

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.77.023.52

МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ И ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ СУЛЬФИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 2023 г. О. А. Княжева^а, *, О. А. Кохановская^а, М. В. Тренихин^а, В. А. Дроздов^а,
О. Н. Бакланова^а, А. Б. Арбузов^а, А. В. Сырьева^а, Н. Н. Леонтьева^а, А. В. Лавренов^а

^аЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: knyazheva@ihcp.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Проведено модифицирование поверхности технического углерода (ТУ) марки N326 обработкой в водном растворе сульфаниловой кислоты с добавлением нитрита натрия. Показано, что закрепление на углеродной поверхности сульфогрупп в количестве от 0.25 до 2.62 мкмоль/м² не приводит к существенному изменению удельной поверхности (84–85 м²/г) и пространственной структуры агрегатов технического углерода (абсорбция дибутилфталата 70–76 см³/100 г). Образец ТУ с плотностью покрытия сульфоновыми группами 2.62 мкмоль/м² отличается мономодальным распределением углеродных частиц по размерам при среднем диаметре около 250 нм и позволяет формировать высокоустойчивые водные суспензии.

Ключевые слова: технический углерод, сульфирование, размер частиц, агрегаты, водная суспензия

DOI: 10.31857/S0044185622600095, **EDN:** PULNLM

1. ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод (ТУ) широко используется в качестве усиливающего, красящего и электропроводного материала в различных областях промышленности [1–3]. Использование ТУ существенно зависит от формы и размера его частиц [4]. Морфологической особенностью ТУ является срастание первичных наночастиц (глобул) углерода с образованием разветвленных цепочек, формирующих вторичные частицы (агрегаты) неправильной формы [4–6]. В зависимости от способа получения ТУ средний диаметр его глобул и агрегатов варьируется в широких пределах от 10 до 100 нм и от 200 до 1000 нм, соответственно. Широкое распределение агрегатов по размерам приводит к существенному ухудшению красящих свойств ТУ [7, 8], негативно влияет на качество наполнения резиновых смесей и пластических масс [9–11].

Особый интерес представляет формирование устойчивых суспензий ТУ в водных и неводных средах, что позволяет создавать краски и чернила широкого назначения. Для получения ТУ, способного давать устойчивые водные суспензии, может использоваться модифицирование его поверхности, основанное на взаимодействии с внутрикомплексными солями ароматических диазосоединений с анионной группой в п-положе-

нии [12, 13]. В частности, для закрепления сульфогрупп за счет протекания реакции диазотирования достаточно ввести порошок ТУ в раствор сульфаниловой кислоты с последующим добавлением нитрита натрия. Возникающий в результате гидрофильный покров при контакте с молекулами воды приобретает положительный заряд, который обеспечивает как эффект самодиспергирования ТУ в водной среде, так и высокую агрегативную устойчивость формирующейся суспензии.

Независимо от технологии печати, для повышения устойчивости ТУ в чернилах на водной основе дополнительно добавляют соразтворитель, поверхностно-активные вещества (ПАВ) в количестве 10–12 и 1–3 мас. % соответственно, что может привести к увеличению времени высыхания, к повышению вязкости суспензии, а также к уменьшению оптической плотности т.д. [14–17]. Решением данной проблемы является использование марок ТУ, обладающих низкими показателями абсорбции дибутилфталата, что позволяет в несколько раз сократить количество вводимых ПАВ и соразтворителя в чернилах. Известно [15, 17], что в полиграфической промышленности для высокой и офсетной печати обычно создают чернила на основе печного низкоструктурного ТУ с абсорбцией дибутилфталата менее 100 см³/100 г и

средним размером глобул 20–40 нм. В связи с этим в данной работе в качестве объекта исследования была выбрана печная марка ТУ N326, обладающая низким показателем абсорбции дибутилфталата 70 см³/100 г и средним размером глобул 35 нм.

В рамках данной работы впервые на примере технического углерода марки N326 дана оценка влияния количества закрепленных на углеродной поверхности сульфоновых групп на морфологию, размер и распределение частиц ТУ по размерам на трех уровнях его структурной организации (наноглобулы, агрегаты и агломераты).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала был использован ТУ марки N326 производства ООО “Омсктехуглерод”. Модифицирование ТУ марки N326 осуществляли по аналогии с методикой [18]. Использовали серию водных растворов с содержанием сульфаниловой кислоты 0.1–0.8 мас. % и 10-кратный массовый избыток раствора по отношению к образцу ТУ. Смесь раствора и ТУ с добавлением нитрита натрия нагревали до 80°C и выдерживали при перемешивании в течении нескольких часов. Отфильтрованный ТУ сушили на воздухе до сыпучего состояния при температуре 85°C.

ИК-спектры образцов ТУ регистрировали на ИК Фурье-спектрометре IR Prestige-21 фирмы “Shimadzu” с разрешением 4 см⁻¹ и числом накопления спектров 50. Удельную поверхность ($S_{уд}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77.4 К на приборе “СОРБОМЕТР” (ООО “Катакон”, Россия). Определение абсорбции дибутилфталата (ДБФ) проводили по ASTM D 2414.

Определение количества сульфоновых групп на поверхности ТУ проводили методом кислотно-основного титрования [19]. рН водных суспензий определяли с помощью рН-метра Mettler Toledo SevenEasy согласно ГОСТ 25699.6. 1991 г.

Исследование размера глобул и агрегатов ТУ проводили методом ПЭМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INKA-250 “Oxford Instruments”. Перед измерением получали спиртовую суспензию порошка ТУ, наносили ее на медную сеточку, высушивали при комнатной температуре и затем помещали в камеру микроскопа.

Исследование распределения по размерам агрегатов и агломератов ТУ проводили методом СЭМ с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV “JEOL” с энерго-

дисперсионным спектрометром INKA_{Акт-Х}. Перед измерением образец ТУ в виде порошка равномерно наносили тонким слоем на алюминиевую подложку и помещали в камеру микроскопа.

Исследование распределения частиц (агрегатов и агломератов) по размерам проводили на лазерном анализаторе SALD-2101 “Shimadzu” с диапазоном измерения 300–10⁶ нм. Водные суспензии с содержанием ТУ 0.02 мас. % готовили путем диспергирования образцов в отсутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) при перемешивании в течение 60 мин. Исследование распределения частиц (агрегатов и агломератов) ТУ по размерам в водной суспензии проводили методом (в отсутствие ПАВ) турбидиметрии на спектрофотометре ЮНИКО-1201 “United Products & Instruments”. Водные суспензии с содержанием ТУ 0.0001 мас. % готовили путем диспергирования с последующей ультразвуковой обработкой в течение 90 мин. Затем из приготовленной водной суспензии отбирали аликвоты и пропускали через систему фильтров “Нуклепор” с ячейками с диаметром 50, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 и 1000 нм. На спектрофотометре измеряли оптическую плотность фильтратов в кювете толщиной 1 см относительно дистиллированной воды при длине волны 390 нм.

Размер частиц (агрегатов и агломератов) ТУ (Δd_i) и их количество ТУ (N) рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$\Delta d_i = \frac{d_{i+1} + d_i}{2}, \quad (1)$$

$$N_i = \left(\frac{d_i \Delta A_i}{D} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

где d_{i+1} и d_i – соответствующие размеры ячеек фильтра “Нуклепор”; ΔA_i – приращение относительной оптической плотности, рассчитанное $\Delta A_i = A_i - A_{i+1}$, A_i – относительная оптическая плотность, рассчитанное $A_i = \frac{A_{abc i}}{A_{abc, max}}$, $A_{abc i}$ – измеренное значение оптической плотности водной суспензии ТУ, пропущенной через фильтр “Нуклепор” с размером ячейки d_i , $A_{abc, max}$ – измеренное значение оптической плотности водной суспензии ТУ, пропущенной через фильтр “Нуклепор” с размером ячейки 10³ нм; D – средний размер частиц (агрегатов, агломератов), рассчитанный из формулы $D = \sum(d_i \Delta A_i)$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1 модифицирование исходного ТУ N326 позволяет закреплять на его поверхности сульфоновые группы в количестве от

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов ТУ

Показатель	N326	N326-1	N326-2	N326-3
Количество сульфоновых групп, мкмоль/м ²	0.00	0.25	0.55	2.62
Абсорбция ДБФ, см ³ /100 г	70	70	72	76
Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	84	85	85	85
pH водной суспензии	7.3	5.4	5.4	5.4

0.25 до 2.62 мкмоль/м², обеспечивая снижение pH водной суспензии с 7.3 (исходный ТУ N326) до 5.4.

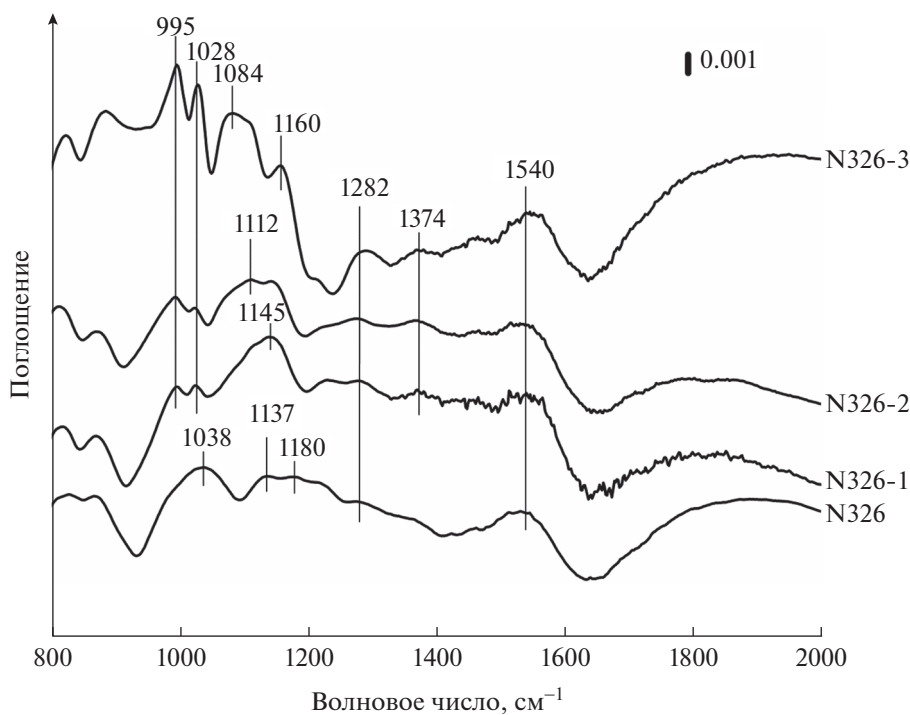
Однако как показано в табл. 1 с увеличением количества сульфоновых групп показатели удельной поверхности (84–85 м²/г), абсорбции ДБФ (70–76 см³/100 г) остаются на уровне исходного ТУ N326.

В ИК-спектре исходного образца ТУ N326 (рис. 1, спектр N326) в области 1000–1200 см⁻¹ проявляются полосы поглощения (п.п.), соответствующие валентным колебаниям связей С–О в спиртовых и фенольных структурах [20]. В спектральной области 1200–1300 см⁻¹ регистрируется п.п., соответствующая валентным колебаниям связей С–О в эфирных и лактонных структурах [21]. Наблюдаемая п.п. в спектральной области 1500–1590 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей С=C в ароматических кольцах [22].

Для модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3 наблюдаются изменения в спек-

тральной области 1000–1200 см⁻¹. Как показано на рис. 1 в ИК-спектрах образцов N326-1, N326-2, N326-3 с увеличением количества сульфоновых групп с 0.26 до 2.6 мкмоль/м² постепенно исчезают п.п. при 1180; 1137 и 1038 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей С–О в спиртах и фенолах. При этом появляются новые п.п. при 1028 и 1374 см⁻¹, отвечающие соответственно симметричным и асимметричным валентным колебаниям связей S=O сульфоновых групп (R–SO₂–ОН и R₁–SO₂–OR₂) [23]. Кроме того, в ИК-спектрах также наблюдали увеличение интенсивности п.п. при 995 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям связей сульфоновых групп [24].

Как видно из рис. 2б глобулы ТУ N326 имеют классическую турбостратную структуру, характерную для печного ТУ. Глобулы состоят из коротких графеновых слоев (сегментов) размером 0.5–2.0 нм. Упорядоченные участки слоев объединены в пакеты (нанокристаллиты), располо-

**Рис. 1.** ИК-спектры образцов ТУ.

женные концентрически, но, при этом, радиально взаимно разориентированные на небольшие углы. Пакеты включают в себя 3–4 параллельно ориентированных графеновых слоя. Слои, наблюдаемые в центральной части глобул менее упорядочены и существенно короче в сравнении со слоями, находящимися снаружи. Диаметры глобул находятся в диапазоне 30–60 нм. Скопления глобул образуют агрегаты произвольной формы с размерами 200–300 нм (рис. 2а).

Для модифицированного образца N326-3 изменений в структуре первичных глобул (рис. 2г) и агрегатов (рис. 2в) не наблюдается. Сохраняются все структурные особенности, описанные для исходного образца ТУ N326.

По данным энергодисперсионной спектроскопии содержание серы для образцов ТУ N326 и N326-3 составляет 0.5 мас. % как “биографической” примеси и 2.0 мас. % после модифицирования ТУ сульфоновыми группами, что подтверждает их присутствие на поверхности углерода (рис. 2д, 2е).

На рис. 3а–3г приведены электронные микроскопические изображения агломератов и агрегатов, а также распределение агрегатов ТУ по размерам для ТУ N326 (рис. 3а, 3в) и модифицированного образца N326-3 (рис. 3б, 3г), полученные по результатам СЭМ.

Исследования размерных характеристик исходного ТУ N326 и модифицированного образца N326-3 методом СЭМ показывают, что средний размер частиц, наблюдаемых в образце N326, составляет 530 нм, тогда как для образца N326-3 эта величина составляет 220 нм (рис. 3а, 3б). В обоих случаях распределения агрегатов по размерам имеют мономодальный характер (рис. 3в, 3г). Следовательно, можно видеть, что в случае исходного ТУ N326 частицы диспергируются до размеров характерных для агломератов. В то время как модифицирование ТУ приводит к разрушению агломератов на отдельные агрегаты.

Таким образом, можно заключить, что проведение химического модифицирования ТУ N326, то есть введение сульфоновых групп в количестве 2.62 мкмоль/м^2 приводит к разрушению крупных агрегатов, а тем более агломератов на отдельные более мелкие агрегаты со средним размером 200–300 нм и выраженным мономодальным распределением. При этом структура глобул (первичные частицы) не меняется.

На рис. 4 приведены данные о стабильности во времени полученных водных суспензий без ПАВ исходного и модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3. Время выдержки пробы в измерительной ячейке прибора варьировали от 3 до 180 мин.

Из рис. 4а, 4б видно, что диспергирование ТУ N326 в воде в отсутствие ПАВ приводит к поли-

модальному распределению частиц по размерам. Данные частицы в исходной суспензии преимущественно соответствуют агломератам со средним размером (D_{cp}) 2.5×10^5 нм, но имеется доля агломератов с максимальными размерами D_{max} более 10^6 нм. Через 180 мин для суспензии ТУ N326 дифференциальная функция распределения принимает бимодальный вид и смещается в сторону более высоких значений размеров агломератов, для которых средний размер агломератов (D_{cp}) увеличивается с 2.5×10^5 до 4.2×10^5 нм.

Как показано на рис. 4в, 4г при диспергировании в воде модифицированного образца N326-1, содержащего в своем составе сульфоновых групп в количестве 0.25 мкмоль/м^2 , наблюдается мономодальное распределение агломератов с размерами от 1.1×10^5 до 5.0×10^5 нм, при этом средний размер агломератов (D_{cp}) 2.4×10^5 нм остается на уровне исходного ТУ N326. Водная суспензия модифицированного образца N326-1 не обладает агрегативной устойчивостью, поскольку по истечению 180 мин в диапазоне размеров частиц более 5.0×10^5 нм начинает появляться дополнительный интенсивный второй пик, отвечающий за агломераты частиц, при этом средний размер частиц (D_{cp}) увеличивается с 2.5×10^5 до 3.2×10^5 нм. Низкая агрегативная устойчивость водной суспензии модифицированного образца N326-1, вероятно, связана с малым количеством сульфоновых групп на поверхности, что способствует укрупнению частиц при протекании процесса агломерации.

При увеличении количества сульфоновых групп с 0.25 до 2.62 мкмоль/м^2 эффективность диспергирования модифицированных образцов N326-2 и N326-3 в воде повышается. По данным лазерной дифракции в водных суспензиях образцов N326-2 и N326-3 появляются частицы с размерами менее 10^4 нм (рис. 4д, 4ж), а распределение частиц по размерам приобретает мономодальный вид. Наиболее эффективно происходит диспергирование в воде образца N326-3, которое приводит к появлению агрегатов с размерами от 300 до 10^3 нм, при этом средний размер (D_{cp}) имеет значения 500 нм. Можно говорить, что в водных суспензиях образцов N326-2 и N326-3 одновременно присутствуют как агрегаты с размерами 300 нм, так и агломераты, размер которых не превышает 10^4 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ и СЭМ для высушенных образцов ТУ в виде порошков. Наиболее устойчива во времени водная суспензия модифицированного N326-3 (рис. 4ж, 4з). Это обусловлено наибольшим содержанием на углеродной поверхности ароматических сульфоновых групп ($-\text{Ar}-\text{SO}_3^-$), оказывающих стабили-

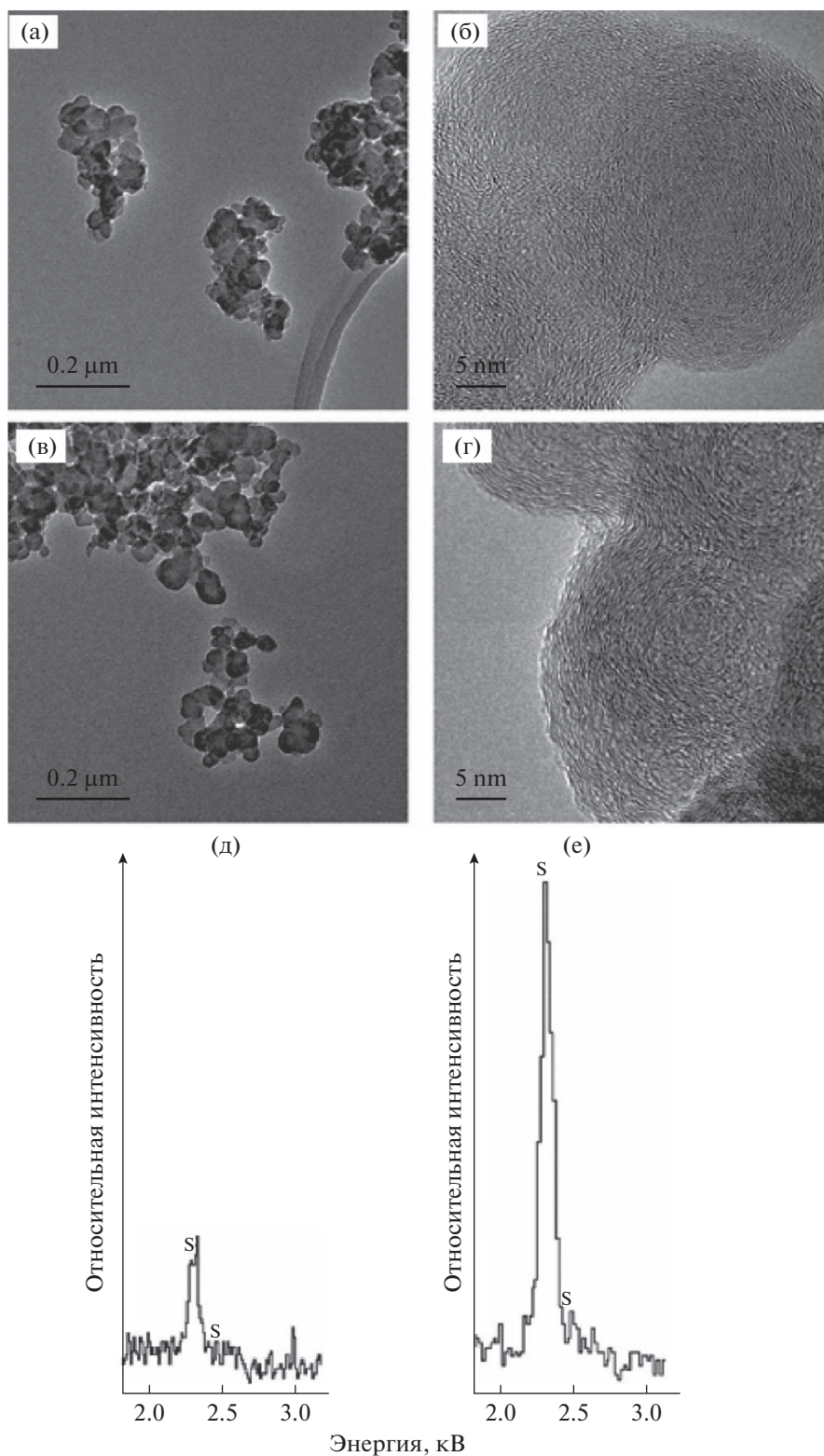


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образцов ТУ, а также рентгеновские спектры серы в образцах ТУ N326 (а, б, д) и N326-3 (в, г, е), полученные методом ПЭМ с применением энергодисперсионной спектроскопии.

зующее действие за счет сил электростатического отталкивания.

Дополнительная информация об изменении размеров агрегатов и агломератов ТУ в процессе его химической модификации была получена ме-

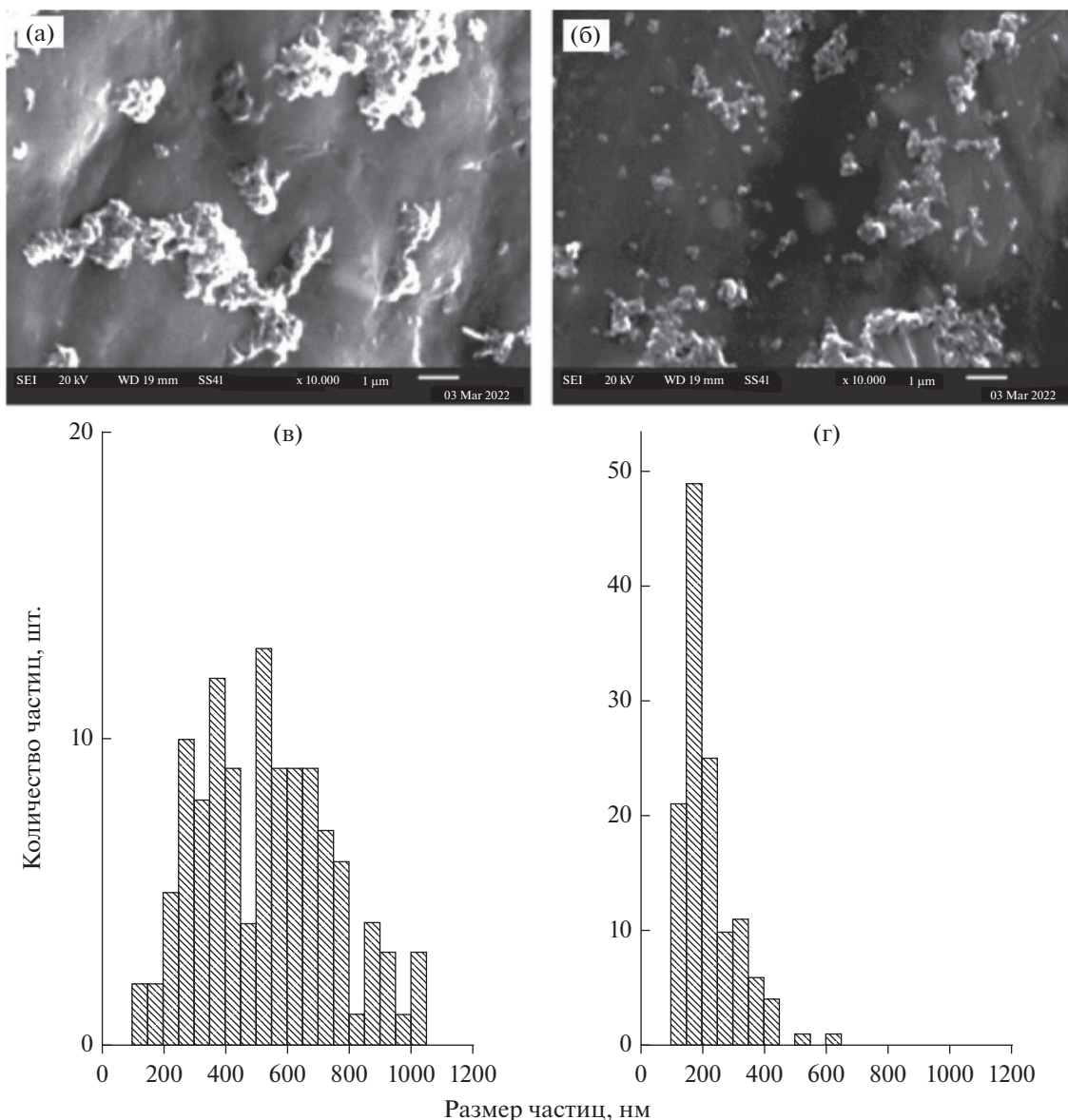


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образцов ТУ, а также гистограммы распределения агрегатов и агломератов по размерам, полученные методом СЭМ: исходный образец ТУ N326 (а, в), модифицированный образец ТУ N326-3 (б, г).

тодом турбидиметрии в комплексе с ситовым методом. Для этого исходный ТУ и модифицированные образцы N326-1, N326-2, N326-3 были диспергированы в отсутствие ПАВ в воде с последующим пропусканием через фильтр с тарированными ячейками в диапазоне от 50 до 10^3 нм. На рис. 5 представлены гистограммы распределения частиц по размерам ТУ N326 и модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3 в воде.

Как показано на рис. 5, гистограммы распределения частиц углерода в исследуемых водных суспензиях ТУ и, соответственно, их дисперсность существенно отличаются в зависимости от

количества введенных в ТУ ароматических сульфоновых групп. Суспензия ТУ N326 в воде характеризуется полимодальным распределением частиц по размерам, что связано с агломерацией агрегатов в воде в более крупные. Доля агрегатов составляет менее 5%.

Как видно из рис. 5 увеличение количества сульфоновых групп с 0.25 до 2.62 мкмоль/м² способствует смещению размеров частиц ТУ в сторону более низких значений размеров, соответствующих размерам агрегатов. Доля частиц 65% модифицированного образца N326-3, содержащего 2.62 мкмоль/м² сульфоновых групп, распределя-

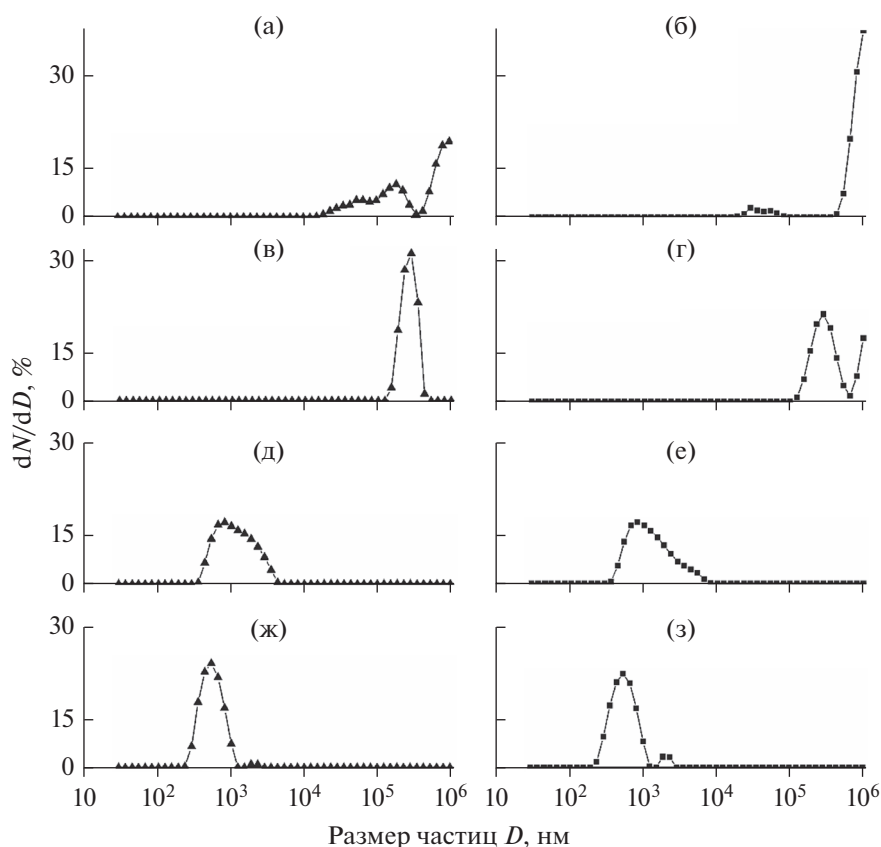


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для исходного ТУ N326 и модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3, где (а, в, д, ж) – после выдержки в течение 3 мин; (б, г, е, з) – после выдержки – в течение 180 мин.

ются в воде в виде частиц с размером до 300 нм, что сопоставимо с размерами агрегатов ТУ N326, установленными методами ПЭМ и СЭМ. Таким образом, можно утверждать, что модификация ТУ сульфоновыми группами препятствует агломерации агрегатов с размерами 200–300 нм.

В табл. 2 представлены средние значения частиц (агрегатов, агломератов) ТУ, полученные различными методами: СЭМ, лазерной дифракции и турбидиметрией.

Как показано в табл. 2 увеличение сульфоновых групп на поверхности ТУ от 0.0 (N326) до

2.62 мкмоль/м² (N326-3) способствует снижению среднего размера частиц (агрегатов и агломератов) независимо от выбранного метода анализа. Так, средний размер агрегатов снижается с 489 до 236 нм и с 530 до 220 нм по данным методов турбидиметрии и СЭМ соответственно. Данное явление связано с присутствием на углеродной поверхности сульфоновых групп, оказывающих стабилизирующее действие за счет сил электростатического отталкивания между модифицированными частицами ТУ. Как видно из табл. 2 значения среднего размера частиц ТУ, полученные ме-

Таблица 2. Средние значения частиц (агрегатов, агломератов) ТУ по данным различных методов

Наименование показателя	N326	N326-1	N326-2	N326-3
Количество сульфоновых групп, мкмоль/м ²	0	0.25	0.55	2.62
Средний размер частиц, полученный методом турбидиметрии, нм	489	393	338	236
Средний размер частиц, полученный методом СЭМ, нм	530	–	–	220
Средний размер частиц, полученный методом лазерной дифракции, нм	2.5×10^5	2.4×10^5	103	500

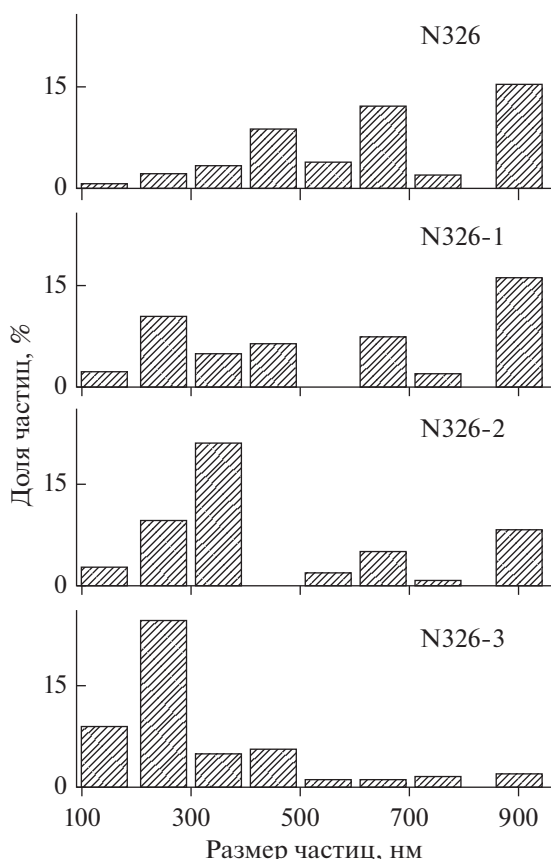


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам исходного ТУ N326 и модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3 в воде (ПАВ отсутствует).

тодом турбидиметрии, сопоставимы с данными СЭМ.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при модифицировании ТУ на углеродной поверхности образуются сульфоновые группы в количестве 0.25–2.62 мкмоль/м². При этом показатели удельной поверхности и абсорбции ДБФ остаются на уровне исходного ТУ 84–85 м²/г и 70–76 мл/100 г соответственно. По данным ПЭМ в процессе модифицирования изменений в структуре глобул не наблюдается.

Методом СЭМ установлено, что порошки исходного ТУ состоят из частиц (агрегатов и агломератов), имеющих средний размер 530 нм. Однако, модифицирование образцов ТУ сульфоновыми группами приводит к уменьшению агломерирования частиц. При этом средний размер частиц, наблюдаемых методом СЭМ, становится равным 220 нм.

Установлено, что увеличение количества сульфоновых групп на поверхности ТУ приводит к смещению распределения частиц (агрегатов и аг-

ломератов) в сторону более низких значений размеров ($D_{cp} = 200–500$ нм). Данный эффект связан с тем, что ароматические сульфоновые группы, привитые к поверхности глобул ТУ, оказывают диспергирующее действие на частицы углерода за счет сил электростатического отталкивания, способствуя тем самым агрегативной устойчивости суспензий ТУ в воде. Методом турбидиметрии показано, что концентрация сульфоновых групп 2.62 мкмоль/м² на поверхности исходного ТУ способствует моодисперстному распределению его агрегатов со средним размером 200–300 нм.

Практическая значимость данной работы заключается в том, что приведенные результаты по влиянию количества закрепленных на углеродной поверхности сульфоновых групп на распределение частиц (агрегатов, агломератов) ТУ по размерам могут быть использованы для оценки агрегативной устойчивости водных суспензий модифицированного ТУ. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение влияния количества сульфоновых групп на поверхности ТУ и концентрации модифицированного ТУ в суспензии на показатель электрокинетического потенциала, а также будут получены зависимости между агрегативной устойчивостью и электрокинетическим потенциалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” Института катализа СО РАН и Омского регионального ЦКП СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Min-Joo K., Young-Jung H., Fan-Long J., Soo-Jin P. // Carbon Lett. 2016. V. 18. P. 1–10.
2. Al-Ghamdi A.A., Al-Hartomy O.A., Al-Solamy F.R., Dishovskyc N., Malinova P., Atanasova G., Atanasov N. // Composites Part B. 2016. V. 96. P. 231–241.
3. Woonjung Kima, Jihyun Baea, Chul Hun Eumb, Jongjin Junga, Seungho Leea // Microchemical J. 2018. V. 142. P. 167–174.
4. Grulke E.A., Rice S.B., Xiong J.Ch., Yamamoto K., Yoon T.H., Thomson K., Saffaripour M., Smallwood G.J., Lambert J.W., Stromberg A.J., Macy R., Briot N.J., Qian D. // Carbon. 2018. V. 130. P. 822–833.
5. Lockwood F.C., Van Niekerk J.E. // Combust. Flame. 1995. V. 103. P. 76–90.
6. Medalia A.I. // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 24. P. 393–404.
7. Donnet, J.-B., Bansal R.G., Wang M.-J. Carbon Black: Science and Technology. J- 2nd Revised Edition. N.Y., 1993.
8. Раздьяконова Г.И. // Каучук и резина. 2013. № 4. С. 36–39.

9. Гришин Б.С., Воронов В.С., Ельшевская Е.А., Санпронов В.А. // Каучук и резина. 1980. № 10. С. 24–27.
10. Nakajima N., Harrell E.R. // Rubb. Chem. Technol. 1983. V. 56. P. 197–209.
11. Topcir B. // Rubb. Age. 1973. V. 105. P. 25–33.
12. Speranza G. // Journal of Carbon Research. 2019. V. 5. P. 84.
13. Xinyu Yang, Zhaolun Wang, Mingchu Pan // Advanced Materials Research. 2011. V. 189–193. P. 3836.
14. Anton W.L., Wolfe M.S., Kluth A.W. // Patent WO2016100009A1. 2014.
15. Hideto Yamazaki // Patent JPH07331141A. 1994.
16. Nagasawa, Toshiyuki Yawata-shi, Kyoto-fu, Kihara, Tetsuji Takatsuki-shi, Osaka-fu, Itoh, Sohko Neyagawa-shi, Osaka-fu // EP 0 778 325 B1. 2001.
17. Vuxbaum Gunter. Industrial inorganic pigments. Wiley-VCH, 1998. 307 p.
18. Adams C.E., Belmont J.A. // Patent 5707432 US. 1996.
19. Boehm H.P. // Carbon. 1994. V. 32. P. 759–769.
20. Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon Adsorption. – Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2005. 498 p.
21. Ishizaki C., Marti I. // Carbon. 1981. V. 19. P. 409–412.
22. Shin S., Jang J., Yoon S.-H., Mochida I. // Carbon. 1997. V. 35. P. 1739–1743.
23. Ying Zhao, Bo Sun, Yizhuang Xu, Dujin Wang, Shifu Weng, Jinguang Wu, Duanfu Xu, Guangxian Xu // Journal of Molecular Structure. 2001. V. 560. P. 115–120.
24. Оаэ С. Химия органических соединений серы / Пер. с япон. Бин Я.Ю., Нефедов Б.К. под ред. Прилежаевой Е.Н. М.: Химия, 1975. 512 с.