

---

---

КОМПОЗИТЫ

---

---

УДК 541.64:547.458.81:546.27

## КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БОР (III) КАК ПРЕКУРСОРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Ю. А. Егоров<sup>а,\*</sup>, Г. Н. Бондаренко<sup>а</sup>, М. И. Виноградов<sup>а</sup>, В. Г. Куличихин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: yuegor@googlemail.com

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 09.10.2023 г.

Принята к публикации 20.10.2023 г.

На основе твердых растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде и ортоборной кислоты с последующим их переводом в вязкотекучее состояние получены композитные волокна, содержащие бор (III). Исследовано реологическое поведение растворов целлюлозы, отличающихся содержанием ортоборной кислоты и воды в условиях непрерывной и динамической сдвиговой нагрузки, подтверждающее межмолекулярное взаимодействие между компонентами. Показано, что физико-механические характеристики композитных волокон, полученных из 16%-ного раствора в N-метилморфолин-N-оксиде, сопоставимы с аналогичными показателями для гидратцеллюлозных волокон. Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс превращения композитных волокон различного состава в углеродное волокно. Химические и структурно-морфологические свойства композитных гидратцеллюлозных и полученных из них углеродных волокон исследованы методами ИК-фурье-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено влияние соединений бора (III) на процесс карбонизации и образование графитоподобных структур в углеродном волокне.

DOI: 10.31857/S2308113923600041, EDN: CQYZPO

### ВВЕДЕНИЕ

В течение нескольких десятилетий углеродное волокно является неотъемлемой частью большинства конструкционных материалов, востребованными такими отраслями промышленности, как производство компонентов и узлов транспортной техники, включая авиа- и ракетостроение, электронной и медицинской аппаратуры и изделий многоцелевого бытового назначения. Не в последнюю очередь именно надежность и долговечность таких материалов определяют потенциально высокие требования к качеству и свойствам получаемого углеродного волокна. Основным источником для получения углеродного волокна служит полиакрилонитрил и сополимеры на его основе; на них приходится более 95% получаемого углеродного волокна [1, 2]. В 60-х годах XX века были достигнуты успехи в получении высокомодульных углеродных волокон Thorne1 50 на основе вискозного волокна Rayon, однако возникшие трудности технологического исполнения стадии высокотемпературной вытяжки и относительно невысокий выход углеродного волокна определили дальнейшее развитие

технологии получения углеродного волокна на основе ПАН [3, 4].

Использование в качестве растворителя N-метилморфолин-N-оксида (ММО) позволило реализовать новый экологически безопасный процесс получения гидратцеллюлозного волокна Лиоцелл (Lyocell), отличающегося высокой степенью упорядоченности по сравнению с обычными вискозными волокнами [5–8]. Волокна этого типа оказались пригодными для получения углеродных материалов с хорошими механическими характеристиками, однако их высокая способность к дефибрилизации заметно влияет на качество углеродного волокна [9, 10]. Показана возможность использования композитных гидратцеллюлозных волокон в качестве прекурсоров [11]. Используя метод твердофазной активации, исследовано реологическое поведение систем целлюлозы и сополимеров полиакрилонитрила в ММО и их совместные структурные превращения в процессе получения углеродного волокна. Высокую степень ориентации кристаллических доменов, улучшенную морфологию, плотную упаковку фибрилл и низкую способность к дефи-

бриллизации проявляют волокна, полученные из растворов целлюлозы в ионных жидкостях имидазолильного типа, представляющие интерес как прекурсоры углеродных волокон с улучшенными свойствами [12–14]. Так, исследованы свойства волокон функционального производного целлюлозы образующегося непосредственно при ее растворении в 1,3-диметилимидазолил-(метил-Н-фосфонате), а также процесс их карбонизации и свойства полученных с высоким выходом углеродных волокон [15].

Детальные исследования механизма деструкции целлюлозных материалов и выбор оптимальных условий пиролиза показали возможность увеличения выхода углеродного остатка до 25–30% при 900–1000°C [16, 17]. Эффективными добавками являются антипирены или ингибиторы горения, широко используемые в производстве различных тканей и полотен, в качестве которых выступают кислоты или основания Льюиса [3, 18–21]. Взаимодействуя с гидроксильными группами и таким образом блокируя их, они образуют эфиры или способствуют дополнительной сшивке и препятствуют протеканию реакции деполимеризации, основным продуктом которой является левоглюкозан [18]. Исследован процесс термической деструкции целлюлозы в присутствии ортоборной кислоты [22, 23]. При совместном использовании ортоборной кислоты и геротероциклических азотсодержащих соединений триазинового ряда реализован требуемый уровень негорючести (по кислородному индексу) фабричных хлопчатобумажных тканей [24]. Исследовано влияние импрегнирования волокон Rayon ортоборной и ортофосфорной кислотой из раствора на окислительную стабильность и поведение в условиях карбонизации [25, 26]. После предварительной окислительной стабилизации, выполненной при 250°C в течение 30 мин, выход углеродного волокна при 1000°C составил 33%. После импрегнирования гидратцеллюлозного волокна политрифосфатом натрия и его карбонизации при 700–900°C при нагревании со скоростью 2–3 град/мин получено углеродное волокно с прочностью на разрыв 2–4 ГПа [27]. Выполнен ряд исследований по одновременному повышению выхода углеродного материала и придания ему новых функциональных свойств [28]. Так, для получения активированных углеродных материалов проведено импрегнирование гидратцеллюлозных волокон фосфорной кислотой, фосфатами аммония и сульфатом аммония [29]. Использование кремнийорганических соединений также дало возможность улучшить механические свойства углеродных волокон [30]. Однако их сочетание с традиционными ингибиторами горения нивелирует этот эффект [31]. Иммобилизация тозилата аммония и дигидрофосфата аммония на высокомолекулярном вискозном волокне

Rayon позволила одновременно повысить выход углеродного остатка до 36% и достичь удовлетворительных механических характеристик углеродного волокна [32]. Исследована термоокислительная стабилизация углеродного волокна соединениями бора и их влияние на его свойства [33, 34].

Как показывают результаты некоторых исследований, пропитка целлюлозных волокон или импрегнирование антипиренами приводит к изменению их структуры при последующей сушке, способствуя образованию поверхностной оболочки. Альтернативным методом является внесение различных функциональных добавок непосредственно в раствор для формования [35]. Возникающие межмолекулярные взаимодействия в растворе и в процессе коагуляции могут обеспечивать структурную гомогенность получаемого волокна и снизить его способность к дефибриллизации.

Цель настоящей работы – получение композитных волокон гидратцеллюлозы, содержащих бор (III) в качестве добавки, влияющей на процесс карбонизации и структуру получаемого углеродного волокна, а также исследование структурных, термических и физико-механических характеристик композитных волокон, определяемых реологическим поведением системы целлюлоза–ортоборная кислота–N-метилморфолин-N-оксид и межмолекулярным взаимодействием компонентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошковую древесную целлюлозу Байкальского целлюлозно-бумажного комбината со степенью полимеризации  $600 \pm 10$ , содержанием влаги  $8 \pm 1\%$  и массовым содержанием  $\alpha$ -целлюлозы  $94 \pm 1\%$ , ортоборную кислоту квалификации х.ч., а также предотвращающий деструкцию целлюлозы – пропилгаллат (98%, “Sigma-Aldrich”). В качестве растворителя использовали ММО (> 98.0%, “Demochem”) с содержанием воды 8–10% и его моногидрат (МГ ММО) содержащий 13.3% воды. Дистиллированную воду (2.5 мкСим/см) получали, используя лабораторный монодистиллятор “Puredist PD 8R” (“Lauda GFL”).

Композитные волокна на основе твердых предрстворов целлюлозы в ММО (или МГ ММО) с различным содержанием ортоборной кислоты получали аналогично [36]. Рассчитанные для приготовления 10 г 12% или 16%-ного твердого раствора целлюлозы с содержанием 5–38% (по отношению к целлюлозе) ортоборной кислоты количества реагентов, взвешенные с точностью  $\pm 0.0005$  г, переносили в герметично закрывающуюся емкость и интенсивно переме-

шивали в течение 5 мин. Далее механическую смесь переносили в фарфоровую ступку и осуществляли твердофазную активацию путем интенсивного перетирания в течение 2–3 мин при комнатной температуре.

Получение композитных волокон методом сухо-мокрого формования осуществляли на капиллярном реометре “Rheoscore 1000” (CEAST), снабженном системой намотки. Приготовленную смесь в количестве (8–10 г) вносили в нагревательный узел (термостатируемую камеру) реометра, дополнительно уплотняли, нагревали и выдерживали при заданной температуре (110–130°C) в течение 40–45 мин. Стабильное истечение раствора достигалось при использовании капилляра длиной 20 мм и диаметром 0.5 мм. Скорость подачи раствора 2 мм/мин, скорость намотки волокна 50–90 м/мин. Высота воздушного зазора между капилляром и коагулянт (дистиллированной водой) составляла 50–80 мм. Полученные волокна промывали дистиллированной водой с четырехкратной заменой воды каждые 30 мин.

Для определения интервала температур начала плавления твердых растворов и их полной гомогенизации (температурный интервал 90–130°C), а также изменения их морфологии использовали метод поляризационной оптической микроскопии (микроскоп “Boetius”, “VEB Kombinat Nadema”). Для этого небольшое количество твердого раствора помещали на предметное стекло и сверху накрывали покровным стеклом. Далее фиксировали температуру, отвечающую моменту изменения фазового состояния, при необходимости используя интерференционные светофильтры.

Реологическое поведение полученных растворов изучали на ротационном реометре “Physica MCR 301” (“Anton Paar”) в рабочем узле конус–плоскость (диаметр 25 мм) в условиях непрерывного режима деформирования в диапазоне скоростей сдвига  $10^{-3}$ – $10^3$  с<sup>-1</sup>. Пробу раствора, отобранную при истечении из капилляра, помещали в термостатируемую измерительную ячейку. Были определены зависимости вязкости при установленном сдвигом течения от напряжения и скорости сдвига, а также модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от частоты  $\omega$  в осцилляционном режиме. Измерения проводили в интервале температур 100–120°C.

Карбонизацию полученных композитных волокон (пучок из 150–200 монофиламентов) осуществляли с использованием дилатометра “DIL 402 Expedis Classic” (“Netzsch”) нагреванием до 300°C со скоростью 1 град/мин, начальной нагрузке 0.01 Н и последующей выдержкой при этой температуре в течение 3 ч, далее до 1500°C со скоростью 10 град/мин и постоянной нагрузке 0.10 Н в

атмосфере инертного газа (аргон, квалификация ос.ч.).

ИК-спектры волокон регистрировали на ИК-микроскопе “Nupregion-2000”, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром IFS-66 v/s (“Bruker”) в режиме ATR (кристалл Ge, число сканирования 50, разрешение 2 см<sup>-1</sup>, диапазон 4000–600 см<sup>-1</sup>).

Для регистрации КР-спектров карбонизованных композитных гидратцеллюлозных волокон, содержащих бор (III), использовали спектрометр комбинационного рассеяния на базе конфокального оптического микроскопа “Senterra II” (“Bruker”) с лазером 785 нм, мощностью 1 мВт и объективом 50.

Термогравиметрический анализ композитных волокон выполняли на анализаторе TGA/DSC 3+ LF 1100/1143 (“Mettler Toledo”). Измерения проводили в корундовых тиглях с крышкой объемом 80 мкл. Расход инертного газа (азот, 99.999%) составлял 20 мл/мин.

Для рентгеновской дифрактометрии использовали установку “Rigaku Rotaflex RU-200”, оснащенную вращающимся медным анодом (линейный фокус 0.5 × 10 мм, режим работы источника 50 кВ – 100 мА, длина волны характеристического  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , вторичный графитовый монохроматор), горизонтальным гониометром D-Max/V и сцинтилляционным детектором. Рентгеновскую съемку осуществляли в геометрии на “прохождение” по схеме Брэгга–Брентано в режиме непрерывного  $\theta$ – $2\theta$  сканирования в угловом диапазоне 5°–40°, скоростью 2 град/мин и шагом сканирования 0.04°. Измерения проводили при комнатной температуре. В качестве объектов использовали пучки из 100–150 моноволокон, которые закрепляли на плоской квадратной алюминиевой рамке перпендикулярно плоскости вращения детектора (экваториальное положение).

Морфологию композитных гидратцеллюлозных и карбонизованных волокон исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа “Phenom XL G2” (“Thermo Fisher Scientific”) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Сколы волокон получали охлаждением и изломом их в жидком азоте с последующим напылением токопроводящего металлического слоя на установке автоматического вакуумного напыления “Cressington Sputter Coater 108 Auto” (“Cressington Scientific Instruments”).

Механические свойства волокон (модуль Юнга  $E$ , прочность  $\sigma_{\max}$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_{\max}$ ) определяли на разрывной машине И11М (Общество с ограниченной ответственностью “Точприбор-КБ”) для испытания конструкционных материалов при скорости растяжения 1 мм/мин, длине образца 10 мм, комнатной температуре 22–24°C и относительной влажности воздуха 25–30% согласно ГОСТ 11262-80

“Пластмассы. Метод испытания на растяжение” (ASTM D3822/D3822M-14(2020)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения композитных гидратцеллюлозных волокон, содержащих бор (III), с целью последующего получения из них карбонизованного углеродного волокна была введена добавка ортоборной кислоты в твердый раствор целлюлозы в ММО. Ее количество относительно содержания целлюлозы в растворе ММО составляло 5, 10 и 15 мас. %, а при мольном соотношении 1.0 : 0.5 и 1 : 1 звено целлюлозы : ортоборная кислота – 19 и 38% соответственно. По данным оптической микроскопии, все полученные 12% и 16%-ные растворы целлюлозы в ММО, содержащие бор (III), являются полностью гомогенными при 100–120°C. В дальнейшем из этих растворов методом сухо-мокрого формования были получены композитные гидратцеллюлозные волокна – прекурсоры углеродных волокон.

### *Реологическое поведение растворов целлюлозы в растворах ММО содержащих ортоборную кислоту*

Для получения гидратцеллюлозных волокон с хорошими физико-механическими характеристиками растворы целлюлозы в ММО должны иметь вязкость порядка 103–104 Па·с при температуре 90–120°C [37]. Исследовано реологическое поведение растворов, определяющее условия формования гидратцеллюлозного волокна из растворов в ММО и обусловленное влиянием компонента, способного образовывать межмолекулярные водородные связи. В интервале напряжений сдвига 1–10<sup>2</sup> Па и температуре 90–120°C растворы целлюлозы в ММО проявляют неньютоновский характер течения, и их вязкость уменьшается незначительно, а ее аномалия растет с повышением концентрации (рис. 1). Монотонное увеличение эффективной вязкости растворов рассматриваемых систем отвечает росту содержания ортоборной кислоты вплоть до 38%. Наибольшую величину эффективной вязкости имеет 12%-ный раствор целлюлозы в ММО при эквимольном соотношении элементарного звена целлюлозы и ортоборной кислоты 38%. Она сопоставима со значением для 16%-ного раствора целлюлозы в ММО и содержанием ортоборной кислоты 10%. Наряду с повышением концентрации целлюлозы в растворе это приводит к замедлению эффекта падения эффективной вязкости с ростом сдвиговой нагрузки. Очевидно, что образование и вклад дополнительных межмолекулярных водородных связей, а также донорно-акцепторное взаимодействие с участием бора (III), способствует упрочнению сетки макромолеку-

лярных зацеплений, ограничивая конформационную подвижность макромолекул и оказывая стабилизирующее влияние на систему в целом в условиях необратимых деформаций.

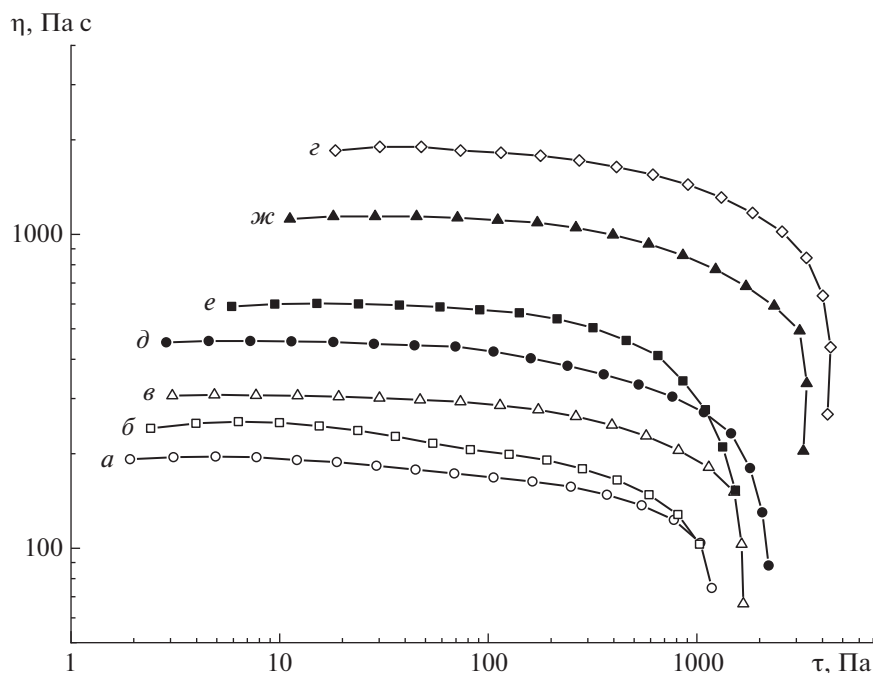
Для растворов с меньшим содержанием целлюлозы в ММО эффект выражен в меньшей степени как за счет малой структурированности таких растворов, так и в силу специфики межмолекулярного взаимодействия компонентов, происходящего с участием воды.

Присутствие ортоборной кислоты закономерно приводит к соответствующему увеличению компонентов комплексного модуля по сравнению с растворами целлюлозы в ММО в области линейной вязкоупругости в пределах одного порядка (рис. 2). Наибольший эффект наблюдается при ее содержании в растворе выше 10%. В области низких частот исследуемые системы демонстрируют различие в вязкоэластическом поведении, определяемое их структурой и напряжениями сдвига, отвечающих ньютоновскому характеру течения, при котором  $G' \sim \omega^2$  и  $G'' \sim \omega$ . Положение точки кроссовера отражает момент перехода систем в высокоэластическое состояние. Так, точке кроссовера для 12%-ного раствора целлюлозы, содержащего 10% ортоборной кислоты и находящейся при частоте осциллирующей нагрузки 90 рад/с, соответствуют значения компонентов комплексного модуля 3000 Па (рис. 2а), для 16%-ного раствора целлюлозы с тем же содержанием ортоборной кислоты, она соответствует положению 20 рад/с и значению модуля 6000 Па (рис. 2б). Изменение ее положения при воздействии на системы в области линейной вязкоупругости определяет прочность сетки зацеплений, создаваемой межмолекулярным взаимодействием. При частоте деформирующей нагрузки более 100 рад/с для рассматриваемых систем характерно проявление упругой составляющей.

Таким образом, присутствие ортоборной кислоты в растворе приводит к изменению реологических свойств растворов целлюлозы в ММО, вызванных межмолекулярным взаимодействием с участием водородных связей.

### *Получение, структура и свойства композитных волокон*

Известно, что структурная организация гидратцеллюлозных волокон, получаемых из растворов ММО, определяется конкурентными процессами ориентации, коагуляции и образования упорядоченной фазы [8, 38, 39]. Для получения гидратцеллюлозных волокон, содержащих высокоупорядоченные кристаллические области, необходимы значительные скорости формования, которые зачастую приводят к их расщеплению на отдельные микрофибриллы (дефибриллизации) в



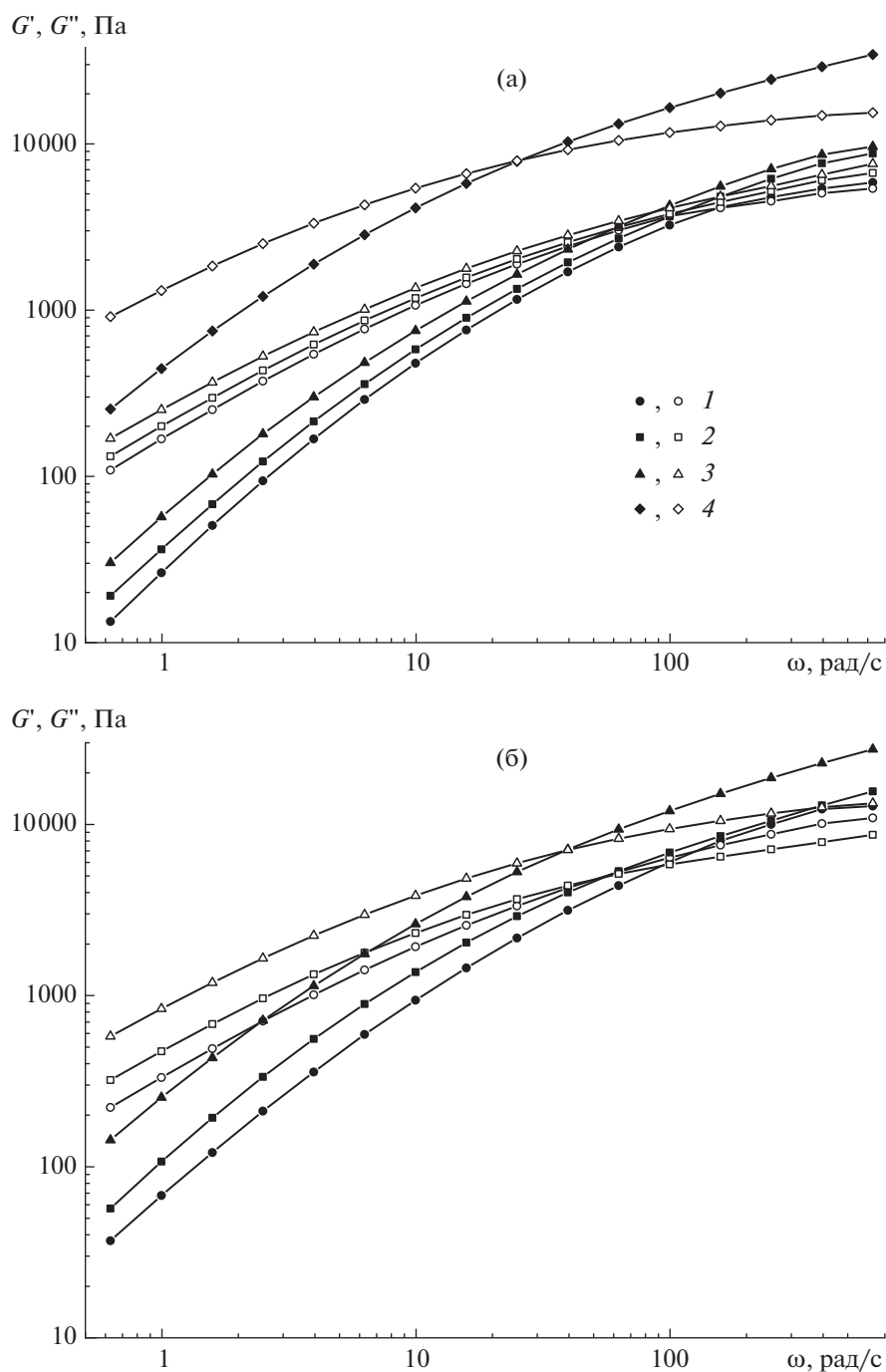
**Рис. 1.** Кривые течения 12%-ного раствора целлюлозы в ММО (а), содержащего 5 (б), 10 (в) и 38% (г) ортоборной кислоты при 100°C, а также 16%-ного раствора целлюлозы в ММО (д), содержащего 5 (е) и 10% (ж) ортоборной кислоты при 120°C. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

силу недостаточного латерального взаимодействия между ними. Поверхностные свойства волокна Лиоцелл могут быть значительно улучшены при использовании в качестве растворителя ионных жидкостей [40], прививкой поливинилового спирта [41] и функциональных добавок [42].

Композитные волокна целлюлозы получены в условиях сухо-мокрого формования из 12% и 16%-ного раствора целлюлозы в ММО и ММО, содержащих от 5 до 38% ортоборной кислоты. Использование твердых растворов с высоким содержанием целлюлозы и последующий их перевод в вязкотекучее состояние позволяет получать гидратцеллюлозные волокна с относительно высокой степенью упорядоченности по сравнению с волокном Лиоцелл [43]. Для предотвращения термоокислительной деструкции целлюлозы в твердые растворы целлюлозы в ММО добавляли пропилагалат. Растворимость ортоборной кислоты в воде составляет 47.2 г/л при 25°C. Несмотря на относительно быстрый процесс коагуляции, использование воды в качестве осадителя будет способствовать переходу ее части в водную фазу за счет ее собственной растворимости в воде и эффективного межмолекулярного взаимодействия с ММО. Таким образом, остаточное количество ортоборной кислоты в волокне определяется исключительно ее иммобилизацией в результате конкурентного образования межмолекулярных водородных связей с макро-

молекулами целлюлозы в процессе коагуляции в водной среде.

ИК-спектры композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО в которых на 1 моль элементарных звеньев целлюлозы приходится соответственно 0.5 и 1 моль ортоборной кислоты или соответственно 19 и 38% по отношению к целлюлозе по сравнению со спектром чистого гидратцеллюлозного волокна представлены на рис. 3. Все спектры приведены к одинаковой базовой линии и нормированы по полосе 2888  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний связей СН, которая может служить внутренним стандартом, если гарантировано полное отмывание ММО. В спектрах образцов волокон, содержащих ортоборную кислоту, значительно увеличивается интенсивность полосы 1643  $\text{см}^{-1}$  деформационных колебаний связей воды, содержащейся на поверхности гидратцеллюлозных волокон. При этом широкая полоса от валентных колебаний связей — 3330  $\text{см}^{-1}$ , включающая в себя колебательные частоты от групп —ОН целлюлозы и воды, тоже возрастает по интенсивности и незначительно смещается в область малых значений длины волны. В спектрах борсодержащих образцов сильно уменьшается интенсивность полосы от колебаний связей С—О в полисахариде, что указывает на частичное снятие ассоциации между внутри- и межцепными группами —ОН полимера. О присутствии связей В—О свидетельствует увеличение интенсив-



**Рис. 2.** Частотные зависимости модулей упругости и потерь 12%-ного раствора целлюлозы в МГ ММО (1), содержащего 5 (2), 10 (3) и 38% (4) ортоборной кислоты при 100°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па (а), а также 16%-ного раствора целлюлозы в ММО (1), содержащего 5 (2) и 10% (3) ортоборной кислоты при 120°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па (б).

ности поглощения в области 1425 и около 700  $\text{см}^{-1}$ , характерных для спектра ортоборной кислоты и ее солей. Однако возрастание поглощения в области 2620 и 1260  $\text{см}^{-1}$  по сравнению со спектром чистой целлюлозы может указывать на образование шестичленных циклов бороксинов со свя-

зями В—О и В—Н. В обычных условиях молекулы бороксиана неустойчивы, но при встраивании бороксинового цикла в полимерную структуру он стабилизируется, а в результате замещения атомов водорода способен создавать разветвленные пространственные структуры. В области 2600  $\text{см}^{-1}$

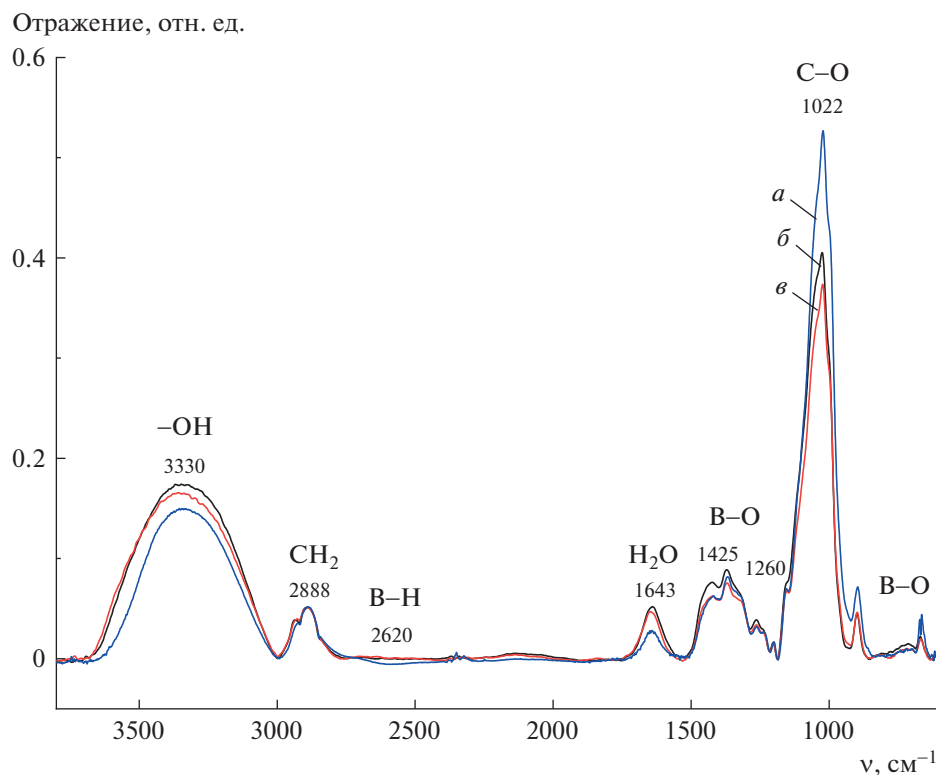


Рис. 3. ИК-спектры гидратцеллюлозы (а) и композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (б) и 38% (в) ортоборной кислоты.

могут поглощать только связи В–Н, а в области 1200–1260 см<sup>-1</sup> поглощают циклические структуры с чередующимися связями В–О [44].

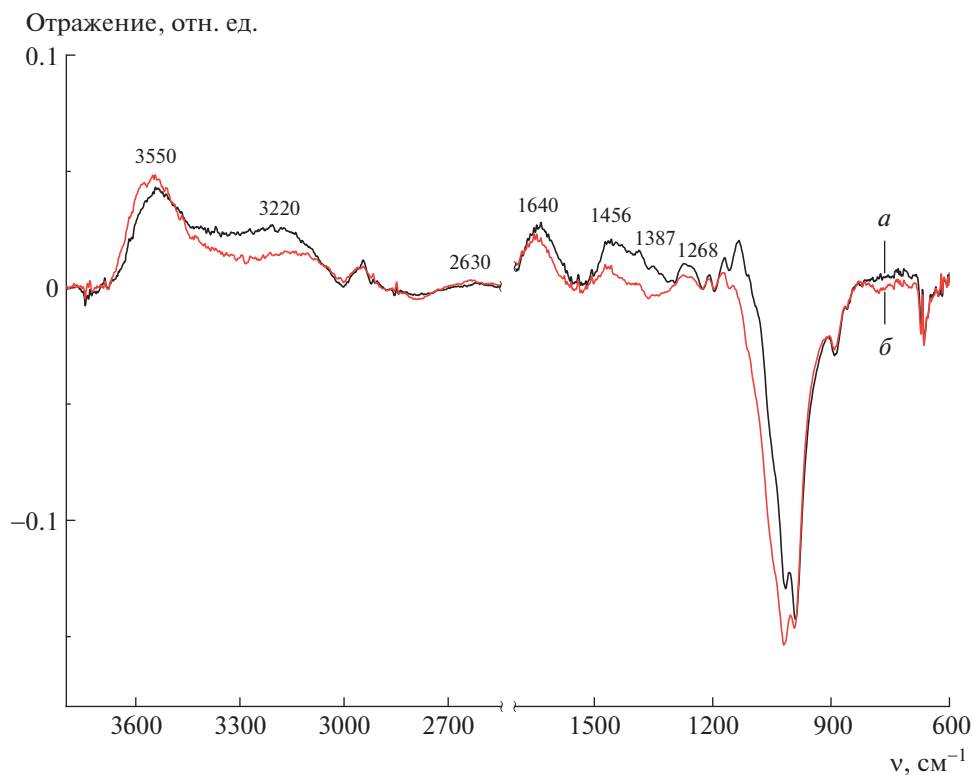
На рис. 4 представлены дифференциальные спектры исследованных образцов, т.е. спектры композитных волокон, из которых вычтены спектры гидратцеллюлозы, также подтверждающее присутствие ортоборной кислоты, поскольку полоса 3550 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к валентным колебаниям связей В–ОН, ассоциированным с группами –ОН полисахарида, а две полосы 1456 и 1387 см<sup>-1</sup> отвечают колебаниям связей В–О в ортоборной кислоте. Изменение степени ассоциации в гидратцеллюлозном волокне при введении бора (III) подтверждается расщеплением полосы валентных колебаний 1020 см<sup>-1</sup> связей С–О в дифференциальных спектрах. Указание на присутствие в борсодержащих образцах бороксинов наиболее характерно выражено в дифференциальных спектрах (рис. 4).

Таким образом, полученные волокна содержат также циклическую форму ортоборной кислоты, что свидетельствует о предпочтительном образовании полиборных кислот в процессе дегидратации в условиях получения композитного волокна.

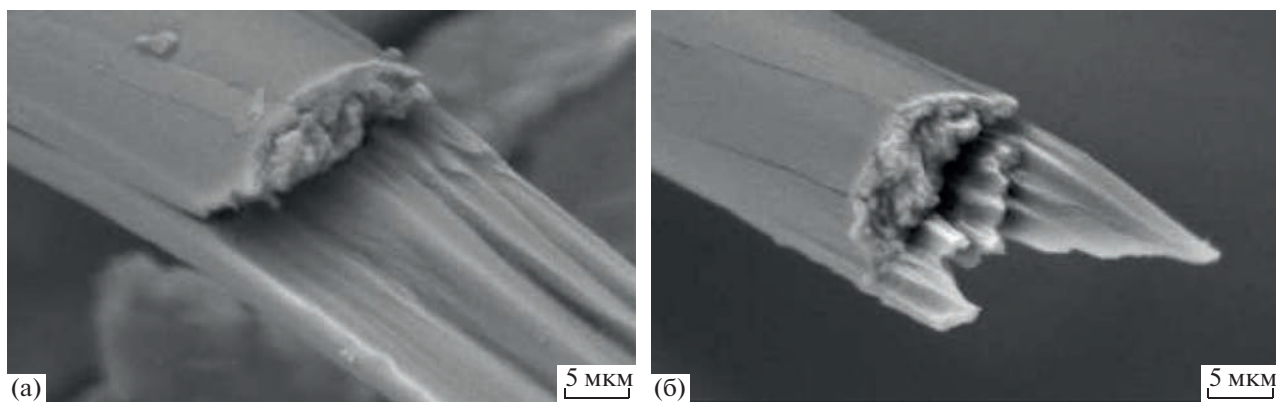
Гидратцеллюлозные волокна, получаемые из растворов целлюлозы в ММО, характеризуются

относительно гладкой поверхностью и характерной микрофибриллярной морфологией (рис. 5). Поверхность композитных гидратцеллюлозных волокон имеет умеренно выраженную шероховатость, возникающую в условиях фазового распада, определяющихся сдвиговой нагрузкой и диффузионным контактом в процессе коагуляции. Структура поверхности сколов отвечает плотной микрофибриллярной структуре с минимальным латеральным расщеплением фибрилл без очевидных дефектов или признаков их нерегулярности. Латеральное взаимодействие между фибриллами определяет прочностные характеристики влажного гидратцеллюлозного волокна и качество получаемого углеродного волокна [9, 10, 45].

Дифракционная картина гидратцеллюлозного волокна (рис. 6а), полученного из растворов в ММО, характеризуется основными рефlekсами в области с угловыми положениями  $2\theta = 12.1^\circ$ ,  $20.0^\circ$  и  $21.9^\circ$ , отвечающим кристаллографическим плоскостям (1 $\bar{1}$ 0), (110), (020). Эти данные свидетельствуют о структурной организации волокна целлюлозы II, т.е. полиморфа целлюлозы, получаемого в процессе мерсеризации нативной целлюлозы или при регенерации ее производных [46]. Полученные композитные волокна имеют аморфно-кристаллическую структуру.



**Рис. 4.** Дифференциальные спектры композитных волокон гидратцеллюлоза–ортоборная кислота, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (а) и 38% (б) ортоборной кислоты за вычетом спектра гидратцеллюлозного волокна.

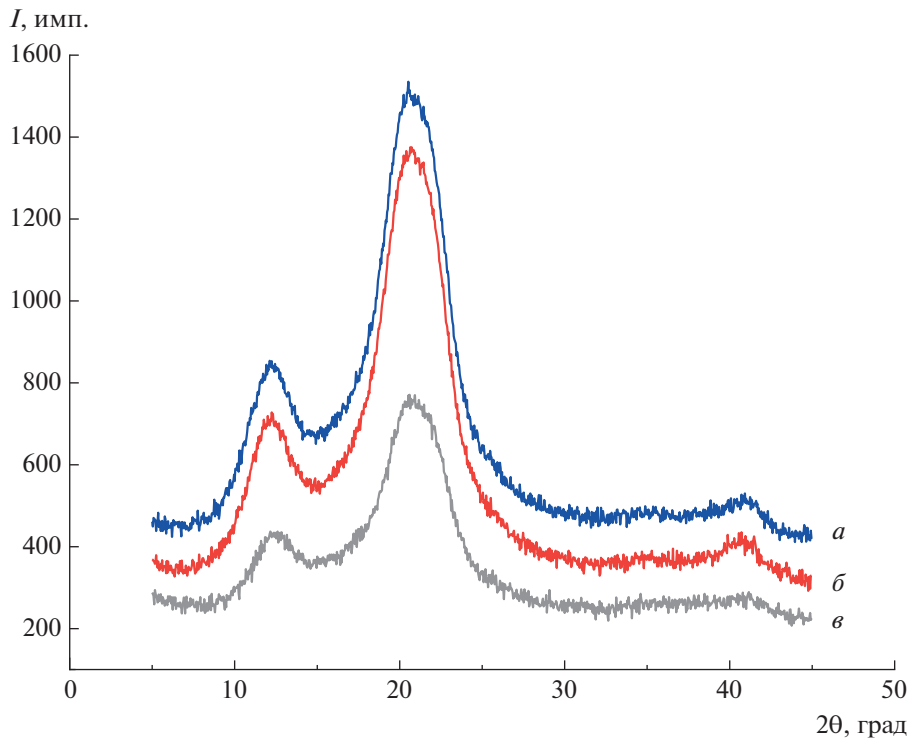


**Рис. 5.** Изображения сколов композитных волокон гидратцеллюлоза–ортоборная кислота, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 10 (а) и 19% (б) ортоборной кислоты.

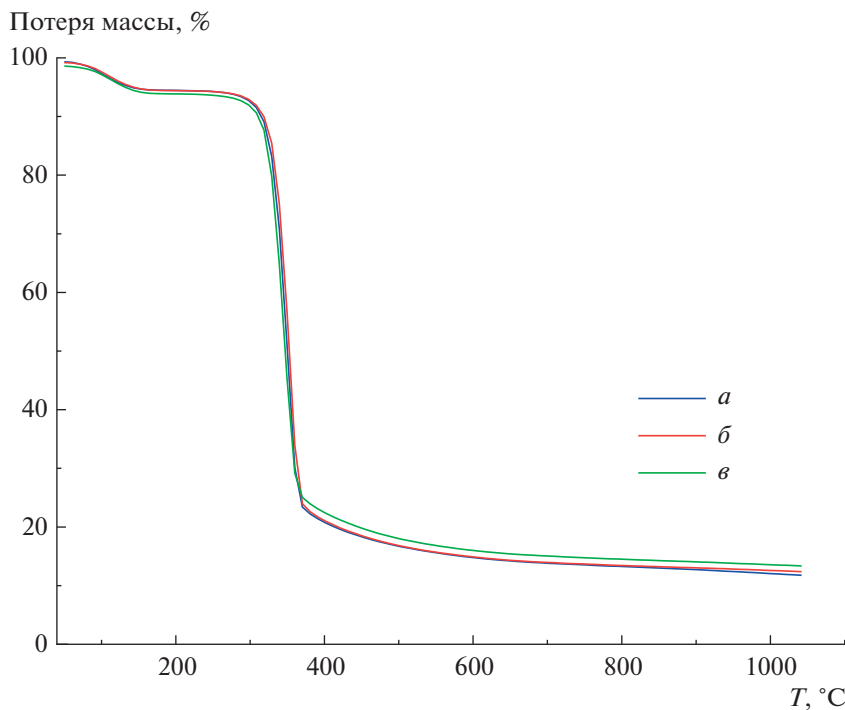
Положение рефлексов, соответствующих целлюлозе II двух образцов композитных волокон, полученных из растворов ММО и содержащих ортоборную кислоту, остается без изменений (рис. 6б, 6в), что указывает на отсутствие ее влияния на образование упорядоченной кристаллической фазы гидратцеллюлозы в процессе получения композитного волокна. При этом возможны структурные изменения в аморфной фазе, вы-

званные присутствием в волокне ортоборной кислоты за счет появления новых межмолекулярных водородных связей, в том числе с участием воды и возможного межфазного вклада аморфной компоненты. Полученные данные не позволяют провести оценку возможных структурных дефектов в ориентированных областях, вызванных взаимодействием составляющих композитного волокна.





**Рис. 6.** Дифрактограммы гидратцеллюлозного волокна (*a*) и композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (*б*) и 38% (*в*) ортоборной кислоты.



**Рис. 7.** ТГА-термограммы гидратцеллюлозы (*a*) и композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 5 (*б*) и 38% (*в*) ортоборной кислоты.

Процесс карбонизации композитных волокон исследован методом ТГА. На рис. 7 представлены кривые потери массы гидратцеллюлозного во-

локна и композитных волокон. Характер кривых потери массы для всех сравниваемых волокон схож. Присутствие ортоборной кислоты практи-

**Таблица 1.** Выход углеродсодержащего остатка в процессе карбонизации гидратцеллюлозных композитных волокон

| Волокно                     | Содержание $H_3BO_3$ , % | Температура карбонизации, °С |      |      |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------------|------|------|
|                             |                          | 800                          | 900  | 1000 |
| Гидратцеллюлоза             | —                        | 13.2                         | 12.7 | 12.1 |
| Гидратцеллюлоза – $H_3BO_3$ | 5                        | 13.4                         | 13.0 | 12.6 |
|                             | 10                       | 14.6                         | 14.1 | 13.7 |
|                             | 38                       | 14.5                         | 14.0 | 13.6 |

чески не оказывает влияние на процесс потери адсорбированной воды в количестве 6–8% при нагревании волокна, температуры начала деструкции и максимальной потери массы. Термическая деструкция гидратцеллюлозы и композитных волокон протекает в интервале 315–400°С и достигает максимальной скорости при 350–355°С. В этом интервале температур происходит разрыв гликозидных, углерод-углеродных связей и начало формирования ароматических структур.

Поскольку образование водородных связей между ортоборной кислотой и целлюлозой реализуется в аморфной фазе композитного волокна, очевидно ее влияние на протекание начального этапа термической деструкции – стадии дегидратации и начала деполимеризации. При температуре около 350°С заметен эффект ее ингибирующего влияния за счет образования эфи-

ров, предположительно на стадиях межмолекулярной дегидратации и деполимеризации. В табл. 1 приведены количественные результаты, отражающие выход углеродсодержащего остатка при трех различных температурах.

Из ДСК-термограмм на рис. 8 видно различие в термическом поведении гидратцеллюлозных и композитных волокон как на стадии потери ими воды при нагревании до 200°С, так и на последующих этапах термической деструкции и карбонизации. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на термограмме эндотермического пика при 355°С, соответствующего реакциям дегидратации и деструкции с образованием летучих продуктов, в результате чего происходит потеря массы около 70% [47].

Присутствие ортоборной кислоты смещает незначительный экзотермический эффект, прояв-

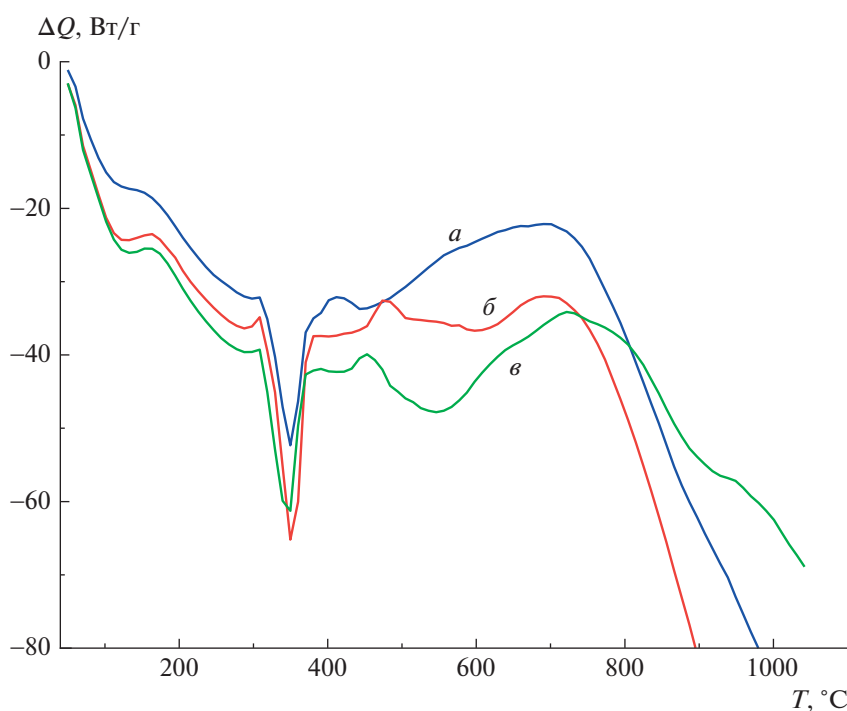
**Рис. 8.** ДСК-термограммы гидратцеллюлозы (а), композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 5 (б) и 38% (в) ортоборной кислоты.

Таблица 2. Физико-механические свойства композитных волокон

| Волокно                     | Соотношение компонентов | Диаметр, мкм | Модуль Юнга $E$ , ГПа | Прочность, $\sigma_{\max}$ , МПа | Относительное удлинение, $\epsilon_{\max}$ , % |
|-----------------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------------|--|
| Гидратцеллюлоза             | 100 : 0                 | $17 \pm 2$   | $38 \pm 7$            | $590 \pm 70$                     | $10 \pm 2$                                     |
| Гидратцеллюлоза – $H_3BO_3$ | 81 : 19                 | $13 \pm 3$   | $32 \pm 5$            | $620 \pm 70$                     | $8 \pm 1$                                      |
|                             | 62 : 38                 | $14 \pm 3$   | $26 \pm 3$            | $510 \pm 65$                     | $7 \pm 1$                                      |

ляющийся для гидратцеллюлозного волокна при  $400^\circ\text{C}$  в область  $440\text{--}450^\circ\text{C}$ , очевидно, связанный с химическими процессами, протекающими с участием остаточных функциональных групп и ненасыщенных связей, а также снижает экзотермический эффект (карбонизации), наблюдающийся в интервале  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  по сравнению с гидратцеллюлозным волокном за счет образования полимерного оксида бора.

Для композитного волокна полученного из раствора в ММО, содержащего 38% ортоборной кислоты, характерен эндотермический эффект в интервале  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  и смещение процесса карбонизации к  $800^\circ\text{C}$ . Таким образом, карбонизация композитных гидратцеллюлозных волокон полученных из растворов в ММО, содержащих 10–30% ортоборной кислоты в инертной атмосфере при  $1000^\circ\text{C}$  дает углеродный материал с добавкой оксида бора (III) в количестве от 12–14%. Ортоборная кислота и образующийся оксид бора оказывают влияние как на процесс термической деструкции композитных волокон, так и на термодинамические характеристики процесса формирования и последующего превращения углеродсодержащего композитного волокна.

Гидратцеллюлозные волокна, получаемые при формировании из растворов в ММО, характеризуются высокой ориентацией кристаллических доменов, определяющей высокие значения модуля Юнга, прочности и относительно небольшие удлинения при разрыве. В табл. 2 приведены прочностные характеристики композитных волокон, полученных из 16 мас. % растворов в ММО с 5–20% ортоборной кислоты при  $120^\circ\text{C}$ . Согласно этим данным, композитные волокна характеризуются сопоставимыми значениями прочности и удлинения.

#### *Карбонизация композитных волокон и структура полученных углеродных материалов*

Свойства углеродных волокон определяются структурой волокна-прекурсора, условиями карбонизации и типом используемых добавок [1, 3, 18, 45]. Предполагается, что гидратцеллюлозные композитные волокна, полученные при формировании в одинаковых условиях из растворов в ММО и содержащие различное количество орто-

борной кислоты, должны иметь близкие значения кристалличности или степени упорядоченности. В свою очередь можно ожидать, что в силу эффективного межмолекулярного взаимодействия между растворителем ММО и макромолекулами, образование водородных связей с другими компонентами может реализовываться преимущественно в аморфной фазе [48]. Карбонизация полимерных композитных волокон выполнена их нагреванием в инертной атмосфере до  $1500^\circ\text{C}$  через промежуточную стадию термической стабилизации при  $300^\circ\text{C}$  без дополнительного использования динамической нагрузки. В силу особенностей термической деструкции целлюлозных материалов процесс карбонизации композитного волокна происходит со значительной усадкой, непрерывным изменением микрокристаллической структуры, пористости или степени агрегации углеродных кластеров и увеличением его плотности. Полученный композитный материал содержит около 95% углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованном состоянии.

Согласно результатам исследования методом ИК-спектроскопии, карбонизованные композитные волокна представляют собой окисленный углеродный материал со значительным количеством связей С–О. Спектры трех образцов карбонизованных волокон указывают на характерные признаки окисленного углеродного материала с высоким содержанием связей С–О, которым соответствуют очень интенсивные широкие полосы поглощения в области  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ . Слабые широкие полосы  $1569$  и  $1352\text{ см}^{-1}$  принадлежат валентным колебаниям связей С–С с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованными углеродными атомами соответственно, т.е. в графитоподобных структурах. В спектрах КР сигналы в этой области имеют очень высокую интенсивность, и по ним можно судить, насколько плоские графитоподобные структуры в данном углеродном материале совершенны, поскольку пик  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  ( $G$ ) характеризует плоские гексагоны графита с углеродными атомами в  $sp^2$ -гибридизации, а пик  $1352\text{ см}^{-1}$  ( $D$ ) – края этих структур образованные уже углеродными атомами в  $sp^3$ -гибридизации. В спектрах КР никак не проявляются связи С–О, т.е. для характеристики таких материалов необходи-

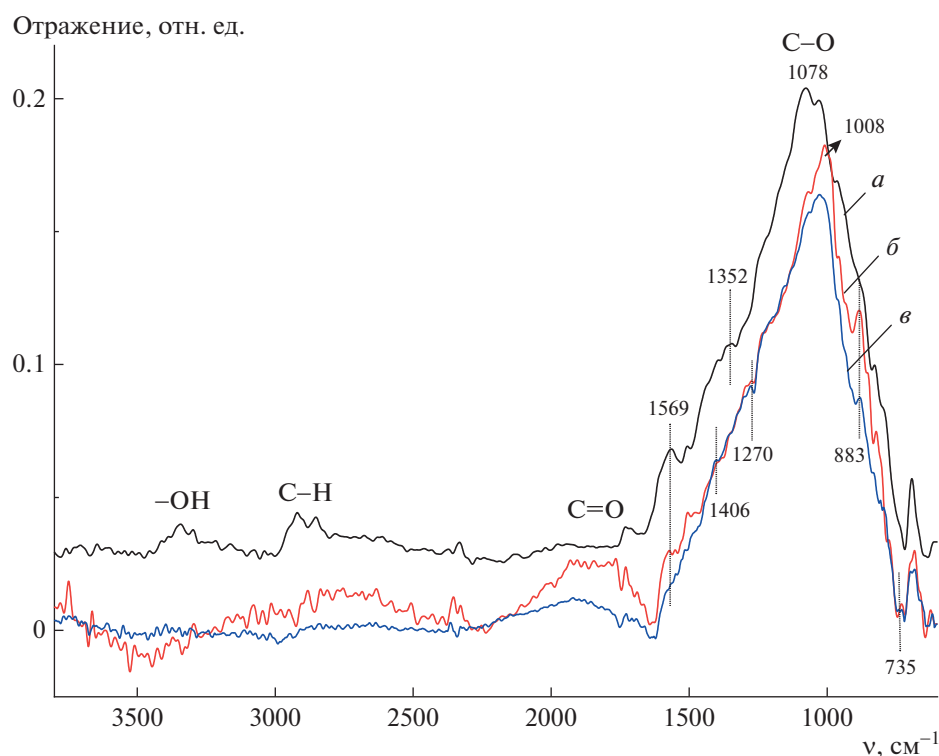


Рис. 9. ИК-спектры карбонизованного гидратцеллюлозного (*a*) и композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (*b*) и 38% (*в*) ортоборной кислоты.

мо сочетание двух независимых методов колебательной спектроскопии.

В ИК-спектрах карбонизованных образцов композитных гидратцеллюлозных волокон (рис. 9), сигналы *G* и *D* проявляются значительно слабее, чем в спектре карбонизованного гидратцеллюлозного волокна. Это означает, что количество графитоподобных структур в них меньше, на что указывают также и сдвиги полос в области 1000–1100  $\text{см}^{-1}$ . Полосу 1078  $\text{см}^{-1}$  можно условно отнести к связям Ph–O, а полосу 1008  $\text{см}^{-1}$  – связям C–OH или C–O–C(Alk). Слабые полосы 1406, 1270, 883 и 735  $\text{см}^{-1}$ , которые проявляются в спектрах композитных волокон (рис. 9б и 9в) и отсутствуют в спектре углеродного волокна (рис. 9а), полученного при карбонизации гидратцеллюлозного волокна, хорошо характеризуют связи и углы в узле O–B–O, причем полосы 883 и 735  $\text{см}^{-1}$  характерны для любых бороксидов, а полосы 1406 и 1270  $\text{см}^{-1}$  – только для шестичленных бороксиновых колец. При этом свободные бороксинны (со связями B–H) имеют немного более высокие значения волновых чисел, а встраивание таких колец в углеродные структуры приводит к длинноволновому сдвигу этих частот, т.е. как в данных образцах. Никаких указаний на присутствие связей B–H в спектрах композитных волокон нет (рис. 9б, 9в). Присутствие в спектрах КР (рис. 10)

двух сигналов *G* и *D*, характеризующих соответственно  $\text{sp}^2$ - и  $\text{sp}^3$ -гибридизованные атомы углерода, свидетельствует о том, что все четыре образца представляют собой углеродный материал, содержащий незначительное количество графитоподобных плоских структур (сигнал *G*) с несовершенными краями окисленных углеродных атомов (сигнал *D*) [49]. Поскольку регистрация спектров всех образцов проводилась в одинаковых условиях, общая интенсивность сигналов *G* и *D* пропорциональна содержанию графитоподобных структур в образце. Из этого можно заключить, что максимальное количество таких структур формируется в образцах карбонизованных волокон целлюлозы, полученных из раствора ММО (рис. 10б). В карбонизованном образце волокна Лиоцелл этих структур содержится на 67% меньше, а в образцах, содержащих бор (III), только 23% (рис. 10в) и 20% (рис. 10г) по сравнению с образцом волокна, полученного из ММО. Относительная интенсивность сигналов *G/D* отражает относительное содержание  $C_{SP}^2/C_{SP}^3$ , т.е. относительное содержание плоских гексагонов из углеродных атомов к окисленным концевым структурным единицам, содержащим связи C–O или C–B и утратившим плоскую структуру [50].

Представленные ниже величины относительных интенсивностей *G/D*, иллюстрируют, что

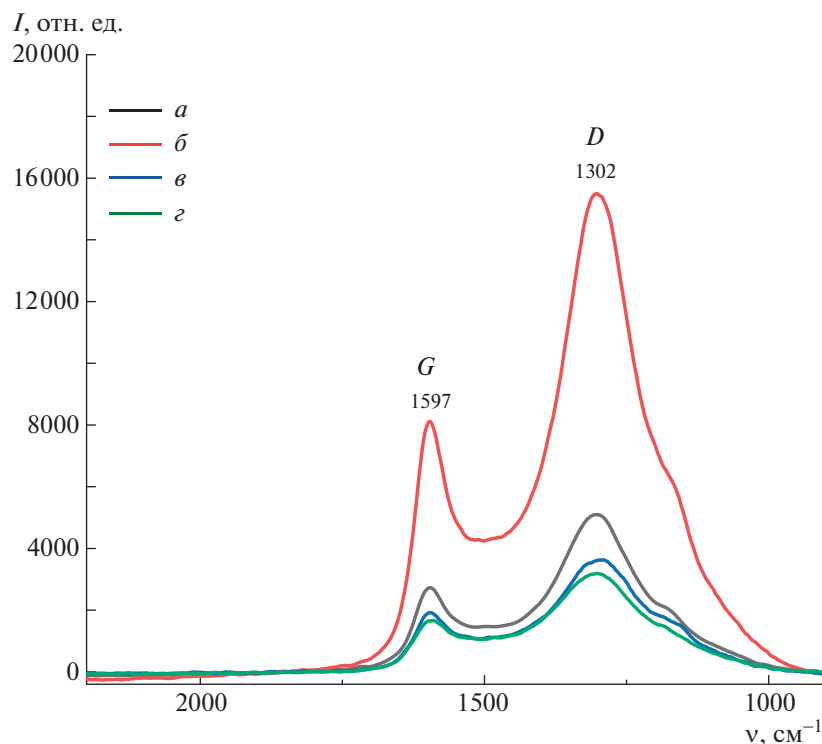


Рис. 10. КР-спектры гидратцеллюлозных (*a*, *б*) и карбонизованных композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (*в*) и 38% (*г*) ортоборной кислоты.

окисленных углеродных атомов во всех образцах практически в 2 раза больше, чем атомов углерода в составе плоских гексагонов. Соотношение  $G/D$  равно 0.526 для волокна Лиоцелл, 0.524 для гидратцеллюлозы из ММО, 0.508 и 0.507 для волокна гидратцеллюлоза– $H_3BO_3$  с содержанием последнего 10 и 38%.

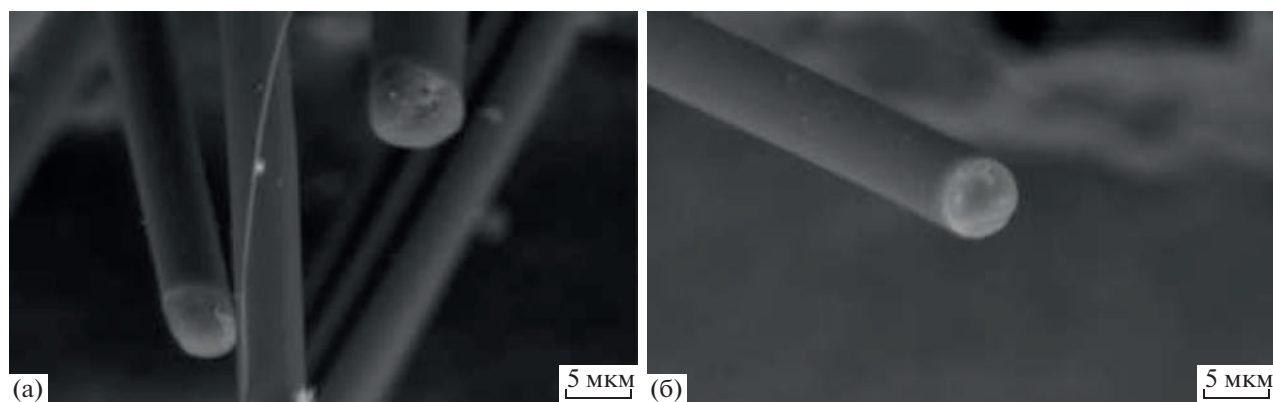
Соответственно в образцах, содержащих бор (III), таких организованных графитоподобных структур на 4.5% меньше, чем в карбонизованных образцах гидратцеллюлозы.

Для установления взаимосвязи между структурной организацией гидратцеллюлозных композитных волокон-прекурсоров и структурой композитных углеродных волокон выполнены также их электронно-микроскопические и рентгенофазовые исследования. Карбонизованные композитные волокна характеризуются гладкой поверхностью без выраженных дефектов и однородным поперечным сечением, соответствующим геометрическим характеристикам исходного композитного волокна (рис. 11).

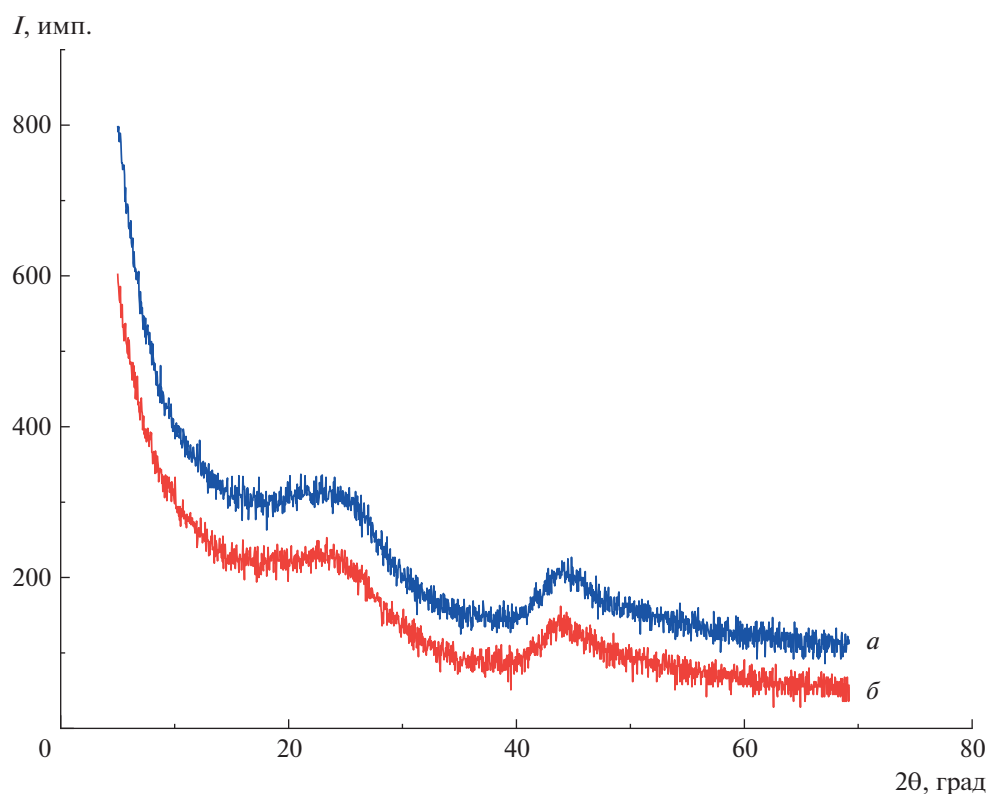
Возникновение и последующее упорядочение графитоподобных структур, протекающее при температурах карбонизации выше  $900^\circ C$ , определяется эффективностью отражения от плоскостей (002) [51]. Уменьшение межслоевого расстояния соответствует образованию плотной упаковки слоев и происходит с возрастанием тем-

пературы [52]. Графитизация карбонизованных гидратцеллюлозных волокон с индексами кристалличности порядка 65–70% и соответствующими размерами доменов в направлениях кристаллографических плоскостей  $(1\bar{1}0)$ , (110), (020) приводит к значениям модуля Юнга 100 ГПа и разрывной прочности 1 ГПа [10, 53].

На дифрактограммах карбонизованных волокон (рис. 12) хорошо выражены рефлексы областей с угловыми положениями  $2\theta = 22.6^\circ$  и  $45.8^\circ$ , которым соответствуют кристаллографические плоскости (002) и (100). Это является подтверждением независимости формирования графитоподобных структур наряду с образованием полимерного оксида бора (III) в процессе карбонизации преимущественно в аморфных кластерах. Уменьшение дефектов и соответствующее уменьшение межслоевого расстояния будет определяться диффузией оксида бора (III) в аморфной части и на поверхности углеродных кластеров, содержащей еще достаточное количество кислородсодержащих функциональных групп. В этом случае увеличение температуры не будет приводить к столь существенному различию в уменьшении межслоевого расстояния и образованию графитоподобных структур из отдельных углеродных кластеров в процессе последующей графитизации.



**Рис. 11.** Изображения сколов карбонизованных композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (а) и 38% (б) ортоборной кислоты.



**Рис. 12.** Дифрактограммы карбонизованных композитных волокон, полученных из раствора целлюлозы в ММО, содержащих 19 (а) и 38% (б) ортоборной кислоты.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены особенности реологического поведения систем целлюлоза—ортоборная кислота—ММО, основанные на межмолекулярных взаимодействиях. В условиях получения композитных волокон при температуре 100–120°C растворы целлюлозы в ММО, содержащие 10–40% ортоборной кислоты, являются гомогенными и структурированными системами. В области малых де-

формаций вязкоупругие свойства исследованных систем определяются прочностью межмолекулярных связей, в условиях значительных сдвиговых нагрузок — прочностью сетки макромолекулярных зацеплений. Используя метод твердофазного растворения целлюлозы в ММО, реализована возможность получения композитных волокон, содержащих бор (III) методом сухомокрого формования.

Результаты структурно-морфологических исследований и физико-механических испытаний композитных волокон, полученных из растворов с различным содержанием ортоборной кислоты, традиционно используемой в качестве антипирена, и сравнение с показателями для гидратцеллюлозных волокон, подтверждают гомогенность и неизменность микрофибриллярной структуры, стабилизированной межмолекулярными водородными связями, а также сопоставимые прочностные характеристики.

Ортоборная кислота влияет как на процесс термической деструкции композитных волокон, характеризующийся протеканием реакций деполимеризации, дегидратации и образования газообразных продуктов, так и на последующие термические превращения в образующемся углеродом материале. Методами ИК-фурье- и КР-спектроскопии подтверждено влияние оксида бора на процессы структурообразования, происходящие в карбонизованном волокне и приводящие к уменьшению содержания упорядоченных графитоподобных структур по сравнению с углеродными волокнами, полученными из гидратцеллюлозного волокна.

Оптимальные условия карбонизации композитного гидратцеллюлозного волокна полученного таким способом, дополнительное использование термической стабилизации и нагрузки позволяют получить новый углеродсодержащий материал с комплексом физико-механических и термических характеристик, предполагающих его применение в качестве нового конструкционного материала.

Авторы выражают благодарность И.С. Левину за проведение рентгенофазового анализа композитных волокон, А.Н. Тавторкину и О.В. Араповой за помощь при исследовании их методами сканирующей электронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30108) и в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза Российской академии наук с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии" ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Newcomb B.A.* // Composites A. 2016. V. 91. P. 262.
2. *Newell J.A.* // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 2005. V. 9. P. 91.
3. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. С. 39.
4. *Fitzer E.* // Carbon. 1989. V. 27. P. 621.
5. *Johnson D.L.* // Pat. 3, 447, 956 USA. 1969.
6. *Lenz J., Schurz J., Wrentschur E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. P. 1987.
7. *Coulsey A., Smith S.B.* // Lenzinger Ber. 1996. V. 75. P. 51–61.
8. *Fink H.-P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J.* // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1473.
9. *Bredereck K., Hermanutz F.* // Rev. Progr. Color Rel. Top. 2005. V. 35. № 1. P. 59.
10. *Peng S., Shao H., Hu X.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 1941.
11. *Kulichikhin V.G., Golova L.K., Makarov I.S., Bondarenko G.N., Berkovich A.K., Il'in S.O.* // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 74.
12. *Hermanutz F., Gaehr F., Uerdingen E., Meister F., Kosan B.* // Macromol. Symp. 2008. V. 262. P. 23.
13. *Sammons R.J., Collier J.R., Rials T.G., Spruiell J.E., Petrovan S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 2. P. 951.
14. *Ingildeev D., Effenberger F., Bredereck K., Hermanutz F.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 6. P. 4141.
15. *Spörl J.M., Ota A., Son S., Massonne K., Hermanutz F., Buchmeiser M.R.* // Mater. Today Commun. 2016. V. 7. P. 1.
16. *Brunner P.H., Roberts P.V.* // Carbon. 1980. V. 18. P. 217.
17. *Konkin A.A.* // Handbook of Composites / Ed. by W. Watt, B.V. Perov. Amsterdam: Elsevier, 1985. V. 1. P. 275.
18. *Kilzer F.J., Broido A.* // Pyrodynamics. 1965. V. 2. P. 151.
19. *Tomlinson J.B., Theocharis C.R.* // Carbon. 1992. V. 30. P. 907.
20. *Kandola B.K., Horrocks A.R., Price D., Coleman G.V.* // J. Macromol. Sci. Polym. Rev. 1996. V. 36. P. 721.
21. *Weil E.D., Levchik S.V.* // J. Fire Sci. 2008. V. 26. P. 243.
22. *Day M., Wiles D.M.* // J. Therm. Insul. 1978. V. 2. P. 30.
23. *Satonaka S., Endoh T.* // Res. Bull. College Experiment Forests Hokkaido Univ. 1983. V. 40. № 3. P. 529.
24. *Xie K., Gao A., Zhang Y.* // Carbohydr. Polym. 2013. V. 98. P. 706.
25. *Karacan I., Soy T.* // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 2009.
26. *Karacan I., Guel A.* // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 7462.
27. *Morozova A.A., Brezhneva Y.V.* // Fibre Chem. 1997. V. 29. P. 31.
28. *Hina K., Zou H., Qian W., Zuo D.* // Cellulose. 2018. V. 25. P. 607.
29. *Zeng F., Pan D., Pan N.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2005. V. 15. P. 261.
30. *Plaisantin H., Pailler R., Guette A., Birot M., Pillot J.-P., Daude G., Olry P.J.* // Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 1959.
31. *Lysenko A.A., Piskunova I.A., Astashkina O.V.* // Fibre Chem. 2003. V. 35. P. 189.
32. *Spörl J.M., Beyer R., Abels F., Cwik T., Müller A., Hermanutz F., Buchmeiser M.R.* // Macromol. Mater. Eng. 2017. V. 302. 1700195.
33. *McKee D.W.* // Carbon. 1986. V. 24. № 6. P. 737.

34. *Sogabe T., Okada O., Kuroda K., Inagaki M.* // Carbon. 1997. V. 35. № 1. P. 67.
35. *Chanzy H., Paillet M., Hagege R.* // Polymer. 1990. V. 31. N. 3. P. 400.
36. *Egorov Y.A., Makarova V.V., Shandryuk G.A., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2022. V. 64. № 1. P. 38.
37. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Научные основы химической технологии углеводов / Отв. ред. А.Г. Захаров. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 223.
38. *Wendler F., Persin Z., Stana-Kleinschek K., Reischl M., Ribitsch V., Bohn A., Fink H.-P., Meister F.* // Cellulose. 2011. V. 18. P. 1165.
39. *Голова Л.К.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 1. С. 49.
40. *Xue Y., Li W., Yang G., Lin Z., Qi L., P., Yu J., Chen J.* // Polymers. 2022. V. 14. № 10. P. 2030.
41. *Lim K.Y., Seong Y.J., Kim B.C.* // Polym. J. 2003. V. 35. P. 691.
42. *Acharia S., Liyanage S., Parajuli P., Rumi S.S., Shamshina J.L., Abidi N.* // Polymers. 2021. V. 13. № 24. P. 4344.
43. *Golova L.K.* // Fibre Chem. 1996. V. 28. № 1. P. 5.
44. *Kaldor A., Porter R.F.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 775.
45. *Dumanli A.G., Windle A.H.* // J. Mater. Sci. 2012. V. 4. P. 4236.
46. *Isogai A., Usuda M., Kato T., Uryu T., Atalla R.H.* // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3168.
47. *Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C.* // Fuel. 2007. V. 86. P. 1781.
48. *Gandini A., Belgacem M.N.* // Adv. Polym. Sci. 2016. V. 271. P. 169.
49. *Takaku A., Shioya M.* // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 4873.
50. *Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D.* // Carbon. 1994. V. 32. № 8. P. 1523.
51. *Wang Y., Serrano S., Santiago-Avilés J. J.* // Synth. Met. 2003. V. 138. № 3. P. 423.
52. *Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y., Luo Z.* // Carbon. 2007. P. 45. P. 1686.
53. *Kobets L.P., Deev I.S.* // Compos. Sci. Technol. 1998. V. 57. № 12. P. 1571.