этом совсем неожиданным оказалось изменение формы волокон, они приобретают форму изогнутых пластин с U - образным поперечным сечением, на что указывают и электронные снимки общего вида (рис.7 г) и поперечного среза волокон (рис. 7 в, д). Наблюдаемая поперечная деформация волокна, по - видимому, связана с одновременным протеканием на начальной стадии термоокисления (при температуре 200°С, близкой к $t_{пл.}$ ПВС) межмолекулярной сшивки с образованием циклических структур и релаксационных процессов. Такая форма волокна сохраняется и после проведения процесса карбонизации, однако характер морфологии их поверхности существенно изменяется. Высокотемпературная обработка ПВС волокон, импрегнированных АС АМФ, способствует формированию высокопористой макроструктуры УВ (рис.7 е). На микрофотографиях углеродного волокна хорошо видны поры с большим разбросом по их размеру.

Сопоставление полученных результатов с данными по пиролизу ПВС волокон в присутствии гидроортофосфата аммония показывает, что несмотря на наблюдаемые различия в скоростях и температуре максимального разложения в конечном итоге выход УВ находится примерно на одном и том же уровне. В тоже время использование АС АМФ приводит к изменению макроструктуры УВМ, в результате чего существенно возрастает сорбционная емкость. Так, если неактивированный УВМ, полученный в присутствии АС АМФ, сорбирует Б в среднем около 75%, то при использовании гидроортофосфата аммония — всего 32%. Сорбционная емкость последних повышается до 95% только после проведения процесса активации при степени обгара 30%.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных систематических исследований пиролиза поливинилового спирта с использованием методов дифференциально - термического, термогравиметрического, элементного, химического анализов, ИК - спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии и пиролитической газовой хроматографии, выявлено существенное влияние соединений хрома, фосфора и ацетата натрия на закономерности термохимических превращений ПВС и структуру углеродистых материалов.

2. Показано, что термохимические превращения ПВС волокон в присутствии нитрата хрома, CH_3COONa и аммонийной соли аминотрисметиленфосфоновой кислоты характеризуются усилением процессов дегидратации, что способствует образованию пространственно

сшитого полимера в условиях термоокисления и снижению скорости его разложения.

3. Установлена высокая эффективность аммонийной соли аминотрисметиленфосфоновой кислоты в качестве каталитической добавки при пиролизе ПВС в широком интервале температур (200 - 900°C) даже при небольшом ее содержании (до 1 %).

4. Методами ИК - спектроскопии и химическими методами анализа выявлено, что в процессе термоокисления в присутствии исследуемых добавок происходит существенное увеличение содержания кислотных групп.

5. При исследовании состава газообразных продуктов разложения ПВС в условиях высокотемпературной обработки волокна с добавкой нитрата хрома установлено, что в газовой среде преобладают пары воды, а при разложении термоокисленного ПВС - CO_2 .

6. Показано, что пиролиз поливинилспиртовых волокон, импрегнированных аммонийной солью аминотрисметиленфосфоновой кислоты, обеспечивает высокий выход углеродистого продукта - на уровне 32%, что составляет 59% от содержания углерода в исходном полимере.

7. Выявлено влияние строения фосфорсодержащих соединений на макроструктуру углеродного волокна, обуславливающей существенное увеличение сорбционной емкости углеродных волокон по h (в 2 раза) при использовании в качестве добавки аммонийной соли аминотрисметиленфосфоновой кислоты по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Основное содержание диссертационной работы Савельевой Е.Ю. отражено в следующих публикациях:

1. Савельева Е.Ю., Дружинина Т.В. Закономерности получения углеродных волокнистых материалов на основе поливинилспиртовых волокон в присутствии нитрата хрома // Тез. докл. IV Конгресса химиков - текстильщиков и колористов, Москва, 2002. -С.33 - 34.

2. Савельева Е.Ю., Дружинина Т.В. Влияние соединений фосфора и хрома на процесс термоокисления поливинилспиртовых волокон // Тез. докл. Всероссийской научно - технической конференции "Современные технологии и оборудование текстильной промышленности " (Текстиль - 2002), Москва, 2002. - С.115 - 116.

3. Савельева Е.Ю., Денисенко Н.А. Basic direction of polyvinyl alcohol fibres // Тез. докл. научно - практической конференции аспирантов МГТУ имени А.Н. Косыгина на иностранных языках, Москва, 2002. - С. 16 - 17.

4. Савельева Е.Ю., Дружинина Т.В. Влияние соединений фосфора и хрома на процесс термоокисления поливинилспиртовых волокон // Хим. волокна. -2003. -№1. -С. 15 - 18.

5. Термоокисление и карбонизация волокон поливинилового спирта в присутствии неорганических добавок / Дружинина Т.В., Волков Д.В., Савельева Е.Ю., Шишляникова Н.Ю., Кряжев Ю.Г. // Химия твердого топлива. - 2003. - №4. - С.79 - 88.

6. Дружинина Т.В., Савельева Е.Ю., Харченко И.М. Низкотемпературный пиролиз поливинилспиртовых волокон, импрегнированных аммонийной солью органической фосфорсодержащей кислоты // Хим. волокна. - 2003. - № 5. - С. 24-29.

7. Савельева Е.Ю., Харченко И.М., Дружинина Т.В. Получение углеродных волокнистых материалов из поливинилспиртовых волокон, импрегнированных органическими соединениями фосфора // Тез. докл. Всероссийской научно - технической конференции "Современные технологии и оборудование текстильной промышленности " (Текстиль - 2003), Москва, 2003. - С. 180.

8. Савельева Е.Ю., Харченко И.М., Дружинина Т.В. Термохимические превращения поливинилспиртовых волокон, импрегнированных полифосфатом аммония // Тез. докл. III Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры 2004", Москва, 2004. - С. 141.

9. Савельева Е.Ю., Харченко И.М., Дружинина Т.В. Получение углеродных волокнистых материалов из поливинилспиртового волокна, импрегнированного соединениями фосфора // Хим. волокна. - 2004. - № 1. — С. 22-24.

№ - 8 2 4 4

Из фондов Российской национальной библиотеки

ИД №01809 от 17.05.2000

Подписано в печать 11.05.04

Сдано в производство 11.05.04

Формат бумаги 60x84/16 Бумага множ.

Усл.печ.л. 1,0 Уч.-изд.л. 0,75

Заказ 235 Тираж 80

Электронный набор МГТУ, 119991, ул. Малая Калужская, 1