

08

Структурная модель усиления нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя

© А.К. Микитаев, Г.В. Козлов

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
360004 Нальчик, КБР, Россия
e-mail: i_dolbin@mail.ru

(Поступило в Редакцию 14 декабря 2015 г. В окончательной редакции 25 февраля 2016 г.)

Исследована структурная основа аномально высокой степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя. Показано, что этот эффект обусловлен отсутствием взаимодействий между углеродными нанотрубками и сопровождающим его резким повышением уровня межфазной адгезии. С точки зрения структуры нанонаполнителя окончание этого эффекта обусловлено достижением трех критических точек структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице: порогов перколяции и агрегативной устойчивости нанонаполнителя и начала формирования „замкнутых“ кольцеобразных структур углеродных нанотрубок.

Введение

В последние годы появился ряд работ [1–4], демонстрирующих значительное усиление (повышение модуля упругости) разных полимеров при введении ультрамалых (меньше 1 мас.%) содержаний углеродных нанотрубок (УНТ). Попытки объяснить этот эффект в рамках многочисленных микромеханических моделей [5] не привели к успеху, что позволило авторам [6] предположить неконструктивность рассмотрения УНТ в качестве армирующего элемента.

Неоднократно отмечалось [3,4], что в рассматриваемых нанокомпозитах существует очень большая доля межфазных областей φ_{if} , намного превышающая относительную объемную долю собственно нанонаполнителя φ_n . Так, авторы [7] выполнили оценку радиуса межфазной области R_{if} и обнаружили, что при $\varphi_n = 0.05$ мас.% УНТ величина $R_{if} = 226$ nm, т.е. превышает средний радиус УНТ r_{CNT} , равный ~ 8.75 nm, примерно в 26 раз. Нетрудно видеть, что в этом случае величина φ_{if} превышает φ_n почти на три порядка. Этот факт заслуживает особого внимания, поскольку модуль упругости межфазных областей существенно выше соответствующего показателя для объемной полимерной матрицы [3]. Так, авторы [8] с помощью наноскопических методик экспериментально продемонстрировали, что в случае дисперсно-наполненных нанокомпозитов — бутадиен-стирольный каучук/наносунгит (БСК/наносунгит) — величина модуля упругости межфазных областей примерно в 6.0–8.5 раз превышает соответствующий показатель для объемной полимерной матрицы и только в 1.5 раза ниже модуля упругости собственно нанонаполнителя (наносунгита). В рамках разработанной авторами [9] модели на примере нанокомпозитов поливиниловый спирт/углеродные нанотрубки было показано, что модуль упругости агрегатов углеродных нанотрубок и межфазных областей имеет сравни-

мые значения (71 ± 5.5 и 46 ± 5.5 GPa соответственно). Эти данные предполагают, что межфазные области могут быть таким же армирующим элементом структуры нанокомпозита, как и собственно нанонаполнитель, что привело к пересмотру существующих концепций усиления нанокомпозитов.

Авторы [10,11] предложили перколяционную модель усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, предполагающую переход армирующей компоненты структуры нанокомпозита от полимерной матрицы (или, более точно, межфазных областей) к каркасу УНТ, который реализуется при достижении порога перколяции УНТ. В связи с этим возникает еще один принципиальный вопрос относительно определения самого понятия „нанокомпозит“ или, более точно, „истинный нанокомпозит“. Очевидно, что в основу этого определения должен быть положен структурный принцип. Например, в работе [12] была предложена следующая классификация полимерных композитов вообще: при $\varphi_n < 0.01$ это истинные нанокомпозиты, которые усиливаются только межфазными областями, в интервале $\varphi_n = 0.01–0.10$ находятся промежуточные нанокомпозиты, в которых усиление реализуется одновременно за счет и наполнителя, и межфазных областей, и при $\varphi_n > 0.1$ — это микрокомпозиты, которые усиливаются преимущественно наполнителем.

И в заключение отметим очень важный аспект. Как известно [13], увеличение толщины межфазного слоя предполагает повышение уровня межфазной адгезии. Очень большие значения толщины межфазных областей в полимерных нанокомпозитах предполагают соответствующий уровень межфазной адгезии, который намного превышает уровень совершенной адгезии по Кернеру, т.е. реализацию эффекта наноадгезии [14].

Исходя из сказанного выше, целью настоящей работы является определение структурных основ сильного уси-

ления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя и последующего его спада, а также определение понятия „истинный нанокомпозит“.

Методика эксперимента

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие диаметр 16.6 ± 3.9 нм и длину 1.2 ± 0.6 мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами $-\text{OH}$ для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в рассматриваемых нанокомпозитах варьировалось в пределах 0.065–1.30 масс.% [2].

Нанокомпозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокомпозитов толщиной 0.075 мм получены методом полива их растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использованы образцы в виде полос с размерами 10×2.5 мм [2].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов нанокомпозитов ПММА/МУНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели Z100 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [2].

Результаты и их обсуждение

Авторы [15] предложили следующее перколяционное соотношение:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1.7}, \quad (1)$$

где E_n и E_m — модуль упругости композита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления композита).

С учетом указанной выше роли межфазных областей авторы [14] предложили модифицированный вариант уравнения (1):

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1.7}, \quad (2)$$

где E_n — модуль упругости нанокомпозита.

В работе [2] было показано, что зависимость напряжения разрушения нанокомпозитов ПММА/МУНТ σ_f^n от содержания МУНТ φ_n распадается на два участка. На первом из указанных участков зависимость $\sigma_f^n(\varphi_n)$ при $\varphi_n \leq 0.0020$ линейна, на втором при $\varphi_n \geq 0.012$ — криволинейна (приблизительно квадратична). Это обстоятельство позволяет использовать две модели (линейную и квадратичную) [16] для описания указанной зависимости. Линейную модель можно записать следующим образом [17]:

$$\frac{\sigma_f^n}{\sigma_f^m} = a\varphi_n + b, \quad (3)$$

где σ_f^n и σ_f^m — напряжение разрушения нанокомпозита и матричного полимера соответственно, a и b — констан-

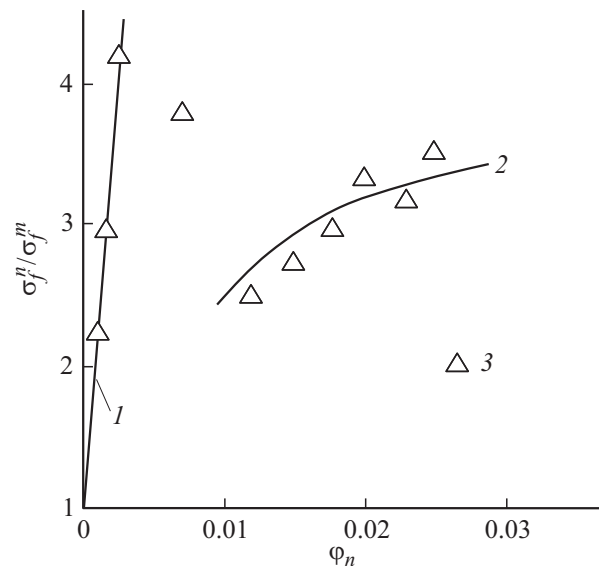


Рис. 1. Зависимости относительного напряжения разрушения σ_f^n/σ_f^m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПММА/МУНТ. 1, 2 — теоретические зависимости, рассчитанные согласно уравнениям (3), (1) и (7), (2), 3 — экспериментальные данные. Величины φ_n^{ag} , φ_n^{cr} и φ_c находятся в интервале объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_n = 0.0038-0.0056$.

Экспериментальные и расчетные параметры для нанокомпозитов ПММА/МУНТ

φ_n	σ_f^n , МПа	b_a	ξ	$\psi \times 10^4$
0.0006	16	126	-112.7	1.1
0.0012	21	94	-72.6	1.9
0.0020	30	62	-56.5	4.0
0.0040	32	46	-60.5	6.1
0.0064	27	5.0	-2.0	12.8
0.0120	16	7.8	-6.0	27.0
0.0160	18	2.1	-4.8	31.1
0.0200	19	1.8	-3.9	34.5
0.0250	23	1.5	-2.2	37.8
0.0270	24	1.2	-0.2	39.7

ты. Необходимые для расчета параметров a и b , а также построения графика рис. 1 данные приведены в таблице ($\sigma_f^m = 7$ МПа [2]).

Очевидно, что константа b в уравнении (3) приблизительно равна единице, а константа a характеризует взаимодействие полимер–нанонаполнитель или уровень межфазной адгезии. Из данных рис. 1 следует, что зависимость $(\sigma_f^n/\sigma_f^m)(\varphi_n)$ на первом участке ($\varphi_n \leq 0.0020$) хорошо описывается уравнением (3) при $a = 1820$ и $b = 1.0$. Обращает на себя внимание очень высокое значение коэффициента a , которое на 3 порядка выше приведенных в работе [17] для тройных нанокомпозитов полипропилен/органоглина/карбонат кальция (ПП/ММТ/ CaCO_3), что предполагает очень высокий

уровень межфазной адгезии для рассматриваемых нанокомпозитов ПММА/МУНТ. Проверить это предположение можно с помощью двух моделей — перколяционной [14] и микромеханической [18]. Первая из указанных моделей использует безразмерный параметр b_α для количественного описания уровня межфазной адгезии. Величину b_α можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [14]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(cb_\alpha\varphi_n)^{1.7}, \quad (4)$$

где c — постоянный коэффициент, равный ~ 2.8 в случае УНТ.

Параметр b_α позволяет установить не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, $b_\alpha = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1.0$ — совершенную адгезию по Кернеру, а условие $b_\alpha > 1.0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [14]. Оценки, согласно уравнению (4), дали значения $b_\alpha = 14.2\text{--}114.8$ для нанокомпозитов ПММА/МУНТ и $b_\alpha = 0.22\text{--}0.67$ для тройных нанокомпозитов ПП/ММТ/СаСО₃, что демонстрирует очень сильный эффект наноадгезии для первых и подтверждает реальность величины $a = 1820$, полученной согласно уравнению (3).

Сато и Фурукава [18] предложили следующее уравнение для описания степени усиления E_c/E_m полимерных композитов:

$$\frac{E_c}{E_m} = \left(1 + \frac{0.5\varphi_n^{2/3}}{1 - \varphi_n^{1/3}}\right) (1 - \psi\xi) - \frac{\varphi_n^{2/3}\psi\xi}{(1 - \varphi_n^{1/3})\varphi_n}, \quad (5)$$

где

$$\psi = \left(\frac{\varphi_n}{3}\right) \left(\frac{1 + \varphi_n^{1/3} - \varphi_n^{2/3}}{1 - \varphi_n^{1/3} + \varphi_n^{2/3}}\right), \quad (6)$$

а параметр ξ характеризует уровень межфазной адгезии, где $\xi = 1.0$ означает отсутствие межфазной адгезии, а $\xi = 0$ — совершенную адгезию по Кернеру.

Оценки, согласно уравнениям (5) и (6), показали, что $\xi = -112.7$ для нанокомпозитов ПММА/МУНТ. Столь высокие по абсолютной величине и отрицательные по знаку значения ξ подтверждают очень высокий уровень межфазной адгезии для рассматриваемых нанокомпозитов с учетом того факта, что изменение указанного уровня от 1.0 до 0 определяет интервал отсутствие адгезии-совершенная адгезия [18]. Отметим, что и для ряда других нанокомпозитов получены достаточно большие по абсолютной величине и отрицательные по знаку значения ξ в интервале $-0.4\text{--}-28.6$ [17,19,20].

Для нанокомпозитов ПММА/МУНТ при $\varphi_n \geq 0.012$ наблюдается криволинейная (квадратичная) зависимость, которая может быть описана общим уравнением [16]

$$\frac{\sigma_f^n}{\sigma_f^m} = x\varphi_n^2 + y\varphi_n + z, \quad (7)$$

где константа x выражает взаимодействие между частицами (агрегатами частиц) наноаполнителя, а y —

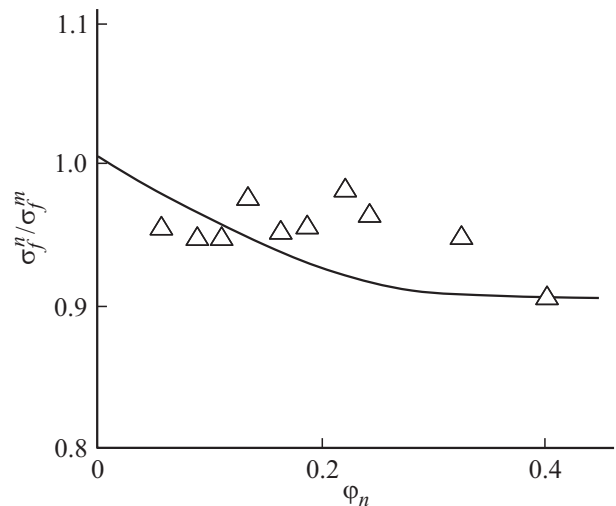


Рис. 2. Зависимость относительного напряжения разрушения σ_f^n/σ_f^m от объемного содержания наноаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПП/ММТ/СаСО₃.

взаимодействия наноаполнитель–полимерная матрица. При $\varphi_n = 0$ $\sigma_f^n \approx \sigma_f^m$, и поэтому можно принять $z \approx 1$.

Определив константы x и y методом подбора, уравнение (7) можно переписать для рассматриваемых нанокомпозитов ПММА/МУНТ следующим образом (рис. 1):

$$\frac{\sigma_f^n}{\sigma_f^m} = -4000\varphi_n^2 + 190\varphi_n + 1. \quad (8)$$

Для тройных нанокомпозитов ПП/ММТ/СаСО₃ с содержанием ММТ 2 мас.% уравнение (7) записывается в виде [17]

$$\frac{\sigma_f^n}{\sigma_f^m} = -36.84\varphi_n^2 + 3.49\varphi_n + 0.91. \quad (9)$$

Сравнение уравнений (8) и (9) демонстрирует ряд интересных наблюдений. Во-первых, в обоих указанных уравнениях коэффициент x отрицательный, а y — положительный. Это означает, что наличие взаимодействий между частицами наноаполнителя ($x \neq 0$) снижает относительное напряжение разрушения тем больше, чем сильнее эти взаимодействия ($x < 0$). Во-вторых, взаимодействия полимерная матрица-наноаполнитель приводят к повышению относительного напряжения разрушения тем больше, чем сильнее эти взаимодействия ($y > 0$). В третьих, уравнения (8) и (9) подтверждают общеизвестный факт [21], что при отсутствии взаимодействий полимерная матрица-наноаполнитель ($y = 0$) напряжение разрушения нанокомпозита будет ниже аналогичного показателя для матричного полимера. В-четвертых, взаимодействия как между частицами (агрегатами частиц) наноаполнителя, так и между полимерной матрицей и наноаполнителем гораздо сильнее для углеродных нанотрубок, чем для дисперсных наноаполнителей и органоглины. Это подтверждает

известный факт взаимодействия с полимерной матрицей углеродных нанотрубок даже с немодифицированной поверхностью [22,23]. Оценки, согласно уравнению (4), показали, что при $\varphi_n \geq 0.012$ величина $b_\alpha \approx 2.1$ для нанокompозитов ПММА/МУНТ и $b_\alpha \approx 0.45$ для тройных нанокompозитов ПП/ММТ/СаСО₃. Эти оценки подтверждаются самой формой зависимостей $(\sigma_f^n/\sigma_f^m)(\varphi_n)$ для указанных нанокompозитов. На рис. 2 приведена зависимость $(\sigma_f^n/\sigma_f^m)(\varphi_n)$ для тройных нанокompозитов ПП/ММТ/СаСО₃, построенная по данным работы [17], которая оказалась криволинейной и вогнутой, что указывает на плохую межфазную адгезию в этих нанокompозитах [16], где уровень указанной адгезии ниже совершенной по Кернеру ($b_\alpha \approx 0.45 < 1.0$). И наоборот, аналогичная зависимость для нанокompозитов ПММА/МУНТ, приведенная на рис. 1, является выпуклой, что является признаком хорошей межфазной адгезии [16] ($b_\alpha \approx 2.1 > 1.0$).

Следовательно, изложенные выше результаты предполагают, что фундаментальным физическим основанием аномально высоких значений степени усиления E_n/E_m (зависимости $(E_n/E_m)(\varphi_n)$ и $(\sigma_f^n/\sigma_f^m)(\varphi_n)$ для нанокompозитов ПММА/МУНТ полностью симбатны [2]) при ультрамалых содержаниях нанотрубок является отсутствие взаимодействия между нанотрубками в полимерной матрице. Дополнительным фактором является высокий уровень межфазной адгезии полимерная матрица–углеродные нанотрубки по сравнению с другими классами нанонаполнителей для полимерных нанокompозитов. Структурной основой для указанного на рис. 1 перехода в интервале $\varphi_n = 0.002–0.012$ является изменение структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице, которое характеризуется тремя критическими точками. Первой из них является порог перколяции УНТ φ_c , который представляет собой общую особенность всех нанонаполнителей. Однако особенностью УНТ, обладающих очень высокой степенью анизотропии и низкой поперечной жесткостью, служит достижение порога перколяции при очень малых значениях φ_n порядка 10^{-3} [24], тогда как для дисперсных частиц порог перколяции реализуется при $\varphi_n \approx 0.16$ по схеме касающихся сфер и $\varphi_n \approx 0.34$ по схеме перекрывающихся сфер [15]. Вторая критическая точка является специфической для УНТ в силу указанных выше особенностей. Как известно [24,25], УНТ формируют в полимерной матрице кольцеобразные структуры радиуса R_{CNT} и критическая концентрация φ_n^{cr} соответствует формированию „замкнутых“ кольцеобразных структур УНТ. И наконец, третья критическая точка представляет собой порог агрегативной устойчивости наночастиц φ_n^{ag} , который определяет начало процесса их агрегации. Величины $\varphi_c = 0.0056$ и $\varphi_n^{cr} = 0.0047$ для нанокompозитов ПММА/МУНТ приняты согласно данным работы [26], а для расчета параметра φ_n^{ag} использована следующая методика [27]. При рассмотрении агрегативной устойчивости в дисперсных системах предложено следующее

выражение [28]:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a^2}, \quad (10)$$

где σ_m — поверхностная энергия, $\gamma \approx 10$ — безразмерная константа, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, a — размер структурной единицы.

Уравнение (10) имеет размерность поверхностного натяжения и фактически представляет собой характерную энергию тепловой подвижности, отнесенную к поверхности структурной единицы. Самопроизвольное диспергирование становится возможным (микрорегерогенная система устойчива), если величина σ_m в уравнении (10) превышает поверхностную энергию порядка $0.01–0.10 \text{ J/m}^2$ в системе (энергетический выигрыш от участия частицы в тепловом движении превышает затраты энергии при увеличении площади межфазной границы) [28].

Уравнение (10) получено при условии 100%-ного содержания частиц ($\varphi_n = 1, 0$) и поэтому для нанокompозитов, имеющих малое содержание таких частиц, требуется модификация этого уравнения следующего вида [26]:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a^2 \varphi_n^{ag}}, \quad (11)$$

где φ_n^{ag} — порог агрегативной устойчивости нанонаполнителя на шкале его концентраций.

Оценка величины φ_n^{ag} , согласно уравнению (11) при $a = D_{CNT}$, где D_{CNT} — диаметр углеродной нанотрубки, равный $\sim 17.5 \text{ nm}$ [2], $\sigma_m = 0.05 \text{ J/m}^2$ и $T = 413 \text{ K}$ (температура полимеризации ПММА in situ), дает величину 0.0038 . Следовательно, все критические концентрации МУНТ попадают в достаточно узкий интервал $\varphi_n = 0.0038–0.0056$, который расположен именно в области перехода от не взаимодействующих МУНТ к взаимодействующим: $\varphi_n = 0.002–0.012$ (рис. 1).

Следовательно, изложенные выше данные продемонстрировали, что истинными нанокompозитами являются такие, в которых частицы нанонаполнителя (например, углеродные нанотрубки) не взаимодействуют между собой. Отсутствие взаимодействия позволяет избежать агрегации нанонаполнителя в любой форме. Для углеродных нанотрубок наиболее простым с теоретической точки зрения методом является их ориентация в одном направлении. Как известно [29], это дает максимальный эффект с точки зрения улучшения механических свойств нанокompозитов.

В заключение отметим, что сильное снижение коэффициента a в уравнении (3) по сравнению с коэффициентом u в уравнении (4) от 1820 до 190 (или соответствующее снижение b_α от 14.2–114.8 до 2.1) предполагает аналогичное уменьшение доли межфазных областей [13], что совместно с увеличением содержания нанонаполнителя φ_n предполагает переход от усиления только межфазными областями к совместному усилению межфазными областями и нанонаполнителем нанокompозитов ПММА/МУНТ.

Заключение

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что фундаментальной причиной аномально высокой степени усиления при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки является отсутствие взаимодействия углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита. Начало взаимодействия указанных нанотрубок реализуется при достижении трех критических точек их структуры (порога перколяции, порога агрегативной устойчивости и начала формирования „замкнутых“ кольцеобразных структур), которые очень близко располагаются на шкале концентрации нанонаполнителя. Только последняя из указанных критических точек является специфической для углеродных нанотрубок. Появление взаимодействий этого нанонаполнителя приводит к значительному снижению уровня межфазной адгезии и переходу структурного механизма усиления нанокompозитов от усиления межфазными областями к совместному усилению и межфазными областями, и собственно нанонаполнителем.

Список литературы

- [1] Miyagawa H., Drzal L.T. // *Polymer*. 2004. Vol. 45. N 14. P. 5163–5170.
- [2] Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. N 12. P. 1608–1614.
- [3] Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. // *Высокомолек. соед. А*. 2011. Т. 53. Вып. 6. С. 897–905.
- [4] Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Гришук А.А., Кулагина Г.С., Лесничая В.А., Ольхов Ю.А., Рябенко А.Г., Сульянов С.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 2012. Т. 54. Вып. 4. С. 568–577.
- [5] Ahmed S., Jones F.R. // *J. Mater. Sci.* 1990. Vol. 25. N 12. P. 4933–4942.
- [6] Zhuang G.S., Sui G.X., Sun Z.S., Yang R. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2006. Vol. 102. N 12. P. 3664–3672.
- [7] Jeong W., Kessler M.R. // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. N 23. P. 7060–7068.
- [8] Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. // *Физическая мезомеханика*. 2012. Т. 15. Вып. 9. С. 21–34.
- [9] Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nagy J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. // *Polymer*. 2006. Vol. 47. N 23. P. 8556–8561.
- [10] Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *Физика и механика материалов*. 2015. Т. 22. Вып. 2. С. 101–106.
- [11] Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 961–964.
- [12] Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш. // *Нано- и микросистемная техника*. 2014. Вып. 8. С. 43–46.
- [13] Schnell R., Stamm M., Creton C. // *Macromolecules*. 1998. Vol. 31. N 7. P. 2284–2292.
- [14] Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. *Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений*. М.: Наука, 2009. 278 с.
- [15] Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. *Синергетика композитных материалов*. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
- [16] Bigg D.M. // *Polymer Composites*. 1987. Vol. 8. N 2. P. 115–122.
- [17] Zare Y., Garmabi H. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2012. Vol. 123. N 8. P. 2309–2319.
- [18] Sato Y., Furukawa J. // *Rubber Chemistry and Technology*. 1963. Vol. 36. N 5. P. 1081–1093.
- [19] Zare Y., Daraei A., Vatani M., Aghasafari P. // *Comp. Mater. Sci.* 2014. Vol. 81. N 3. P. 612–616.
- [20] Zare Y. // *Intern. J. Adhesion and Adhesives*. 2014. Vol. 54. N 1. P. 67–71.
- [21] Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. // *Механика композитных материалов*. 1986. Т. 22. Вып. 2. С. 231–234.
- [22] Cadek M., Coleman J.M., Ryan K.P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nady J.B., Szostak K., Beguin F., Blau W.J. // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4. N 2. P. 353–356.
- [23] Luo D., Wang W.-X., Takao Y. // *Polymer Composites*. 2007. Vol. 28. N 5. P. 688–695.
- [24] Schaefer D.W., Justice R.S. // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. N 24. P. 8501–8517.
- [25] Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloe V.Z., Karnet Yu.N. // *Nanomechanics Sci. Techn.* 2012. Vol. 3. N 2. P. 99–124.
- [26] Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *Доклады АН*. 2015. Т. 462. Вып. 1. С. 41–44.
- [27] Козлов Г.В., Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Микитаев А.К. // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2014. Т. 4. Вып. 6. С. 52–56.
- [28] Смирнов В.А., Королев Е.В., Альбакасов А.И. // *Нанотехнологии в строительстве*. 2011. Вып. 4. С. 17–27.
- [29] Moniruzzaman M., Winey K.L. // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. N 16. P. 5194–5205.