

Электрохимическая модификация поверхностных свойств углеродного волокна на основе полиакрилонитрила

09, сентябрь 2013

DOI: 10.7463/0913.0620998

Страхов И. С., Губанов А. А., Устинова М. С., Кривцов Д. И.,
Варшавский В. Я., Ваграмян Т. А., Плющий И. В., Коршак Ю. В.
УДК 66.022.1

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ЗАО ХК «Композит»

starch-07@mail.ru

agubanov@hotmail.ru

ums43@mail.ru

d.krivcov@hccomposite.com

v.varshavskiy@hccomposite.com

vagramyan@muctr.ru

12345bob@mail.ru

yukorshak@yandex.ru

Волокна на основе полиакрилонитрила интенсивно используются в последние два десятилетия в качестве армирующего элемента композитов. Высокомодульные углеродные волокна (УВ) и высокопрочные волокна приготавливают термообработкой при различных температурах. Поверхностные свойства обоих типов волокон были описаны в ряде работ, обзоров и монографий [1, 2]. Известно, что поверхностные свойства, такие как поверхностная энергия и функциональность поверхности, оказывают решающее влияние на взаимодействие поверхностей волокно-матрица и, как следствие, на механические свойства композита в целом.

Несмотря на значительное число работ по химическому модифицированию поверхности УВ [3-17,27] электрохимическая обработка (ЭХО) остается одним из весьма эффективных методов таких воздействий. Однако в ряде случаев предложено проведение процесса модификации углеродного волокна путем совмещения электрохимической и химической обработки. Так в работе [19] в качестве среды при

ЭХО используют азотную кислоту, которая, как известно, способна окислять поверхность углеродного волокна и без электрохимического воздействия. В некоторых работах, например в [18], было исследовано влияние водного раствора аммиака на поверхностные свойства высокомодульного углеродного волокна. При одновременном использовании растворов аммиачных солей, в частности бикарбоната аммония, и электрохимической обработки УВ удастся существенно повысить межфазное взаимодействие УВ с матрицей, однако предел прочности обработанного волокна понижается в результате морфологических изменений.

Использование смешанного водного раствора бикарбоната аммония и оксалата аммония моногидрата позволило преодолеть нежелательный эффект разрушения первоначальной структуры волокон и сохранить их исходные механические характеристики [20]. Непосредственным следствием электрохимической окислительной обработки УВ является появление шероховатости поверхности волокна, что усиливает межфазное взаимодействие между УВ и эпоксидной матрицей. Возникновение азот- и кислородсодержащих групп (в первую очередь карбоксильных COOH) на поверхности волокна способствует образованию химических связей между УВ и матрицей и усилению адгезии. Следующим важным фактором, влияющим на прочность УВ, и в конечном итоге – композита, является уменьшение размеров кристаллитов на $\sim 30\%$, что дает выигрыш в пределе прочности. Следует также иметь в виду позитивный эффект окислительного травления, однако чрезмерное травление убирает наружные упорядоченные слои и открывает доступ к внутренним неупорядоченным областям, снижая таким путем общую организацию УВ, что порождает трещины и ухудшает механические свойства. Рамановские спектры указывают на снижение упорядоченности структуры углеродного волокна и появление органических молекул и фрагментов функциональных групп в УВ, подвергнутому различному времени ЭХО [21]. Электрохимическая анодная обработка высокомодульных углеродных волокон в щелочном электролите приводит к появлению кислородсодержащих поверхностных групп и шероховатой поверхности за счет окисления, что способствует повышению поверхностного взаимодействия [25]. Также было проведено анодное электрохимическое окисление высокопрочных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила в среде 1% раствора KNO_3 [26].

Имеются лишь эпизодические указания по модификации углеродных волокон путем образования на поверхности УВ различных полимерных структур, в частности, производных пиррола [22] и его сополимеров [23]. Показана возможность создания

электрохимическим методом композитов хитозан/углеродное волокно с варьируемыми сорбционными свойствами [24].

1.ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали углеродное волокно марки УКН-3000 (ООО «Аргон»). Электрохимическое окисление УВ проводилось в режиме постоянного тока в представленной схематически ячейке. Углеродное волокно закреплялось на рамке из ПВХ d=100 мм. В качестве источника тока использовались Tektronix PWS2326 DC, Пи-50 и Б5-50 (см. рис. 1). Углеродное волокно является анодом, который находится в контакте с токоподводящими пластинами. Использовали интервалы плотностей тока от 0,01 до $1,5 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$.

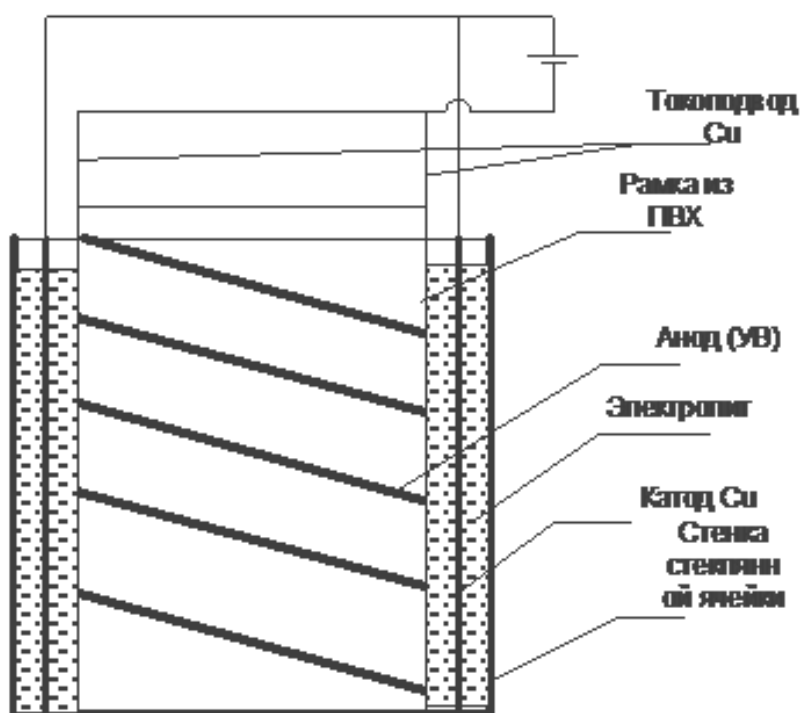


Рис. 1.

В качестве электролитов использовали водные растворы $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ / $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при концентрациях от 0,01 до $0,8 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, а также водные растворы аммиачных солей адипиновой и лимонной кислот. Максимальное время обработки составляло 180 сек. После обработки, волокно многократно промывалось дистиллированной водой и сушилось при температуре 150°C . Электрохимическую полимеризацию анилина на

углеродном волокне (анод) проводили при концентрации мономера $0,01 - 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ в дистиллированной воде при 25°C в интервале напряжения от 0,5 до 2,0 В.

Химическую модификацию поверхности УВ проводили путем обработки волокна *m*-хлорнадбензойной кислотой (6,6 ммоль в 100 мл хлористого метилена при комнатной температуре и времени реакции от 90 с до суток). Обработанное волокно промывалось хлористым метиленом и ацетоном и сушилось на воздухе в течении суток.

Морфологию волокна контролировали методами рамановской спектроскопии на приборе (Renishaw 1000 micro-Raman system equipped with a Leica microscope attachment) и сканирующей электронной микроскопии на приборе (Hitachi S-4300 Field Emission Scanning Electron Microscope).

Микропластики для механических испытаний готовили пропиткой УВ эпоксидной смолой ЭД-20 с последующим отверждением при 150°C в течение 5 часов. Предел прочности при разрыве определяли на разрывной машине Р-5М (г. Иваново, Точприбор)

2.ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимическая обработка углеродного волокна проводилось в водной среде в растворе, содержащем смесь $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при соотношениях компонент 1/1 и 1/2. Во всех опытах в качестве анода использовалось углеродное волокно.

В ходе такой ЭХО углеродного волокна в присутствии раствора аммиачных солей по всей поверхности УВ происходит травление волокна и образование продольных каналов и спаек вдоль главной оси волокна и как следствие — к увеличению его поверхности (рисунки 2 и 3).

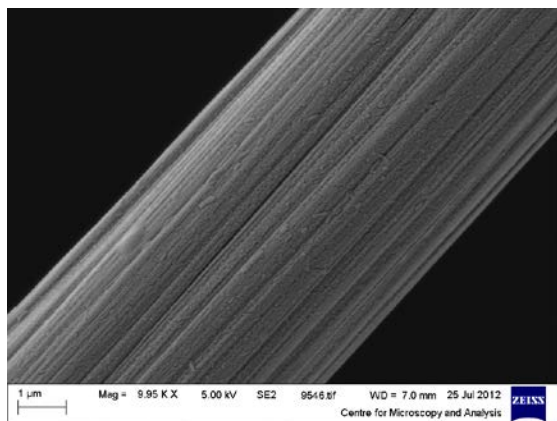


Рис. 2. СЭМ поверхности исходного углеродного волокна

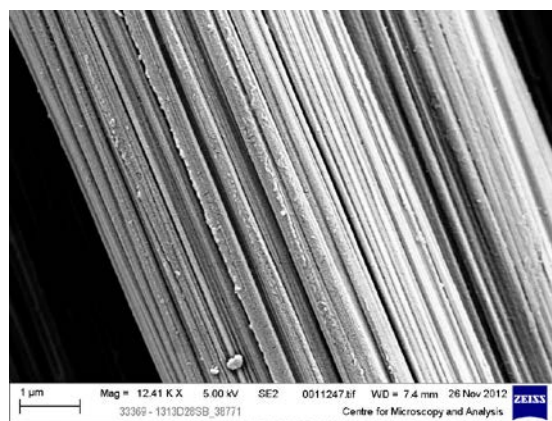


Рис. 3. СЭМ поверхности УВ после его электрохимической обработки в водном растворе $\text{NH}_4\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в течение 60 сек и плотности тока $0,157 \frac{\text{A}}{\text{м}^2}$

Анализ углеродных волокон методом Раман-спектроскопии может оказаться полезным для определения различий в структуре поверхностных слоев исходных и подвергнутых обработке УВ [28].

Исследование углеродных волокон, использованных в данной работе, с помощью Раман-спектроскопии позволяет выявить две отчетливо выраженных полосы в районе 1325 (полоса D) и 1610 см^{-1} (полоса G), которые характеризуют аморфную и кристаллическую области, соответственно (рисунок 4). В процессе электрохимической обработки соотношение пиков D и G, характеризующих относительную долю аморфных и кристаллических структур на поверхности углеродного волокна изменяется в ряде случаев в сторону увеличения доли кристаллических слоев. Аналогичные наблюдения были отмечены в работе [20], где также по данным спектров КР наблюдалось повышение упорядоченности поверхностных областей УВ после ЭХО в смеси упомянутых электролитов.

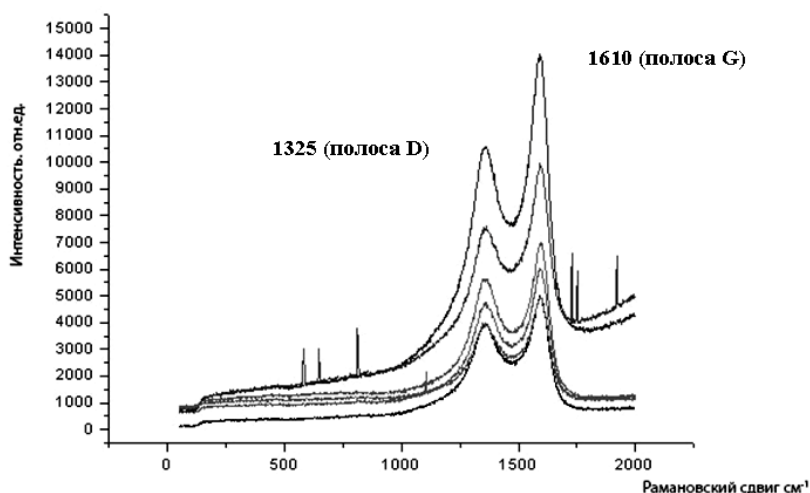


Рис. 4. Рамановский спектр исходного УВ (1), и подвергнутого электрохимической обработке в растворе аммиачных солей (2).

Систематическое исследование условий реакции электрохимической обработки УВ в водных растворах $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (при соотношении компонент 1/2) показало, что в большинстве случаев не удается получить положительного эффекта. Как правило, микропластики, приготовленные на основе подвергнутого ЭХО углеродного волокна, показывали снижение прочностных характеристик. Так среднее значение предела прочности для микропластиков на основе этого волокна составило $X = 2736,36$ МПа по сравнению со средним значением для исходного углеродного волокна равным 2806,66 МПа.

При изменении соотношения $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в электролите в процессе ЭХО от 1/2 до 1/1 наблюдалось еще большее снижение разрывной прочности образцов микропластиков до $X = 2489,77$ МПа.

Однако в ходе систематического исследования удалось найти условия ЭХО углеродного волокна, при которых наблюдалось увеличение предела прочности микропластика, что видно из данных таблицы 1. Среднее значение предела прочности оказалось равным $X = 3006,82$ МПа, что составило увеличение прочности примерно на 7% по сравнению с исходным.

Таблица 1. Результаты механического испытания образцов микропластика на основе углеродного волокна подвергнутого электрохимической обработке в растворе $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Длина отрезка (м)	Масса отрезка (г)	Разрывное усилие (Н)	Предел прочности (МПа)
0.131	0.01441	206	3277,27
0.135	0.01485	188	2990,91
0.134	0.01474	183	2911,36
0.131	0.01441	178	2831,82
0.133	0.01463	206	3277,27
0.134	0.01474	173	2752,27

Таким образом, в определенных условиях, непосредственное воздействие постоянного тока, в среде используемого электролита, позволяет проводить реакции модификации поверхности углеродного волокна путем влияния на его морфологию и образования полярных групп, что находится в соответствии с ранее рассмотренными литературными данными [20].

Химическая обработка УВ м-хлорнадбензойной кислотой в зависимости от продолжительности воздействия вызывает глубокие морфологические и функциональные изменения. После длительного воздействия происходит потеря волокном первоначальной структуры и образование разломов и каверн (рис. 5), тогда как уменьшение времени обработки позволяет сохранить основную текстуру волокна, но продукты реакции отчетливо просматриваются на его поверхности (рис. 6).

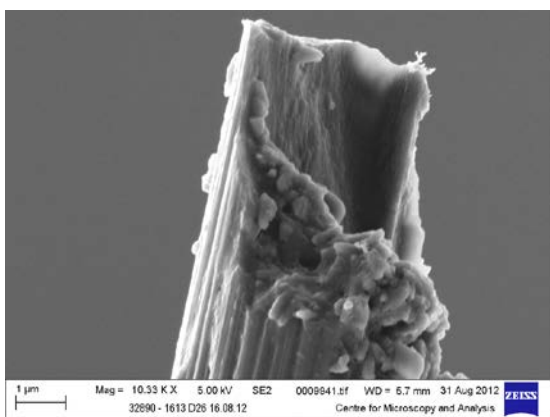


Рис. 5. СЭМ углеродного волокна после обработки м-хлорнадбензойной кислотой в течение 10 ч.

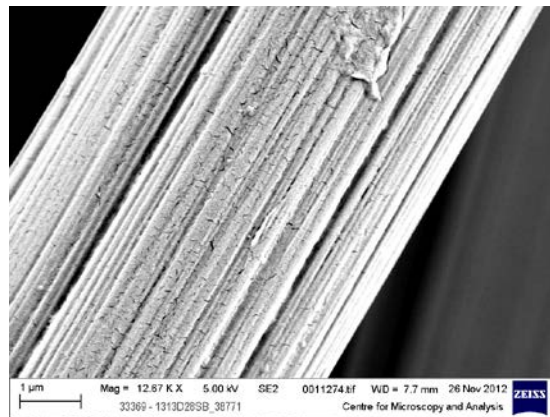


Рис. 6. СЭМ поверхности УВ после обработки м-хлорнадбензойной кислотой в течение 180 сек

Обработка этими кислотами предполагает образование различных полярных групп на поверхности УВ, таких как карбоксильные, окси- и эпоксидные группы. Однако в опробованных условиях процессы окисления углеродного волокна м-хлорнадбензойной кислотой протекают слишком интенсивно, что приводит к деградации основы самого волокна и как следствие к драматическому падению разрывной прочности с 2,85 ГПа до 1.94 –2,19 ГПа (для времени обработки от 90 до 180 сек). Очевидно, что этот метод химического воздействия на углеродное волокно с целью модификации его поверхности не может быть рекомендован в его настоящем варианте.

В литературе имеются многочисленные публикации, посвященные электрохимической полимеризации анилина, как в водных так и не в водных средах [29]. В описанных случаях окислительная полимеризация анилина протекает на аноде, которые изготавливают из таких материалов, как платина, палладий или иные металлы. В нашем случае роль анода выполняло углеродное волокно и следовало ожидать, что при прохождении постоянного тока через раствор, содержащий соль амина (например, анилина или его производных), на углеродном волокне будет протекать процесс полимеризации указанных соединений, с образованием слоев электропроводящих полимеров различной толщины и плотности, покрывающих углеродные волокна.

Как показали экспериментальные данные, увеличение продолжительности электрохимической обработки в присутствии анилина приводит к систематическому снижению разрывной прочности микропластиков. Продолжительная

электрохимическая обработка в этих условиях способствует образованию полимерных наростов, которые, вероятно ухудшают взаимодействие между волокном и связующим (рис. 7). Однако в ходе экспериментальной деятельности удалось подобрать оптимальные условия, в которых модификация поверхности углеродного волокна приводит к позитивному эффекту (рис. 8).

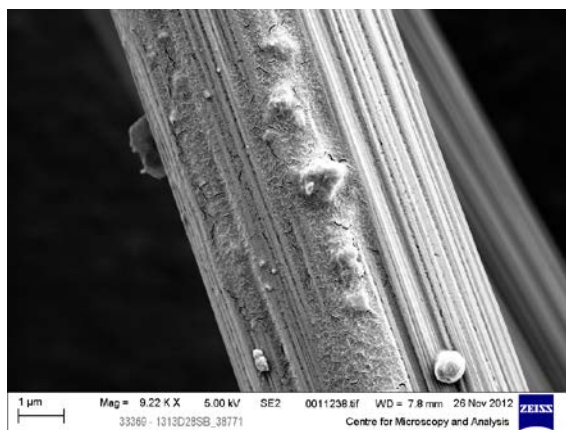


Рис. 7. СЭМ поверхности УВ после ЭХО в присутствии анилина

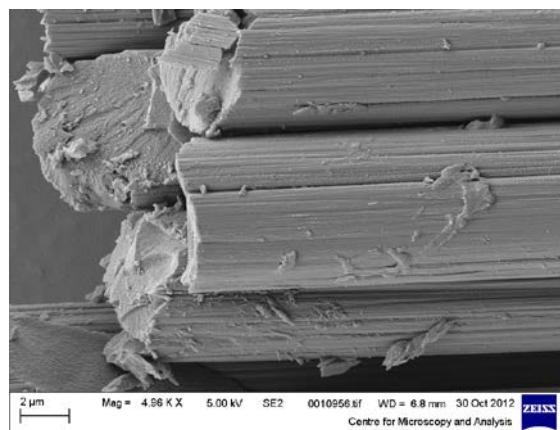


Рис. 8. УВ после ЭХО в оптимальном режиме в присутствии анилина

Среднее значение для обработанного волокна по массиву данных составило $X = 3070,5$ МПа. Стандартное отклонение (S) для полученных данных составило: $S = 188,82$ МПа. Все измерения проводились при скорости разрыва $3 \frac{\text{мм}}{\text{мин}}$. Коэффициент вариации среднего значения $V = \left(\frac{S}{X}\right) \times 100 = 6,15 \%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы опробованы различные варианты электрохимической обработки углеродного волокна на основе ПАН в водных растворах аммонийных солей и найдены оптимальные условия, позволившие увеличить значение предела прочности при разрыве микропластиков до 10% по сравнению с исходным необработанным волокном. В процессе ЭХО углеродных волокон протекают сложные физико-химические процессы, приводящие в частности к травлению поверхности и образованию продольных каналов и сшивок между волокнами. Нанесение на поверхность УВ полимерных, в частности, полианилиновых слоев открывает

альтернативный путь модификации поверхностных свойств, который может быть использован в комбинации с электрохимической обработкой волокна или непосредственно как самостоятельный метод нанесения таких слоев при электрохимическом воздействии.

Список литературы

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М., 2007. 500 с.
2. Donnet J.B., Wang T.K., Rebouillat S., Peng J.C.M. , eds. Carbon fibers. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1998. P. 161-229.
3. Alexander M.R., Jones F.R. // Carbon. 1994. V. 32, no. 5. P. 785.
4. Alexander M.R., Jones F.R. // Carbon. 1996. V. 34, no. 9. P. 1093.
5. Blazewicz S, Chlopek J, Blazewicz M, Wajler C. // In: Recent Advances in Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering / Middleton J., Pande G.N., Williams K.R., eds. Swansea: Books & Journals Int. LTD, 1992. P. 364-372.
6. Blazewicz M, Blazewicz S, Wajler C. // Ceram. Intern. 1994. V. 20, no. 2. P. 99.
7. Pittman C.U. Jr, He G.-R., Wu B., Gardner S.D. // Carbon. 1997. V. 35, no. 3. P. 317.
8. Zhihong Wu, Charles U. Pittman Jr. // Carbon. 1995. V. 33, no. 5. P. 597.
9. Eung Soo Kim, Tae Hwa Lee, Eun Jeong Kim, Jin-San Yoon. Surface modification of carbon fiber and the mechanical properties of the silicone rubber/carbon fiber composites // Journal of Applied Polymer Science. 2012. V. 126, iss. S2. P. E410-E418.
DOI: 10.1002/app.36959
10. Pittman C.U. Jr., Wu Z., Jiang W., et al // Carbon. 1997. V. 35. P. 929.
11. Pittman C.U. Jr., He G. R., Wu B., Gardner S. D. // Carbon. 1997. V. 35. P. 317.
12. Das M., Ghosh J., Basu A.K. // Ceram. Int. 2010. V. 36, no. 8. P. 2511.
13. Тихомиров А.С., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. Модифицирование поверхности углеродного волокна растворами азотной кислоты // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 6. С. 684-688.
14. Fujihira M., Osa T. // Prog. Batter. Sol. Cells. 1979. V. 2. P. 244.
15. Theodoridou E., Jannakoudakis A.D. // Z. Phys. Chem. N.F. 1982. V. 132. P. 175.
16. Jannakoudakis A.D., Theodoridou E. // Z. Phys. Chem. N.F. 1983. V. 136. P. 225.
17. Jannakoudakis P.D., Jannakoudakis A.D., Theodoridou E., Besenhard J.O. // J. Appl. Electrochem. 1989. V. 19. P. 341.
18. Severinia F., Formarob L., Pegoraro M., Poscac L. // Carbon. 2002. V. 40. P. 735.

19. Wang Yu-Qing, Viswanathan H., Audi A.A., Sherwood P.M.A. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1100.
20. Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{nh}_4\text{hco}_3)/(\text{nh}_4)_2\text{c}_2\text{o}_4 \cdot \text{h}_2\text{o}$ aqueous compound solution // Applied Surface Science. 2010. V. 256, no. 21. P. 6199-6204. DOI: [10.1016/j.apsusc.2010.03.141](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.141)
21. Zhang Min, Zhu Bo, Wang Cheng-guo, Wei Han-xing // Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectr. Anal. 2010. V. 30, no. 1. P. 105.
22. Sezai S.A., Sibel S., Murat A., Metehan T.C. // Adv. Polym. Technol. 2009. V. 28, no. 2. P. 120.
23. Murat A., Nesimi U., Sezai S.A. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 127, no. 1-2. P. 120.
24. Земскова Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбционные и электрохимические свойства: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Владивосток, Ин-т химии ДВО РАН. 2011.
25. Bismarck A., Kumru M.E., Springer J., Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems // Applied Surface Science. 1999. V. 143, no. 1-4. P. 45-55. DOI: [10.1016/S0169-4332\(98\)00929-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00929-5)
26. Pittman C.U. Jr., Jiang W., Yue Z.R., Gardner S., Wang L., Toghiani H., Leon y Leon C.A. // Carbon. 1999. V. 37. P. 1797-1807.
27. Boehm H.P. // Carbon. 2002. V. 40. P. 145-149.
28. Lachman N., Bartholome C., Miaudet P., Maugey M., Poulin P., Wagner H. D. Raman Response of Carbon Nanotube/PVA Fibers under Strain // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, no. 12. P. 4751-4754. DOI: [10.1021/jp900355k](https://doi.org/10.1021/jp900355k)
29. Sapurina I., Stejskal J. // Polymer International. 2008. V. 57, no. 12. P. 1295-1325.

Electrochemical modification of surface properties of carbon fiber based on the polyacrylonitrile

09, September 2013

DOI: 10.7463/0913.0620998

Strahov I.S., Gubanov A.A., Ustinova M.S., Krivcov D.I., Varshavskii V.Ya., Vagramyan T.A., Plyuschii I.V., Korshak Yu.V.

Moscow, D.I. Mendeleyev University for Chemical Technology of Russia
Russia, Moscow, Closed Joint-Stock Company «Composite»
starch-07@mail.ru
agubanov@hotmail.ru
ums43@mail.ru
d.krivcov@hccomposite.com
v.varshavskiy@hccomposite.com
vagramyan@muctr.ru
12345bob@mail.ru
yukorshak@yandex.ru

Electrochemical and subsequent chemical treatments of carbon fiber produced by two-stage thermal stabilization and carbonization of polyacrylonitrile fiber were used for modification of its surface to improve its adhesive properties with epoxy matrix. Electrochemical treatment initiates complicated physical and chemical transformations which lead to etching, lengthwise channels and cross-link formations between carbon filaments. Various conditions for electrochemical treatment of carbon fiber in water solutions of ammonium salts $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ were used to determine the optimal modes and to increase the tensile strength value of microplastics up to 10% compared to untreated carbon fiber samples. Coating the surface of carbon fiber with polymer layers by electrochemical polymerization was applied; this approach appeared to be an alternative and effective way for modification of surface properties.

Publications with keywords: [electrochemical processing](#), [carbon fibres](#)

Publications with words: [electrochemical processing](#), [carbon fibres](#)

References

1. Varshavskiy V.Ya. *Uglerodnye volokna* [Carbon fiber]. Moscow, 2007. 500 p.

2. Donnet J.B., Wang T.K., Rebouillat S., Peng J.C.M. , eds. *Carbon fibers*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1998. P. 161-229.
3. Alexander M.R., Jones F.R. *Carbon*, 1994, vol. 32, no. 5, p. 785.
4. Alexander M.R., Jones F.R. *Carbon*, 1996, vol. 34, no. 9, p. 1093.
5. Blazewicz S, Chlopek J, Blazewicz M, Wajler C. In: Middleton J., Pande G.N., Williams K.R., eds. *Recent Advances in Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*. Books & Journals Int. LTD, Swansea, 1992, pp. 364-372.
6. Blazewicz M, Blazewicz S, Wajler C. *Ceram. Intern.*, 1994, vol. 20, no. 2, p. 99.
7. Pittman C.U. Jr, He G.-R., Wu B., Gardner S.D. *Carbon*, 1997, vol. 35, no. 3, p. 317.
8. Zhihong Wu, Charles U. Pittman Jr. *Carbon*, 1995, vol. 33, no. 5, p. 597.
9. Eung Soo Kim, Tae Hwa Lee, Eun Jeong Kim, Jin-San Yoon. Surface modification of carbon fiber and the mechanical properties of the silicone rubber/carbon fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 126, iss. S2, pp. E410-E418. DOI: 10.1002/app.36959
10. Pittman C.U. Jr., Wu Z., Jiang W., et al. *Carbon*, 1997, vol.35, p. 929.
11. Pittman C.U. Jr., He G. R., Wu B., Gardner S.D. *Carbon*, 1997, vol. 35, pp. 317.
12. Das M., Ghosh J., Basu A.K. *Ceram. Int.*, 2010, vol. 36, no. 8, p. 2511.
13. Tikhomirov A.S., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Modifitsirovanie poverkhnosti uglerodnogo volokna rastvorami azotnoy kisloty [Surface modification of carbon fibers with nitric acid solutions]. *Neorganicheskie materialy*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 684-688. (English Translation: *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 609-613. DOI: 10.1134/S0020168511060203).
14. Fujihira M., Osa T. *Prog. Batter. Sol. Cells*, 1979, vol. 2, p. 244.
15. Theodoridou E., Jannakoudakis A. D. *Z. Phys. Chem. N.F.*, 1982, vol. 132, p. 175.
16. Jannakoudakis A.D., Theodoridou E. *Z. Phys. Chem. N.F.*, 1983, vol. 136, p. 225.
17. Jannakoudakis P.D., Jannakoudakis A.D., Theodoridou E., Besenhard J.O. *J. Appl. Electrochem.*, 1989, vol. 19, p. 341.
18. Severinia F., Formarob L., Pegoraro M., Poscac L. *Carbon*, 2002, vol. 40, p. 735.
19. Wang Yu-Qing, Viswanathan H., Audi A.A., Sherwood P.M.A. *Chem. Mater.*, 2000, vol.12, p. 1100.
20. Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in (nh₄hco₃)/(nh₄)₂c₂o₄·h₂o aqueous compound solution. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, no. 21, pp. 6199-6204. DOI: [10.1016/j.apsusc.2010.03.141](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.141)
21. Zhang Min, Zhu Bo, Wang Cheng-guo, Wei Han-xing. *Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectr. Anal.*, 2010, vol. 30, no. 1, p. 105.

22. Sezai S.A., Sibel S., Murat A., Metehan T.C. *Adv. Polym. Technol.*, 2009, vol. 28, no. 2, p. 120.
23. Murat A., Nesimi U., Sezai S.A. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, vol.127, no. 1-2, p.120.
24. Zemskova L. A. *Modifitsirovannye uglerodnye volokna: sorbtsionnye i elektrokhimicheskie svoystva. Avtoreferat dokt. diss.* [Modified carbon fibers: sorption and electrochemical properties. Abstract of dr. diss.]. Vladivostok, Institute of Chemistry of FEB RAS. 2011.
25. Bismarck A., Kumru M.E., Springer J., Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. *Applied Surface Science*, 1999, vol. 143, no. 1-4, pp. 45-55. DOI: [10.1016/S0169-4332\(98\)00929-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00929-5)
26. Pittman C.U. Jr., Jiang W., Yue Z.R., Gardner S., Wang L., Toghiani H., Leon y Leon C.A. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1797-1807.
27. Boehm H.P. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 145-149.
28. Lachman N., Bartholome C., Miaudet P., Maugey M., Poulin P., Wagner H. D. Raman Response of Carbon Nanotube/PVA Fibers under Strain. *J. Phys. Chem.C*, 2009, vol. 113, no. 12, pp. 4751-4754. DOI: 10.1021/jp900355k
29. Sapurina I., Stejskal J. *Polymer International*, 2008, vol. 57, no. 12, pp. 1295-1325.