

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.2

СОРБЦИЯ ВОДЫ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

© 2020 г. А. Е. Чалых¹, Т. Ф. Петрова¹ *, Ю. В. Антипов¹, А. Д. Алиев¹,
В. В. Матвеев¹, М. Ю. Телицына¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: petrft@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2019 г.

После доработки 23.08.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Методом комбинационного рассеяния определена степень кристалличности углеродных волокон (УВ) разных производителей. Предложена градиентная модель строения УВ типа “ядро–оболочка”. Методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа определен элементный состав УВ. Установлено, что в УВ присутствуют кислородсодержащие группы, концентрация которых изменяется от 2 до 4 мас. %. Методами атомно-силовой зондовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии идентифицирована фибриллярная структура оболочки УВ. Определены продольные и поперечные размеры фибрилл. Методом низкотемпературной сорбции азота определена удельная поверхность, пористость и размеры пор УВ. Получены изотермы сорбции паров воды УВ в интервале влажности от 10 до 95 мас. %. Показано, что для всех исследованных образцов изотермы сорбции могут быть аппроксимированы с помощью уравнения Дубинина–Радушкевича. Сорбционная емкость паров воды УВ существенно превышает сорбционную емкость азота, что связано с наличием кислородсодержащих функциональных групп.

Ключевые слова: углеродные волокна, диффузия, сорбция воды, изотермы сорбции азота, электронная микроскопия, структура волокон, степень кристалличности, гидратные числа, модель ядро-оболочка

DOI: 10.31857/S0044185620010040

ВВЕДЕНИЕ

Использование полимерных композиционных материалов в авиационной технике, судостроении, автомобильной и строительной индустрии является причиной повышенного внимания исследователей к проблеме влагостойкости композиционных материалов, изготовленных на основе углеродных, органических, стеклянных волокон. Доказано [1–5], что атмосферная влага является существенным фактором, влияющим на механические и адгезионные свойства, стабильность и долговечность инженерных конструктивных пластиков. Подробно изучены механизмы старения композитов под воздействием влаги, включающие пластификацию, гидролиз, доотверждение, структурную релаксацию материалов и изделия в целом. Характерные примеры таких исследований представлены в работах [6–10]. Традиционно при проведении испытаний обязательной задачей является изучение кинетики водопоглощения, расчеты коэффициентов диффузии, моделирование процессов влагонасыщения материалов и, в частности, углеродных волокон.

Цель настоящего исследования – изучение сорбции воды углеродными волокнами, определение механизма сорбции и проведение сравнительных испытаний с низкотемпературной сорбцией азота.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали углеродные волокна, нити и жгуты марок разных производителей: УКН-М-6К, Кулон-ВМ, УМТ-430-12К-ЕР (ООО “Аргон”), Umatex: УМТ40-3К-ЕР, УМТ42-12К-ЕР (K010), (ООО “Алабуга-волокно”), HTS-F13-12К-800 tex (ООО “ТЕЙДЖИН РУС”), Aksaca-03-A38 (DowAksa), M-46-JB, графитированная сажа X-72 с известной удельной поверхностью ~71 м²/г [12].

Для удаления аппарата промысленные углеродные волокна обрабатывали в ацетоне в течение 12 ч с последующей вакуумной сушкой [13, 14].

Для изучения процессов взаимодействия паров воды с различными сорбентами использовали сорбционно-десорбционный эксикаторный метод [15]. Сущность метода заключается в определении в изобарно-изотермических условиях коли-

чества сорбированных (десорбированных) образцом паров воды при различных значениях относительного давления паров P/P_0 (от 0.2 до 1.0) и заданной температуре T . Были использованы методики интервальной и интегральной сорбции. Измерения проводили на весах HR-200 A&D Co. LTD (Япония) с точностью измерения 10^{-5} г. Все образцы перед проведением измерений кондиционировали в сухом эксикаторе при нулевой влажности.

Методом низкотемпературной сорбции азота определяли удельную поверхность, пористость и размеры пор углеродных волокон. Измерения проводили на автоматических сорбционных весах Quantachrom Instruments version 4. Методика измерения и обработки экспериментальных изотерм соответствовала программному обеспечению установки. Измерение удельной поверхности углеродных волокон сводилось к определению емкости мономолекулярного слоя α_m , т.е. экспериментальному определению количества адсорбированного газа или пара, достаточного для покрытия поверхности волокон плотным мономолекулярным слоем.

Морфологию и элементный состав УВ исследовали методами аналитической электронной микроскопии. Обзорную информацию о структуре волокон и элементном составе получали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM-300 (Jeol, Япония) с твердотельным детектором рентгеновского излучения (Eutech, Германия). Для выявления структуры волокон была использована методика контрастирования поверхности объектов с помощью термовакuumного напыления золота. Напыление проводилось при комнатной температуре в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Толщина контрастирующего слоя составила ~ 20 нм.

Для выявления тонкой структуры УВ использовали метод травления в плазме высокочастотного кислородного разряда. Энергия электронов в зоне травления 5–6 эВ, давление кислорода 0.1 мм рт. ст., время травления 20 мин. Просмотр протравленной поверхности осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием одноступенчатых угольно-платиновых реплик на электронном микроскопе EM 301 (Philips, Голландия). Степень ориентации фибриллярных образований волокон оценивали по результатам структурно-морфологических исследований протравленных поверхностей методом атомно-силовой микроскопии. Измерения проводили на микроскопе Eniroscoп (Bruker) в режиме полуконтактной моды. Использовали кантилевер NSP 30 фирмы Tips Nano. Резонансная частота 300 кГц. Радиус кривизны кантилевера ~ 10 нм.

Степень кристалличности образцов оценивали методом комбинационного рассеяния (КР) [16].

Спектры КР были получены на спектрометре Senterra "Bruker". Для регистрации спектров образцы УВ были закреплены на предметном столике микроскопа с помощью электропроводящего скотча. Регистрация спектров проводилась при 180-градусной геометрии, с использованием полупроводниковых лазерных источников с длинами волн 532 и 785 нм при мощности излучения 0.2 и 1 мВт и 50-ти кратном увеличении объектива (диаметр площадки, с которой получали спектры, составляет ~ 3 мкм). Спектральное разрешение составляет 4 см^{-1} ; время накопления сигнала – 500 с. Во всех спектрах КР наблюдались типичные для УВ линии 1360, 1588 см^{-1} (основной тон) и в области 2600–3200 см^{-1} (область обертонов и составных полос) [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные обзорные микрофотографии поверхности исследованных образцов нитей (жгутов) УВ.

Принято считать [18, 19], что надмолекулярная структура УВ включает фибриллярные образования с чередованием аморфных и кристаллических областей. Последние, в свою очередь, состоят из ленточных или плоскостных участков графитоподобной структуры.

Можно видеть, что поверхностный слой углеродных волокон содержит протяженные фибриллы, расположенные вдоль направления ориентационной вытяжки волокон. Четко идентифицируется межфибриллярные прослойки и кристаллиты, входящие в состав фибрилл. Обработка волокон в плазме кислородного разряда приводит к формированию характерного микрорельефа, который свидетельствует о фибриллярном строении волокон и о наличии кристаллитов, расположенных вдоль фибрилл. Количественную информацию о кристаллитах и фибриллах можно получить на основании профилограмм, полученных методом сканирующей зондовой микроскопией вдоль фибрилл (рис. 1г).

Анализ представленных микрофотографий УВ позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, все исследованные волокна обладают выраженной анизотропной градиентной структурой типа ядро-оболочка (рис. 2), образованной сконденсированными между собой кристаллитами и аморфными участками. Последние объединены в микрофибриллы, поперечный размер которых изменяется от 15 до 30 нм (Кулон-ВМ), 20–25 нм (УМТ 430-12К), 24–30 нм (УНК М-6К), 20–25 нм (М46 JB).

Во-вторых, кристаллиты в микрофибриллах расположены вдоль оси ориентации и имеют продольный размер от 10 до 25 нм (Кулон-ВМ 10–12 нм, УМТ-430-12К-EP 18–20 нм, УНК-М-6К 20–24 нм,

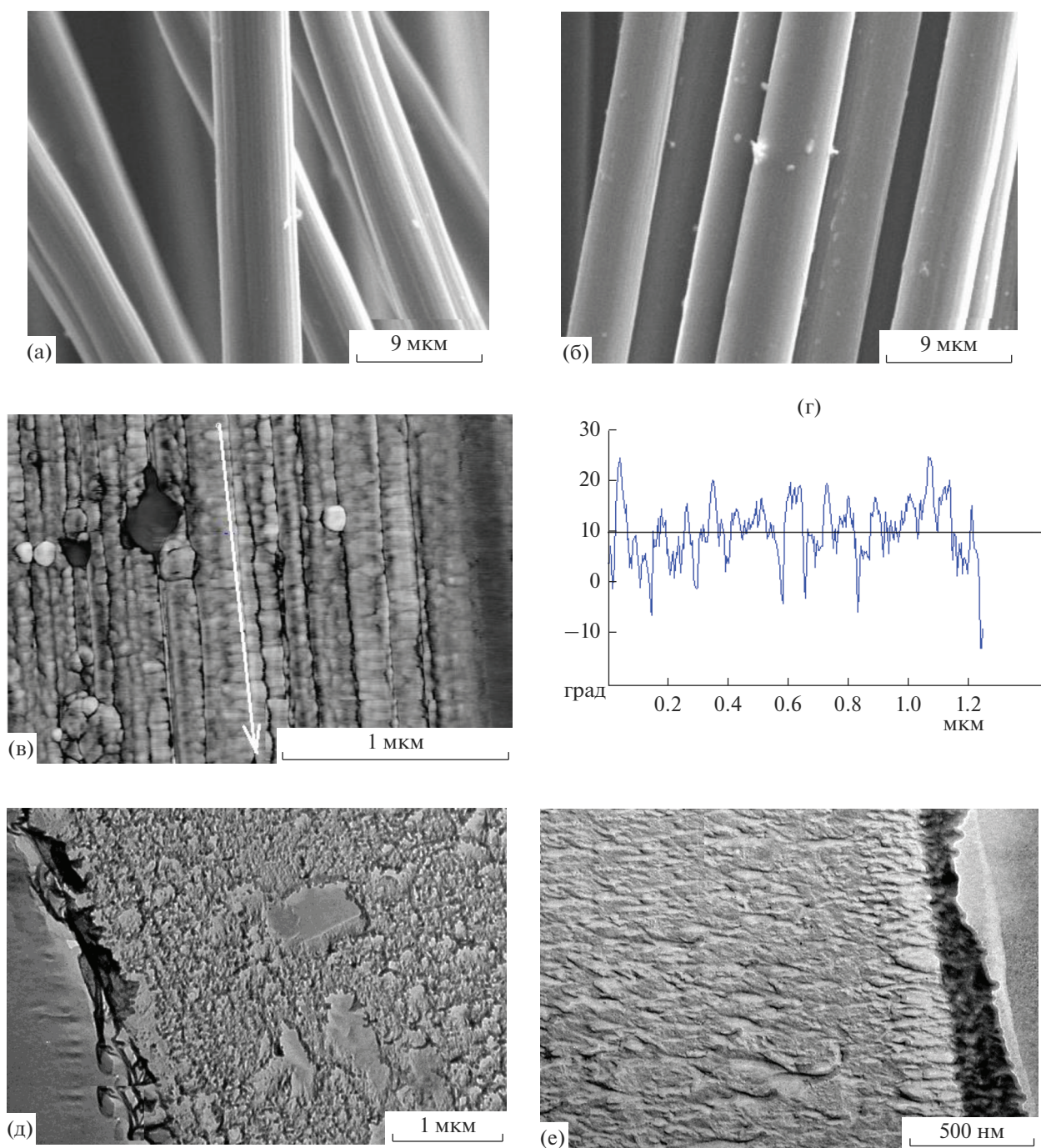


Рис. 1. Типичные микрофотографии поверхности УВ UMT-430-12К-ЕР (а), М-46-JB (б), УКН-М-6К (в, г), Кулон-ВМ (д, е), полученные методами сканирующей электронной микроскопии (а, б), атомно-силовой микроскопии (в) и просвечивающей микроскопии (д, е), где (е) – после травления в плазме ВЧ кислородного разряда; стрелкой (б) обозначено направление ориентации волокон; (г) – распределение рельефа вдоль направления ориентации.

М-46-JB 18–22 нм). Упорядоченность в расположении кристаллитов вдоль оси фибриллы характеризуется большим периодом, значения которого для всех волокон изменяется в интервале значений 15–30 нм.

В-третьих, кристаллиты в направлении, перпендикулярном оси ориентации, образуют фрагменты паракристаллических слоев, в состав которых входят 5–6 микрофибрилл. Внешний слой волокна характеризуется радиальной ориентацией пара-

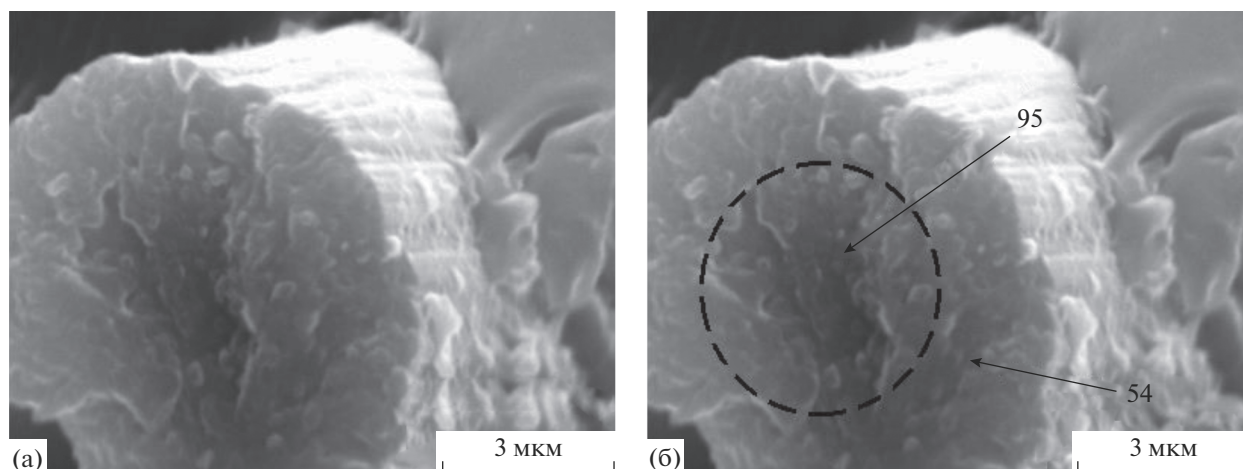


Рис. 2. Внутренняя структура UV UCN-M-6K. Распределение степени кристалличности (б) между ядром (95%) и оболочкой (54%) углеродного волокна.

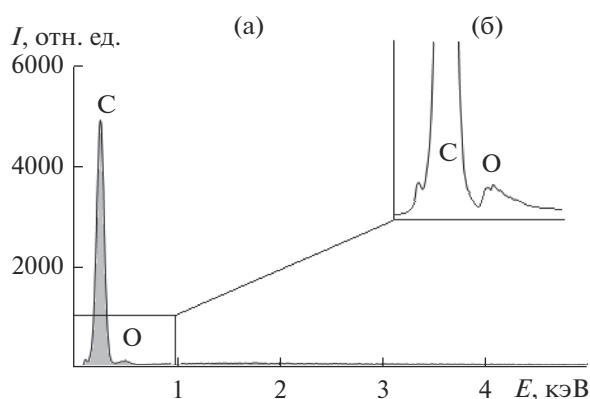


Рис. 3. Спектры характеристического рентгеновского излучения углеродных волокон: а – обзорный спектр, б – фрагмент спектра.

кристаллических слоев (т. н. углеродных ламелл), расположенных перпендикулярно внешней поверхности волокна. Размер этих слоев колеблется от 200 до 600 нм и зависит от технологии синтеза UV.

Наконец, на поверхности и, частично, в объеме волокон встречаются “загрязнения-включения” – частицы дисперсных фаз микронных размеров,

которые наиболее ярко выявляются при травлении волокон в плазме ВЧ кислородного разряда. В отдельных образцах UV мы наблюдали фазы включения – пластины графита (рис. 1д), которые имеют четкие границы раздела, а их поперечные размеры изменяются в интервале от 200 до 500 нм.

На рис. 3 представлен типичный спектр характеристического рентгеновского излучения углеродных волокон. Можно видеть (табл. 1), что во всех исследованных UV присутствуют кислородсодержащие группы, концентрация которых изменяется от 2 до 4 мас. %.

Известно, что определенный функциональный покров поверхности UV создается в процессе его получения и последующей химической или электрохимической обработки [20, 21]. Поверхность любого UV при контакте с кислородом воздуха окисляется, и на ней образуются различные кислородсодержащие функциональные группы (рис. 4): гидроксильные, гидропероксидные, карбонильные, карбоксильные, эфирные, фенольные и другие [22]. Волокна характеризуются высокой полярной составляющей поверхностной энергии, значения которой находятся в интервале от 13 до 28 мДж/м² [23]. Это, в свою очередь, поз-

Таблица 1. Элементный состав исследованных углеродных волокон

Марка углеродного волокна	Содержание углерода		Содержание кислорода		Содержание кремния	
	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %
UMT-430-12K-EP	97.16	96.25	2.84	3.75	—	—
M-46-JB	97.37	96.45	2.54	3.35	0.09	0.21
Кулон-ВМ	98.04	97.41	1.96	2.59	—	—
УКН-М-6К “Аргон”	96.8	96.1	3.2	3.9	—	—

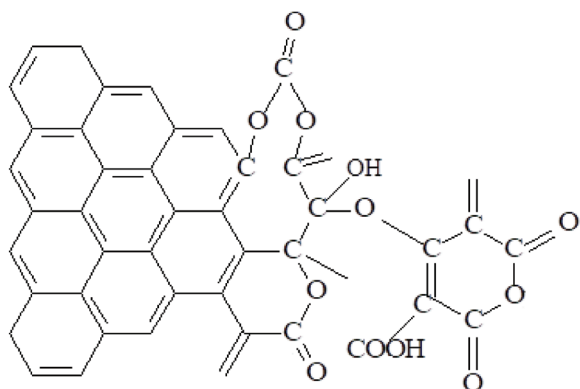


Рис. 4. Фрагмент окисленной поверхности УВ.

воляет говорить о преимущественной локализации кислородсодержащих групп в поверхностном слое волокон.

Схематически состояние фрагмента поверхности углеродного волокна показано на рис. 4. Именно эти группы традиционно используются при разработке различных способов модификации углеродных волокон, в частности, при нанесении аппрета или в процессе пропитки связующим [22].

Установлено, что во всех спектрах КР наблюдаются типичные для углеродных материалов линии 1360, 1588 см^{-1} (основной тон) и в области 2600–3200 см^{-1} (область обертонов и составных полос) (рис. 5).

Напомним, что линию “D” традиционно связывают с разупорядоченностью структуры УВ, линию – “G” относят к E_{2g} колебания связей. Согласно [13], отношение интегральных интенсивностей D и G линий $I_D/(I_D + I_G)$ используют для определения степени кристалличности на поверхности образцов.

На рис. 6 приведены данные разложения спектров с помощью специальной программы Senterra “Bruker”. Отличительной особенностью спектров является наличие интенсивного фона, что указывает на значительную долю “рыхлого” аморфного матричного углерода во внешней оболочке волокон, на неоднородностях которого происходит нерелеевское рассеяние с широким спектром частот. Количественно этот эффект оценивали по значениям эффективной степеней кристалличности, рассчитанным по площади и интенсивности пиков.

Информация о положении полос спектра КР и рассчитанной степени кристалличности по отношению площадей и интенсивностей пиков D и G приведена в табл. 2.

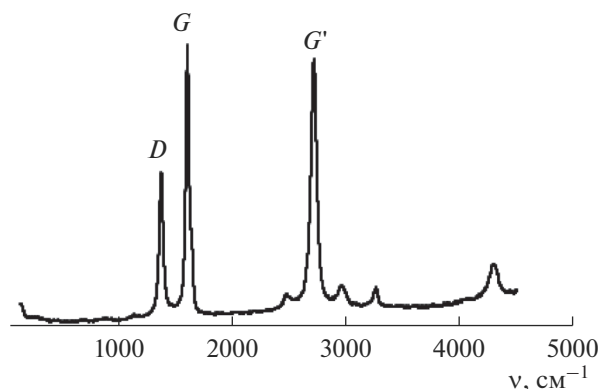


Рис. 5. Типичный спектр комбинационного рассеяния образца УКН-М-6К.

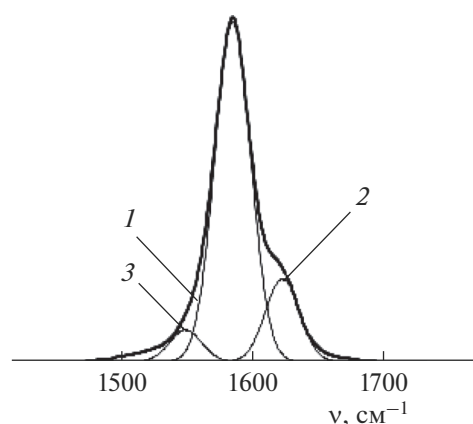


Рис. 6. Разделение полосы G образца УКН-М-6К: 1 – основная полоса КР, 2, 3 – моды аморфного углерода.

Таким образом, результаты структурных исследований свидетельствуют о градиентном характере строения УВ. Как правило, для всех типов волокон можно говорить о макроструктуре волокна типа “ядро–оболочка” (рис. 2). В центре волокна, судя по контрасту изображения, упаковка элементов более плотная, а сами элементы имеют глобулярную морфологию. В оболочке расположены чешуйки углерода, которые ориентированы перпендикулярно поверхности волокна и объединены в фибриллы. Оценки показали, что толщина этих образований составляет 1/3–1/2 диаметра волокна и мало изменяется с изменением предыстории волокон.

Результаты сорбционных исследований

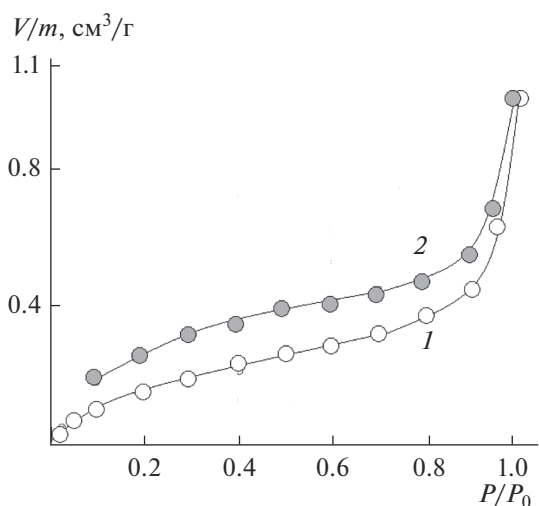
На рис. 7 в качестве примера приведены типичные низкотемпературные изотермы сорбции азота для УКН-М-6К. Несмотря на то, что сорбенты отличаются друг от друга по своей термической предыстории, их изотермы сорбции отно-

Таблица 2. Характеристики углеродных волокон по данным КР

Образец	Положение полосы углерода, см ⁻¹		Степень кристалличности, %	
	кристаллического (<i>G</i>)	аморфного (<i>D</i>)	по площади пика	по высоте пика
М-46-JB	1354	1585	48	40
Кулон-ВМ	1355	1586	40	31
УМТ-430-12К	1353	1585	41	34
УКН-М-6К	1596	1356	36	51
HTS40-F13	1597	1364	37	51
Umatex-UMT42	1597	1357	42	52
Umatex-UMT40	1589	1364	38	51

Таблица 3. Структурно-морфологические характеристики УВ

Тип изотермы	Удельная поверхность м ² /г	Объем поры, см ³ /г	Средний радиус поры, нм
УКН-М-6К			
BET	0.67	0.001	1.8
DR-method	0.38	0.001	1.2
Umatex-UMT40-3К-ER			
BET	0.84		1.8
DR-method	0.58	0.001	0.9
Umatex-UMT42-12К-EP (K010)			
BET	0.97		1.8
DR-method	0.64	0.001	1.1
HTS-F13-12К-800 tex			
BET	0.83		1.8
DR-method	0.58	0.002	1.2
Aksaca-03-A38			
BET	1.06	0.002	1.8
DR-method	0.61	0.002	1.1

**Рис. 7.** Изотермы низкотемпературной сорбции (1) и десорбции (2) азота на УВ УКН-М-6К.

ся ко второму типу по классификации БЭТ и близко расположены друг к другу. Сорбционная емкость исследованных волокнистых сорбентов невелика, что говорит о слабом взаимодействии углеродного сорбента и адсорбата. Изотермы сорбции и десорбции при всех относительных давлениях расходятся, что связано с изменением упаковки волокон на участке капиллярной конденсации.

Изотермы удовлетворительно описываются уравнением Дубинина—Радушкевича (ДР). В табл. 3 приведены значения удельной поверхности, пористости, среднего размера пор для УВ, рассчитанные по изотермам сорбции методами, принятыми в практике сорбционных исследований [24, 25].

На рис. 8 в качестве примера приведены типичные кинетические кривые сорбции паров воды УКН-М-6К. Видно, что количество сорбированного пара вначале процесса линейно зависит от $t^{1/2}$. Линейная зависимость выполняется в преде-

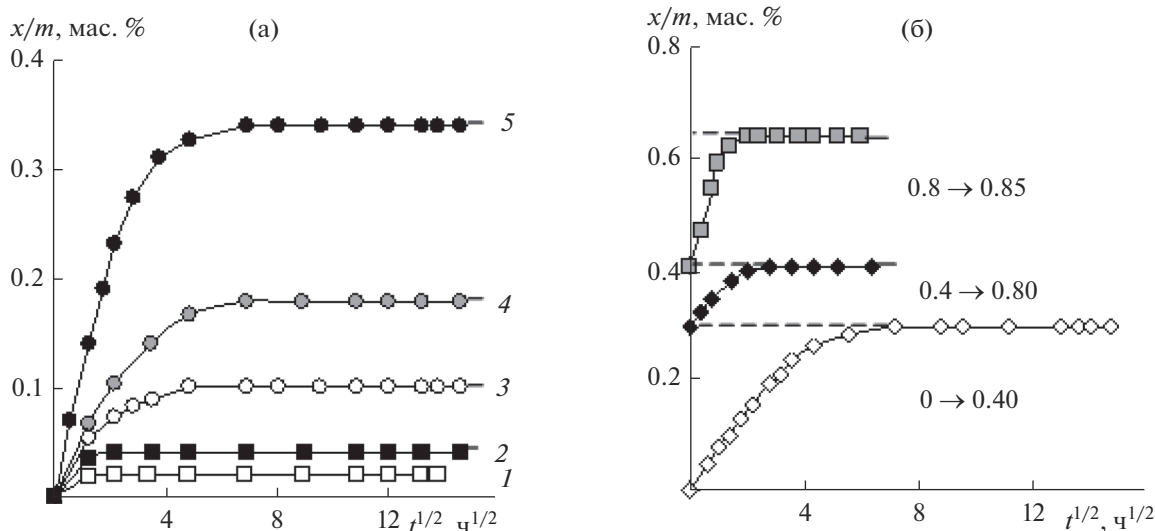


Рис. 8. Кинетические кривые интегральной (а) и интервальной (б) сорбции паров воды жгутом УВ УКН-М-6К при 20°С при P/P_0 1 – 0.2; 2 – 0.4; 3 – 0.5; 4 – 0.7; 5 – 0.9.

лах 50% от общего количества степени заполнения сорбата. Форма сорбционной кривой мало чувствительна к зависимости от степени заполнения и способа проведения процесса (интервальная и интегральная сорбция). Можно полагать, что концентрация сорбата на внешней поверхности волокон достигает своих равновесных значений сразу же при любых изменениях парциальных давлений пара сорбата и остается постоянной в процессах сорбции и десорбции.

Вычисление эффективных коэффициентов диффузии паров воды из экспериментальных данных было выполнено по уравнению [26]:

$$D = 0.599R^2 / \pi^2 t_{0.5}$$

где R – радиус углеродного волокна, $t_{0.5}$ – время достижения величины сорбции $\gamma = 0.5$.

Численные значения коэффициентов диффузии, полученные на различных участках изотермы сорбции, приведены в табл. 4. Можно видеть, что заполнение пористой (дефектной) структуры волокон происходит достаточно медленно, что говорит о наноразмерных порах и транспортных каналах.

На рис. 9 представлены изотермы сорбции паров воды на УВ различного происхождения. Видно, что сорбция паров воды УВ описывается изотермами II и IV типа, что характерно для мезопористых сорбентов. Для образца HTS-F13-12K-800 tex процесс

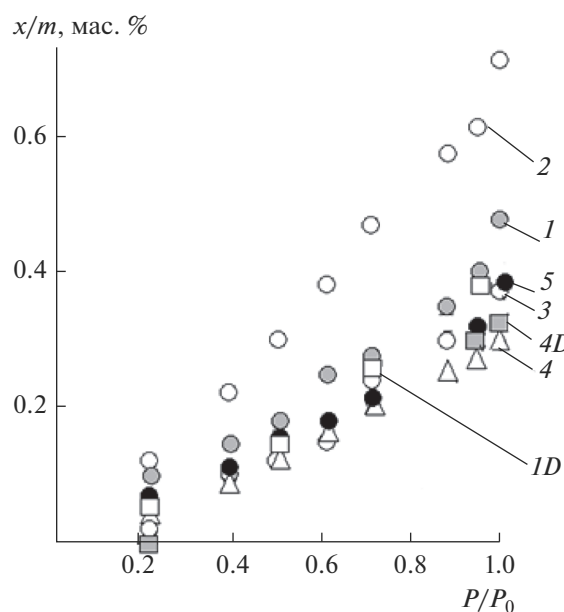


Рис. 9. Изотермы сорбции (1–5) и десорбции (1D, 4D) паров воды углеродными волокнами: 1, 1D – УКН-М-6К; 2 – HTS-F13-12K-800 tex; 3 – Umatex UMT-42-12K-EP (K010); 4, 4D – Umatex-UMT-40-3K-EP; 5 – Aksaca-03K-A38-0.3.

сорбции описывается изотермой Генри (III). Сорбционная емкость для всех УВ относительно невелика, что говорит о слабом взаимодействии

Таблица 4. Коэффициенты диффузии паров воды в углеродном волокне УКН-М-6К

P/P_0	0.2	0.4	0.5	0.7	0.8
$D \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$	5.3	6.9	3.4	1.2	1.1

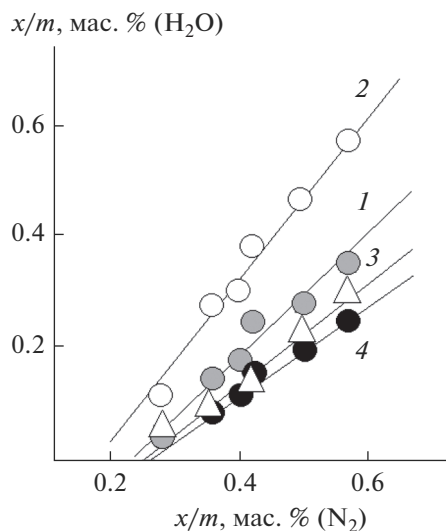


Рис. 10. Сравнительные изотермы сорбции азота и воды на УВ в координатах уравнения Де Бура: 1 – УКН-М-6К, 2 – HTS-F13-12К-800 tex; 3 – Umatex-UMT-42-12К-EP-(K010); 4 – Umatex-UMT-40-3К-EP.

адсорбент–адсорбат. Аналогичные изотермы сорбции получены для паров воды и алканов на углеродных адсорбентах, неполярных твердых телах, высокомолекулярных соединениях [27].

В рамках подхода Де Бура на рис. 10 представлены сравнительные данные по изотермам сорбции азота и воды [28]. Можно видеть, что сорбционная емкость углеродных сорбентов для двух сорбатов образует линейные корреляционные зависимости в достаточно широком диапазоне p/p_0 , что свидетельствует о близком механизме заполнения поверхности волокнистых сорбентов водой и азотом. Аналогичную зависимость демонстрируют данные для систем УВ–вода и сажа–вода, несмотря на принципиально разную морфологию сорбентов (рис. 11).

Для расчетов по изотермам сорбции паров воды и азота удельной поверхности углеродных волокон в рамках данного исследования в качестве первого приближения использовано уравнение Дубинина–Радушкевича. Полученные данные представлены в табл. 5.

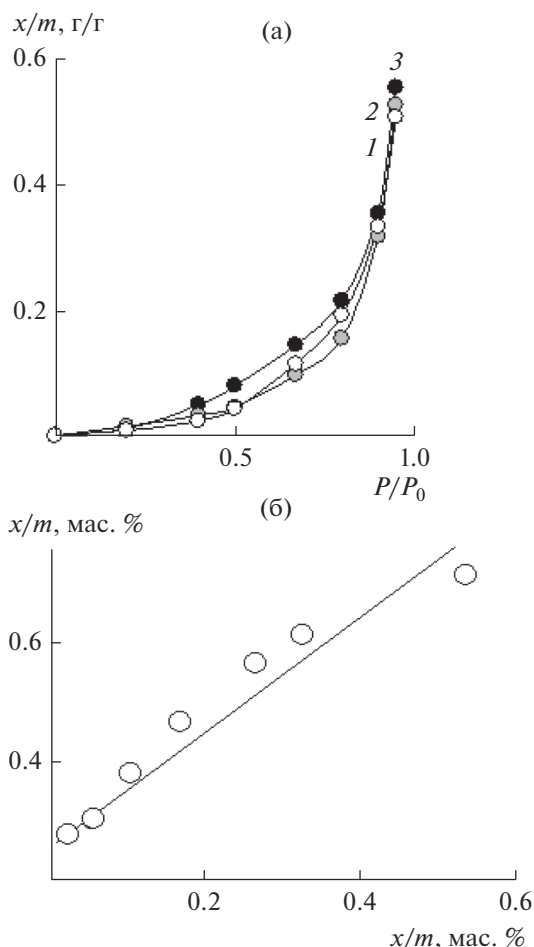


Рис. 11. Изотермы сорбции воды сажей X-72 при температуре: 1 – 15, 2 – 20; 3 – 25°C (а) и сравнительные изотермы сорбции азота и воды на саже X-72 в координатах уравнения Де Бура (б).

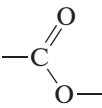
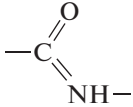
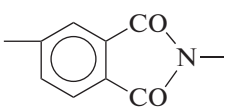
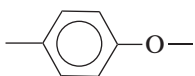
Различия в численных значениях сорбционной емкости воды и азота и как следствие – различия в значениях удельной поверхности мы связываем с наличием на поверхности волокон гидрофильных кислородсодержащих групп (табл. 1), которые увеличивают взаимодействие молекул воды с поверхностью углеродного носителя, что проявляется в сорбционной емкости УВ.

Мы предприняли попытку оценить сорбционную емкость углеродных волокнистых сорбентов,

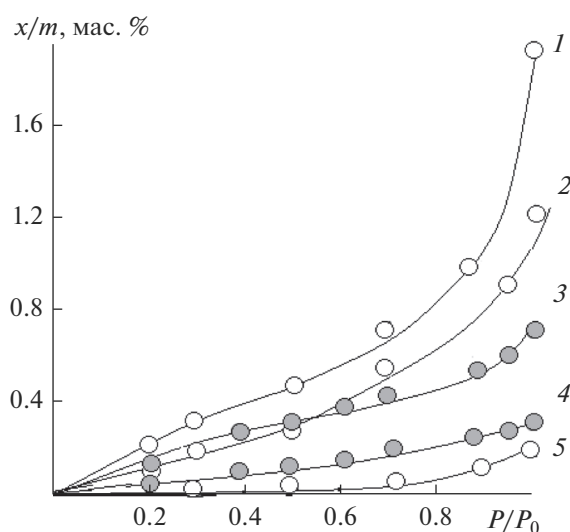
Таблица 5. Сравнительные данные по удельной поверхности углеродных волокон

Марка волокон	$S_{уд}$, м ² /г по азоту	$S_{уд}$, м ² /г по парам воды
УКН-М-6К	0.37–0.67	1.25
Umatex-UMT40-3К-ER	0.35–0.84	1.20
UMT42-12К-EP	0.56–0.97	1.05
HTS-F13-12К	0.45–0.83	1.03
Aksaca-03-A38	0.41–1.06	0.80

Таблица 6. Мольное содержание воды на одну полярную группу при различных относительных влажностях и температуре 25°C

Группа	P/P_0			
	0.3	0.5	0.7	0.9
	0.025	0.05	0.075	0.14
-O-	0.006	0.01	0.02	0.06
-COOH	0.2	0.3	0.6	1.0
-COO ⁻	1.1	2.1	4.2	—
	0.35	0.5	0.75	1.5
-OH	0.35	0.5	0.75	1.5
	0.039	0.089	0.125	0.180
-SO ₃ H	0.395	0.720	1.188	1.780
-SO ₂ -	0.225	0.427	0.676	1.134
-CONH-	0.113	0.224	0.339	0.512
	—	0.0015	—	0.0061

используя концепцию гидратных чисел функциональных групп Ван-Кревелена и Бэрри [29]. Мы предполагали, что молекулы воды вступают преимущественно во взаимодействие с функциональными группами поверхности УВ, т.е. происходит образование адсорбционной пленки воды на участках стенок пор, содержащих кислород. Тогда как сорбционной способностью углеродных атомов, связанных ковалентными связями в цепочки, плоские и трехмерные сетки (по своей сущности полимерный углерод), можно в первом приближении пренебречь. Для расчета сорбционной емкости УВ использовали гидратные числа кислородсодержащих функциональных групп, представленных в табл. 6. Расчет изотерм сорбции проводили из предположения присутствия на поверхности сорбентов кислородсодержащих групп -COOH, -OH (рис. 12). Можно видеть, что предложенная схема расчета удовлетворительно описывает тенденцию изменения сорбционной емкости УВ.

**Рис. 12.** Изотермы сорбции паров воды, рассчитанные по функциональным группам 1 – -OH, 5 – -COOH и экспериментальные: 2 – HTS-F13-12K-800 tex, 3 – Umatrix-UMT-42-12K-EP, 4 – УКН-М-6К.

Таким образом, представленные результаты позволяют предполагать возможность теоретического расчета сорбционных характеристик углеродных материалов в зависимости от химической модификации поверхности порового пространства.

ВЫВОДЫ

Исследованы структурно-морфологические характеристики углеродных волокон различных производителей. Представлена информация по удельной поверхности волокон и размерам пор, определены сорбционные характеристики в широком интервале влажности, предложено использовать гидратные вклады функциональных групп для расчета сорбционной емкости модифицированных УВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода в полимерах: Пер. с англ. / Под ред. Роуланда С. М.: Мир. 1984. С. 555. Water in Polymers. Stanley P. Rowland, Editor. Southern Regional Research Center // American Chemical Society/Washington, D.C. 1980.
2. Williams J.G. // Composites. 1977. V. 8. № 3. P. 121–200.
3. Гуняев Г.М., Сорина Т.Г., Хорошилова И.П., Румянцев А.Ф. // Авиационная промышленность. 1984. № 12. С. 41–45.
4. Baker A., Dutton S., Kelly D. Composite materials for aircraft structures. 2nd ed. Reston. 2004. 597 p.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2(47). С. 56–68.
6. Startsev O.V. Peculiarities of ageing of materials in a warm damp climate. Polymer Yearbook 11. Glasgow: Harwood Academic Publishers, 1994. P. 91–110.
7. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. // Russ. Metall. 2011. № 10. P. 993–1000.
8. Afshar A. et al. // Compos. Struct. 2015. V. 126. P. 72–77.
9. Sousa J.M., Correia J.R., Cabral-Fonseca S. // Exp. Tech. 2013. <https://doi.org/0.1111/ext.12055>
10. Belec I., Nguyen T.H., Nguyen D.L., Chailan J.F. // Compos. Part A. 2015. V. 68. № 1. P. 235–241.
11. Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Шербина А.А., Ненахов С.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 626–629.
12. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Горшкова О.В., Матвеев В.В. // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 3. С. 138–146.
13. Xu Z., Chen L., Huang Y., Li J., Wu X., Li X., Jiao Y. // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. P. 494–503.
14. Jiang G., Pickering S.J., Lester E.H., Turner T.A., Wong K.H., Warrior N.A. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 192–198.
15. Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Хасбиуллин Р.Р., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2014. Т. 56. № 5. С. 526–535.
16. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2001. С. 656. ISBN 5-9221-0188-9.
17. Montes-Moran M.A., Young R.J. // Carbon. 2002. V. 40. № 6. P. 845–855.
18. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. Под ред. Кудрявцева Г.И. М.: Химия. 1992. С. 236.
19. Carbon fiber. Formation, Structure and properties. Ed. Leighton H.P. CRC Press. 1994. P. 195.
20. Schultz J., Lavielle L., Martin C. // J. Adhesion. 1987. V. 23 № 1. P. 45–60.
21. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: ФГУП ПИК ВИНТИ, 2005. С. 500.
22. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматиздат. 2003. С. 592.
23. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. М.: Химия. 1987. С. 190.
24. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радушкевич Л.В. // ЖФХ. 1991. № 1. С. 9–3.
25. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка МГУ. 2011. С. 63.
26. Тимофеев Б.П. Кинетика адсорбции. М.: Академия наук СССР. 1962. С. 252.
27. Конструкционные свойства пластмасс. Под ред. Бэра Э. М.: Химия. 1967. С. 463.
28. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. С. 291.
29. van Krevelen D.W., te Nijenhuis K.I. Properties of Polymers. Their Correlation With Chemical Structure; Their Numerical Estimation And Prediction From Additive Group Contributions Fourth, completely revised edition. Elsevier Science. 2009. P. 1030.