

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВА ФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Г.В. Козлов, И.В. Долбин

Георгий Владимирович Козлов (ORCID 0000-0002-9503-9113), Игорь Викторович Долбин (ORCID 0000-0001-9148-2831)*

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 респ., Российская Федерация, 360004
E-mail: i_dolbin@mail.ru*

Используемые в настоящее время многочисленные методы обработки полимерных нанокмпозитов определяют разные условия переработки и свойства конечного продукта. Аналитически условия обработки указанных наноматериалов можно описать в рамках фрактального анализа использованием размерности (фрактальной или евклидовой) пространства, которое реализуется для расплава нанокмпозита при данном методе обработки. В свою очередь, указанная размерность пространства определяет структуру нанонаполнителя в полимерной матрице, которая является единственным фактором, контролирующим свойства конечных наноматериалов при прочих фиксированных характеристиках. Было обнаружено, что размерность пространства формирования структуры нанонаполнителя равна размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, т.е. в рассматриваемом случае – агрегатов углеродных нанотрубок. Показано, что повышение указанной размерности приводит к увеличению фрактальной размерности агрегатов нанонаполнителя, что дает положительный эффект для свойств конечных нанокмпозитов. Повышение фрактальной размерности матричного полимера также приводит к увеличению размерности каркаса углеродных нанотрубок, которая характеризует наиболее важный для нанокмпозитов отрицательный эффект, а именно, агрегацию частиц исходного нанонаполнителя. Показано, что увеличение размерности агрегатов (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок приводит к повышению относительной доли межфазных областей в нанокмпозите, которые служат таким же армирующим элементом, как и собственно нанонаполнитель. Следовательно, качество нанонаполнителя как армирующего элемента структуры нанокмпозита определяется его способностью генерировать высокомолекулярные, межфазные области. С практической точки зрения необходима разработка методов контроля размерности каркаса частиц нанонаполнителя.

Ключевые слова: нанокмпозит, углеродные нанотрубки, агрегация, фрактальная размерность, структура, межфазные области, каркас частиц

INFLUENCE OF THE FORMATION SPACE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMER/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES

G.V. Kozlov, I.V. Dolbin

Georgii V. Kozlov (ORCID 0000-0002-9503-9113), Igor V. Dolbin (ORCID 0000-0001-9148-2831)*

Department 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*

Used at present numerous methods of processing of polymer nanocomposites define different conditions of this process and properties of final product. The conditions of the indicated nanomaterials processing can be described analytically by usage of dimension (fractal or Euclidean one) of space, which is realized for melt of nanocomposite in the present method of processing. In its turn, the indicated space dimension defines structure of nanofiller in polymer matrix, which is one factor, controlling properties of final nanomaterials under other fixed characteristics. It has been found that dimension of formation of nanofiller structure is equal to dimension of network of nanofiller particles (aggregates of particles), i.e. in the considered case – to aggregates of carbon nanotubes. It has been shown that enhancement of the indicated dimension leads to increase in fractal dimension of nanofiller aggregates, that gives positive effect for properties of final nanocomposites. Enhancement of fractal dimension of matrix polymer leads also to increasing the dimension of carbon nanotubes network, which characterizes the most important for nanocomposites negative effect, namely, aggregation of particles of initial nanofiller. It has been shown that increasing the dimension of aggregates (annual formations) of carbon nanotubes leads to enhancement of relative fraction of interfacial regions in nanocomposite, which are served as the same reinforcing element as and actually nanofiller. Hence, the quality of nanofiller as reinforcing element of nanocomposite structure is defined by its ability to generate high-modulus interfacial regions. From the practical point of view the development of methods of control particles network of nanofiller dimension is necessary.

Key words: nanocomposite, carbon nanotubes, aggregation, fractal dimension, structure, interfacial regions, particles network

Для цитирования:

Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние пространства формирования на структуру и свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 38–43

For citation:

Kozlov G.V., Dolbin I.V. Influence of the formation space on the structure and properties of polymer/carbon nanotube nanocomposites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*, 2022. V. 65. N 1. P. 38–43

ВВЕДЕНИЕ

Авторы [1] сделали предположение, что свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки определяются структурой наноапполнителя в полимерной матрице. В свою очередь, методами рентгеноструктурного анализа было показано [2-5], что углеродные нанотрубки в любом состоянии (растворе, суспензии, полимерной матрице) образуют кольцеобразные формирования, которые являются структурным аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей. Экспериментально [6] и теоретически [7] продемонстрировано, что указанные кольцеобразные формирования представляют собой фрактальные объекты, чья фрактальная размерность D_f может изменяться в очень широком диапазоне, а именно, $D_f = 1,57-2,93$ [5]. Если использовать упомянутую выше аналогию с макромолекулярными клубками, то сказанное выше означает, что величины D_f перекрывают весь структурный спектр – от протекаемых клубков ($D_f = 1,5$) до компактных глобул ($D_f = 3,0$) [8, 9]. Аналитически соотношение свойств нанокompозитов и структуры наноапполнителя в полимерной матрице можно выразить в рамках перколяционной модели усиления [10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1/D_f}, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), φ_n – объемное содержание наноапполнителя.

Характерной особенностью фрактальных объектов является зависимость их размерности от размерности пространства d_{np} , в котором эти объекты формируются [11, 12]. Для оценки указанной зависимости разработан ряд соотношений, и в настоящей работе будет использовано следующее:

$$D_f = \frac{8 + 5d_{np}^2}{6 + 5d_{np}}. \quad (2)$$

Важно отметить, что фрактальная размерность является истинным структурным показателем, характеризующим распределение элементов структуры в пространстве [13]. Из уравнения (1) следует, что при фиксированной величине φ_n степень усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки полностью контролируется структурой кольцеобразных формирований нанотрубок,

характеризуемой их размерностью. При этом вариация степени усиления E_n/E_m может быть реализована в достаточно широком диапазоне, что важно с практической точки зрения. Так, при $\varphi_n = 0,02$ и указанной выше возможной вариации D_f величина E_n/E_m изменяется от 1,81 до 3,99. Исходя из сказанного выше, целью настоящей работы является определение физической природы пространства, в котором образуются агрегаты (кольцеобразные формирования) углеродных нанотрубок и ее влияния на свойства полимерных нанокомпозитов на примере нанокомпозитов полиамид-6/углеродные нанотрубки [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве нанонаполнителя использованы однослойные углеродные нанотрубки (УНТ), функционализированные карбоксильной кислотой (УНТ-СООН), поставленные фирмой Carbon Solutions, Inc. (США). Нанотрубки этой марки обладают специфическими окончаниями для химической функционализации – они содержат 3-4% карбоксильных кислотных групп и имеют относительную чистоту по углероду 80-90%. Все остальные необходимые химические реагенты получены от фирмы Aldrich (США) и использованы в состоянии поставки [14].

Для получения нанокомпозитов на основе полиамида-6 (ПА-6) полимеризацией *in situ* применялась следующая процедура. Углеродные нанотрубки и капролактамы загружали в колбу, и смесь подвергали обработке ультразвуком при температуре 353 К в течение 2 ч для получения гомогенной дисперсии УНТ. Затем колбу помещали в нагретую до 373 К масляную ванну, и к суспензии добавляли 6-аминокапроновую кислоту. Суспензия нагревалась в течение 6 ч при 523 К и механическом перемешивании в атмосфере азота. Далее полученная смесь выливалась в воду, где высаждался очень жесткий полимерный наноматериал. Осадок разрезали на небольшие куски и промывали горячей водой при 353 К в течение 1 ч для удаления непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных олигомеров [14].

Волокна нанокомпозитов ПА-6/УНТ получены экструзией нагретого до 523 К в атмосфере азота материала через отверстие диаметром 0,40 мм и последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Механические испытания на одноосное растяжение полученных указанным способом волокон с использованием образцов диаметром ~ 1 мм и длиной ~ 40 мм выполнены на при-

боре Instron Universal Testing Machine (UTM, модель 4455, США) при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе самых общих соображений в качестве кандидатов на роль пространства, формирующего структуру агрегатов углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита, можно выбрать четыре системы: собственно кольцеобразные формирования нанотрубок с размерностью D_f , каркас частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя с размерностью D_k [15, 16], структура нанокомпозита как целого с размерностью d_f и трехмерное евклидово пространство с размерностью $d = 3$ [9]. Рассмотрим методы определения размерностей D_f , D_k и d_f . Величину D_f можно определить с помощью уравнения, полученного в рамках модели необратимой агрегации [7]:

$$R_{\text{УНТ}} = 3,4\varphi_n^{-1/(d-D_f)}, \quad (3)$$

где $R_{\text{УНТ}}$ – радиус кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок, определяемый с помощью следующего соотношения [17]:

$$b_\alpha = 5,6(R_{\text{УНТ}}^2 - 0,022), \quad (4)$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах.

В свою очередь, параметр b_α рассчитан с помощью перколяционного соотношения [17]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(cb_\alpha\varphi_n)^{1,7}, \quad (5)$$

где c – константа, равная 2,85 в случае углеродных нанотрубок [17].

Величина φ_n определена согласно хорошо известной формуле [18]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (6)$$

где W_n и ρ_n – массовое содержание и плотность углеродных нанотрубок, соответственно.

Для наночастиц плотность ρ_n определяется согласно следующей формуле [19]:

$$\rho_n = 188(D_{\text{УНТ}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (7)$$

где $D_{\text{УНТ}}$ – наружный диаметр углеродной нанотрубки, равный для используемых УНТ 50 нм [8].

Размерность каркаса частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя D_k рассчитывалась с помощью уравнения [19]:

$$\varphi_{\text{мф}} = 0,55(D_k - 2), \quad (8)$$

где $\varphi_{\text{мф}}$ – относительная доля межфазных областей, определенная с помощью следующего перколяционного соотношения [19]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1.7}. \quad (9)$$

И, наконец, фрактальная размерность структуры нанокompозита как целого d_f оценивалась согласно уравнению [19]:

$$d_f = 1,74 + 0,38D_k. \quad (10)$$

На рис. 1 приведены четыре зависимости $D_f(\varphi_n)$, рассчитанные согласно уравнению (2) при следующих условиях: $d_{np} = D_f$, $d_{np} = D_k$, $d_{np} = d_f$ и $d_{np} = d = 3$ для рассматриваемых нанокompозитов ПА-6/УНТ. Кроме того, на этом же рисунке точками нанесена зависимость $D_f(\varphi_n)$, рассчитанная согласно уравнению (3). Соответствие результатов, полученных согласно уравнениям (2) и (3), где в первом случае использовано условие $d_{np} = D_k$, однозначно указывает, что структура кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок, характеризующая размерностью D_f , формируется во фрактальном пространстве, порождаемом каркасом частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя с размерностью D_k ($D_k = 2,184-2,573$). Незначительное расхождение зависимостей 2 и 5 рис. 1 (менее 4%) объясняется различием методик определения пространственных параметров в уравнениях (2) и (3).

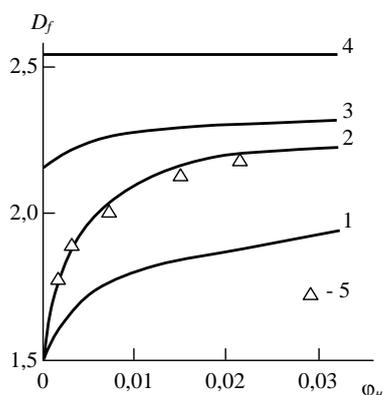


Рис. 1. Зависимости фрактальной размерности агрегатов (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок D_f , рассчитанные согласно уравнению (2) при условии $d_{np} = D_f$ (1), $d_{np} = D_k$ (2), $d_{np} = d_f$ (3), $d_{np} = d = 3$ (4) и уравнению (3) (5) от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПА-6/УНТ

Fig. 1. The dependences of fractal dimension of aggregates (annual formations) of carbon nanotubes D_f , calculated according to the equation (2) at the condition $d_{sp} = D_f$ (1), $d_{sp} = D_k$ (2), $d_{sp} = d_f$ (3), $d_{sp} = d = 3$ (4) and the equation (3) (5) on volume content of nanofiller φ_n for nanocomposites PA-6/CNT

Рассмотрим физический смысл размерности D_k . Наиболее общим определением этой размерности является следующее [19]:

$$D_k = \frac{\ln N}{\ln a}, \quad (11)$$

где N – число частиц размера a .

Из уравнения (11) следует, что повышение D_k реализуется при фиксированном содержании нанонаполнителя за счет увеличения N и сопутствующего ему снижению a . Это означает, что повышение размерности D_k определяет снижение уровня агрегации нанонаполнителя. Из уравнений (1), (2) и (11) следует, что свойства полимерных нанокompозитов определяются двумя фундаментальными факторами: содержанием нанонаполнителя и уровнем его агрегации.

Рассмотрим влияние размерности d_{np} на свойства рассматриваемых нанокompозитов. На рис. 2 приведены четыре теоретические зависимости $E_n/E_m(\varphi_n)$, рассчитанные согласно уравнению (1) с размерностями D_f , полученными при указанных выше предположениях относительно d_{np} , и экспериментальные данные, обозначенные точками. Как и следовало ожидать, экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретической кривой, рассчитанной при условии $d_{np} = D_k$ (расхождение составляет не более 8%, что укладывается в интервал погрешности эксперимента). Наиболее высокие значения E_n/E_m получены при условии $d_{np} = d = 3$, а наиболее низкие – при $d_{np} = D_f$. Это означает, что природа пространства формирования агрегатов углеродных нанотрубок оказывает влияние на конечные свойства нанокompозитов по принципу: чем больше d_{np} , тем выше E_n/E_m . Эти данные полностью соответствуют аналогичным результатам, полученным для нанокompозитов полиуретан/графен [20].

Из уравнения (8) следует, что размерность $D_k = d_{np}$ полностью контролируется относительной долей межфазных областей φ_{mf} . В свою очередь, это предполагает зависимость размерности D_f от φ_{mf} . На рис. 3 приведена соответствующая корреляция, которая достаточно хорошо аппроксимируется линейным соотношением, аналитически выраженным следующим образом:

$$D_f = 1,5 + 2,2\varphi_{mf}. \quad (12)$$

Характерно, что в случае $D_f = 1,5$ межфазные области не формируются ($\varphi_{mf} = 0$). Продолжая приведенную выше аналогию, укажем, что условие $D_f = 1,5$ соответствует так называемому протекаемому макромолекулярному клубку, через который свободно проходят компоненты, не взаимодействуя с ним. Отсутствие взаимодействий кольцеобразных формирований и макромолекулярных клубков полимерной матрицы определяет невозможность формирования межфазных областей.

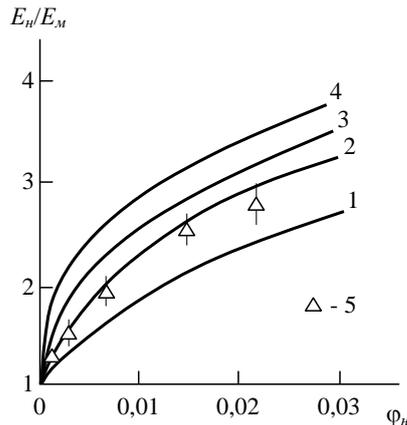


Рис. 2. Зависимости степени усиления E_n/E_m , рассчитанные согласно уравнению (1), при условии $d_{np}=D_f$ (1), $d_{np}=D_k$ (2), $d_{sp}=d_f$ (3), $d_{sp}=d=3$ (4) и полученная экспериментально (5) от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПА-6/УНТ

Fig. 2. The dependences of reinforcement degree E_n/E_m , calculated according to the equation (1) at the condition $d_{sp}=D_f$ (1), $d_{sp}=D_N$ (2), $d_{sp}=d_f$ (3), $d_{sp}=d=3$ (4) and obtained experimentally one (5) on volume content of nanofiller ϕ_n for nanocomposites PA-6/CNT

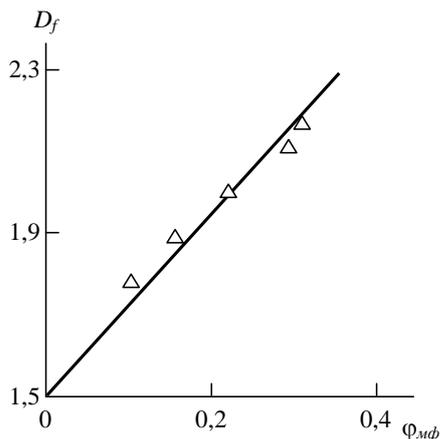


Рис. 3. Зависимость фрактальной размерности агрегатов (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок D_f от относительной доли межфазных областей ϕ_{mf} для нанокомпозитов ПА-6/УНТ

Fig. 3. The dependence of fractal dimension of aggregates (annual formations) of carbon nanotubes D_f on relative fraction of interfacial regions ϕ_{if} for nanocomposites PA-6/CNT

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что агрегаты (кольцеобразные формирования) углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита являются фрактальными объектами, чья размерность D_f увеличивается в интервале 1,75-2,13 по мере повышения объемного содержания нанонаполнителя от 0,0015 до 0,0215. Эти формирования образуются во фрактальном пространстве, создаваемом каркасом частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, чья

размерность снижается по мере усиления его агрегации. Качество нанонаполнителя определяется его способностью генерировать межфазные области.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials. *Soft Matter*. 2008. V. 4. N 10. P. 2071-2079. DOI: 10.1039/b805314f.
2. Zhou W., Islam M.F., Wang H., Ho D.L., Yodh A.G., Winey K.L., Fischer J.E. Small angle neutron scattering from single-wall carbon nanotube suspensions: evidence for isolated rigid rods and rod networks. *Chem. Phys. Lett*. 2004. V. 384. N 1-3. P. 185-189. DOI: 10.1016/j.cplett.2003.11.106.
3. Chen Q., Saltiel C., Manickavasagam S., Schadler L.S., Siegel R.W., Yang H. Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension. *J. Colloid Interf. Sci*. 2004. V. 280. N 1. P. 91-97. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.07.028.
4. Schaefer D.W., Zhao J., Brown J.M., Anderson D.P., Tomlin D.W. Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes. *Chem. Phys. Lett*. 2003. V. 375. N 3-4. P. 369-375. DOI: 10.1016/s0009-2614(03)00867-4.
5. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007. V. 40. N 24. P. 8501-8517. DOI: 10.1021/ma070356w.
6. Shaffer M.S.P., Windle A.H. Analogies between polymer solutions and carbon nanotube dispersions. *Macromolecules*. 1999. V. 32. N 20. P. 6864-6866. DOI: 10.1021/ma990095t.
7. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя. *Докл. Акад. наук*. 2015. Т. 462. № 1. С. 41-44. DOI: 10.1134/s102833505002x. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Dependence of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotubes nanocomposites on the nanofiller dimension. *Dokl. Phys*. 2015. V. 60. N 5. P. 203-206. DOI: 10.1134/s102833505002x.
8. Vilgis T.A. Flory theory of polymeric fractals – intersection, saturation and condensation. *Physica A*. 1988. V. 153. N 2. P. 341-354. DOI: 10.1016/0378-4371(88)90228-2.
9. 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. Kozlov G.V., Dolbin I.V. Structural model of efficiency of covalent functionalization of carbon nanotubes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 10. P. 118-123 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5962.
10. Kozlov G.V., Dolbin I.V. Fractal model of the nanofiller structure affecting the degree of reinforcement of polyurethane-carbon nanotube nanocomposites. *J. Appl. Mech. Techn. Phys*. 2019. V. 50. N 3. P. 508-510. DOI: 10.1134/s002189441803015x.

11. **Hentschel H.G.E., Deutch J.M.** Flory – type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates. *Phys. Rev. A*. 1984. V. 29. N 3. P. 1609-1611. DOI: 10.1103/PhysRevA.29.1609.
12. **Tokuyama M., Kawasaki K.** Fractal dimensions for diffusion-limited aggregation. *Phys. Lett.* 1984. V. 100A. N 7. P. 337-340. DOI: 10.1016/0375-9601(84)91083-1.
13. **Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G.** Fractal mechanics of polymers. Chemistry and Physics of complex polymeric materials. Toronto, New Jersey: Apple Acad. Press. 2015. 370 p. DOI: 10.1201/b17730.
14. **Gao J., Itkis M.E., Bekyarova Yu.A., Zhao B., Haddon R.S.** Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber. *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 11. P. 3847-3854. DOI: 10.18720/MPM.3222017-1.
15. **Козлов Г.В., Долбин И.В.** Структурная трактовка изменения свойств нанокмозитов полимер/углеродные нанотрубки у порога перколяции нанонаполнителя. *Журн. техн. физики*. 2019. Т. 89. № 10. С. 1585-1588. DOI: 10.21883/JTF.2019.10.48176.101-19.
Kozlov G.V., Dolbin I.V. Structural interpretation of variation in properties of polymer/carbon nanotube nanocomposites near the nanofiller percolation threshold. *Technic. Phys.* 2019. V. 64. N 10. P. 1501-1505. DOI: 10.1134/s1063784219100128.
16. **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 5. P. 11583-11591. DOI: 10.1021/acsami.5b02552.
17. **Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Karnet Yu.N.** Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media. *Nanomech. Sci. Techn.* 2012. V. 3. N 2. P. 99-127. DOI: 10.1615/NanomechanicsSci.Technol.Intern.J.v.3.i.2.10.
18. **Paul D.R., Robeson L.M.** Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*. 2008. V. 49. N 18. P. 3187-3204. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
19. **Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications. New York: Science Publ., Inc. 2008. 319 p.
20. **Kim H., Miura Y., Macosko C.W.** Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. N 11. P. 3441-3450. DOI: 10.1021/cm100477v.

Поступила в редакцию 03.03.2021

Принята к опубликованию 11.11.2021

Received 03.03.2021

Accepted 11.11.2021