

INVESTIGATION OF THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON ABS PLASTIC AND FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES FOR 3D PRINTING OF BIPOLAR PLATES

*Sergey Mansurovich Khantimerov^{1a}, Ranis Ramisovich Garipov¹,
Yuliya Mansurovna Khantimerova², Pavel Nikolaevich Togulev¹,
Nail Muratovich Suleimanov¹*

¹ Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia

² Institute of Applied Research, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, 36A Levo-Bulachnaya st., 420111 Kazan, Russia

^a khantim@mail.ru

ABSTRACT

An electrically conductive filament based on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and functionalized single-walled carbon nanotubes (f-SWNTs) was developed and fabricated. The SWNTs were functionalized by acid treatment in an HNO₃/HCl mixture at 60 °C for 4 h, which allowed modification of the nanotube surface and improved their dispersion in the polymer matrix. Electrically conductive filaments with a diameter of 1.75±0.05 mm and an f-SWNT content of 0.05–1.5 wt.% were produced. Using the developed filament, a laboratory-scale bipolar plate (BPP) specimen with a gas distribution channel system was fabricated by fused deposition modeling (FDM). The dependence of the electrical conductivity of the samples on filler concentration was investigated using the four-probe method. The electrical percolation threshold of the ABS/f-SWNT system was approximately 0.1 wt.%, which was associated with the formation of a continuous conductive network at a low carbon nanotube content. The maximum electrical conductivity of 1.1×10⁻³ S/cm was achieved for samples containing 1.5 wt.% f-SWNTs and printed at the optimum temperature of 250 °C. The obtained results demonstrate the potential of the developed ABS/f-SWNT composite for rapid prototyping of BPPs for low-power electrochemical devices, including fuel cells and electrolyzers.

KEYWORDS

Carbon nanotubes; ABS; electrical conductivity; FDM printing; bipolar plate.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АБС-ПЛАСТИКА И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ БИПОЛЯРНЫХ ПЛАСТИН

*Сергей Мансурович Хантимеров^{1a}, Ранис Рамисович Гарипов¹,
Юлия Мансуровна Хантимерова², Павел Николаевич Тоголев¹,
Наиль Муратович Сулейманов¹*

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

² Институт прикладных исследований АН РТ, Россия, 420111 Казань, ул. Лево-Булачная, 36А

^a khantim@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан и изготовлен электропроводящий филамент на основе акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС) и функционализированных одностенных углеродных нанотрубок (ф-ОУНТ). Функционализацию ОУНТ проводили кислотной обработкой в смеси HNO_3/HCl при температуре 60 °С в течение 4 ч, обеспечивающей модификацию поверхности нанотрубок и улучшение их диспергирования в полимерной матрице. Получены электропроводящие филаменты диаметром $1,75 \pm 0,05$ мм с содержанием ф-ОУНТ 0,05–1,5 мас.%. С использованием разработанного филамента методом послойного наплавления (FDM) изготовлен лабораторный образец БПП с системой газораспределительных каналов. Четырехзондовым методом исследована зависимость электропроводности образцов от концентрации наполнителя. Перколяционный порог электропроводности системы АБС/ф-ОУНТ составил ~0,1 мас.%, что связано с формированием непрерывной проводящей сети при низком содержании углеродных нанотрубок. Максимальная электропроводность образцов с концентрацией ф-ОУНТ 1,5 мас.%, отпечатанных при оптимальной температуре 250 °С, составила $1,1 \times 10^{-3}$ См/см. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения разработанного АБС/ф-ОУНТ-композиата для быстрого прототипирования БПП маломощных электрохимических устройств – топливных элементов и электролизеров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Углеродные нанотрубки; АБС; электропроводность; FDM-печать; биполярная пластина.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают исключительным сочетанием высокой электропроводности (до 10^6 См/м для металлических ОУНТ), механической прочности (~150 ГПа) и малой плотности (~1,3 г/см³), что делает их перспективным функциональным наполнителем для полимерных матриц [1, 2]. Композиционные материалы на основе УНТ находят применение в авиакосмической промышленности [3], сенсорике [4, 5], в гибкой электронике и приборостроении [6, 7] и химических сенсорах [8]. Одним из перспективных направлений является применение электропроводящих полимерных УНТ-композитов в качестве материала биполярных пластин (БПП) топливных элементов

с протонообменной мембраной и электролизеров.

БПП выполняет в электрохимическом устройстве несколько функций: распределение реагентов по активной зоне через систему газовых каналов, отвод продуктов реакции и образующейся воды, токобор между соседними ячейками, а также отвод тепла [9, 10]. Традиционно БПП изготавливают из графита или стали, однако эти материалы имеют существенные недостатки: графит – хрупкость и сложность прецизионной обработки каналов, сталь – подверженность коррозии в кислой среде [9, 11].

Компромиссным решением служат полимерные композиты с проводящими напол-

нителями (сажа, графит, УНТ, графен), которые допускают формование под давлением и обеспечивают коррозионную стойкость [10]. Вместе с тем традиционные методы изготовления – прессование реактопластичных и термопластичных масс, механическая фрезеровка – существенно ограничивают свободу проектирования топологии каналов и повышают себестоимость мелкосерийного и прототипного производства.

Аддитивные технологии, в частности метод послойного наплавления (Fused Deposition Modeling, FDM), позволяют изготавливать изделия практически произвольной геометрии из термопластичных материалов без специальной оснастки [12, 13]. Возможность прямой FDM-печати БПП с газораспределительными каналами серпентинного, параллельного или интерполярного типа была продемонстрирована рядом исследовательских групп [14, 15]. Тем не менее большинство работ используют нейтральные полимеры в качестве конструкционного материала каналов с последующим металлическим напылением или покрытием для обеспечения токопроводимости [14]. Прямая печать электропроводящим термопластичным композитом, не требующим последующей обработки, остается в значительной мере неизученной областью.

В настоящей работе разработан электропроводящий филамент на основе АБС и функционализированных ОУНТ (ф-ОУНТ), изготовлен лабораторный образец БПП методом FDM-печати и исследованы его электрофизические характеристики.

1. Методика исследований

В настоящей работе принята следующая терминология: термин «АБС/ф-ОУНТ-филамент» (или «электропроводящий филамент») используется для обозначения прутка диаметром 1,75 мм, являющегося исходным

материалом для FDM-печати; термин «АБС/ф-ОУНТ-композит» (или «композиционный материал») применяется для обозначения полимерного материала в целом, в том числе в виде напечатанных образцов и готовых изделий.

Материалы.

В качестве полимерной матрицы использовали гранулы АБС марки ABS-1035 производства ПАО «КазаньОргСинтез» (Россия). В качестве проводящего наполнителя применяли одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) марки Tuball™ производства OCSiAl (Россия). Основные технические характеристики ОУНТ приведены в табл. 1.

Диаметр нанотрубок марки Tuball™ составляет ~1,6 нм, длина – более 5 мкм, что обуславливает высокое аспектное отношение $l/d > 3000$. Данная геометрия наполнителя является ключевым фактором снижения перколяционного порога: согласно теории перколяции, увеличение аспектного отношения волокнистого наполнителя позволяет формировать сплошную проводящую сеть при меньшей объемной доле наполнителя [1, 2]. Для получения высококачественного электропроводящего АБС-композита, пригодного для FDM-печати, оптимальный диапазон геометрических параметров УНТ составляет: диаметр 1–5 нм (одностенные и двустенные нанотрубки), длина 1–10 мкм. Трубки с длиной менее 1 мкм требуют значительно большего содержания наполнителя для формирования проводящей сети, тогда как трубки длиной более 10 мкм склонны к спутыванию и образованию агломератов при экструзии, что ухудшает однородность распределения в матрице и снижает технологичность переработки (нестабильность давления экструзии, засорение сопла) [16, 17].

Таблица 1. Технические характеристики ОУНТ марки Tuball™**Table 1.** Technical characteristics of Tuball™ SWNTs

Характеристика / Characteristic	Единица / Unit	Значение / Value
Содержание углерода / Carbon content	мас.% / wt%	85
Содержание ОУНТ / SWNT content	мас.% / wt%	≥80
Средний наружный диаметр / Mean outer diameter	нм / nm	1,6±0,4
Длина / Length	мкм / μm	≥5
Металлические примеси / Metallic impurities	мас.% / wt%	<15
Влажность / Moisture	мас.% / wt%	<5

Функционализация ОУНТ.

Для улучшения совместимости ОУНТ с матрицей АБС применяли кислотную обработку в смеси концентрированных кислот HNO_3/HCl в объемном соотношении 1:3 при температуре 60 °С в течение 4 ч с последующим многократным промыванием дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушкой при 80 °С в вакуумном шкафу [18]. Это обеспечивает «привитие» к поверхности нанотрубок карбоксильных и гидроксильных групп, повышающих смачиваемость и полярность поверхности УНТ, что обеспечивает улучшенное диспергирование в полимерной матрице и снижение склонности к агломерации [19].

Изготовление филамента.

Смешение компонентов и получение электропроводящего АБС/ф-ОУНТ-филамента осуществляли на двухшнековом экструдере SHJ 20/42 с регулируемой температурой зон и скоростью вращения шнека. Концентрация ОУНТ варьировалась от 0,05 до 1,5 мас.%. Диаметр получаемого прутка (филамента) составлял $1,75 \pm 0,05$ мм.

FDM-печать образцов и лабораторного образца БПП.

Образцы для исследования электрофизических свойств и лабораторный образец БПП изготавливали на настольном 3D-принтере Bambulab H2D. Параметры печати: диаметр сопла 0,4 мм; высота слоя 0,2 мм; заполнение 100%; скорость печати 40 мм/с; температура стола 90 °С. Температура печатающей головки варьировалась в диапазоне 220–260 °С. Лабораторный образец БПП изготавливали по 3D-модели, содержащей серпентинную систему газораспределительных каналов и контактные площадки для подключения токоъемников.

Измерение электрофизических характеристик.

Электропроводность филамента и FDM-образцов измеряли четырехзондовым методом ван дер Пау на постоянном токе в продольном (in-plane) и поперечном (through-plane) направлениях. Геометрические параметры каналов контролировали инструментально.

2. Результаты и обсуждение

Образование пор в композиционном материале при изготовлении филамента на двухшнековом экструдере удалось предотвратить благодаря комплексу технологических мер: подбору оптимальных режимов экструзии (температуры зон, скорости вращения шнека), наличию зоны дегазации в экструдере, а также предварительной сушке как полимерной матрицы (АБС), так и наполнителя (ф-ОУНТ) перед экструзией. Предварительная сушка материалов исключала присутствие влаги, которая при нагреве образует паровые поры в расплаве; зона дегазации обеспечивала удаление летучих компонентов непосредственно в процессе экструзии. В результате полученный АБС/ф-ОУНТ-филамент не содержал видимых пор и имел однородную структуру по всей длине прутка, что подтверждалось

стабильностью диаметра ($1,75 \pm 0,05$ мм) и воспроизводимостью электрофизических характеристик.

На рис. 1 представлено фото образца биполярной пластины, изготовленной методом FDM-печати из разработанного АБС/ф-ОУНТ-филамента (1,5 мас.%, $T = 250$ °C). Образец воспроизводит заданную топологию серпентинных газораспределительных каналов с приемлемой точностью, что подтверждает технологическую пригодность разработанного материала для FDM-печати изделий сложной геометрии.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности БПП. Характер кривой соответствует перколяционному поведению: наблюдается резкий рост проводимости при достижении критической концентрации наполнителя с последующим выходом на плато.

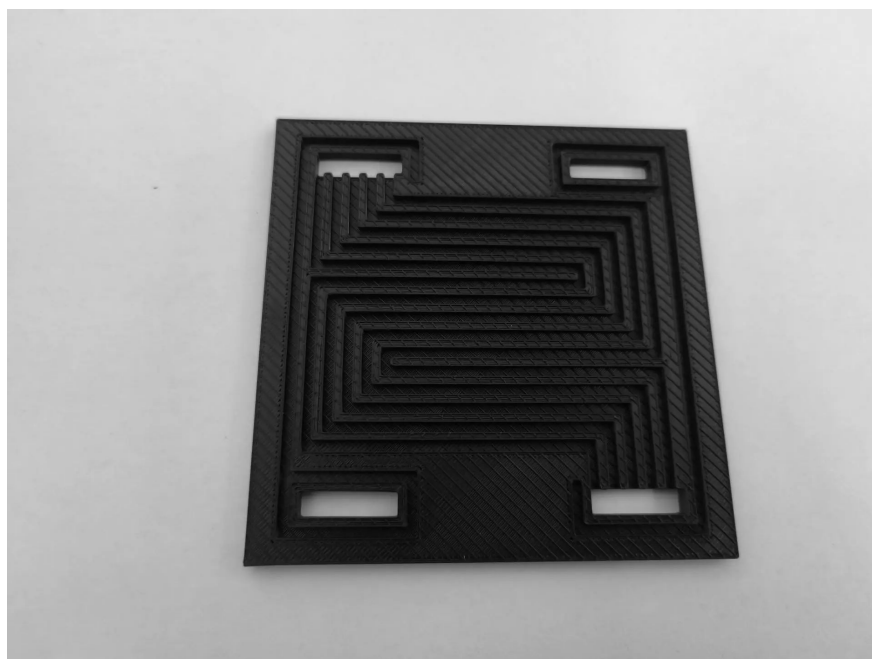


Рис.1. Лабораторный образец биполярной пластины с газораспределительными каналами, изготовленный методом 3D-печати из электропроводящего АБС/УНТ-филамента

Fig. 1. Laboratory sample of a bipolar plate with gas distribution channels, fabricated via 3D printing from electrically conductive ABS/CNT filament

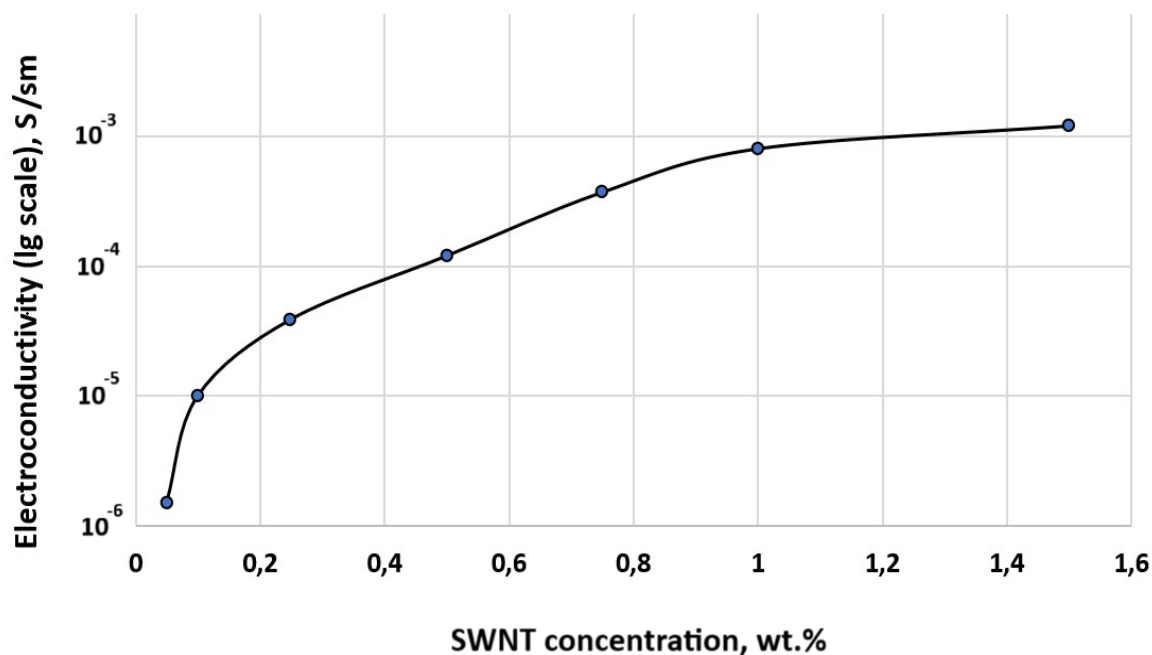


Рис. 2. Концентрационная зависимость электропроводности образца биполярной пластины, изготовленного методом 3D-печати из АБС/УНТ-филамента

Fig. 2. Concentration dependence of the electrical conductivity of a bipolar plate sample fabricated via 3D printing using ABS/CNT-filament

Для системы АБС/ф-ОУНТ перколяционный порог составляет $\sim 0,1$ мас.%. Снижение перколяционного порога при функционализации объясняется улучшенной диспергируемостью нанотрубок в матрице АБС: карбоксильные и гидроксильные группы на поверхности ф-ОУНТ препятствуют агрегации и способствуют формированию развитой проводящей сети при меньшем объемном содержании наполнителя [18, 20].

Данный результат выгодно отличает разработанную систему от опубликованных

аналогов. Sorokin и соавт. [21] фиксируют для АБС/МУНТ перколяционный порог при ~ 2 мас.% исходных МУНТ; Dul и соавт. [16] использовали 6 мас.% МУНТ для достижения приемлемой электропроводности FDM-изделий. Таким образом, применение ф-ОУНТ с малым диаметром (1,6 нм) позволяет сформировать проводящую сеть при существенно меньшем содержании наполнителя, снижая вязкость расплава и сохраняя технологичность экструзии.

Таблица 2. Электропроводность FDM-изделий из систем полимер/УНТ – сравнение с литературными данными

Table 2. Electrical conductivity of polymer/CNT FDM-printed composites: comparison with literature data

Система / System	УНТ, мас.% / CNT, wt%	σ , См/см / S/cm	Тип / Type
АБС/МУНТ [13]	4,76	$\sim 4 \times 10^{-3}$	МУНТ
АБС/фМУНТ [21]	5	$\sim 1,4 \times 10^{-5}$	фМУНТ
PLA/МУНТ [2]	3 об. %	$\sim 1 \times 10^{-2}$	МУНТ
АБС/ф-ОУНТ (наст. работа)	1,5	$1,1 \times 10^{-3}$	ф-ОУНТ

Полученное значение электропроводности АБС/ф-ОУНТ при 1,5 мас.% ($1,1 \times 10^{-3}$ См/см) на порядок превышает данные Sorokin и соавт. [21] для функционализированных МУНТ при 5 мас.%. Это подчеркивает преимущество использования ОУНТ с малым диаметром ($\sim 1,6$ нм): высокое соотношение длина/диаметр одностенных трубок обеспечивает формирование более разветвленной проводящей сети при меньшем содержании наполнителя [1, 2].

Принципиальным ограничением разработанного материала является малая концентрация наполнителя (1,5 мас.%), обусловленная стремлением сохранить технологичность экструзии и FDM-печати. Ожидается, что повышение концентрации ОУНТ выше 3 мас.% в системах АБС/ОУНТ может привести к резкому росту вязкости расплава и нестабильности экструзии [16, 21, 22]. Перспективным направлением является введение гибридного наполнителя (ОУНТ + технический углерод или ОУНТ + графит) для достижения синергизма проводящих сетей [23]. Тем не менее полученные характеристики достаточны для применения изготовленных БПП в маломощных исследовательских топливных элементах, электролизерах и лабораторных электрохимических ячейках, где основным требованием служит воспроизводимость геометрии каналов и химическая инертность материала. Предложенная технология FDM-печати позволяет осуществлять быстрое прототипирование и функциональные испытания различных топологий каналов без изготовления дорогостоящей прессочной оснастки.

Заключение

В ходе работы был изготовлен электропроводящий композиционный филамент на основе АБС и функционализированных ОУНТ (ф-ОУНТ) марки Tuball с диаметром прутка 1,75 мм, пригодный для FDM-печати. Было установлено, что функционализация ОУНТ смесью HNO_3/HCl снижает

перколяционный порог электропроводности системы АБС/УНТ до $\sim 0,1$ мас.%. Максимальная удельная электропроводность FDM-образцов из АБС/ф-ОУНТ (1,5 мас.%) составила $1,1 \times 10^{-3}$ См/см при температуре печати 250 °С. Оптимальный диапазон температуры FDM-печати составил 240–250 °С; выход за его пределы приводил к снижению электропроводности. Методом FDM-печати изготовлен лабораторный образец БПП с серпентинной системой газораспределительных каналов. Достигнутая электропроводность делает разработанный композит потенциально пригодным для изготовления прототипных и исследовательских БПП маломощных электрохимических устройств. Дальнейшие исследования направлены на повышение концентрации ОУНТ при сохранении технологичности, введение гибридного наполнителя и оптимизацию геометрии газораспределительных каналов.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН (в части функционализации углеродных нанотрубок и изготовления композиционного материала) и при финансовой поддержке Фонда науки и технологий Республики Татарстан (Соглашение № 47 от 05.08.2026 г., в части изготовления электропроводящего филамента, биполярной пластины и исследования ее электрофизических свойств).

This work was carried out within the framework of the state assignment given to FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (regarding the functionalization of carbon nanotubes and the fabrication of the compositematerial) and with the financial support of the Science and Technology Foundation of the Republic of Tatarstan (Agreement No. 47 dated August 5, 2026, regarding the fabrication of the electrically conductive filament, bipolar plate and the investigation of its electrophysical properties).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nurazzi N.M., Asyraf M.R.M., Khalina A. et al. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: An overview // *Polymers*. 13(7), 1047 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13071047>.
2. Mora A., Verma P., Kumar S. Electrical conductivity of CNT/polymer composites: 3D printing, measurements and modeling // *Composites Part B: Engineering*. 183, 107600 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107600>.
3. Iqbal A., Saeed A., Ul-Hamid A. A review featuring the fundamentals and advancements of polymer/CNT nanocomposite application in aerospace industry // *Polymer Bulletin*. 78, 539–557 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03096-0>.
4. Hia I.L., Snyder A.D., Turicek J.S., et al. Electrically conductive and 3D-printable copolymer/MWCNT nanocomposites for strain sensing // *Composites Science and Technology*. 232, 109850 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109850>.
5. Zhao D., Liu X., Meves J., et al. 3D Printed and embedded strain sensors in structural composites for loading monitoring and damage diagnostics // *Journal of Composites Science*. 7(10), 437 (2023). <https://doi.org/10.3390/jcs7100437>.
6. Bajpai A., Jain P.K. Investigation on 3D printing of graphene and multi-walled carbon nanotube mixed flexible electrically conductive parts using fused filament fabrication // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 32, 6319–6328 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07574-x>.
7. Sheikh T., Behdinin K. Novel experimental and multiscale study of additively manufactured ABS-carbon nanotubes nanocomposites // *Applied Materials Today*. 35, 101963 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101963>.
8. Sharifi J., Rizvi G., Fayazfar H. Sustainable 3D printing of enhanced carbon nanotube-based polymeric nanocomposites: green solvent-based casting for eco-friendly electrochemical sensing applications // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 131, 4825 (2024). <https://doi.org/10.1007/s00170-024-13337-w>.
9. Wilberforce T., Ijaodola O., Ogungbemi E., et al. Technical evaluation of proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance – a review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 113, 109286 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109286>.
10. Li W., Xie Z., Zeng H. Current status of research on composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs): nanofillers and structure optimization // *RSC Advances*. 14, 7316 (2024). <https://doi.org/10.1039/D3RA08054D>.
11. Chen J., Fan R., Qin N., et al. Recent advances on materials and technologies of composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell // *Journal of Power Sources*. 594, 234009 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.234009>.
12. Kristiawan R.B., Imaduddin F., Ariawan D., Arifin Z. A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters // *Open Engineering*. 11, 639–649 (2021). <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0063>.
13. Podsiadły B., Matuszewski P., Skalski A., Słoma M. Carbon nanotube-based composite filaments for 3D printing of structural and conductive elements // *Applied Sciences*. 11(3), 1272 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11031272>.
14. Piri H., Bi X.T., Li H., Wang H. 3D-printed fuel-cell bipolar plates for evaluating flow-field performance // *Clean Energy*. 4(2), 142–157 (2020). <https://doi.org/10.1093/ce/zkaa007>.
15. Madheswaran D.K., Thangavelu P. MWCNT-infused polyaniline composite-based bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells fabricated via 3D printing // *Ionics*. 30, 6349–6368 (2024). <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05743-7>.
16. Dul S., Fambri L., Pegoretti A. Filaments production and fused deposition modelling of ABS/carbon nanotubes composites // *Nanomaterials*. 8(1), 49 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8010049>.
17. Shaqour B., Abuabiah M., Abdel-Fattah S., et al. Gaining a better understanding of the extrusion process in fused filament fabrication 3D printing: a review // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 114, 1279–1291 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06918-6>.
18. Garipov R.R., Khantimerov S.M., L'vov S.G. et al. Effect of thermochemical treatment on the state of SWNT and on the electrical conductivity of epoxy-SWNT composites // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 28(12), 1057–1064 (2020). <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1536383X.2020.1833191>.
19. Garipov R.R., L'vov S.G., Khantimerov S.M., et al. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 30, 113–118 (2022). <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1536383X.2021.1986484>.
20. Kablov E.N., Pykhtin A.A., Sorokin A.E., Larionov S.A. Effect of the functionalization method of carbon nanotubes on the technological and performance properties of ABS-based filaments for FDM printing // *Nanobiotechnology Reports*. 17(6), 780–787 (2022). <https://doi.org/10.1134/S2635167622040127>.

21. Sorokin A.E., Pykhtin A.A., Larionov S.A., Kondrashov S.V. Formation features of electric conductive networks in the ABS/MCNT composite when manufacturing filament for FDM-printing // Nanobiotechnology Reports. 16(4), 473–479 (2021). <https://doi.org/10.1134/S2635167621040133>.

22. Nowka M., Hilbig K., Schulze L., et al. Influence of process parameters in material extrusion on product

properties using the example of the electrical resistivity of conductive polymer composites // Polymers. 15(22), 4452 (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15224452>.

23. Dul S., Ecco L.G., Pegoretti A., Fambri L. Graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites: Effect of compression molding and fused filament fabrication on properties // Polymers. 12(1), 101 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12010101>.