

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕПЕНИ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ЭЛАСТОМЕР/2D-НАНОПОЛНИТЕЛЬ

Г.В. Козлов, И.В. Долбин

Георгий Владимирович Козлов, Игорь Викторович Долбин \*

Управление научно-исследовательской и инновационной деятельности, Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская республика, Российская Федерация, 360004

E-mail: i\_dolbin@mail.ru\*

*В представленном материале предложено три схемы моделирования степени усиления нанокomпозитов полимер/2D-нанонаполнитель с эластомерной матрицей, принципиально отличающихся от используемых ранее. Эти схемы не используют номинальных характеристик нанонаполнителя (его модуля упругости, степени анизотропии), а позволяют получить реальные (эффективные) величины этих параметров. Показано, что модуль упругости агрегатов 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокomпозита является функцией жесткости указанной матрицы. Другая аналогичная модель предполагает зависимость модуля упругости 2D-нанонаполнителя от степени его агрегации в полимерной матрице, выраженную числом отдельных пластин нанонаполнителя на один агрегат («пачку» или тактоид). Сочетание этих подходов позволяет прогнозировать реальную степень анизотропии нанонаполнителя и далее степень усиления нанокomпозита. Еще одна схема использует структуру агрегатов нанонаполнителя, которая характеризуется ее фрактальной размерностью, для моделирования степени усиления нанокomпозитов. Полученный реальный модуль упругости 2D-нанонаполнителя на пять порядков величины ниже его номинального значения. Применение реальных (эффективных) характеристик нанонаполнителя позволяет достаточно точно моделировать степень усиления нанокomпозита в рамках простого правила смесей. Нанокomпозиты эластомер/2D-нанонаполнитель являются достаточно консервативными системами, для которых реальная степень анизотропии и структура агрегатов нанонаполнителя не зависят от его содержания. Это обстоятельство заметно упрощает прогнозирование механических свойств этих нанокomпозитов с достаточно высокой точностью порядка пяти процентов. Также в представленном материале подтверждено, что для рассматриваемых нанокomпозитов полимер/2D-нанонаполнитель с эластомерной матрицей, представляющих собой достаточно консервативные системы, химической функционализации нанонаполнителя не происходит.*

**Ключевые слова:** нанокomпозит, эластомер, 2D-нанонаполнитель, степень усиления, агрегат, фрактальная размерность, правило смесей

## SIMULATION OF REINFORCEMENT DEGREE OF NANOCOMPOSITES ELASTOMER/2D-NANOFILLER

G.V. Kozlov, I.V. Dolbin

Georgii V. Kozlov, Igor V. Dolbin \*

Management of Research and Innovation activities, Department of Organic Chemistry and High-Molecular Compounds, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, 360004, Russia

E-mail: i\_dolbin@mail.ru\*

*Three schemes of modeling of reinforcement degree of nanocomposites polymer/2D-nanofiller with elastomeric matrix were proposed, differing principally from used ones earlier. These*

*schemes do not used nominal characteristics of nanofiller (its modulus of elasticity, anisotropy degree), yet allow to obtain real (effective) values of these parameters. It has been shown, that modulus of elasticity of 2D-nanofiller aggregates in polymer matrix of nanocomposite is a function of stiffness of the indicated matrix. The other analogous model assumes the dependence of modulus of elasticity of 2D-nanofiller on its aggregation degree in polymer matrix, expressed by number of nanofiller separate platelets per one aggregate ("packet" or tactoid). The combination of these approaches allows to predict the real degree of nanofiller anisotropy and then reinforcement degree of nanocomposite. One more scheme uses the structure of nanofiller aggregates, characterized by its fractal dimension, for modeling of reinforcement degree of nanocomposites. The obtained real modulus of elasticity of 2D-nanofiller is in 5 orders of value smaller relatively to its nominal magnitude. The application of real (effective) characteristics of nanofiller allows to simulate reinforcement degree of nanocomposite within the framework of simple mixtures rule. Nanocomposites elastomer/2D-nanofiller are enough conservative systems, for which real anisotropy degree and structure of nanofiller aggregates do not depend on its content. This circumstance simplifies perceptibly prediction of mechanical properties of these nanocomposites.*

**Key words:** nanocomposite, elastomer, 2D-nanofiller, reinforcement degree, aggregate, fractal dimension, mixtures rule

**Для цитирования:**

Козлов Г.В., Долбин И.В. Моделирование степени усиления нанокомпозитов эластомер/2D-нанонаполнитель. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 103–108

**For citation:**

Kozlov G.V., Dolbin I.V. Simulation of reinforcement degree of nanocomposites elastomer/2D-nanofiller. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 11. P. 103–108

## ВВЕДЕНИЕ

Как хорошо известно [1-7], в настоящее время графен или его модификации считаются идеальным (или близким к идеальному) нанонаполнителем для создания полимерных нанокомпозитов высокого качества. Это мнение основано на исключительно высоких характеристиках графена, который представляет собой монослой атомов углерода, выстроенных в двухмерную пористую решетку [8]. Так, модуль упругости отдельных наноллистов графена достигает 1000 ГПа, прочность на растяжение – 130 ГПа, удельная поверхность – 2635 м<sup>2</sup>/г и аспектное отношение (отношение длина/толщина) – 3000 [5]. Однако на практике такие оптимистические ожидания оправдываются далеко не всегда. Обычно при очень малых концентрациях графена (1-3 масс. %) удается увеличить модуль упругости полимерного нанокомпозита по сравнению с матричным полимером в 1,5-2,0 раза [9, 10]. Тем не менее, авторы [11] полагают, что такое повышение модуля упругости составляет всего около 8% от максимально достижимого. Это несоответствие теоретических предположений и экспериментальных результатов приписывается разным факторам: плохой дисперсии нанонаполнителя [12], неэффективному переносу механического напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель [13], смятию наноллистов графена (образованию складок на их поверхности) [11] и т.п. Тем не менее, существует один

общий для всех композитных материалов процесс, оказывающий сильное отрицательное влияние на свойства этих материалов – агрегация наполнителя (нанонаполнителя), который лежит в основе перечисленных выше эффектов [14]. Этот процесс особенно сильно должен быть выражен в случае графена в силу следующего уравнения [15]:

$$k(\rho) = 7,5 \cdot 10^{-3} S_u, \quad (1)$$

где  $k(\rho)$  – параметр агрегации,  $S_u$  – удельная поверхность нанонаполнителя, которая, как указано выше, в случае графена исключительно велика.

Поэтому целью настоящей работы является моделирование степени усиления нанокомпозитов эластомер/2D-нанонаполнитель на примере нанокомпозита полидиметилсилоксан/оксид графена в рамках предложенных ранее общих концепций [16-18].

## ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матричного полимера использован полидиметилсилоксан (ПДМС) со среднечисловой молекулярной массой  $M_n = 1,5 \cdot 10^4$  г/моль, сшиваемый тетраэтилортосиликатом (ТЭОС). Материалы получены от фирмы Gelest Inc. (США). Модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) оксид графена (ОГ) приготовлен с помощью реакции между карбоксильными кислотами и аминными группами с применением N,N'-диизопропилкарбодиимида (ДИК) для активации аминных групп. АПТЭС и ДИК получены от

Aldrich Co. (США). Указанная реакция проводилась при температуре 343 К в атмосфере азота для предотвращения гидролиза алкоксильных групп в силане. После реакции ОГ очищался и последовательно промывался диметилформамидом и ацетоном. Черный твердофазный ОГ был получен после сушки под вакуумом при температуре 323 К в течение 16 ч [11].

Для получения нанокompозитов ПДМС/ОГ оксид графена диспергировался в ацетоне и для получения гомогенной дисперсии обрабатывался ультразвуком в течение 1 ч. Содержание ОГ в указанных нанокompозитах составляло 0,5, 1,0, 2,0 и 3,0 масс. %. ОГ добавляли к раствору ПДМС в хлороформе. Затем эта смесь сшивалась ТЭОС при отношении ТЭОС: ПДМС=1:2М для достижения полной сшивки. Образцы получены методом полива суспензии ПДМС-ОГ на подложку Teflon, после чего они формировались в течение 1 ч и затем сушились 1 сут при комнатной температуре [11].

Испытания на одноосное растяжение полученных нанокompозитов ПДМС/ОГ выполнены на приборе для растяжения ESM-301 (MARK-10) с использованием образцов в форме двухсторонней лопатки, имеющих базовую длину 40 мм, при температуре 293 К и скорости ползуна 50 мм/мин [11].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [16] предложили следующее уравнение для определения реального (эффективного) модуля упругости нанонаполнителя  $E_{нан}$  в полимерной матрице нанокompозита для случая эластомерных матриц:

$$E_{нан} = 49,2E_m, \quad (2)$$

где  $E_m$  – модуль упругости матричного полимера, который для рассматриваемого ПДМС равен 0,25 МПа [11].

Другой вариант уравнения для расчета величины  $E_{нан}$  предложен в работе [17]:

$$E_{нан} = \frac{E_{Гр} E_m}{N_{пл}}, \quad (3)$$

где  $E_{Гр}$  – номинальный модуль упругости графена, равный  $\sim 1000$  ГПа [5, 11],  $N_{пл}$  – число отдельных пластин графена в одном агрегате (тактоиде) нанонаполнителя.

Сочетание уравнений (2) и (3) позволяет получить следующую формулу для расчета величины  $N_{пл}$ :

$$N_{пл} = \frac{E_{Гр}}{49,2}, \quad (4)$$

где величина  $E_{Гр}$  дается в ГПа.

При указанной выше величине  $E_{Гр}$  число пластин оксида графена  $N_{пл}$  в одной «пачке»

(тактоиде) равно 20,3, что отражает достаточно высокую степень его агрегации для рассматриваемых нанокompозитов, что и ожидалось согласно уравнению (1). Далее можно оценить аспектное отношение (отношение длина/толщина)  $\alpha$  таких тактоидов согласно следующему уравнению [19]:

$$\alpha = \frac{L_{Гр}}{t_{макт}}, \quad (5)$$

где  $L_{Гр}$  – длина отдельной пластины ОГ, равная  $\sim 1000$  нм [11] (длина тактоида в первом приближении предполагается равной длине отдельной пластины),  $t_{макт}$  – толщина одного тактоида, оцениваемая следующим образом [15]:

$$t_{макт} = t_{пл} N_{пл}, \quad (6)$$

где  $t_{пл}$  – толщина отдельной пластины ОГ, принятая равной 1 нм [11].

Затем можно определить степень усиления  $E_n/E_m$  (где  $E_n$  – модуль упругости нанокompозита) согласно следующей аппроксимации [11, 19]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha \varphi_n, \quad (7)$$

где величина  $\alpha = 49,3$  согласно оценкам по уравнениям (4)-(6),  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя, рассчитанное согласно формуле [20]:

$$\varphi_n = \left[ 1 + \left( \frac{\rho_{нан}}{\rho_m} \right) \left( \frac{1 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (8)$$

где  $\rho_{нан}$  и  $\rho_m$  – плотность нанонаполнителя и матричного полимера, соответственно, принятые в случае ОГ и ПДМС равными 2200 и 965 кг/м<sup>3</sup> [11],  $W_n$  – массовое содержание нанонаполнителя в масс. %.

Сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнению (7) зависимости степени усиления  $E_n/E_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокompозитов ПДМС/ОГ приведено на рисунке, из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 5,4%). Обращает на себя внимание линейность этой зависимости, означающая неизменность структуры нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита. Этот постулат можно выразить аналитически следующим образом. Авторы [18] предложили следующее уравнение для расчета модуля упругости нанонаполнителя  $E_{нан}$ :

$$E_{нан} = 17D_f^2 E_m, \quad (9)$$

где  $D_f$  – фрактальная размерность агрегата (в рассматриваемом случае – тактоида ОГ) нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита.

Сочетание уравнений (2) и (9) позволяет получить следующее общее для нанокомпозитов с эластомерной матрицей тождество:

$$D_f = \text{const} = 1,70. \quad (10)$$

Тождество (10) подтверждает высказанный выше постулат постоянства структуры тактоидов оксида графена и ее независимость от содержания нанонаполнителя, поскольку размерность  $D_f$  является строгой физической характеристикой структуры фрактального объекта, описывающей распределение ее элементов в пространстве [21]. Это условие позволяет получить следующее уравнение для определения степени усиления  $E_n/E_m$  нанокомпозитов с эластомерной матрицей [18]:

$$\frac{E_n}{E_m} \approx 1 + 17D_f^2\varphi_n = 1 + 49,1\varphi_n. \quad (11)$$

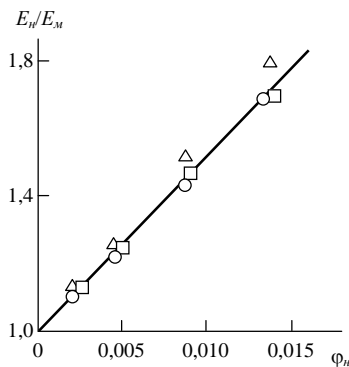


Рис. Сравнение полученной экспериментально (прямая линия) и рассчитанных согласно уравнениям (7) ( $\Delta$ ), (11) ( $\square$ ) и (12) ( $\circ$ ) зависимостей степени усиления  $E_n/E_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПДМС/ОГ.

Fig. The comparison of obtained experimentally (straight line) and calculated according to the equations (7) ( $\Delta$ ), (11) ( $\square$ ) and (12) ( $\circ$ ) dependences of reinforcement degree  $E_n/E_m$  on volume contents of nanofiller  $\varphi_n$  for nanocomposites PDMS/GO

Отметим, что постоянные коэффициенты в уравнениях (7) и (11) практически совпадают, что говорит об идентичности этих уравнений. На рисунке также приведено сравнение рассчитанной согласно уравнению (11) и полученной экспериментально зависимостей  $E_n/E_m(\varphi_n)$  для нанокомпозитов ПДМС/ОГ, которое снова показало ожидаемое соответствие теории и эксперимента при их среднем расхождении 4,7%.

Как известно [16, 22], правило смесей в его простейшем виде:

$$E_n = E_{Гр}\varphi_n + E_m(1 - \varphi_n) \quad (12)$$

дает корректные значения  $E_n$  или  $E_n/E_m$  при замене номинального модуля упругости нанонаполнителя  $E_{Гр}$  на его реальную (эффе́ктивную) величину  $E_{нан}$ .

На рисунке приведено сравнение рассчитанной согласно правилу смесей (уравнению (12)) и определенной экспериментально зависимостей  $E_n/E_m(\varphi_n)$  для нанокомпозитов ПДМС/ОГ, которое вновь показало хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 4,7%).

Таким образом, нанокомпозиты полимер/2D-нанонаполнитель с эластомерной матрицей представляют собой достаточно консервативные системы – уровень агрегации нанонаполнителя, характеризуемый числом отдельных пластин 2D-нанонаполнителя в одном тактоиде, и структура агрегатов (тактоидов), характеризуемая их фрактальной размерностью, являются постоянными.

Далее следует рассмотреть следующий структурный аспект. Сравнение уравнений (7) и (11) демонстрирует, что степень анизотропии и структура тактоидов графена, а в общем случае тактоидов 2D-нанонаполнителя, связаны между собой следующим образом:

$$D_f = \left(\frac{\alpha}{17}\right)^{1/2}. \quad (13)$$

Это уравнение демонстрирует, что, как и следовало ожидать, рост аспектного отношения  $\alpha$  или повышение анизотропии нанонаполнителя приводит к увеличению размерности  $D_f$  и, следовательно, повышению степени усиления согласно уравнению (11). Кроме того, из уравнения (13) можно оценить предельные значения входящих в него параметров. Так, наименьшая величина  $\alpha$  для изотропных наночастиц равна единице и тогда  $D_f = 0,243$ , что определяет цепочечную структуру нанонаполнителя с большими разрывами между наночастицами (или их агрегатами) [23]. Для верхнего предельного значения  $D_f$  величина  $\alpha = 153$ . Из уравнения (5) следует, что для графена при  $L_{Гр} = 1000$  нм невозможно получить эсфо́лированные наноллисты, а из уравнения (6) получим минимальное значение  $N_{nl} = 6,5$ . В случае органоглины длина ее отдельной нанопластины равна  $\sim 120$  нм, что позволяет получение полностью эсфо́лированной органоглины. Сравнение показателей графена и органоглины правомерно, поскольку они представляют собой один и тот же тип нанонаполнителей (2D-нанонаполнители) и различаются только количественными характеристиками (модулем упругости, размерами и т.п.).

И в заключение укажем, что авторы [11] отметили отсутствие химических связей полимерная матрица-нанонаполнитель в нанокомпозитах ПДМС/ОГ, т.е. отсутствие химической функци-

анализации. Этот вывод можно проверить аналитически. В работе [24] было получено следующее соотношение:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + c_\phi W_n^{0.5} l_{cm}, \quad (14)$$

где  $c_\phi$  – коэффициент, учитывающий химическую функционализацию нанонаполнителя и равный 0,32 в случае ее отсутствия,  $l_{cm}$  – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, определяемая следующим образом [15]:

$$l_{cm} = l_0 C_\infty, \quad (15)$$

где  $l_0$  – длина скелетной связи основной цепи полимера, равная для ПДМС 1,49 нм [25],  $C_\infty$  – характеристическое отношение, которое служит показателем гибкости полимерной цепи и равно 6,8 для ПДМС [26].

Оценки согласно уравнению (14) при указанных значениях входящих в него параметров дали величину  $c_\phi \approx 0,27$ , близкую к величине 0,32 для нефункционализированного нанонаполнителя, что подтверждает сделанный в работе [11] вывод.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based composite materials. *Nature*. 2006. V. 442. N 7100. P. 282-286. DOI: 10.1038/nature04969.
2. Liang J., Xu Y., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y., Li F., Guo T., Chen Y. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. N 22. P. 9921-9927. DOI: 10.1021/jp901284d.
3. Ni Y., Chen L., Teng K., Shi J., Qian X., Xu Z., Tian X., Hu C., Ma M. Superior mechanical properties of epoxy composites reinforced by 3D interconnected graphene skeleton. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2015. V. 7. N 23. P. 11583-11591. DOI: 10.1021/acsami.5b02552.
4. Puertolas J.A., Castro M., Morris J.A., Rios R., Anson-Casaos A. Tribological and mechanical properties of graphene nanoplatelet/PEEK composites. *Carbon*. 2019. V. 141. N 1. P. 107-122. DOI: org/j.carbon.2018.09.036
5. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*. 2010. V. 43. N 16. P. 6515-6530. DOI: 10.1021/ma100572e.
6. Бажиров Т.С., Даулетияров М.С., Бажиров Н.С., Серикбаев Б.Е., Бажирова К.Н. Физико-химические исследования шлака производства низкоуглеродистого феррохрома – компонента жаростойкого вяжущего материала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 58-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6135.
7. Курмангалиева А.И., Аниканова Л.А., Волкова О.В., Кудяков А.И., Саркисов Ю.С., Абзаев Ю.А. Активация процессов твердения фторангидридных композиций химическими добавками солей натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 73-80. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6137.
8. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure. *Carbon*. 2009. V. 47. N 15. P. 3538-3543. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.022.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что степень усиления нанокompозитов эластомер/2D-нанонаполнитель определяется реальным (эффективным) модулем упругости агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице, а не его номинальной величиной. Отметим, что реальный (эффективный) модуль упругости графена в матрице полидиметилдилоксана на пять порядков величины ниже номинального. Показано, что нанокompозиты с эластомерной матрицей являются консервативными системами, у которых степень агрегации нанонаполнителя и его структура в полимерной матрице не зависят от содержания графена, что определяет линейность зависимости степени усиления от концентрации нанонаполнителя для этих нанокompозитов. Все три предложенные модели позволяют моделировать экспериментальные результаты с достаточно высокой точностью порядка 5%. Подтверждено, что для рассматриваемых нанокompозитов химической функционализации нанонаполнителя не происходит.

#### REFERENCES

1. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based composite materials. *Nature*. 2006. V. 442. N 7100. P. 282-286. DOI: 10.1038/nature04969.
2. Liang J., Xu Y., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y., Li F., Guo T., Chen Y. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. N 22. P. 9921-9927. DOI: 10.1021/jp901284d.
3. Ni Y., Chen L., Teng K., Shi J., Qian X., Xu Z., Tian X., Hu C., Ma M. Superior mechanical properties of epoxy composites reinforced by 3D interconnected graphene skeleton. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2015. V. 7. N 23. P. 11583-11591. DOI: 10.1021/acsami.5b02552.
4. Puertolas J.A., Castro M., Morris J.A., Rios R., Anson-Casaos A. Tribological and mechanical properties of graphene nanoplatelet/PEEK composites. *Carbon*. 2019. V. 141. N 1. P. 107-122. DOI: org/j.carbon.2018.09.036
5. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*. 2010. V. 43. N 16. P. 6515-6530. DOI: 10.1021/ma100572e.
6. Bazhirov T.S., Dauletliyrov M.S., Bazhirov N.S., Serikbayev B.E., Bazhirova K.N. Physical and chemical studies of slag of production of low-carbon ferrochrome - component of heat-resistant binder material. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. Chem. Tech.]*. 2020. V. 63. N 6. P. 58-64 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6135.
7. Kurmangalieva A.I., Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudya-kov A.I., Sarkisov Yu.S., Abzaev Yu.A. Activation of hardening processes of fluorogypsum compositions by chemical additives of sodium salts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*. 2020. V. 63. N 8. P. 73-80. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6137.
8. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure. *Carbon*. 2009. V. 47. N 15. P. 3538-3543. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.022.

9. **Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z.-Z., Koratkar N.** Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*. 2009. V. 3. N 12. P. 3884-3890. DOI: 10.1021/nn9010472.
10. **Zhao X., Zhang Q., Chen D., Lu P.** Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites. *Macromolecules*. 2010. V. 43. N 5. P. 2357-2363. DOI: 10.1021/ma902862u.
11. **Zhang Y., Zhu Y., Lin G., Ruoff R.S., Hu N., Schaefer D.W., Mark J.E.** What factors control the mechanical properties of poly(dimethylsiloxane) reinforced with nanosheets of 3-aminopropyltriethoxysilane modified graphene oxide? *Polymer*. 2013. V. 54. N 18. P. 3605-3611. DOI: org/10.1013/j.polymer.2013.04.057.
12. **Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J.N.** Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane. *Carbon*. 2010. V. 48. N 14. P. 4035-4041. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.07.008.
13. **Козлов Г.В., Долбин И.В.** Фрактальная модель переноса механического напряжения в нанокompозитах полиуретан/углеродные нанотрубки. *Письма о материалах*. 2018. Т. 8. № 1. С. 77-80. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-1-77-80.
14. **Козлов Г.В., Долбин И.В.** Особенности процесса агрегации нанонаполнителя в нанокompозитах полимер-углеродные нанотрубки. *Приклад. механика и технич. физика*. 2020. Т. 61. № 2. С. 125-129. DOI: 10.15372/PMTF20200212.
15. **Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications. New York: Science Publishers, Inc. 2008. 319 p.
16. **Козлов Г.В., Долбин И.В.** Применение правила смесей для описания модуля упругости полимерных нанокompозитов. *Нано- и микросист. техника*. 2018. Т. 20. № 8. С. 466-474. DOI: 10.17587/nmst.20.466-474.
17. **Козлов Г.В., Долбин И.В.** Эффективность графена как армирующего элемента структуры полимерных нанокompозитов. *Нано- и микросист. техника*. 2019. Т. 21. № 4. С. 217-222. DOI: 10.17587/nmst.21.217-222.
18. **Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М.** Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокompозитов. *Изв. вузов. Физика*. 2019. Т. 62. № 1. С. 112-116. DOI: 10.1007/s11182-019-01692-1.
19. **Schaefer D.W., Justice R.S.** How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007. V. 40. N 24. P. 8501-8517. DOI: 10.1021/ma070356w.
20. **Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N.** Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. N 6. P. 1608-1614. DOI: 10.1002/adfm.200500855.
21. **Mandelbrot B.B.** The fractal geometry of nature. San Francisco: W.H. Freeman. 1982. 396 p.
22. **Fornes T.D., Paul D.R.** Modeling properties on nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*. 2003. V. 44. N 22. P. 4993-5013. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00471-3.
23. **Ризванова П.Г., Магомедов Г.М., Козлов Г.В., Долбин И.В.** Локальная и пространственная структура нанонаполнителя в полимерной матрице и ее влияние на свойства нанокompозитов. *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 3. P. 40-45. DOI: 10.30791/0015-3214-2019-3-40-45.
24. **Козлов Г.В., Долбин И.В.** Структурная модель эффективности ковалентной функционализации углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 118-123. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5962.
25. **Aharoni S.M.** On entanglements of flexible and rodlike polymers. *Macromolecules*. 1983. V. 16. N 9. P. 1722-1728.
26. **Wu S.** Chain structure and entanglement. *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.* 1989. V. 27. N 4. P. 723-741.
9. **Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z.-Z., Koratkar N.** Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*. 2009. V. 3. N 12. P. 3884-3890. DOI: 10.1021/nn9010472.
10. **Zhao X., Zhang Q., Chen D., Lu P.** Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites. *Macromolecules*. 2010. V. 43. N 5. P. 2357-2363. DOI: 10.1021/ma902862u.
11. **Zhang Y., Zhu Y., Lin G., Ruoff R.S., Hu N., Schaefer D.W., Mark J.E.** What factors control the mechanical properties of poly(dimethylsiloxane) reinforced with nanosheets of 3-aminopropyltriethoxysilane modified graphene oxide? *Polymer*. 2013. V. 54. N 18. P. 3605-3611. DOI: org/10.1013/j.polymer.2013.04.057.
12. **Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J.N.** Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane. *Carbon*. 2010. V. 48. N 14. P. 4035-4041. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.07.008.
13. **Kozlov G.V., Dolbin I.V.** The fractal model of mechanical stress transfer in nanocomposites polyurethane/carbon nanotubes. *Lett. Mater.* 2018. V. 8. N 1. P. 77-80 (in Russian). DOI: 10.22226/2410-3535-2018-1-77-80.
14. **Kozlov G.V., Dolbin I.V.** Aggregation of nanofiller in polymer/carbon nanotube composites. *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* 2020. V. 61. N 2. Chap. 12. DOI: 10.1134/S0021894420020121.
15. **Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications. New York: Science Publishers, Inc. 2008. 319 p.
16. **Kozlov G.V., Dolbin I.V.** Application of the mixtures rule for description of the elastic modulus of the polymer nanocomposites. *Nano- Mikrosist. Tekhn.* 2018. V. 20. N 8. P. 466-474 (in Russian). DOI: 10.17587/nmst.20.466-474.
17. **Kozlov G.V., Dolbin I.V.** Efficiency of the graphene as a reinforcing element of the structure of the polymer nanocomposites. *Nano- Mikrosist. Tekhnika*. 2019. V. 21. N 4. P. 217-222 (in Russian). DOI: 10.17587/nmst.21.217-222.
18. **Kozlov G.V., Rizvanova P.G., Dolbin I.V., Magomedov G.M.** Elastic modulus of nanofiller in polymer-matrix composites. *Russ. Phys. J.* 2019. V. 62. N 1. P. 127-131. DOI: 10.1007/s11182-019-01692-1.
19. **Schaefer D.W., Justice R.S.** How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007. V. 40. N 24. P. 8501-8517. DOI: 10.1021/ma070356w.
20. **Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N.** Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. N 6. P. 1608-1614. DOI: 10.1002/adfm.200500855.
21. **Mandelbrot B.B.** The fractal geometry of nature. San Francisco: W.H. Freeman. 1982. 396 p.
22. **Fornes T.D., Paul D.R.** Modeling properties on nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*. 2003. V. 44. N 22. P. 4993-5013. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00471-3.
23. **Rizvanova P.G., Magomedov G.M., Kozlov G.V., Dolbin I.V.** Local and spatial structure of nanofiller in polymer matrix and its influence on the properties of nanocomposites. *Inorganic Mater: Appl. Res.* 2020. V. 11. N 3. P. 665-668. DOI: 10.1134/S2075113320030387.
24. **Kozlov G.V., Dolbin I.V.** Structural model of efficiency of covalent functionalization of carbon nanotubes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 10. P. 118-123 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5962.
25. **Aharoni S.M.** On entanglements of flexible and rodlike polymers. *Macromolecules*. 1983. V. 16. N 9. P. 1722-1728.
26. **Wu S.** Chain structure and entanglement. *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.* 1989. V. 27. N 4. P. 723-741.

Поступила в редакцию (Received) 16.06.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 07.09.2020