

Международная академия нефти и газа, International academy of oil and gas¹ (Россия, Russia)

Российская академия естествознания, Russian academy of natural science² (Россия, Russia)

Регулирование коллоидной структуры и адгезионно – прочностных свойств

битумных изоляционных материалов

Regulation of the colloidal structure and adhesive and strength properties

of bituminous insulating materials

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich^{1,2}

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник¹, профессор²

УДК 665.6.033.4:620.178.16. Шифр научной специальности ВАК «Нефтехимия» — 1.4.12.

E-mail: kemalov@mail.ru

Аннотация: Исключительное многообразие дисперсных систем, их важное прикладное значение предопределяют необходимость изучения их свойств и разработки методов физико-химического управления свойствами на разных стадиях технологического процесса получения и переработки дисперсных систем. Регулирование свойств композиционных битумных материалов может быть осуществлено в соответствии с основными положениями физико-химической механики направленным регулированием их пространственной дисперсной структуры путем изменения размеров частиц дисперсной фазы [1,2,3,4,5,6,7,8]. В соответствии с современными представлениями, нефть и нефтепродукты рассматриваются как сложные полимолекулярные дисперсные системы, отличающиеся соотношением компонентов, входящие в состав надмолекулярных структур, сольватных оболочек, образующих «сложную структурную единицу» (CSE) [9,10,11,12]. Ассоциация молекул, возникновение надмолекулярных структур НДС происходит за счёт сил межмолекулярного взаимодействия реагирующих молекул. Из наиболее широко распространенных способов регулирования коллоидно – химической дисперсности битумных материалов является технология компаундирования с высокомолекулярными соединениями [13,14,15,16], такими как эластомер – атактический полипропилен (АПП), стереобеспорядочный: $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$. Полимерные битумы имеют большой диапазон рабочих температур (разница между температурой размягчения и температурой хрупкости) - до 100 °С (обычные битумы до 60 °С). При добавке эластомеров в битум повышается его вязкость, улучшается эластичность.

Abstract: The exceptional diversity of dispersed systems and their significant applied value predetermine the need to study their properties and develop methods for the physicochemical control of these properties at various stages of the technological process for producing and processing dispersed systems. The properties of composite bituminous materials can be regulated in accordance with the basic principles of physicochemical mechanics by means of targeted regulation of their spatial dispersed structure through changes in the size of the dispersed phase particles [1,2,3,4,5,6,7,8]. According to modern concepts, oil and petroleum products are considered to be complex polymolecular dispersed systems that differ in the ratio of components that make up supramolecular structures and solvation shells forming a “complex structural unit” (CSU) [9,10,11,12]. The association of molecules and the formation of supramolecular structures of NDS occur due to the intermolecular interaction forces between the reacting molecules. One of the most widely used methods for regulating the colloidal-chemical dispersity of bituminous materials is the technology of compounding with high-molecular-weight compounds [13, 14, 15, 16], such as the elastomer – atactic polypropylene (APP), stereodisordered: $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$. Polymer bitumen has a wide operating temperature range (the difference between the softening point and the brittleness point) – up to 100 °C (conventional bitumen up to 60 °C). When elastomers are added to bitumen, its viscosity increases and its elasticity improves.

Ключевые слова: дисперсное состояние полимерных систем, прочность, размеры частиц, эластомер, битумный изоляционный материал

Keywords: dispersed state of polymer systems, strength, particle size, elastomer, bituminous insulating material.

1. ВВЕДЕНИЕ

Внедрение новых технологических процессов, повышение эффективности производства и качества выпускаемой продукции, интенсификация и реконструкция существующих

нефтехимических производств зависят не только от применяемых конструкционных материалов, но также и от правильного выбора антикоррозионных материалов для их защиты. Большинство применяемых в промышленности материалов и изготовленного из них оборудования, приборов, неустойчиво в окружающей среде, т.е. подвергается коррозии. Продление времени их эксплуатации позволит сэкономить миллионы тонн металла, сократить расходы на их производство. Особенно подвержены разрушению металлические конструкционные материалы [9,10,11].

Материалы и методы

Термостойкость полипропилена, растворители ароматического основания для битумных изоляционных материалов, технологии совмещения полимера с битумом, полимерная органодисперсная плёнообразующая система, кондуктометрический метод анализа ПР (счётчик распределения частиц Коултера), изолирующие свойства, физико-механические свойства, влияние многокомпонентного модификатора бифункционального действия на реологические и физико-механические свойства битумных изоляционных материалов.

Materials and methods

Thermal stability of polypropylene, solvents based on aromatic bases for bituminous insulating materials, technologies for combining polymer and bitumen, polymer organodisperse film-forming system, conductometric method of analyzing particle distribution (Coulter particle counter), insulating properties, physicomechanical properties, the effect of a multicomponent bifunctional modifier on the rheological and physicomechanical properties of bituminous insulating materials.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АПП - атактический полипропилен — полимер, придающий битуму свойства пластика. Материал с такой добавкой приобретает высокую стойкость к солнечному излучению и отличную теплостойкость. По физико-химическим характеристикам АПП относится к термопластам, материалы на базе, которого применяются там, где важна стойкость битум – полимерных композиций (БПК) к высоким температурам от -15 до $+130^{\circ}\text{C}$ и повышенной солнечной радиации. Это объясняется как свойствами самого АПП, так и структурой хорошо смешанной битумно-полимерной смеси. Будучи пластичными, АПП – имеет невысокую эластичность, однако сопротивление усталости при циклических нагрузках, благодаря использованию полиэфирных основ, достаточно велико. В связи с их высокой стабильностью размеров и отличной адгезией являются отличным наполнителем битум-полимерных материалов.

Обоснование выбора растворителя. Установлено, что растворители ароматического основания для битумных изоляционных материалов (БИМ), в частности фракции ксилолов, бензольно-толуольные смеси, а также различные сольвенты, выкипающие до $150-160^{\circ}\text{C}$, оказывают влияние на процесс адсорбции [12,13]. Так ароматические УВ, кетоны, простые и сложные эфиры, имеющие основной характер, способствуют адсорбции пленкообразователя на кислотных центрах дисперсной фазы (асфальтенов, частиц пигментов и наполнителей, в частности полимеров).

Разработка технологии совмещения полимера с битумом. При создании БИМ в большинстве случаев ставится задача модификации относительно дешевого и доступного материала, каким является нефтяной битум, более дорогими и дефицитными полимерами с целью получения композиционного материала с преобладающими свойствами полимера. Технология объединения битума с полимерами зависит не только от состояния битума (расплав, эмульсия, раствор) но и вида полимера, полимерного раствора и его вязкости. От выбора способа объединения зависят технологические режимы получения БИМ. Качества полимера и битума определяет их структуру в процессе совмещения, степень дисперсности, а, следовательно, и структуру получения композиции, ее однородность и время, необходимое для получения однородной композиции при данных условиях совмещения (температура и направление сдвига). Выбранные условия совмещения должны исключать или сводить к минимуму термодеструкцию, как битума, так и полимера. С этой целью были определены температуры, полного растворения АПП в ксилоле (Таблица 1) и выбрано поэтапное совмещение полимера с битумом.

Таблица 1 - Зависимость температуры полного растворения от содержания полимера в растворе

Наименование полимера	Содержание в полимерном растворе, %мас.	Температура полного растворения полимера, $^{\circ}\text{C}$
АПП	1	50
	2	50
	4	60
	6	70

Стоит отметить, что с увеличением содержания полимера увеличивается температура растворения полимера в растворителе. Так для полимерного раствора (ПР) с содержанием 1% масс. полимера, температура совмещения равна 50°C, а для 4% мас., 6% мас. соответственно 60 и 70°C. Таким образом, необходимо подвести более высокое количество тепловой энергии для того, чтобы увеличить физико-химическое сродство полимерной и битумных систем при их совмещении.

Кондуктометрический метод анализа ПР (счётчик Коултера). Нами изученный ПР можно представить в виде полимерной органодисперсной плёнокообразующей системы, в которой дискретной фазой являются частицы АПП коллоидных размеров, а дисперсионной средой – растворитель. Дисперсионный анализ (ДА) даёт представление о распределении частиц АПП по их количеству и размерам в зависимости от концентрации полимера в растворителе. Эффективность совмещения ПР с битумом заключается в создании БИМ с оптимальными свойствами, выраженные прочностными характеристиками. Таким образом, анализ изменения дисперсионной системы полимерного раствора определяет наиболее эффективное содержание АПП для наилучшего совмещения с битумом. Более полное представление о дисперсной системе ПР даёт кривая распределения количества дисперсной фазы по размерам частиц (Рисунок. 1).

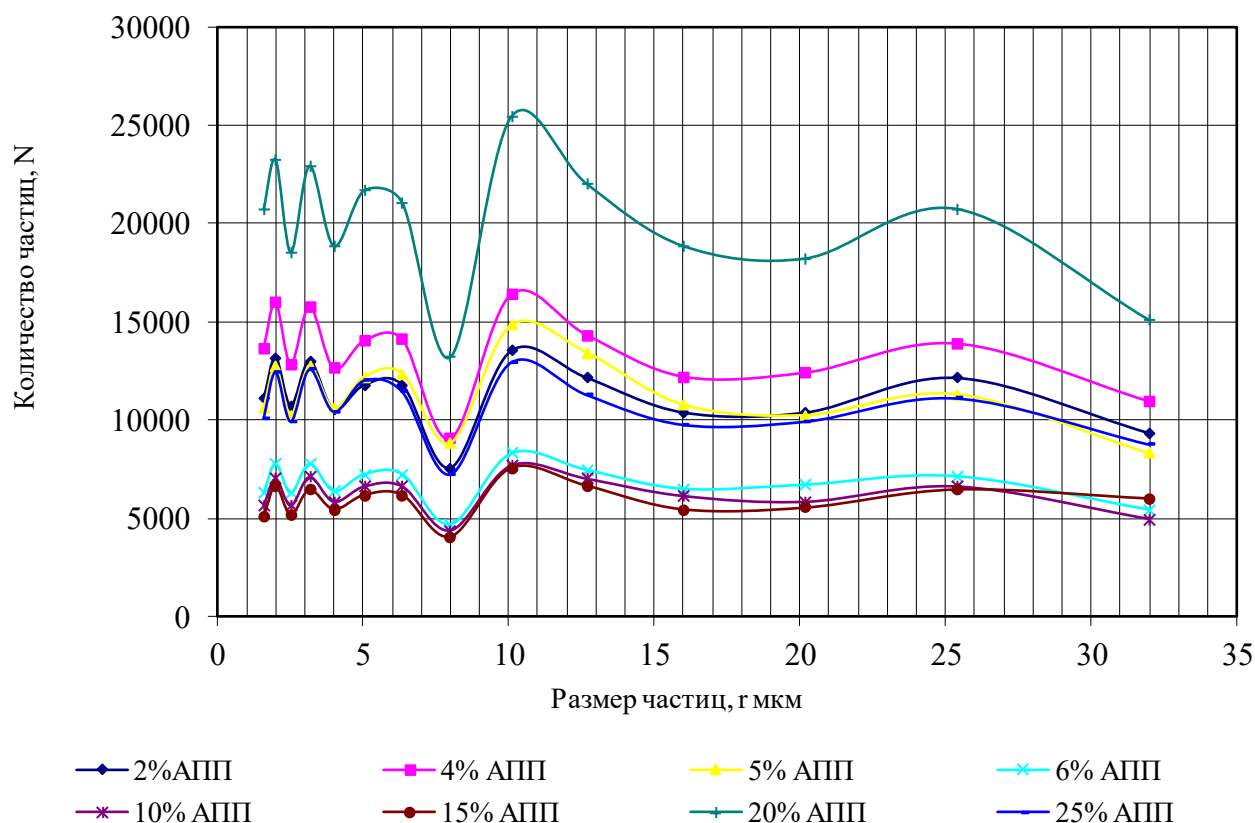


Рисунок 1 - Кривые распределения количества частиц АПП по размерам

С увеличением размеров частиц АПП до 5 мкм проявляется монодисперсный характер полимерной системы, выраженный в большом количестве частиц определённого размера, например, для частиц, с размерами $r = 2$ и $3,17$ мкм, в полимерном растворе с 2%-ым содержанием АПП, количество соответственно $N = 13184$ и 12722 . Далее по кривой (Рисунок. 1) увеличение размеров частиц приводит к возрастанию полидисперсности системы, которое начинается с переходного состояния с границами по размеру частиц от 4 мкм до $12,7$ мкм. Полидисперсность системы характеризуется увеличением разницы размеров частиц АПП в пределах среднего количества: с r от $12,7$ мкм до 32 мкм для полимерного раствора с 2%-ым содержанием АПП, количество $N = 11123$.

Градиент между кривыми (Рисунок. 1). относительно друг друга с изменением % - ого содержания АПП в ПР по объёму дисперсной фазы описывает процессы коагуляции и диспергирования (Рисунок. 2).

В процессе приготовления ПР при нагревании приходит диспергирование АПП в дисперсионной среде с образованием коллоидной системы, при установлении равновесия которой в результате охлаждения происходит процесс агрегирования – образование более крупных частицы (агрегатов), состоящие из системы более мелких (первичных частиц). Первичные частицы в таких системах соединены силами межмолекулярного взаимодействия непосредственно или через тонкую

прослойку жидкой дисперсионной среды вследствие действия слабых межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил притяжения. Таким образом, отрезок 2 % - 4 % масс. на Рисунок. 2 показывает увеличение количества частиц, связанное с возрастанием процентного содержания полимера в растворе и не связанное с процессом агрегирования, ввиду малого количества АПП. Напротив, дальнейшее увеличение концентрации полимера, отрезок 4 % - 6 %, приводит к процессу скрытой коагуляции с образованием седиментационно-устойчивой системы (Рисунок. 2), сопровождающейся прогрессирующим укрупнением частиц (увеличением размера и массы агрегатов) и уменьшением их числа в объёме дисперсионной среды (Рисунок. 3).

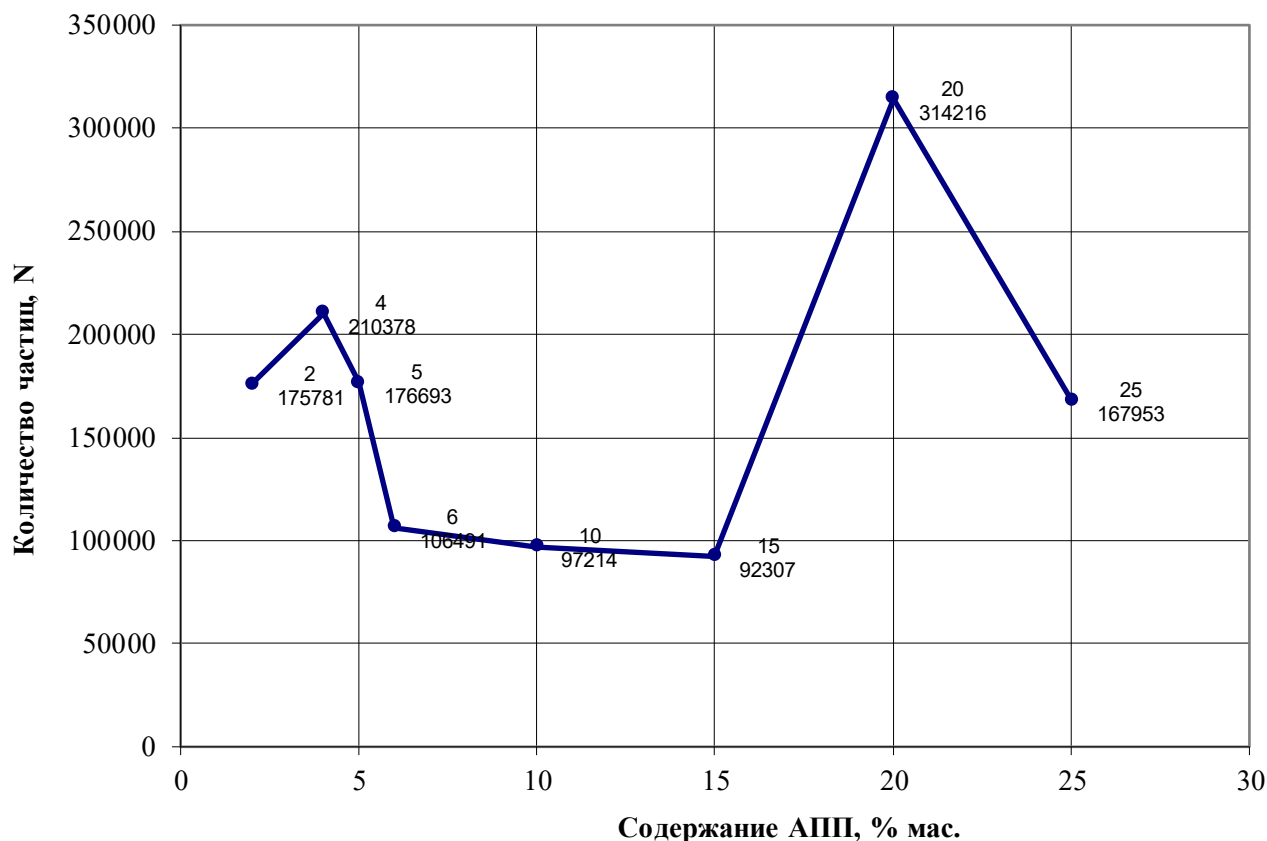


Рисунок 2 - Зависимость общего количества частиц от процентного содержания АПП

Для более полного представления о влиянии концентрации АПП на изменение размеров агрегатов в полимерном растворе необходимо дополнить Рисунок. 2. Для этого были выбраны частицы, отвечающие монодисперсности и полидисперсности системы (Рисунок. 1), соответственно $r = 2,52$ мкм и $r = 20,2$ мкм. Затем построена зависимость от процентного содержания полимера с количеством частиц, представленная Рисунок. 3.

Таким образом, отрезок 6-15 % мас (Рисунок. 2) соответствует границам полидисперсной системы полимерного раствора (Рисунок. 1), где частицы имеют разный размер, и представляет ортокINETическую коагуляцию — налипание мелких частиц на более крупные (Рисунок. 4), что вызывает увеличение количества крупных частиц 20,2 мкм по сравнению с малыми 2,52 мкм (Рисунок. 3, Рисунок. 4).

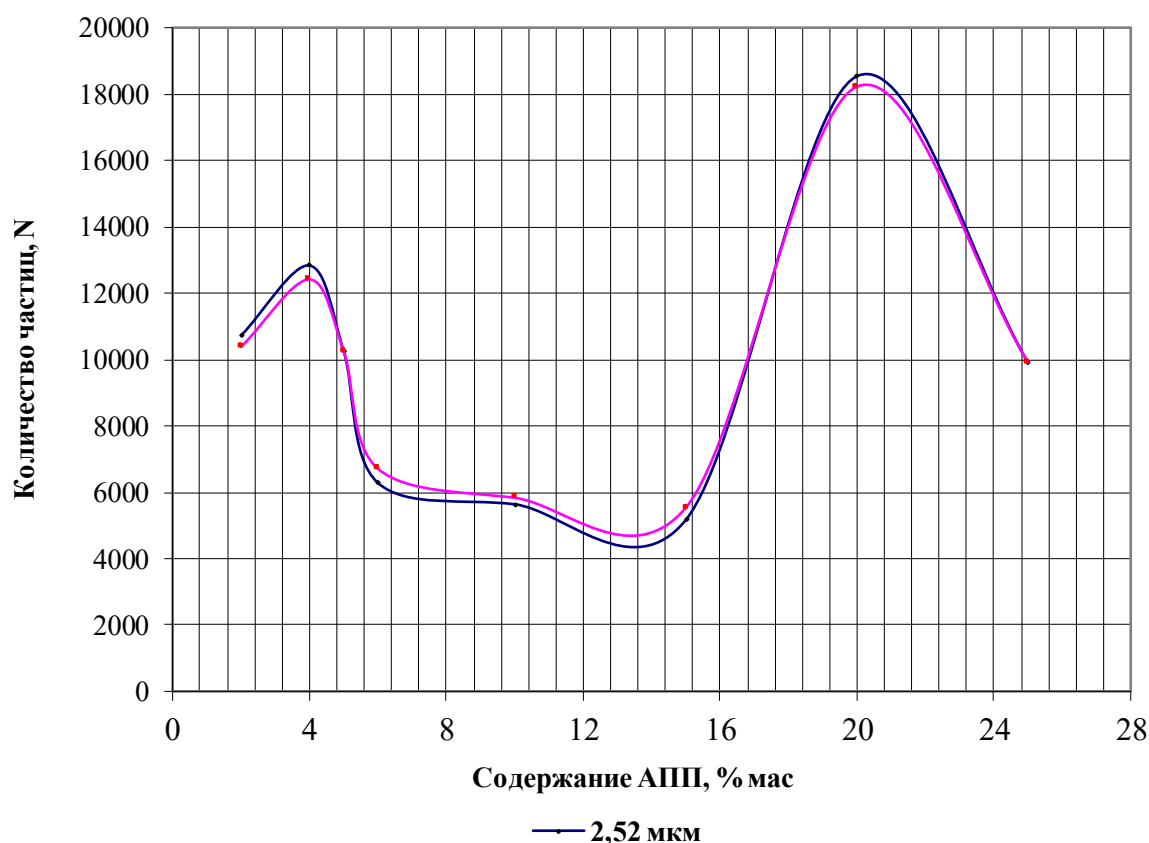


Рисунок 3 - Зависимость количества частиц определённых размеров от %-ого содержания АПП

На отрезке 15-20 % мас АПП, на кривой зависимости общего объёма частиц от введения полимера (Рисунок. 2), происходит наравне с ростом концентрации полимера (что, конечно, тоже приводит к возрастанию объёма частиц), самопроизвольный распад агрегатов (Рисунок. 4), образованных скоплением слипшихся коллоидных частиц, на коллоиды меньших размеров или отдельных первичных частицы. Участок на Рисунок. 3 соответствующий этому отрезку имеет пересечение двух кривых показывающий, что частицы с меньшим размером 2,52 мкм стало больше количественно по сравнению с частицами, размеры которых 20,2 мкм при увеличении концентрации АПП, происходит процесс пептизации. Отрезок 20-25 % мас. на Рисунок. 2 начинается с точки 20% мас. АПП которую можно принять условно за порог коагуляции, т.к. при добавлении незначительного количества АПП выше этой точки приводит к агрегированию коллоидной системы (Рисунок. 2). Таким образом, оптимальным содержанием АПП в растворителе является отрезок 2-4% мас., ввиду малого количества частиц.

Для определения оптимального содержания АПП в растворителе необходимо установить ряд требований к полимерному раствору, которые обеспечат наиболее эффективное совмещение последнего с битумом. Цель такого совмещения получения БИМ с заданными эксплуатационными свойствами [9,11,12,17]. Исходя из вышесказанного, нами предложены следующие требования, предъявляемые к ПР:

- 1 Достаточное сродство ПР с битумом (параметр Хильдебранта)
- 2 Наименьший размер частиц (макромолекул) полимера.

Неотъемлемое условие для процесса диффузии и равномерного распределения полимера в битуме.

- 3 Полимер при введении в битум должен быть седиментационно и агрегативно устойчивым в присутствии растворителя.

4. В течение образования покрытия, с удалением растворителя, необходимо, чтобы процесс структурирования дисперсной системы битума, осуществлялся непосредственно с участием полимера, и образованием геле подобной структуры.

Первому требованию удовлетворяет природа растворителя. Второму требованию, по дисперсионному анализу, удовлетворяет ПР с концентрацией АПП 2 и 4 % мас (Рисунок. 1) с доминирующим по количеству размерам частиц $r = 2$ мкм и 3,17 мкм. При 2 - 4 % мас содержания АПП третье требование соблюдается за счёт большого количества (избытка) растворителя. Четвёртое требование удовлетворяется в результате далее проведенных прочностных испытаний. Следовательно, наиболее эффективным ПР – раствор содержащий 2 - 4 % мас. АПП.

Связь поверхностного натяжения ПР с количеством и размером частиц АПП. Поверхностный слой ПР во многом обусловлен количеством и размером частиц АПП. Равнодействующая межмолекулярных сил в поверхностном слое ПР не компенсирована и направлена внутрь фазы с большей силой когезии образуя поверхностное натяжение. Таким образом, для эффективного распределения АПП в битуме при введении ПР необходимо минимальное значение поверхностного натяжения.

Определения поверхностного натяжения проводили по массе капли, отрывающейся от конца вертикальной трубки (сталагмометра). Экспериментальные данные представлены в Таблица 3, Рисунок. 5.

Таблица 3 - Поверхностное натяжение ПР

АПП, %мас.	2	4	5	6	10	15	20	25
Поверх. Натяжение, дин/см ²	87	91,5	91,6	98	100,2	82	92	96

Первоначальное увеличение поверхностного натяжения (ПН) обусловлено присутствием частиц АПП в поверхностном слое, дальнейшее нарастание ПН связано с увеличением плотности, вызванного большим диаметром молекулы при их агрегировании. Снижение поверхностного натяжения с процентным содержанием АПП 10 – 15 % мас (Рисунок. 5) происходит как следствие уменьшения количества частиц в процессе ортокINETической коагуляции (Рисунок. 2). Дальнейшее возрастание ПН 15 – 25 % мас связано с равноценным увеличением малых и больших размеров и количеств частиц АПП (Рисунок. 3).

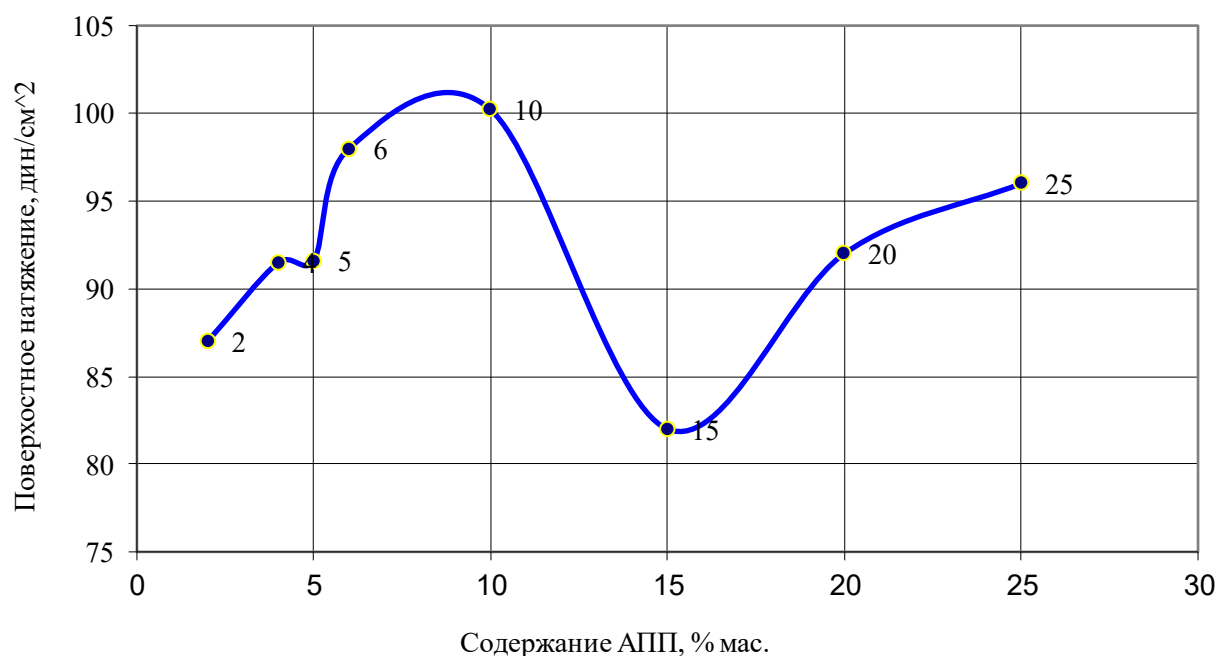


Рисунок 5 - Изменение поверхностного натяжения с увеличением процентного содержания АПП

Таким образом, наиболее подходящие для введения в битум полимерные растворы с 2 и 15% мас содержанием АПП характеризующиеся низким поверхностным натяжением. Однако, необходимо отметить, что 15%-ый ПР содержит частицы АПП в виде агрегатов крупных размеров (Рисунок. 2).

Связь дисперсионного анализа ПР с динамической вязкостью.

Коагуляционная дисперсная структура (ДС) полимерного раствора образуется в присутствии дисперсионной фазы АПП в результате столкновения частиц в броуновском движении при нагревании и последующим охлаждении. Дисперсионная структура – неупорядоченная пространственная сетка в дисперсной системе (каркас), образованная частицами дисперсной фазы в процессе коагуляции. Структурная сетка может занимать при этом от нескольких сотых долей % до нескольких десятков % от объема системы, в зависимости от содержания полимера. Таким образом,

формирование коагуляционной ДС сопровождается возрастанием динамической вязкости, загущением [18,19,20].

Для анализа изменения динамической вязкости, на приборе «Реотест», были определены интересные состояния дисперсной системы ПР (Рисунок. 2) соответствующие 4, 10 и 20% мас АПП. Экспериментальные данные представлены в Таблица (4).

Таблица 4 - Значения кинематической вязкости полимерных дисперсий

Содержание АПП, % масс. в ПР					
4		10		20	
Dr, c ⁻¹	η, МПа·с	Dr, c ⁻¹	η, МПа·с	Dr, c ⁻¹	η, МПа·с
437,4	1,289304	437,4	2,32086	437,4	0,644652
729	1,160712	729	1,547616	729	0,386904
1312	1,289304	1312	1,719072	1312	0,429768

Dr – скорость сдвига, c⁻¹; η, – динамическая вязкость, МПа·с

Кривые имеют общую зависимость: при увеличении скорости сдвига структурная сетка ПР теряет упругость, что приводит к снижению динамической вязкости, под воздействием механической нагрузки.

Далее при увеличении скорости сдвига в коллоидной системе происходят реакции уплотнения между макромолекулами полимера представляющие собой частицы АПП в результате интенсивного перемешивания, и как следствие этого увеличение динамической вязкости.

Разница между 4, 10 и 20% мас в динамической вязкости характеризуется состоянием коллоидной системы ПР. Таким образом градиент по динамической вязкости между 4, 10% мас объясняется увеличением концентрации АПП и образованием агрегатов крупных размеров при малом количестве частиц полимера. Резкое падение вязкости с 20% мас содержания АПП обуславливается большим количеством частиц с меньшим размером.

Оценка физико-механических свойств БИМ приготовленного введением полимерного раствора. В конечном счете, битум-полимерные композиции были подвергнуты физико-механическим испытаниям для определения оптимального содержания АПП в составе битумного изоляционного материала.

Рецепты выбранных составов БИМ с процентным содержанием АПП на битум представлены в Таблица 5, Рисунок.6.

Таблица 5 - Разработанные составы БИМ

Наименование	Ксилол	Битум-2	АПП	Температура растворения, °С
	Содержание, % масс			
БИМ 1	60	38	2	50
БИМ 2	60	36	4	60
БИМ 3	60	35	5	60
БИМ 4	60	34	6	70
БИМ 5	60	30	10	70
БИМ 6	60	25	15	75
БИМ 7	60	20	20	78
БИМ 8	60	15	25	80

Далее приготовленные БИМ наносились на подложки и подвергались физико-механическим исследованиям, которые проводились на 3, 5 день отверждения.

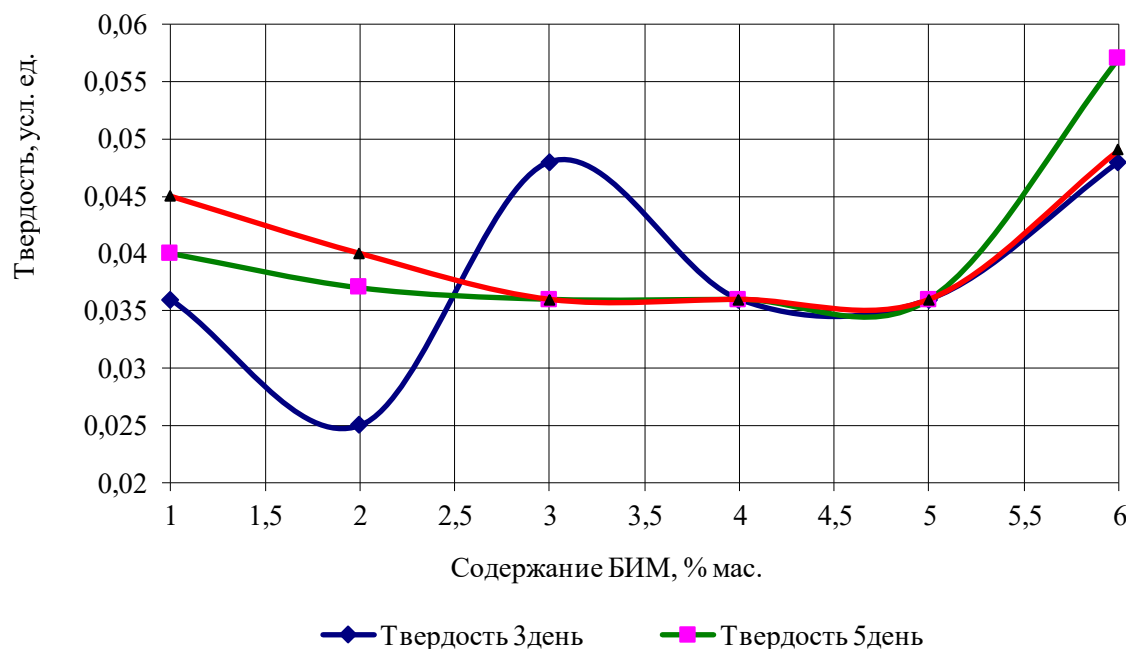


Рисунок. (6). Изменение твердости покрытий во времени

С увеличением процентного содержания АПП наблюдается уменьшение адгезионно-прочностных свойств. При содержании АПП более 20% мас образовавшиеся пленка не высыхает, даже после истечения необходимой времени выдержки. Из Рисунок. 6. можно сделать следующий вывод, что с увеличением времени отверждения увеличивается твердость.

3. ВЫВОДЫ

Оптимальным содержанием АПП в БИМ является 2% мас, так как при введении АПП более 2% мас происходит увеличении степени кристаллизации наполненного пленкообразователя, выражающиеся в ухудшении когезионных межмолекулярных взаимодействий битума с полимером, а также адгезионно-прочностных свойств, падении твердости, что приводит к расслаиванию БИМ с нарушением адгезионных связей покрытия.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При определении численных значений электродных потенциалов защитных материалов на металлических подложках, в водных растворах электролитов установлено, что БИМ-1 долговременно препятствуют протеканию процессов электрохимической коррозии.

При оценке защитной способности разрабатываемых материалов на битумной основе особое внимание было уделено гальваностатическому методу определения проникновения ионов раствора электролита через слой БИМ к поверхности подложки металлов. Особенность его состоит в том, что задаваемая величина – плотность тока, а фиксируется постоянный во времени потенциал. Необходимо отметить, что интенсивность коррозионного процесса изучалась с помощью катодного контроля.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

ССЫЛКИ

[1] Kemalov, A.F. Assessment of influence of bifunctional catalytic system at promoter impact on physic mechanical properties and structure-dynamic nuclear magnetic resonances parameters of bituminous insulating materials / A.F. Kemalov, R.A. Kemalov. The Recent Trends in Science and Technology Management. London. The collection includes The Recent Trends in Science and Technology Management. Held by SCIEURO in London 09-10 May 2013. p. 231-246.

[2] Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Композиционные битумные вяжущие в производстве гидроизоляционных и кровельных материалов. Увеличение нефтеотдачи – приоритетное направление

производства запасов углеводородного сырья: материалы Международной научно – практической конференции. – Казань: Фэн АН РТ, 2011, С. 519- 522.

[3] Kemalov, R.A., 2003. The modified special bitumens and paintwork materials on their basis – Diss.Cand.Tekhn.science. Kazan State Technology University.

[4] Кемалов, Р.А. Научно- практические аспекты получения битумно- эмульсионных мастик / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. // Технологии нефти и газа. 2012. - №6. С.31-39.

[5] Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Исследование дисперсного состояния полимерных систем с целью получения высококачественных битум- полимерных материалов // Химия и технология топлив и масел. – 2012. - №5. – С.3-7.

[6] Кемалов, А.Ф. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем: учебное пособие / Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. — Казань.: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. — 472 с.

[7] Кемалов, А.Ф. Использование отходов нефтехимических производств для интенсификации процесса получения нефтяных битумов: Дис. д-ра техн. наук : 02.00.13 Казань, 2005 354 с.

[8] Кемалов, А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 02.00.13 .- Казань, 2005.- 16 с.

[9]. Хазимуратов Р.Х. Технологии производства товарных продуктов из природных битумов на примере Нагорного месторождения: автореф. дис. ... канд.техн. Казан. гос. технол. университет, Казань, 2005.

[10]. Кемалов Р.А. Модифицированные специальные битумы и лакокрасочные материалы на их основе: автореф. дис. ... канд.техн. Казан. гос. технол. университет, Казань, 2003.

[11]. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: автореф. дис. ... докт.техн. Казан. гос. технол. университет, Казань, 2005.

[12]. Борисов С.В. Композиционные битумные вяжущие в производстве гидроизоляционных и кровельных материалов: автореф. дис. ... канд.техн. Казан. гос. технол. университет, Казань, 2008.

[13] Kemalov, A.F., Kemalov, R.A. Study of disperse polymer systems for producing high-quality polymeric-bituminous materials. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. Volume 48, Issue 5, November 2012, Pages 339-343.

[14] Kemalov, A.F. and R.A. Kemalov. Use of natural bitumen as raw materials for receiving bituminous insulating materials. Neftyanoe khozyaystvo - Oil Industry. Issue 11, 2014, Pages 140-143.

[15] Kemalov, A.F. and R.A. Kemalov Enhancement of interfacial adhesion in bitumen coatings by film-forming agents. World Applied Sciences Journal. Volume 23, Issue 5, 2013, Pages 679-684.

[16] Kemalov, R.A., 2003. The modified special bitumens and paintwork materials on their basis – Diss.Cand.Tekhn.science. Kazan State Technology University.

[17] Кемалов, Р.А. Пигментированные битумные изоляционные лакокрасочные материалы: состав, свойства, применение / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов // Экспозиция Нефть Газ. – 2009. - №1. – с.14-17.

[18] Большая Советская Энциклопедия [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://bse.sci-lib.com/article029109.html>, свободный.

[19] Ребиндер П. А., Влодавец И. Н., Физико-химическая механика пористых и волокнистых дисперсных структур, в кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967, с. 5—40; Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964, с. 334—40, 533—44.

[20] Плаксин Г.В. Создание новых типов пористых углеродных материалов для процессов адсорбции и катализа: автореф. дис. ... докт.хим. Институт Катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 2001.