

На правах рукописи

Гасымов Мирага Мирхаким оглы

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ,
СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОНАПОЛНИТЕЛИ: ВОССТАНОВЛЕННЫЙ
ОКСИД ГРАФЕНА И НАНОПЛАСТИНЫ ГРАФИТА**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Научный руководитель: **Роговина Светлана Захаровна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Межуев Ярослав Олегович**
доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой

Александров Алексей Иванович
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «___»_____2025 г. в ___ ч ___ мин на заседании диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ХФ РАН: <http://www.chph.ras.ru>.

Автореферат разослан «___»_____2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.243.01
кандидат химических наук

Ладыгина Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Наполненные полимерные композиты, обладающие широким спектром физико-механических свойств, успешно используются в различных областях и являются востребованным типом полимерных материалов. Высокие прочностные характеристики, долговечность, технологичность и большой ассортимент изделий на их основе позволяют выбрать композиты, удовлетворяющие современным техническим требованиям практически для любых областей их потенциального использования. Среди различных композиционных материалов особый интерес представляют композиты, содержащие наноразмерные углеродные наполнители, такие как графен и его производные, обладающие двумерной структурой.

Разработка новых подходов к созданию композиций на основе полимеров различных классов, содержащих углеродные нанонаполнители, и проведение сравнительного изучения их структуры и свойств в зависимости от природы наполнителя и метода получения представляет собой важную задачу, способствующую созданию материалов с новым комплексом свойств. Интерес к подобным системам обусловлен как уникальными свойствами этих двумерных соединений углерода, так и возможностями широкого практического применения материалов с их использованием. В то же время природа полимерной матрицы, в свою очередь, определяет свойства получаемых материалов, поэтому ее выбор представляет важный аспект работ, проводимых в этой области. Использование алифатического полиэфира полилактида (ПЛА), являющегося представителем «зеленых» полимеров, представляет собой один из вариантов получения материалов, содержащих углеродные нанонаполнители и в тоже время способных к биодеструкции после окончания срока эксплуатации. С другой стороны, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), как один из наиболее широко применяемых синтетических полимеров, вызывает большой интерес для его модификации углеродными нанонаполнителями.

Целью данной диссертационной работы являлась разработка научно обоснованных подходов к получению наполненных композиционных материалов на основе полимеров различных классов — биоразлагаемого полиэфира полилактида и многотоннажного ПЭНП, содержащих в качестве углеродных нанонаполнителей нанопластины графита (НПГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ) и обладающих комплексом новых ценных свойств, а также проведение сравнительного анализа влияния способа получения и природы наполнителей на структуру и комплекс физико-химических свойств создаваемых материалов.

Для достижения поставленных целей предстояло решить **следующие задачи:**

1. Получить под действием сдвиговых деформаций в расплаве и жидкофазным методом композиции ПЛА–НПГ и ПЛА–ВОГ в широком диапазоне концентраций нанонаполнителей.
2. Установить влияние способа получения на морфологию и комплекс свойств композиций ПЛА с НПГ и ВОГ для возможности их целенаправленного регулирования.

3. Провести сравнительное изучение влияния природы нанонаполнителей и состава композиций на механические, термические и электрические свойства образующихся композиций на основе ПЛА.
4. Исследовать влияние УФ-облучения на молекулярно-массовое распределение исходного ПЛА и в его композициях с НПП методом гель-проникающей хроматографии, измерить механические характеристики композиций и установить основные закономерности протекания процесса.
5. В роторном диспергаторе твердофазным методом под действием сдвиговых деформаций получить композиции ПЭНП с нанонаполнителями НПП и ВОГ и проанализировать влияние типа наполнителя на структуру и свойства получаемых материалов.
6. Изучить особенности реологического поведения композиций ПЭНП–НПП и ПЭНП–ВОГ.

Научная новизна работы заключается в создании с использованием наноуглеродных наполнителей — нанопластин графита и восстановленного оксида графена двумя независимыми (жидкофазным и в расплаве под действием сдвиговых деформаций в смесителе Брабендера) методами перспективных наполненных полимерных композиционных материалов на основе биоразлагаемого алифатического полиэфира полилактида, а также получении твердофазным методом композиций синтетического многотоннажного полимера ПЭНП с НПП и ВОГ. Проведенное систематическое сравнительное изучение влияния способа получения и природы наноуглеродных наполнителей на механические, термические, электрические характеристики и структуру образующихся композиционных материалов будет способствовать получению новой углубленной информации, позволяющей целенаправленно воздействовать на процесс производства композиционных материалов с требуемыми свойствами. Исследование воздействия УФ-излучения на композиции ПЛА–НПП продемонстрировало возможность целенаправленного использования НПП для повышения устойчивости ПЛА к облучению.

Сравнительное изучение композиций ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ, полученных в расплаве в смесителе Брабендере в условиях сдвиговых деформаций, позволило установить влияние природы нанонаполнителей на характеристики образующихся композиций.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в развитии существующих представлений о влиянии методов получения и природы используемых углеродных наполнителей на структуру и свойства полимерных композиционных материалов. Отличительной особенностью проведенных исследований является применение для получения композиций помимо часто используемого жидкофазного метода смешение компонентов под действием высокоинтенсивных сдвиговых деформаций.

Результаты механических, электрических и термических испытаний полимерных композиций на основе ПЛА в зависимости от способа получения создают основу для целенаправленной разработки композиций с требуемыми свойствами. Изучение влияния УФ-излучения на наполненные композиции продемонстрировало стабилизирующее действие нанонаполнителей на их механические свойства.

Исследование влияния природы наполнителей НПП и ВОГ на характеристики их композиций с ПЭНП, полученных смешением в экструдере под действием сдвиговых деформаций, дает возможность целенаправленно регулировать свойства получаемых материалов. На основании изучения вязкости композиций ПЭНП–ВОГ различного состава сделан вывод о влиянии содержания нанонаполнителя на особенности реологического поведения этих расплавов.

Методология и методы исследования. Композиций ПЛА–ВОГ и ПЛА–НПП были получены в растворе хлороформа под действием ультразвука жидкофазным методом, а также в смесителе закрытого типа Plastograph EC (Brabender®, Германия) в расплаве под действием сдвиговых деформаций. Композиции ПЭНП–ВОГ и ПЭНП–НПП получали путем смешения под действием сдвиговых деформаций в роторном диспергаторе. Необходимо отметить, что в этом случае смешение компонентов происходит в головке диспергатора в твердой фазе при охлаждении. Определение дисперсного состава композиций методом лазерной дифракции проводили в жидкой среде в наноанализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus («Fritsch», Германия). Элементный анализ НПП и ВОГ осуществляли методом рентгеновского флуоресцентного анализа на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре ARL PERFORM'X, модель ARL PFX–101 (Швейцария). Изучение морфологии полученных образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JEOL JSM–7001F (Япония) во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Воздействие ультрафиолетового (УФ) излучения на пленки различного состава изучали при длине волны 253.7 нм, мощность лампы (4 лампы Philips TUV) составляла 11 Вт. Молекулярно-массовые характеристики исходных и облученных образцов определяли методом эксклюзионной (гель-проникающей) хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе (Waters, США), снабженном рефрактометрическим и УФ-детекторами. Теплофизические характеристики и термическую стабильность композиций изучали методом ДСК на калориметре DSC-204 F1 (Netzsch, Holding KG, Selb, Германия) и ТГА на тепловых весах NETZSCH TG 209 F1 Phoenix. Механические характеристики образцов определяли на установке Instron-3365 (High Wycombe, Великобритания) при комнатной температуре. Диэлектрические свойства нанокомпозитов (диэлектрическая проницаемость, потери, электрический модуль и проводимость) исследовали в диапазоне частот 10^{-1} – 10^6 Гц с помощью импеданс-анализатора NovocontrolAlpha-A и диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 и 30 мм. Исследование размеров пор в полученных образцах выполняли на рентгеновском микротомографе Bruker SkyScan 1172 (Бельгия). Время сканирования составляло 3 ч. Морфометрический анализ и расчет пористости производился с использованием программы CTAN. Исследование реологического поведения проводили в режиме постоянной нагрузки на капиллярном микровязкозиметре, сконструированном на основе ИИРТ-5 (Россия).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования влияния способа получения композиций ПЛА с НПП и ВОГ на комплекс механических, термических и электрических свойств и структуру образующихся материалов.

2. Установление зависимости характеристик получаемых композиций от природы используемых нанонаполнителей НПП и ВОГ.
3. Оценка влияния УФ-облучения композиций ПЛА–НПП на молекулярно-массовое распределение ПЛА и механические характеристики композиций.
4. Результаты сравнительного исследования структурных, механических и реологических характеристик композиций ПЭНП с НПП и ВОГ, полученных смешением в роторном диспергаторе в твердой фазе.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных данных и выводов диссертации обеспечивается привлечением большого числа современных методов исследования и последующей интерпретацией результатов, базирующейся на проведении их сравнительного анализа с литературными источниками. Диссертационная работа частично выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-003690).

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке условий и проведении процессов получения композиций на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности с графеновыми наполнителями путем смешения компонентов в расплаве под действием сдвиговых деформаций, а также жидкофазным и твердофазным способами. Диссертант активно участвовал в проведении многочисленных испытаний изучаемых композиционных материалов с привлечением различных современных методов исследования, последующей обработке, обсуждении и анализе полученных данных, а также сборе литературных источников. Подготовка публикаций и написание статей проводились совместно с научным руководителем, а полученные результаты многократно докладывались на различных научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XXI–XXVI ежегодных научных конференциях отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦХФ РАН (г. Москва, Россия 2020-2025 гг.), VIII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры и стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры – 2020» (г. Москва, Россия 2020 г.), 11st International Conference Biomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues Including Russian-Hellenic Workshop and School of Young Scientist's. (Ираклион, Греция, 2020 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021» (г. Москва, Россия 2021 г.), VIII и IX Всероссийской научной молодежной школе-конференции "Химия, физика, биология: пути интеграции" (г. Москва, Россия 2020 и 2022 г.), XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер (г. Екатеринбург, Россия 2022 г.), XVI международной Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, Россия 2022 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, Россия 2023 г.), I международной научно-практической конференции *srbrp frp-2023* «Огнезащита материалов и конструкций» (г. Санкт-Петербург, Россия 2023 г.), XI международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (г. Волгоград, Россия 2023 г.).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, и 18 публикаций в сборниках тезисов докладов научных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 165 страницах и включает в себя 47 рисунков и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований и сформулированы основные цели работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных, посвященных созданию полимерных композиционных материалов на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности с использованием в качестве наполнителей наноразмерные соединения углерода, в частности эксфолиированные нанопластины графита (НПГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ), уникальные характеристики которых придают содержащим их композициям целый комплекс новых свойств, включая повышенную механическую и термическую стабильность, а также возрастание электропроводности.

Во второй главе приведены характеристики объектов исследования, описаны способы получения наполненных композиций и методы, использованные для анализа их структуры и свойств.

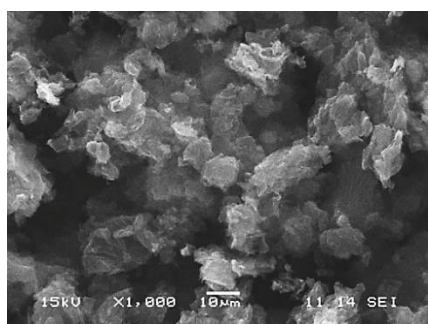
Третья глава посвящена описанию и анализу полученных результатов. Создание полимерных нанокомпозиций с углеродными наполнителями проводилось на основе полимеров двух классов: биоразлагаемого термопластичного алифатического полиэфира полилактида (ПЛА), синтезируемого из возобновляемого природного сырья (молочной кислоты, образующейся при брожении сельскохозяйственных отходов) и крупнотоннажного синтетического полимера – полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Композиции ПЛА с НПГ и ВОГ различного состава были получены двумя независимыми методами: жидкофазным способом в растворе хлороформа под действием ультразвука и смешением в расплаве под действием сдвиговых деформаций в смесителе Брабендера. Композиции ПЭНП с нанонаполнителями НПГ и ВОГ различного состава получали в твердой фазе путем смешения компонентов в роторном диспергаторе.

В разделе 3.1. представлены результаты элементного анализа и измерения величин удельной поверхности наночастиц ВОГ и НПГ. Установлено, что содержание кислорода (кислородосодержащих групп) в ВОГ практически на порядок выше, чем в структуре эксфолиированного графита и составляет 23.0 и 2.6 % соответственно (таблица 1). Следствием повышенного содержания кислородосодержащих групп в ВОГ является его более разрыхленная поверхность по сравнению с планарной структурой НПГ, что подтверждается данными СЭМ (рис. 1), в результате чего удельная поверхность ВОГ, определенная методом БЭТ, приблизительно в 3 раза превышает удельную поверхность НПГ. На рис. 2 приведены кривые распределения частиц порошков ВОГ и НПГ, полученные методом лазерной дифракции, из которых видно, что размеры частиц ВОГ

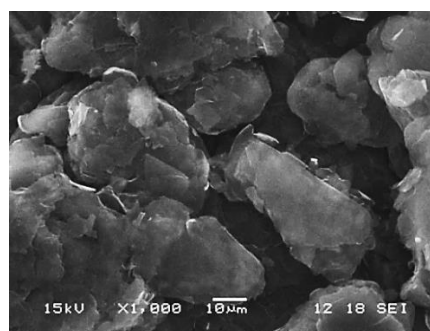
находятся в интервале 0.3-80 мкм (средний размер – 25 мкм), а частиц НПП – в интервале от 2 до 88 мкм (средний размер – 22 мкм).

Таблица. 1. Данные элементного анализа частиц ВОГ и НПП.

Наночастицы	Элементный состав	
	С	О
ВОГ	74.1	23.0
НПП	96.6	2.6



a



б

Рис. 1. СЭМ-изображения частиц ВОГ (а) и НПП (б).

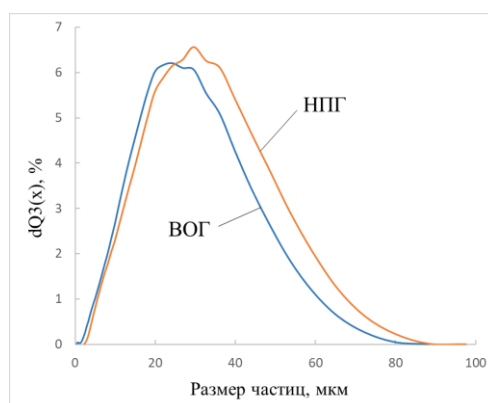


Рис. 2. Кривые распределения частиц ВОГ и НПП по размерам.

В разделе 3.2 описаны механические, термические и электрические свойства композиций ПЛА с ВОГ и НПП, полученных двумя независимыми способами, а также влияние на них УФ-облучения.

В общем случае основными факторами, влияющими на механические свойства наполненных композиционных материалов, являются природа наполнителя, степень дисперсности и равномерность распределения наночастиц в полимерной матрице.

Изучение механических свойств композиций, полученных смешением под действием сдвиговых деформаций в расплаве в смесителе Брабендера, показало, что увеличение содержания ВОГ в исследованном интервале концентраций практически не влияет на значения модуля упругости, однако в композициях, содержащих НПП, происходит его незначительное возрастание.

Необходимо отметить, что в связи с особенностями проведения смешения в смесителе Брабендера, а также высокой жесткости наполнителей их концентрация в образующихся смесях достаточно низкая. Сравнительное изучение механических характеристик композиций ПЛА–ВОГ, полученных под действием сдвиговых

деформаций в расплаве и жидкофазным способами, показало, что увеличение содержания наполнителя ВОГ в интервале концентраций 0.05-0.25 мас. % при смешении в расплаве практически не влияет на значения модуля прочности E , тогда как при жидкофазном методе происходит его небольшое возрастание (рис. 3).

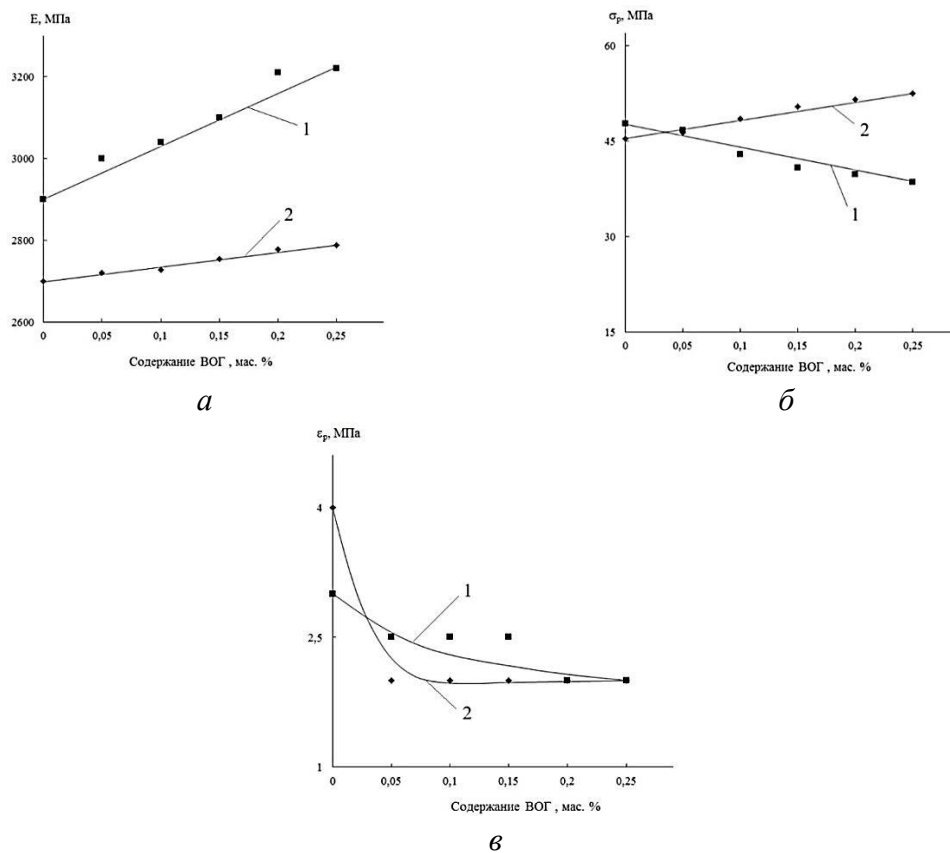


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания ВОГ в композициях ПЛА–ВОГ, полученных жидкофазным методом (1) и смешением в расплаве под действием сдвиговых деформаций (2).

В то же время, если увеличение концентрации наполнителя при смешении под действием сдвиговых деформаций приводит к росту прочности, то при жидкофазном способе получения наблюдается падение значений прочности, особенно заметное при более высоких степенях наполнения, что может быть связано с различиями в структуре получаемых композиций.

Удлинение композиций в зависимости от содержания ВОГ изменяется незначительно, что объясняется высокой жесткостью системы, однако можно отметить более заметное падение разрывного удлинения с ростом концентрации наполнителей при жидкофазном способе получения.

На рис. 4 приведены механические характеристики ПЛА и его композиций с НПП, полученных жидкофазным методом и смешением в расплаве, позволяющие оценить влияние способа получения на их свойства.

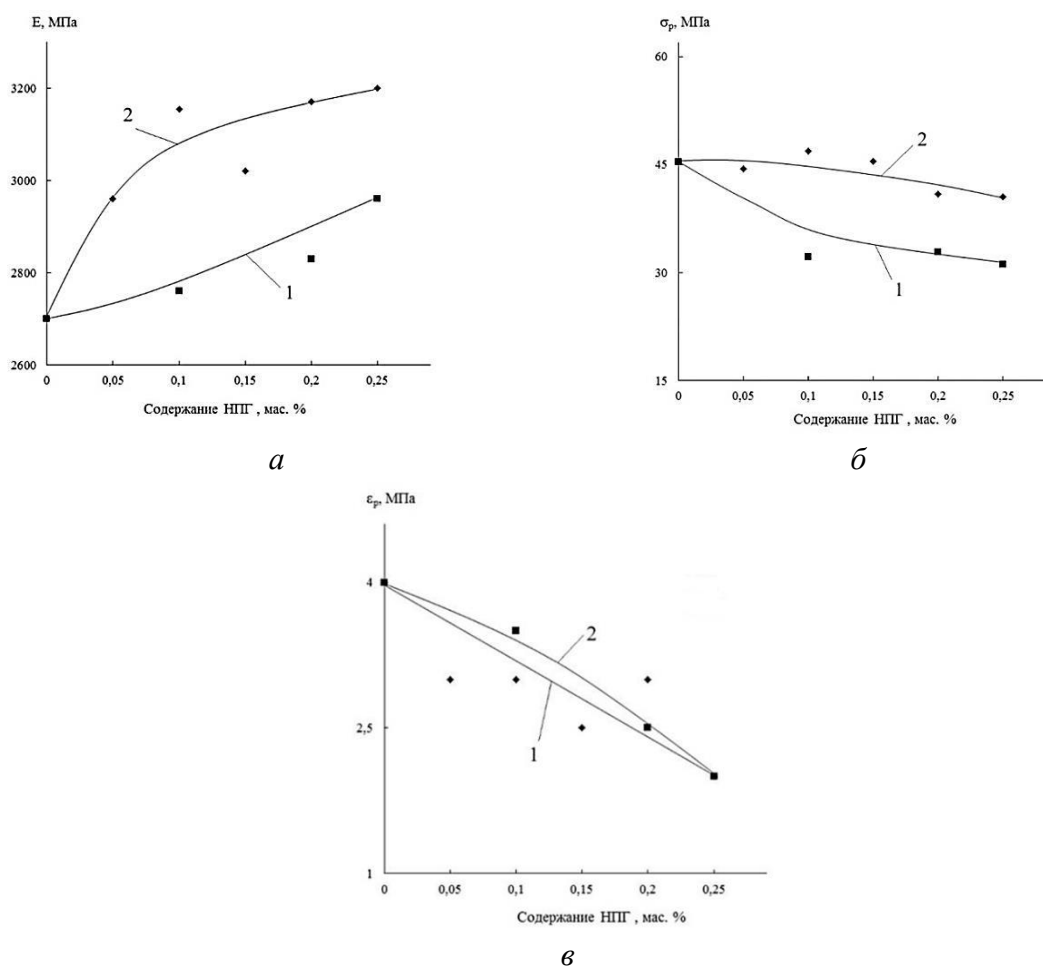


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания НППГ в композициях ПЛА–НППГ, полученных жидкофазным методом (1) и смешением в расплаве под действием сдвиговых деформаций (2).

Как следует из анализа приведенных рисунков, в случае смешения под действием сдвиговых деформаций характер изменения механических параметров композиций ПЛА–НППГ аналогичен изменениям, наблюдаемым при использовании в качестве нанонаполнителя ВОГ, а именно, увеличение содержания НППГ приводит к незначительному возрастанию модуля упругости и небольшому снижению значений разрывной прочности и удлинения при разрыве.

В то же время при проведении процесса жидкофазным методом возрастание концентрации НППГ также приводит к увеличению модуля упругости и уменьшению разрывной прочности и удлинения при разрыве, однако эти значения несколько ниже, чем у композиций аналогичного состава, полученных смешением в расплаве (рис. 4).

Таким образом, сравнительное исследование механических характеристик ПЛА и его композиций с нанонаполнителями, полученными различными способами, позволило сделать вывод, что увеличение содержания наполнителя при смешении в расплаве практически не влияет на значения модуля упругости, тогда как при проведении процесса жидкофазным методом происходит его небольшое возрастание. В то же время, если увеличение концентрации наполнителя при смешении под действием сдвиговых деформаций приводит к росту предельной прочности, то в случае жидкофазного получения происходит падение значений прочности, особенно при высоких степенях

наполнения. Наблюдаемые различия в характере изменения этих механических параметров объясняются более равномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице при смешении под действием сдвиговых деформаций, что обуславливает возрастание прочности композиций с увеличением содержания наполнителей, в то время как при жидкофазном методе получения частицы наполнителя находятся в агрегированном состоянии, способствующем образованию неоднородной структуры композиций, приводящей к снижению их прочностных свойств.

Кроме того, воздействие на полимер сдвиговых деформаций, реализующихся в смесителе Брабендера, приводит к его аморфизации, сопровождающейся разрушением кристаллической решетки и приводящей к получению структуры с равномерным распределением частиц нанонаполнителя.

В общем случае прочностные характеристики композиций, полученных под действием сдвиговых деформаций, выше аналогичных значений образцов, образующихся при жидкофазном смешении, при этом механические характеристики композиций слабо зависят от природы используемого наполнителя.

Методами ДСК и ТГА исследовано термофизическое поведение исходного ПЛА и его композиций с ВОГ и НПП, полученных в расплаве под действием сдвиговых деформаций и жидкофазным способом.

На основании данных термического анализа были описаны фазовые переходы (тепловые эффекты и температуры стеклования, кристаллизации и плавления) ПЛА в его композициях с ВОГ и НПП, полученных различными методами, изучена концентрационная зависимость степени кристалличности ПЛА от его содержания в смеси, природы используемого наполнителя и способа изготовления, а также исследована термическая стабильность полученных композиционных материалов.

Как видно из рис. 5, на всех термограммах исходного ПЛА и в его композициях с ВОГ различного состава, полученных в условиях жидкофазного смешения и смешения под действием сдвиговых деформаций, происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое с температурой стеклования в диапазоне температур 61-66 °С. При температурах выше 110 °С для всех композиций наблюдается экзотермический эффект холодной кристаллизации. Необходимо отметить, что рассчитанные теплоты холодной кристаллизации ПЛА в композициях, полученных смешением в расплаве, составляют 27.0-28.0 Дж/г в зависимости от их состава, что выше аналогичных значений композиций, полученных в жидкой фазе (16.3-21.3 Дж/г). Наблюдаемый результат объясняется тем, что в условиях смешения под действием сдвиговых деформаций происходит кристаллизация практически аморфного ПЛА, образовавшегося под воздействием сдвиговых деформаций. Это относится также и к рассчитанным степеням кристалличности (рис. 6а), значения которых значительно ниже у ПЛА в композициях, полученных в расплаве (2.0-3.5 %), вследствие аморфизации полимера, в отличие от композиций, образующихся в жидкой фазе (19.7-23.4 %). Кроме того, согласно данным СЭМ, более равномерное распределение ВОГ в полимерной матрице при смешении под действием сдвиговых деформаций затрудняет образование кристаллической решетки ПЛА.

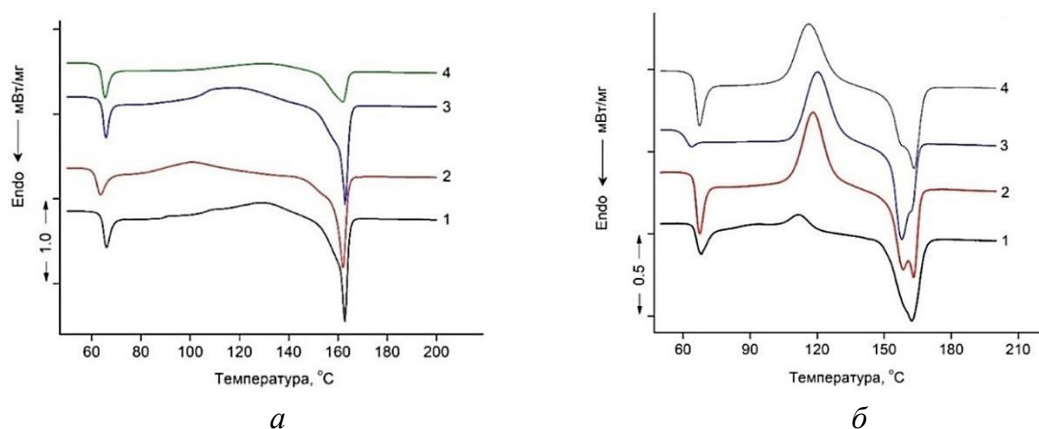


Рис. 5. ДСК-кривые композиций ПЛА–ВОГ, полученных в растворе хлороформа, содержащих 0.05 (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 1.0 (4) мас. % ВОГ (а), и в условиях смешения под действием сдвиговых деформаций для исходного ПЛА (1) и композиций ПЛА–ВОГ, содержащих 0.05 (2), 0.15 (3), 0.25 (4) мас. % ВОГ (б), при первичном нагревании.

Такой же характер кривых ДСК наблюдается и для композиций ПЛА–НПГ, полученных этими двумя методами.

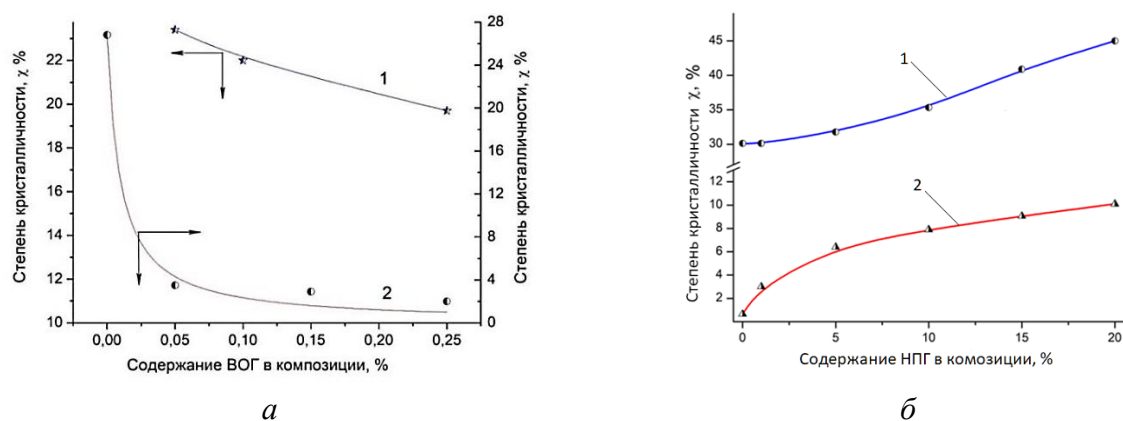


Рис. 6. Зависимости степени кристалличности (χ , %) ПЛА от содержания ВОГ в композициях, полученных в растворе хлороформа (1) и в условиях смешения под действием сдвиговых деформаций (2) (а) и в композициях ПЛА–НПГ от содержания НПГ при первичном (1) и вторичном (2) нагревании при жидкофазном получении (б).

Обнаруженное повышение степени кристалличности ПЛА в композициях, полученных обоими способами и содержащих в качестве наполнителя НПГ, по сравнению с композициями, содержащими ВОГ, обусловлено различной структурой наполнителей установленной при их сравнительном изучении методом СЭМ.

При исследовании теплофизических характеристик композиций ПЛА–НПГ и ПЛА–ВОГ, полученных жидкофазным способом, было показано, что при первичном и вторичном нагревании на кривых ДСК присутствуют пики стеклования ПЛА и экзо-пики холодной кристаллизации и плавления (рис. 7).

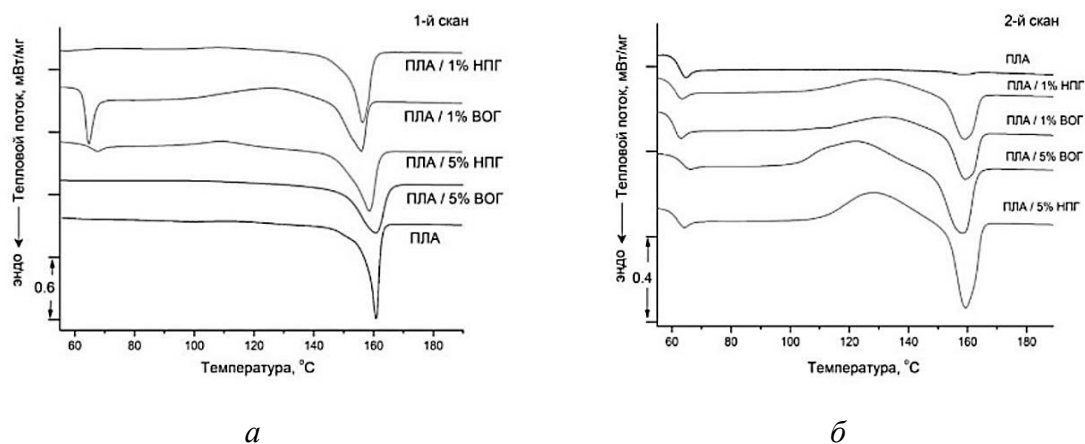


Рис. 7. ДСК термограммы ПЛА и его композиций, полученных жидкофазным способом и содержащих 1 и 5 мас. % наполнителей ВОГ и НПП, при первичном (а) и вторичном (б) нагревании.

При этом рассчитанное значение энтальпии $\Delta H_{\text{хк}}$ ПЛА при первичном нагревании композиций ПЛА–НПП выше аналогичных значений композиций ПЛА–ВОГ, что свидетельствует о более высоких значениях кристалличности композиций, содержащих наночастицы НПП. Вероятной причиной повышения степени кристалличности этих систем по сравнению с аналогичными системами, содержащими ВОГ, является рост скорости образования зародышей (нуклеирующий эффект) кристаллитов ПЛА на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НПП по сравнению с их ростом на «дефектных» гофрированных частицах ВОГ. Приведенные выше значения процентного содержания кислорода и свободной удельной поверхности НПП и ВОГ, демонстрирующие десятикратное уменьшение процентного содержания кислородсодержащих групп и трехкратное уменьшение удельной свободной поверхности частиц НПП по сравнению с частицами ВОГ (табл. 1), являются дополнительным подтверждением данного предположения.

Необходимо отметить также влияние первичного и вторичного нагревания на степень кристалличности ПЛА в композициях. Так измерение степени кристалличности ПЛА при первичном и вторичном нагревании композиций ПЛА–НПП, полученных жидкофазным способом, составляло 30.8 и 0.65 % соответственно, что свидетельствует практически о полной аморфизации полимера в процессе охлаждения (рис. 6б).

Аналогичные результаты были получены и при сравнительном изучении влияния наночастиц НПП и ВОГ на кристалличность ПЛА в процессе получения композиций в расплаве под действием сдвиговых деформаций.

Как известно, алифатические полиэферы, в частности ПЛА, обладают довольно низкой термической стабильностью. Однако введение углеродных нанонаполнителей способствует получению композиций, обладающих повышенной термостабильностью и улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным ПЛА.

На рис. 8 приведены термограммы ПЛА и его композиций с НПП, полученных смешением в расплаве и жидкофазным способом.

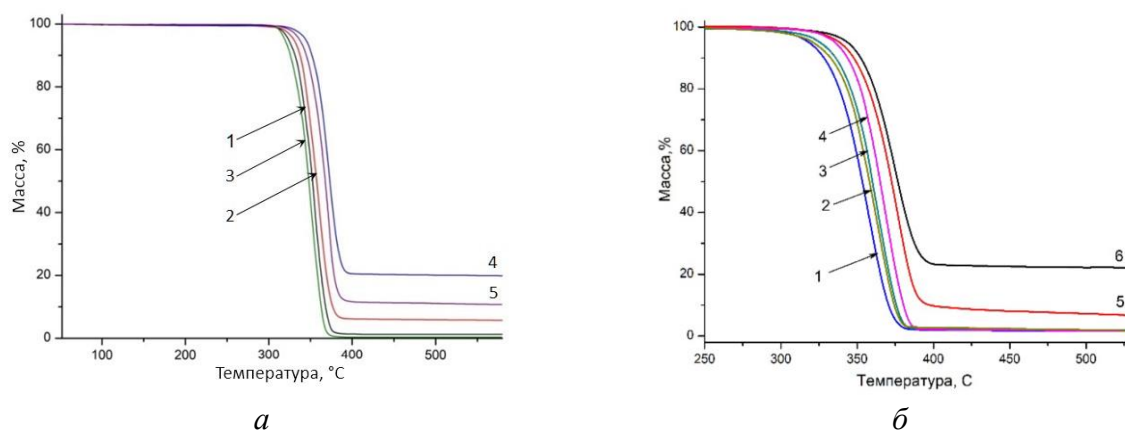


Рис. 8. Термограммы ПЛА (1) и композиций ПЛА–НПГ, полученных жидкофазным методом, содержащих 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5) мас. % НПГ (а) и ПЛА (1) и композиций ПЛА–ВОГ, полученных в расплаве под действием сдвиговых деформаций, содержащих 0.05 (2), 0.15 (3), 0.25 (4), (образцы, содержащие 5 (5) и 20 (6) мас. % ВОГ, получены жидкофазным методом) (б).

Как видно из рис. 8а, введение НПГ в процессе жидкофазного способа получения приводит к незначительному снижению температуры начала разложения, обусловленное, по-видимому, наличием пор в пленочных композициях, образующихся при испарении растворителя и приводящих к уменьшению термостабильности композиций. Особенно заметно это проявляется в композициях с низким содержанием наполнителя, поскольку увеличение содержания НПГ способствует уменьшению количества пор, в результате чего происходит возрастание термостабильности. Методом рентгеновской томографии было установлено, что количество пор составляет примерно 20 объемных %. Это получило свое подтверждение при исследовании морфологии композиций ПЛА–НПГ методом СЭМ, согласно которому при жидкофазном получении образуется макропористая структура ПЛА.

В то же время в случае смешения под действием сдвиговых деформаций в расплаве введение нанонаполнителей приводит к росту термостабильности системы, что связано с отсутствием пор (рис. 8б).

Одним из перспективных направлений использования материалов, содержащих в качестве наполнителей графеновые производные, является их применение в различных электронных устройствах благодаря наличию электропроводности.

На рис. 9а приведены зависимости проводимости σ от частоты для композиций, полученных жидкофазным способом, при различных концентрациях ВОГ. Из рисунка видно, что для композитов с концентрациями ВОГ 0.25 и 1 мас. % порог протекания еще не достигнут (т.к. проводимость линейно зависит от частоты в логарифмических координатах), тогда как при концентрациях наполнителя 3 мас. % и выше независимость проводимости от частоты свидетельствует о превышении порога протекания. При этом в интервале концентраций наполнителя 2-3 мас. %. происходит резкое (на 7-8 порядков) возрастание проводимости (рис. 9б). Оценка величины порога протекания дает значение $\sim 2.01 \pm 0.83$.

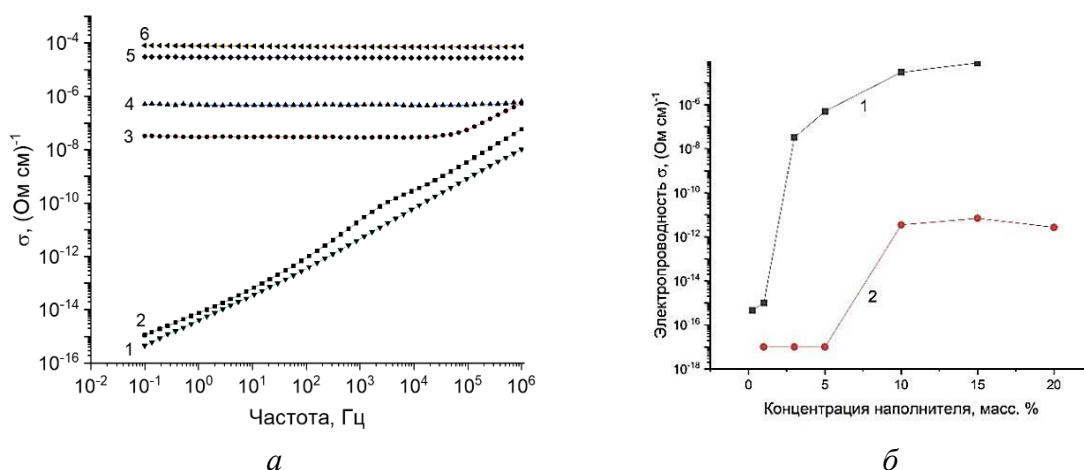


Рис. 9. Зависимость проводимости σ композиций ПЛА–ВОГ, полученных жидкофазным способом, от частоты при концентрации ВОГ 0.25 (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5), 15 (6) мас. % (а) и зависимость проводимости композиций от концентрации ВОГ (1) и НПГ (2) (б).

При использовании в качестве наполнителя НПГ сквозная проводимость (независимость от частоты) появляется при концентрации наполнителя 10 мас. %, однако остается весьма низкой и составляет $3.5 \cdot 10^{-12} \text{ (Om} \cdot \text{cm)}^{-1}$. С дальнейшим увеличением концентрации наполнителя проводимость практически не меняется, хотя его содержание увеличивается в два раза. Из рассмотрения зависимости σ от концентрации НПГ можно сделать вывод, что порог перколяции в этих композитах близок к 7 мас. % (рис. 9б).

При сравнении композитов с двумя типами наполнителей следует отметить, что при использовании ВОГ порог протекания (2 %) существенно ниже, чем в случае НПГ (7 %), а величина проводимости композиций с концентрацией выше порога протекания для композиций, содержащих ВОГ на 7-8 порядков больше, чем для композиций, содержащих НПГ. Наблюдаемое отличие в свойствах композитов может быть связано как с различной проводимостью самих частиц наполнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице.

Установлено, что для композиций, полученных в расплаве в условиях сдвиговых деформаций, проводимость на низких частотах более чем на порядок превышает проводимость композиций, полученных жидкофазным методом. При этом диэлектрическая проницаемость композиций, полученных в этих условиях (3.0) также выше, чем композиций, полученных в жидкой фазе (2.7), и разница этих значений составляет более 10 %.

Таким образом, более высокая проводимость композиций, полученных в расплаве при одинаковой концентрации наполнителей, позволяет предположить, что порог протекания для этих композиций окажется ниже, чем для композиций, полученных жидкофазным методом. Этот вывод согласуется с результатами механических и теплофизических испытаний композиций, полученных в расплаве, и свидетельствующими о более равномерном распределении частиц в полимерной матрице.

Известно, что в процессе эксплуатации изделия из полимерных композиционных материалов могут подвергаться воздействию УФ-излучения, негативно влияющего на их свойства. В этой связи процессы, происходящие в композициях ПЛА–НПГ в процессе облучения, были изучены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), позволяющим оценить изменение молекулярного веса и молекулярно-массового

распределения (ММР) ПЛА от времени облучения, а также измерением механических характеристик полученных образцов.

На рис. 10 приведены кривые ММР композиций на основе ПЛА, содержащих от 0.1 до 5 мас. % НППГ, в зависимости от времени УФ-облучения. Из рисунка следует, что в процессе облучения происходит смещение кривых ММР, особенно заметное после 24 часов облучения. При этом характер кривых распределения не меняется, т.е. происходит последовательная деструкция полимерной цепи по сложнэфирным связям, приводящая к снижению молекулярного веса и, как показано ниже, потере механической устойчивости образцов.

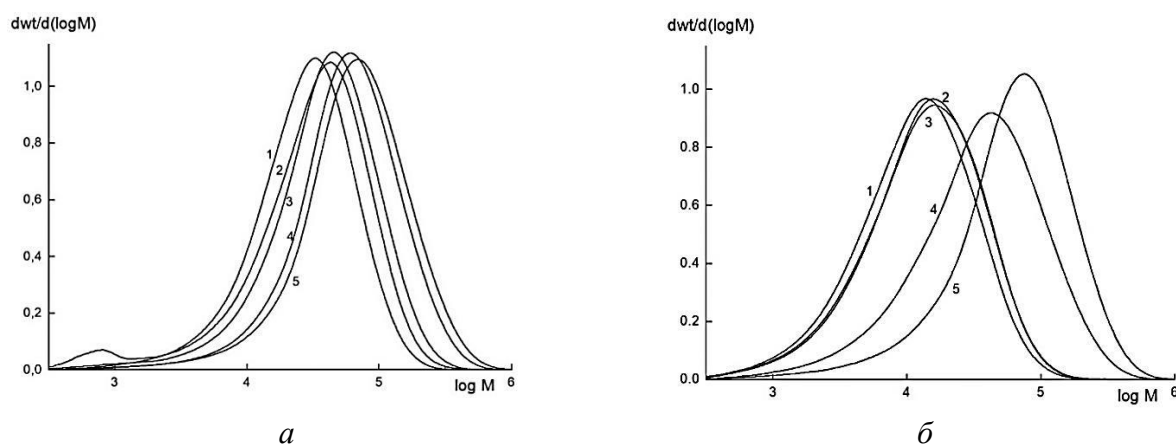


Рис. 10. Кривые ММР композиций на основе ПЛА (1), содержащих 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4) и 5 (5) мас. % НППГ при 3 ч. УФ-облучения (а); кривые ММР композиций на основе ПЛА (1), содержащих 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4) и 5 (5) мас. % НППГ при 24 ч. УФ-облучения (б).

Поскольку уменьшение молекулярного веса ПЛА в процессе облучения неизбежно должно сказываться на его механических свойствах, в работе было проведено сравнительное изучение изменения механических характеристик ПЛА и композиций ПЛА–НППГ различного состава, подвергнутых УФ-облучению.

Установлено, что в результате УФ-облучения происходит резкое снижение значений всех механических характеристик композиций с низким содержанием НППГ (0.1 мас %), которые уже после 3 часов облучения теряют механическую устойчивость. В то же время композиции, содержащие 0.25 мас. % наполнителя, разрушаются лишь после 9 часов облучения. Последующее УФ-облучение приводит к полному разрушению пленок, причем начало времени разрушения возрастает с увеличением содержания наполнителя.

Однако уже при содержании НППГ, равном 1 и 5 мас. %, наблюдается лишь незначительное уменьшение механических характеристик композиций, которые остаются стабильными и после 24 часов УФ-облучения. По-видимому, это связано с тем, что при таких концентрациях НППГ оказывает достаточное защитное действие макромолекул ПЛА от деструктивного воздействия УФ-облучения, приводящего к разрыву полимерных цепей.

Полученные данные убедительно демонстрируют повышение устойчивости композиционных пленок на основе ПЛА в присутствии НППГ к воздействию УФ-излучения.

Свойства композиций, содержащих графеновые нанонаполнители, в значительной степени определяется их структурой и наличием дефектов.

Описанные выше результаты исследования композиций, полученных различными методами, получили свое объяснение при изучении морфологии композиций методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В композициях, содержащих ВОГ и полученных жидкофазным способом, частицы наполнителя коагулируют с образованием агрегатов, находящихся в различных областях (рис. 11). С ростом концентрации наполнителя характер распределения частиц и их размеры не меняются, а увеличивается только объемная доля дисперсной фазы в композите.

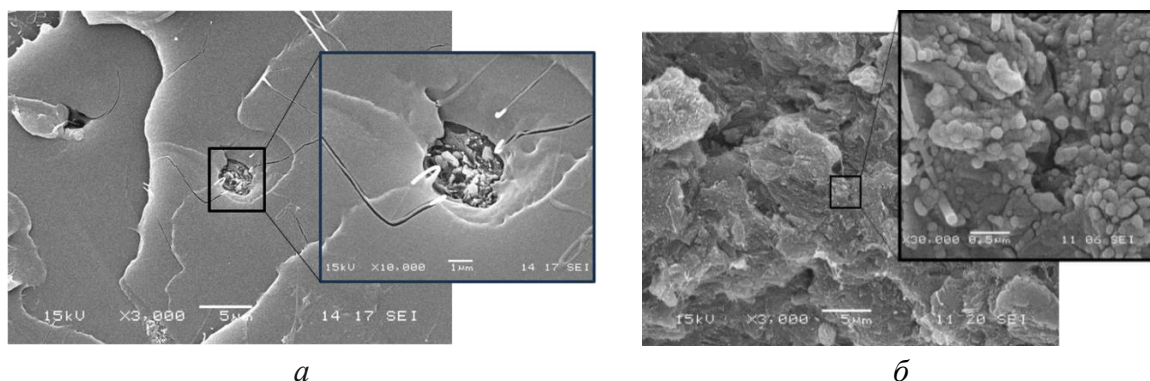


Рис. 11. СЭМ-изображения композиций ПЛА–ВОГ, содержащих 0.25 (а) и 10 (б) мас. % ВОГ, полученных жидкофазным способом (увеличение 3000 и 10000 (а), 3000 и 30000 (б)).

В то же время композиции, полученные под действием сдвиговых деформаций, представляют собой структуры с равномерным распределением коагулированных дисперсных частиц ВОГ с размером примерно 100 нм (рис. 12).

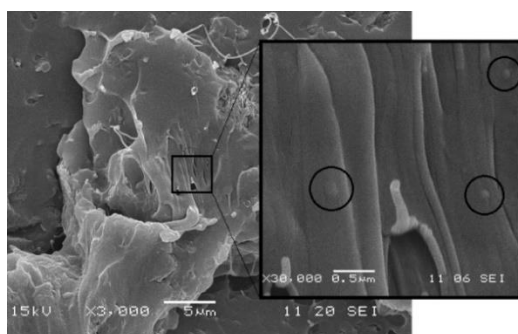


Рис. 12. СЭМ-изображения композиций ПЛА–ВОГ, содержащих 0.25 мас. % ВОГ, полученных под действием сдвиговых деформаций в расплаве (увеличение 3000 и 30000).

Таким образом, в образцах, полученных в условиях сдвиговых деформаций частицы, наполнителей более равномерно распределены в полимерной матрице, чем при жидкофазном получении, поскольку в растворе эти частицы находятся в агрегированном состоянии, которое способствует образованию неоднородной структуры композиций.

Дефекты в структуре наночастиц влияют на их армирующую способность, поэтому использование методов, способствующих формированию более совершенной морфологии нанонаполнителей, могут улучшать комплекс свойств получаемых композиций.

В композициях ПЛА–НПП, полученных жидкофазным способом, отчетливо видно наличие системы пор на поверхности образцов, образующихся в процессе испарения растворителя и приводящих к образованию микропористой структуры композита.

Присутствие на сколах образцов агломератов нанонаполнителя при отсутствии трещин и впадин указывает на когезионное разрушение полимерной фазы.

Полученные результаты находятся в полной корреляции с данными проведенных механических, электрических и теплофизических исследований, согласно которым как метод получения, так и природа нанонаполнителей оказывают влияние на свойства получаемых материалов.

В разделе 3.3 рассмотрены композиции полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с ВОГ и НПП, полученные твердофазным смешением в роторном диспергаторе с содержанием наполнителя от 0.05 до 1 мас. %. Методом лазерной дифракции определено распределение частиц порошковых композиций ПЭНП–ВОГ (рис. 13а) и ПЭНП–НПП (рис. 13б) по размерам и показано, что введение как частиц ВОГ, так и частиц НПП приводит к уширению кривых распределения по сравнению с исходным ПЭНП.

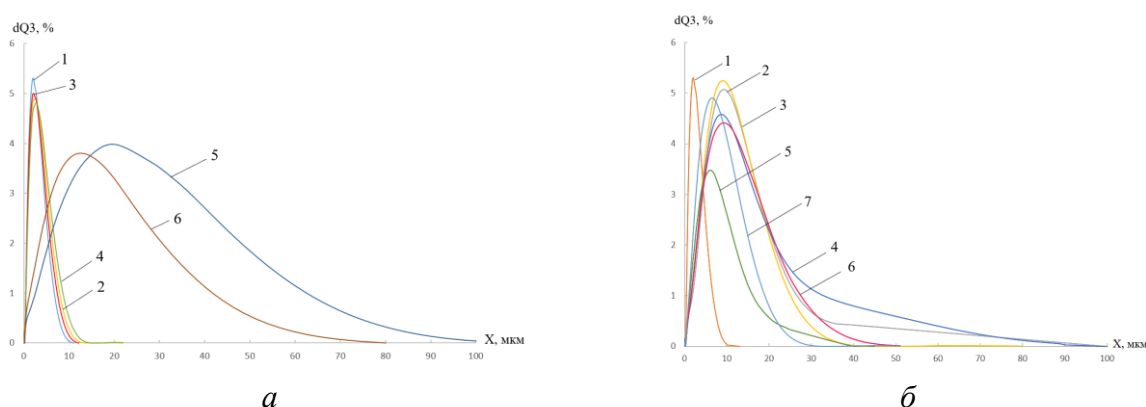


Рис. 13. Дифференциальные кривые распределения частиц порошка ПЭНП (1) и композиций ПЭНП–ВОГ с содержанием наполнителя ВОГ 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4), 0.20 (5), 0.25 (6) мас. % (а) и композиций ПЭНП–НПП с содержанием наполнителя НПП 0.1 (2), 0.15 (3), 0.25 (4), 1 (5), 5 (6), 10 (7) мас. % (б).

Из микрофотографий сколов пленок композиций видно, что образец ПЭНП–НПП содержит неравномерно распределенные чешуйчатые агломераты НПП с размерами 4-5 мкм, тогда как в композиции ПЭНП–ВОГ присутствуют более мелкие (0.2 мкм) и однородно распределенные червеобразные частицы наполнителя, т.е. в процессе смешения происходит измельчение частиц наполнителей (рис. 14), обуславливающее различия в пористости и механических характеристиках образующихся композиций.

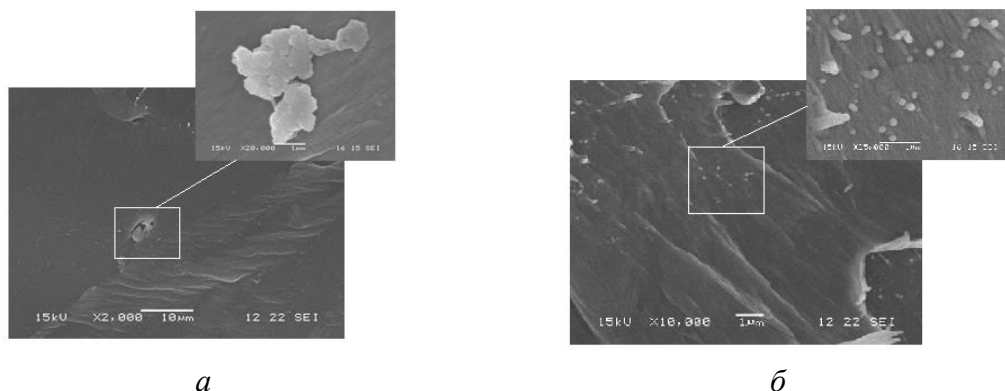


Рис. 14. Микрофотографии сколов пленок композиций ПЭНП–НПП (а) и ПЭНП–ВОГ (б), содержащих 0.25 мас. % наполнителя (увеличение 2000 и 20000 (а), 10000 и 25000 (б)).

Зависимости деформационных характеристик композиций от содержания наполнителя представлены на рис. 15. Как следует из рисунков, для обеих систем введение нанонаполнителей приводит к увеличению жесткости и снижению предельно-прочностных параметров, при этом величины прочностных характеристик композиций ПЭНП–НПГ выше, чем композиций ПЭНП–ВОГ, что обусловлено их морфологическими различиями, являющимися следствием структурных особенностей НПГ и ВОГ.

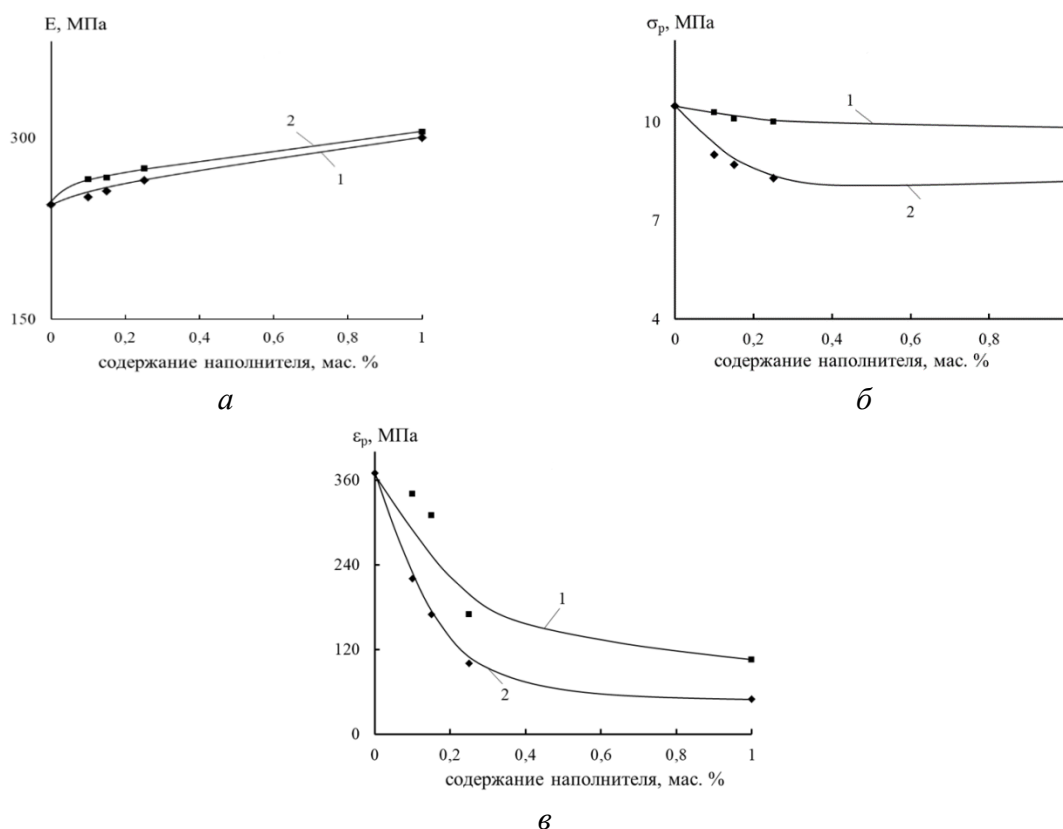


Рис. 15. Зависимости модуля упругости E (а), предела прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ε_p (в) от содержания НПГ (1) и ВОГ (2) для исследованных композиций.

В работе были изучены диэлектрические свойства композиций ПЭНП–ВОГ и ПЭНП–НПГ.

Диэлектрические параметры композиций на основе ПЭНП и ВОГ измеряли в диапазоне концентраций наполнителя от 0.1 до 1 мас. %. Полученные результаты представлены на рис. 16.

На рис. 16 проиллюстрированы зависимости диэлектрической проницаемости ε' и проводимости σ измельченного ПЭНП и его композиций с ВОГ от частоты f в диапазоне концентраций наполнителя от 0.1 до 1 мас. %. Как видно из рис. 16а, в интервале концентраций от 0.1 до 0.25 мас. % практически не наблюдается изменения диэлектрической проницаемости, которая составляет 2.2 ± 0.1 , а при концентрации ВОГ 1 мас. % равняется 2.98. Содержание наполнителя также практически не влияет на проводимость σ и наклон ее частотной зависимости, равный 1 ± 0.05 (рис. 16б). Низкие значения электрических параметров объясняются малой концентрацией проводящего наполнителя, при которой не достигается порог протекания. Поскольку ПЭНП является неполярным полимером, диэлектрические потери определяются, в основном, потерями за счет электропроводности и наличием примесных носителей заряда. При этом

релаксационные процессы, связанные с подвижностью диполей в полимерной цепи, практически не наблюдаются.

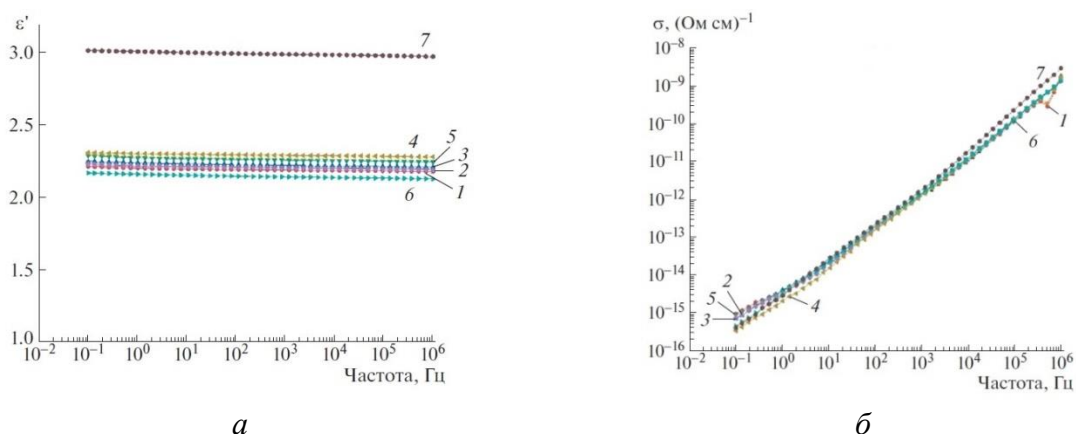


Рис. 16. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (а) и проводимости σ (б) измельченного ПЭНП (1) и его композиций с ВОГ (2–7) от частоты f . Концентрация ВОГ: 0.05 (2), 0.1 (3), 0.15 (4), 0.20 (5), 0.25 (6), 1 мас. % (7).

Диэлектрические свойства композиций ПЭНП–НПГ исследовали в интервале концентраций наполнителя от 0.25 до 5 мас. %. Полученные результаты представлены на рис. 17. Как видно из приведенных данных, с ростом концентрации наполнителя происходит постепенное незначительное увеличение диэлектрической проницаемости ϵ' композиций (рис. 17а). Содержание наполнителя также практически не влияет на проводимость σ и наклон ее частотной зависимости при более низких концентрациях НПГ (рис. 17б). Невысокие значения электрических параметров при низких содержаниях НПГ объясняются малыми концентрациями проводящего наполнителя, при которых не достигается порог протекания.

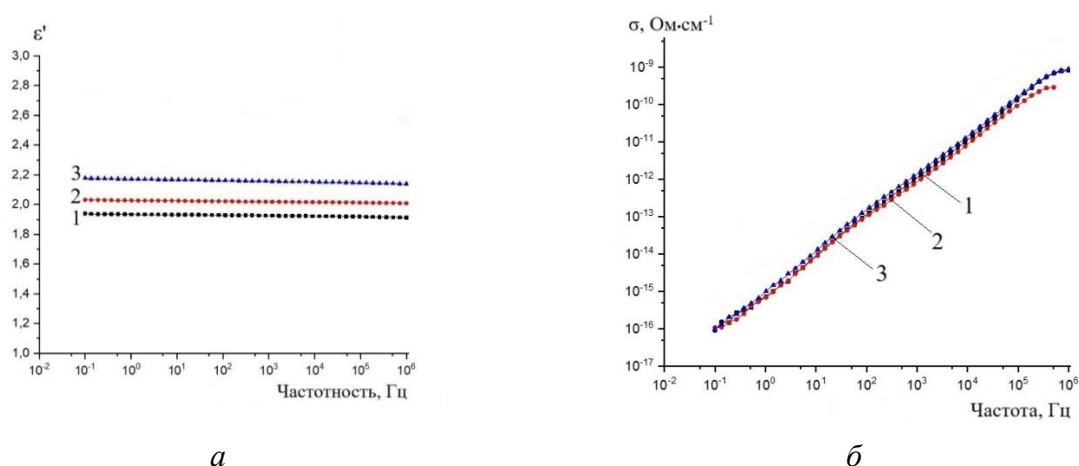


Рис. 17. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (а) и проводимости σ (б) от частоты f композиций ПЭНП–НПГ. Концентрация НПГ: 0.25 (1), 1 (2), 5 (3) мас. %.

Таким образом, при использовании в качестве наполнителей ВОГ и НПГ необходимо получать высоконаполненные полимерные матрицы для достижения порога протекания и получения материалов, обладающих высокими значениями электрической проводимости.

В работе было исследовано реологическое поведение композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями (НПГ и ВОГ) и проведен сравнительный анализ влияния типа наполнителя на вязкостные свойства композиций.

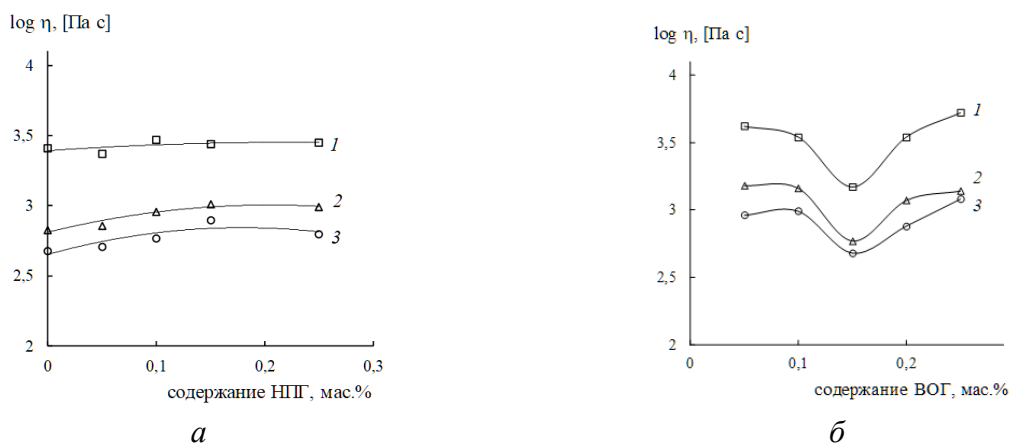


Рис. 18. Зависимость вязкости композитов ПЭНП–НПГ (а) и ПЭНП–ВОГ (б) от содержания наполнителя при напряжении сдвига $\log \tau = 3.50$ (1), 4.22 (2) и 4.33 (3) [МПа].

Зависимость эффективной сдвиговой вязкости расплавов исследованных композиций от содержания углеродных наполнителей представлена на рис. 19. Показано, что значения вязкости композиций ПЭНП–НПГ монотонно возрастают с увеличением содержания НПГ (рис. 18а), в то время как на соответствующих кривых композиций ПЭНП–ВОГ наблюдается минимум вязкости при концентрации наполнителя 0.15 мас. % (рис. 18б), что обусловлено структурой менее плотного слоя на границе наночастиц и ПЭНП в данной композиции.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Смешением в расплаве под действием сдвиговых деформаций в смесителе Брабендера и смешением в жидкой фазе в растворе хлороформа под действием ультразвука получены композиции полилактида (ПЛА) с углеродными нанонаполнителями — восстановленным оксидом графена (ВОГ) и нанопластинами графита (НПГ) различного состава.

2. Методом лазерной дифракции в жидкой среде на анализаторе размеров частиц проведено сравнительное изучение дисперсного состава и распределения частиц НПГ и ВОГ. Показано, что характер кривых распределения НПГ и ВОГ практически идентичен. Согласно данным элементного анализа содержание кислорода в ВОГ на порядок превышает аналогичные показатели НПГ (23.0 и 2.6%, соответственно), следствием чего является более разрыхленная гофрированная поверхность ВОГ по сравнению с планарной структурой НПГ. По этой причине удельная поверхность ВОГ, определенная методом БЭТ, более чем в 3 раза превышает удельную поверхность НПГ.

3. Проведено сравнительное изучение механических, термических и электрических свойств композиций ПЛА–ВОГ и ПЛА–НПГ в зависимости от метода получения и природы наполнителя.

4. Обнаружено, что механические характеристики композиций слабо зависят от природы нанонаполнителей. В то же время композиции ПЛА–ВОГ и ПЛА–НПГ, полученные смешением в расплаве под действием сдвиговых деформаций, обладают

более высокими прочностными характеристиками, чем композиции, полученные в жидкой фазе, что обусловлено более равномерным распределением и отсутствием агрегации наночастиц в матрице ПЛА при смешении в условиях сдвиговых деформаций.

5. На основании данных ДСК описаны фазовые переходы (тепловые эффекты, температуры стеклования, кристаллизации и плавления) ПЛА в различных композициях, изучена концентрационная зависимость степени кристалличности композиций от содержания и природы используемого наполнителя и установлена их термическая стабильность.

Падение степени кристалличности ПЛА в композициях, полученных смешением в расплаве, обусловлено двумя причинами: аморфизацией полимера под действием сдвиговых деформаций и также более равномерным распределением частиц ВОГ в ПЛА, чем в жидкой фазе, и снижением сегментальной подвижности макромолекул в присутствии неагрегированных частиц ВОГ.

Показано, что как при жидкофазном способе получения, так и при смешении в расплаве под действием сдвиговых деформаций происходит возрастание степени кристалличности ПЛА в композициях, содержащих в качестве наполнителя НПП, по сравнению с аналогичными композициями с наполнителем ВОГ, что связано с различной скоростью образования зародышей кристаллитов ПЛА на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НПП по сравнению с дефектными гофрированными частицами ВОГ.

6. При изучении электрических свойств композитов на основе ПЛА, полученных смешением в расплаве, установлено, что проводимость на низких частотах более чем на порядок превышает проводимость композитов, полученных в жидкой фазе, при одинаковой концентрации наполнителя, что, очевидно, обусловлено тем, что порог протекания этих композиций ниже, чем полученных жидкофазным методом. Это согласуется с результатами механических испытаний, свидетельствующими о более равномерном распределении частиц наполнителя, полученных под действием сдвиговых деформаций, при этом их диэлектрическая проницаемость также выше примерно на 10 %.

7. Исследование морфологии композиций ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ методом СЭМ показало различие структур композиций, полученных обоими методами, что полностью согласуется с результатами исследований комплекса их свойств и является важным подтверждением влияния способа смешения на свойства образующихся материалов.

8. Изучено воздействие агрессивного УФ-излучения на композиции ПЛА–НПП. Методом гель-проникающей хроматографии показано, что в процессе облучения образцов происходит уменьшение молекулярного веса ПЛА и, как следствие, снижение механических характеристик композиций. Установлено, что увеличение содержания НПП в композициях приводит к возрастанию их стабильности.

9. В условиях сдвиговых деформаций твердофазным методом в роторном диспергаторе получены композиции ПЭНП с НПП и ВОГ различного состава.

10. На основании данных лазерной дифракции определено распределение частиц порошковых композиций ПЭНП–ВОГ и ПЭНП–НПП по размерам. Установлено, что введение нанонаполнителей приводит к уширению кривых распределения по сравнению с исходным ПЭНП.

11. Методом СЭМ показано различие в структуре композиций ПЭНП–НПП и ПЭНП–ВОГ: в композициях ПЭНП–НПП присутствуют чешуйчатые агломераты НПП с

размером 4-5 мкм, неравномерно распределенные в полимерной матрице, в то время как в композициях ПЭНП–ВОГ обнаружены более мелкие и однородные частицы с размером 0.2 мкм, что обуславливает различия в пористости, механических характеристиках и реологическом поведении данных композиций.

12. Установлено, что композиции ПЭНП, содержащие НПП, обладают более высокими значениями механических параметров, чем композиции ПЭНП–ВОГ, в то время как их пористость ниже.

13. Исследованы диэлектрические свойства композиций ПЭНП–ВОГ и ПЭНП–НПП в диапазоне концентраций наполнителя 0.1-1 мас. % и 0.25-5 мас. % соответственно. Обнаружено постепенное незначительное увеличение диэлектрической проницаемости ε' композиций с ростом концентрации наполнителей. В то же время содержание наполнителей практически не влияет на проводимость σ и наклон ее частотной зависимости. Подобное поведение электрических параметров объясняется малыми концентрациями проводящих наполнителей, при которых не достигается порог протекания.

14. Изучение реологического поведения композиций ПЭНП, содержащих нанокуглеродные наполнители, показало, что как их природа, так и концентрация оказывают существенное влияние на вязкость получаемых композиций. Установлено, что во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига вязкость композиций ПЭНП–НПП ниже, чем композиций ПЭНП–ВОГ. Исключением является композиция ПЭНП, содержащая 0.15 мас. % ВОГ, вязкость которой оказалась ниже, чем вязкость композиции ПЭНП–НПП, что обусловлено особенностями структуры данной композиции.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V., **Gasymov M.M.**, Kuznetsova O.P., Shilkina N.G., Shevchenko V.G., Shapagin A. V., Prut E.V., Berlin A.A. The Study of Properties and Structure of Polylactide–Graphite Nanoplates Compositions // *Polymer Crystallization*. — 2022. — V. 2022. — P. 1-9.

2. Роговина С.З., **Гасымов М.М.**, Ломакин С.М., Кузнецова О.П., Ермолаев И.М., Шевченко В.Г., Шапагин А.В., Арбузов А.А., Берлин А.А. Влияние способа получения наполненных полимерных нанокомпозитов полилактид—восстановленный оксид графена на их свойства и структуру // *Механика композитных материалов*. — 2022. — Т. 58, № 6. — С. 1207-1224. (Rogovina S.Z., **Gasymov M.M.**, Lomakin S.M., Kuznetsova O.P., Ermolaev I.M., Shevchenko V.G., Shapagin A.V., Arbuzov A.A., Berlin A.A. Influence of the method of obtaining filled polymer nanocomposites of polylactide-reduced graphene oxide on their properties and structure // *Mechanics of Composite Materials*. — 2023. — V. 58, № 6. — P. 845-856.).

3. Роговина С.З., Ломакин С.М., **Гасымов М.М.**, Кузнецова О.П., Шевченко В.Г., Мельников В.П., Берлин А.А. Полимерные композиции на основе полилактида и восстановленного оксида графена // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. — 2022. — № 6. — С. 11-19. (Rogovina S.Z., Lomakin S.M., **Gasymov M.M.**, Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Mel'nikov V.P., Berlin A.A. Polymer Composites Based on Polylactide and Reduced Graphene Oxide // *Polymer Science. Ser. D*. — 2023. — V. 16, №. 1. — P. 161–167.).

4. **Гасымов М.М.**, Роговина С.З., Кузнецова О.П., Шевченко В.Г., Берлин А.А. Твердофазное получение композиций полиэтилена низкой плотности с восстановленным

оксидом графена под действием сдвиговых деформаций // Высокомолекулярные соединения. — 2023. — Т. 65, № 5. — С. 384-390. (**Gasymov M.M.**, Rogovina S.Z., Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Berlin A.A. Solid-Phase Production of Low-Density Polyethylene Compositions with Reduced Graphene Oxide under Shear Deformations // Polymer Science. Ser. A. — 2023. — V. 65, № 5. — P. 1-7.).

5. Роговина С.З., **Гасымов М.М.**, Ломакин С.М., Кузнецова, Шевченко В.Г., Арбузов А.А., Берлин А.А. Полимерные композиты на основе полилактида, содержащие наноразмерные углеродные наполнители различной природы // Химическая физика. — 2023. — Т. 42, № 11. — С. 70-78. (Rogovina S.Z., **Gasymov M.M.**, Lomakin S.M., Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Arbuzov A.A., Berlin A.A. Polymer Composites Containing Various Carbon Nanofillers // Russian Journal of Physical Chemistry B. — 2023. — V. 17, № 6. — P. 1376-1383.).

6. **Гасымов М.М.**, Роговина С.З., Кузнецова О.П., Перепелицина Е.О., Шевченко В.Г., Ломакин С.М., Берлин А.А. Исследование влияния УФ-излучения на композиции полилактида с наноразмерными пластинами графита // Химическая физика. — 2024. — Т. 43, № 3. — С. 112-121. (**Gasymov M.M.**, Rogovina S.Z., Kuznetsova O.P., Perepelitsyna E.O., Shevchenko V.G., Lomakin S.M., Berlin A.A. Investigation of the influence of UV radiation on compositions of polylactide with graphite nanoplates // Russian Journal of Physical Chemistry. — 2024. — V. 18, № 3. — P. 562-571.).

7. **Гасымов М.М.**, Мединцева Т.И., Роговина С.З., Кузнецова О.П., Шапагин А.В., Берлин А.А. Сравнительное исследование механических и реологических свойств композиций ПЭНП с различными наноуглеродными наполнителями // Высокомолекулярные соединения. — 2024. — Т. 66, №1. — С. 61-69. (**Gasymov M.M.**, Medintseva T.I., Rogovina S.Z., Kuznetsova O.P., Shapagin A.V., Berlin A.A. Comparative study of the mechanical and rheological properties of LDPE compositions with nanocarbon fillers. // Polymer Science Ser. A. — 2024. — V. 66, № 1. — P. 95-102.).

8. Роговина С.З., Кузнецова О.П., **Гасымов М. М.**, Ломакин С.М., Шевченко В.Г., Берлин В.Г. Композиции полилактида с углеродными нанонаполнителями: получение, структура, свойства // Высокомолекулярные соединения. — 2024. — Т. 66, №2 — С. 140-155. (Rogovina S.Z., Kuznetsova O.P., **Gasymov M.M.**, Lomakin S.M., Shevchenko V.G., Berlin A.A. Compositions of polylactide with carbon nanofillers: preparation, structure, properties // Polymer Science Ser. C. — 2024. — V. 66, № 1. — P. 68-80.).