

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Гасымов Мирага Мирхаким оглы

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

Специальность: 1.4.7. – «Высокомолекулярные соединения»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Роговина Светлана Захаровна

Москва - 2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1. Наночуглеродные наполнители.....	15
1.1.1. Графен	16
1.1.2. Углеродные нанотрубки.....	17
1.1.3. Нанопластины графита.....	19
1.1.4. Оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ).....	23
1.2. Полилактид (ПЛА) и композиции на его основе	28
1.2.1. Получение и свойства ПЛА	29
1.2.2. Методы получения полимерных композиций	34
1.2.2.1 Полимеризация in situ.....	34
1.2.2.2. Жидкофазный метод смешения.....	35
1.2.2.3. Метод смешение в расплаве	36
1.2.3. Композиции ПЛА с различными нанонаполнителями	37
1.2.4. Композиции ПЛА с углеродными нанонаполнителями	41
1.2.5. Композиции ПЛА с НПП	42
1.2.6. Композиции ПЛА с ВОГ	47
1.3. Полиэтилен и композиции на его основе	50
1.3.1 Структура и свойства основных видов полиэтилена	51
1.3.2. Композиции полиэтилена с различными наполнителями и методы их получения.....	52
1.3.3. Композиции полиэтилена с углеродными наполнителями	60
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	65
2.1. Объекты исследования	65
2.2. Способы получения композиций.....	65
2.2.1. Жидкофазный метод получения композиций ПЛА	65
2.2.2. Смешение в расплаве.....	66
2.3. Методы исследования.....	67
2.3.1. Определение дисперсного состава наполнителей методом лазерной дифракции.....	67
2.3.2. Рентгенофлуоресцентный анализ.....	68
2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия.....	68

2.3.4. УФ-облучение	68
2.3.5. Гель-проникающая хроматография	69
2.3.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	69
2.3.7. Термогравиметрический анализ (ТГА).....	69
2.3.8. Механические испытания	69
2.3.9. Анализ диэлектрических свойств.....	70
2.3.10. Метод рентгеновской микротомографии	70
2.3.11. Капиллярная вискозиметрия.....	71
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	73
3.1. Структура и характеристики углеродных нанонаполнителей	73
3.2. Композиции полилактида с углеродными нанонаполнителями НПГ и ВОГ	75
3.2.1. Механические свойства композиций ПЛА–ВОГ, полученных различными методами	76
3.2.2. Механические свойства композиций ПЛА-НПГ, полученных различными методами	80
3.2.3. Термические характеристики композиций ПЛА–ВОГ	86
3.2.4. Термические характеристики композиций ПЛА-НПГ	90
3.2.5. Электрические свойства композиций ПЛА–ВОГ.....	95
3.2.6. Электрические свойства композиций ПЛА–НПГ	98
3.2.7. Влияние УФ-облучения на свойства композиций ПЛА–НПГ, полученных смешением в расплаве	102
3.2.7.1. Влияние УФ-облучения на пористость композиций ПЛА–НПГ	103
3.2.7.2. Влияние УФ-излучения на молекулярный вес и молекулярно- массовое распределение композиций ПЛА–НПГ	104
3.2.7.3. Влияние УФ-облучения на механические свойства композиций ПЛА–НПГ	108
3.3. Композиции ПЭНП с углеродными нанонаполнителями.....	109
3.3.1. Структура композиций ПЭНП с углеродными наполнителями	110
3.3.2. Механические свойства композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями	116
3.3.3. Электрические свойства композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями	119

3.3.4. Реологические свойства композиций ПЭНП с углеродными нанопополнителями	124
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых методов получения композиционных материалов на основе полимеров различных классов с использованием нанонаполнителей, а также проведение комплексного сравнительного анализа их структуры и свойств в зависимости от типа наполнителя и метода получения представляет собой актуальную задачу современного материаловедения.

Полимерные композиции, содержащие различные нанонаполнители и обладающие улучшенными механическими и термическими свойствами, находят все более широкое распространение в различных отраслях промышленности.

В последние годы наблюдается постоянно возрастающий интерес к разработке и изучению композиций с наноразмерными углеродными наполнителями, в частности с графеном и его производными. Такие материалы как нанопластины графита (НПГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ) обладают двумерной слоистой структурой, уникальные физико-химические свойства которых открывают новые возможности для создания материалов с широким спектром ценных характеристик.

Основная задача внедрения жестких неорганических частиц, таких как графен и его производные, в термопластичные полимеры заключается в повышении модуля упругости материала. В зависимости от типа наполнителя могут улучшаться также термостойкость, электрическая проводимость, магнитные свойства, снижаться горючесть и т.д. В общем случае свойства наполненных композиций во многом зависят от способа их синтеза, а также от размера частиц нанонаполнителей и равномерности их распределения в полимерной матрице.

Выбор полимерной матрицы играет ключевую роль в свойствах получаемых материалов и является важным аспектом исследований, проводимых в данной области. Использование в качестве матрицы алифатического полиэфира полилактида (ПЛА), относящегося к "зеленым полимерам", представляет собой один из методов получения материалов,

способных к биодеструкции, что позволяет утилизировать их после окончания срока службы.

Кроме того, композиции на основе полилактида привлекают внимание исследователей в связи с тем, что он представляет собой альтернативу синтетическим полимерам, особенно полиолефинам, и находит широкое применение в различных сферах, включая медицину. Сравнительно высокие прочностные характеристики полилактида безусловно являются его преимуществом, однако низкая термостойкость ограничивает его использование в качестве конструкционного материала. Тем не менее, ряд исследований показали, что добавление нанопластин графита или производных графена может не только улучшать физико-механические свойства полилактида, но и повышать его термостойкость и электрическую проводимость.

В то же время, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) представляет собой один из наиболее распространенных синтетических полимеров и вызывает большой интерес для его модификации с использованием углеродных нанонаполнителей. Разработка полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена с добавлением производных графена позволяет создавать материалы с улучшенными механическими, электрическими и термическими характеристиками, что открывает новые возможности для их применения.

Таким образом, создание новых композиционных материалов на основе полимеров различных классов, содержащих углеродные нанонаполнители, и исследование их свойств, позволяет расширить области их возможного применения и представляет собой важное направление современного материаловедения. Сравнительное изучение структуры и свойств таких композиций дает возможность оценить влияние различных наполнителей на характеристики конечного материала и способствует оптимизации процессов их получения. Последующие исследования в этой области будут служить

основой для развития новых технологий производства инновационных материалов с улучшенными свойствами.

Целью 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 в смесителе Брабендера в расплаве под действием сдвиговых деформаций и жидкофазным методом композиций ПЛА–НПГ и ПЛА–ВОГ в широком диапазоне концентраций нанонаполнителей.
2. Установить влияние способа получения композиций на морфологию и совокупность свойств композиций ПЛА с НПГ и ВОГ для возможности их целенаправленного регулирования.
3. Провести сравнительную оценку влияния природы нанонаполнителей и состава композиций на их механические, термические и электрические свойства.
4. Исследовать влияние УФ-облучения на молекулярно-массовое распределение исходного ПЛА и в композициях ПЛА–НПГ методом гель-проникающей хроматографии и механические характеристики этих 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 провести сравнительный анализ влияния 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 графита двумя независимыми методами (жидкофазным и смешением в расплаве в условиях сдвиговых деформаций) перспективных наполненных полимерных композиционных материалов на основе биоразлагаемого алифатического полиэфира полилактида, а также получении твердофазным методом в роторном диспергаторе композиций многотоннажного полимера ПЭНП с НПП и ВОГ. Проведенное систематическое сравнительное изучение влияния способа синтеза и природы наноуглеродных наполнителей на механические, термические и электрические характеристик и структуру образующихся композиционных материалов позволяет получить новую углубленную информацию, позволяющую целенаправленно воздействовать на процесс производства композиционных материалов с требуемыми свойствами. Изучение воздействия УФ-излучения на композиции ПЛА–НПП продемонстрировало возможность целенаправленного использования НПП для повышения устойчивости к облучению.

Сравнительное изучение композиций ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ, полученных в расплаве в смесителе Брабендера в условиях сдвиговых деформаций, позволило установить влияния природы нанонаполнителей на характеристики получаемых композиций.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в развитии существующих представлений о влиянии методов получения и природы используемых различных углеродных наполнителей на структуру и свойства образующихся полимерных композиционных материалов. Отличительной особенностью проведенных исследований является использование для получения композиций на основе ПЛА помимо обычно используемого жидкофазного метода также смешение компонентов в смесителе Брабендера в расплаве под действием 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 убедительно показало стабилизирующее действие нанонаполнителей на их механические свойства.

На основании изучения вязкости композиций ПЭНП–ВОГ различного состава сделан вывод о влиянии содержания нанонаполнителя на особенности реологического поведения их расплавов.

Методология и методы исследования. Объектом исследования являлся полилактид (ПЛА) марки 4043D (Nature Works, USA) ($M_w = 1.3 \times 10^5$ г/моль, $T_{пл} = 155$ °С, прозрачность 2.1 %) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) Riblene FC30 Polimeri Europa (Италия), с $M_n = 16300$, $M_w = 82200$, $M_z = 245000$, плотностью 0.919 г/см³ и показателем текучести расплава 2.1 г/10мин (190°С, 2.16 кг).

В качестве наполнителей были использованы эксфолированные нанопластины графита (НПГ) (XGSciences, Michigan State University, USA) диаметр частиц $d = 10$ нм, длина $L = 5$ мкм, отношение $L/d = 500$, плотность = 1.8 г/см³. Удельная поверхность НПГ, определенная по методу БЭТ, составляет $120\text{--}150$ м²/г) и восстановленный оксид графена (ВОГ). Синтез ВОГ осуществляли в несколько стадий согласно: вначале окислением

кристаллического графита раствором KMnO_4 в кислой среде по методу Хаммерса был синтезирован оксид графита (ОГ), из которого в дальнейшем восстановлением был получен ВОГ. Термическое восстановление ОГ проводили в трубчатой печи при $900\text{ }^\circ\text{C}$, где происходило взрывообразное разложение ОГ с выделением газообразных CO , CO_2 и H_2O и образованием значительно увеличенного в объеме твердого продукта – ВОГ.

При получении пленочных композиций ПЛА с различным содержанием НПП и ВОГ, ПЛА предварительно растворяли в хлороформе под действием ультразвука. Содержание НПП и ВОГ варьировалось в интервале концентраций 0.05-20 мас. %.

Композиции ПЛА-ВОГ с содержанием наполнителя в диапазоне концентраций 0.05-0.25 мас. % и ПЛА-НПП с содержанием наполнителя с концентрациями 0.05-5.0 мас. % были получены в расплаве под действием сдвиговых деформаций в смесителе закрытого типа Plastograph EC (Brabender®, Germany) при скорости вращения ротора 100 об/мин.

Композиции ПЭНП-ВОГ и ПЭНП-НПП получали путем смешения под действием сдвиговых деформаций в роторном диспергаторе в интервале температур $155\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 минут. Концентрация ВОГ в смесях составляла 0.05-1 мас. %, концентрация НПП - 0.05-10 мас. %.

Для получения пленочных образцов исходный ПЛА и ПЭНП и их композиций с ВОГ и НПП подвергали прессованию на прессе Carver Press (Carver, Inc., Wabash, IN, USA) при $180\text{ }^\circ\text{C}$ и 10 МПа с последующим охлаждением. В результате образовывались пленки толщиной 0.18-0.25 мм, на которых проводились механические испытания.

Определение дисперсного состава композиций методом лазерной дифракции проводили в жидкой среде в наноанализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus («Fritsch», Германия), с разрешающей способностью в диапазоне 0.08-2000 мкм.

Воздействие ультрафиолетового (УФ) излучения на пленки различного состава изучали при длине волны 253.7 нм, мощность лампы (4 лампы Philips

TUV) составляла 11 Вт. В процессе облучения пленочные образцы помещались в спектрофотометр, где они подвергались воздействию УФ-облучения в течение различного времени.

Молекулярно-массовые характеристики исходных и облученных образцов определяли методом эксклюзионной (гель-проникающей) хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе (Waters, USA), снабженном рефрактометрическим и УФ-детекторами.

Теплофизические характеристики и термическая стабильность композиций изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC-204 F1 (Netzsch, Holding KG, Selb, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин в инертной среде (аргон) и диапазоне температур 25-200°C.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на тепловых весах NETZSCH TG 209 F1 Phoenix при скорости нагрева 20 град/мин в инертной атмосфере (аргон) со скоростью потока 40 мл/мин.

Механические характеристики образцов определяли на установке Instron-3365 (High Wycombe, UK) в режиме одноосного со скоростью верхнего поперечного движения 50 мм/мин для композиций с ПЭНП и 5 мм/мин для композиций с ПЛА 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-Аи диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 и 30 мм.

Фазовую структуру композиций исследовали методом электронной сканирующей микроскопии (Jeol JSM 6060A, Япония). Во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 15 кэВ получены СЭМ-изображения композиций, полученных различными способами.

Исследование реологического поведения проводили при 190°C в режиме постоянной нагрузки на капиллярном микровискозиметре,

сконструированном на основе ИИРТ-5 (Россия). Из полученных кривых течения были рассчитаны зависимости эффективной сдвиговой вязкости от напряжения сдвига исходного ПЭНП и его композиций при течении через капилляр с отношением его длины к диаметру, равным 15.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты экспериментального 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, реологических и электрических характеристик композиций ПЭНП с НПП и ВОГ, полученных смешением в роторном диспергаторе в твердой фазе.

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

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке условий проведения процессов получения композиций ПЛА с

нанонаполнителями смешением компонентов в смесителе Брабендера в расплаве под действием сдвиговых деформаций и жидкофазным методом в рвстворе, а также получения композиций ПЭНП с нанонаполнителями твердофазным способом в одношнековом диспергаторе, последующих испытаниях композиционных материалов с привлечением различных современных методов исследования, обработке, обсуждении и анализе полученных данных и сборе литературных источников.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XXI – XXVI ежегодных научных конференциях отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ 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 «Ломоносов2021» (г. Москва, Россия 2021 г.), VIII, 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 srbpu frm-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 166 страницах и включает в себя 47 рисунков и 12 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Наночуглеродные наполнители

В последние годы разнообразные производные углерода активно применяются в качестве нанонаполнителей при создании композиций на основе полимеров различных классов.

Как известно, углерод имеет четыре валентных электрона, благодаря которым он может создавать четыре ковалентные связи. Поскольку атомарный углерод недостаточно стабилен, атомы углерода образуют различные структурные формы — аллотропы, наиболее известными из которых являются алмаз и графит, однако в последние десятилетия были открыты и другие аллотропы углерода — фуллерены и графен [1]. Также были получены такие формы углерода как синтетический алмаз, технический углерод, графитовые волокна, углеродные нанотрубки (УНТ), стеклоуглерод и кокс, которые находят широкое промышленное применение [2]. Эти формы и структуры могут возникать благодаря способности углерода к гибридизации, в результате которой образуются гибридные sp , sp^2 и sp^3 орбитали. При sp -гибридизации получают линейную структуру углерода, в то время как sp^2 -гибридизация приводит к образованию плоской структуры, а при sp^3 -гибридизация — тетраэдрической формы.

Большинство углеродных наночастиц обладает уникальными свойствами. Благодаря высоким механическим, электрическим и термическим характеристикам, обусловленным π -сопряжением между углеродными атомами, эти наноматериалы являются востребованными в многочисленных технологических областях.

В литературе имеется большое число работ, посвященных использованию различных углеродных наночастиц в качестве нанонаполнителей при создании композиционных материалов и изучению их влияния на свойства получаемых полимерных композитов. В настоящее время широкое использование углеродных нанонаполнителей при разработке

нанокomпозитов пока еще ограничено их высокой стоимостью, однако постоянное совершенствование технологий позволяет снижать цену углеродных наноматериалов.

Среди различных типов углеродных нанонаполнителей, нашедших широкое практическое применение, особо следует выделить графен, углеродные нанотрубки (УНТ), нанопластины графита (НПГ), оксид графита (ОГ) и восстановленный оксид графита (ВОГ), свойства которых описаны ниже.

1.1.1. Графен

Графен представляет собой двумерный (2D) аллотроп углерода, состоящий из одного слоя sp^2 -гибридизированных атомов углерода, расположенных в гексагональной решетке. Графен является основным компонентом материалов на основе графита, таких как углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графита и фуллерен [3]. Будучи двумерной наноструктурой, графен обладает большой площадью поверхности, высоким модулем Юнга и исключительно высокой электропроводностью. Согласно исследованиям Lee et al. [4], графен является самым прочным веществом, подвергнутым испытаниям: его прочность на разрыв и модуль Юнга составляют 130 ГПа и 1.0 ГПа соответственно. Balandin et al. [5] также сообщают о его чрезвычайно высокой теплопроводности, равной 5300 Вт/(м·К), по сравнению с теплопроводностью пиролитического графита (2000 Вт/(м·К)) или алмаза (1000 Вт/(м·К)) в условиях окружающей среды. Благодаря своим уникальным свойствам, графен вызывает все больший исследовательский интерес и широко используется в качестве нанонаполнителя при производстве нанокomпозитов, поскольку легко диспергируется в большинстве полимерных матриц.

Хотя существование графена известно уже несколько десятилетий, способы его получения не были разработаны в течение долгого времени. Лишь в 1962 г. Бозму и его коллегам удалось выделить тонкие углеродные

пленки из оксида графита путем его нагревания и химического восстановления [6]. В течение длительного времени считалось, что монослойный графен термодинамически нестабилен и не может существовать в свободном состоянии [7]. Лишь в 2004 г. Андрей Гейм и Константин Новоселов успешно получили однослойный графен путем механического отслаивания графита с помощью скотча [8].

Как известно, уникальные свойства графена обусловлены его однослойностью, однако ему присущи определенные недостатки. Так, листы графена с большой площадью поверхности имеют тенденцию к агрегации друг с другом или даже к преобразованию в графит в результате π - π укладки и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий [9]. Агрегация графена считается нежелательной, поскольку его уникальные характеристики обусловлены наличием именно отдельных листов. Кроме того, агрегация препятствует также однородному диспергированию графена в полимерной матрице при его использовании в качестве нанонаполнителя, что негативно сказывается на электрических и механических свойствах получаемых полимерных композитов [10]. Агрегацию можно уменьшить путем включения различных функциональных групп (функционализации) в листы графена. Наличие гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности графена помогает предотвратить агрегацию графеновых листов из-за их большого размера и сильного диполь-дипольного межмолекулярного взаимодействия [11]. Введение функциональных групп также способствует равномерному распределению графеновых листов в гидрофобных растворах и полимерной матрице [12].

1.1.2. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) были впервые получены в 1991 г. Iijima Sumio [13] методом дугового испарения углерода в присутствии электродов. Диаметр полученных УНТ варьировался от 4 до 30 нм, а длина достигала 1 μ м. Количество стенок изготовленных нанотрубок составляла от 2 до 50

листов. Структура нанотрубок формируется при складывании одного или нескольких графитовых слоев с образованием полых одностенных (ОУНТ) или многостенных (МУНТ) углеродных нанотрубок (рис. 1.1) [14]. Графитовые слои обладают трубчатой структурой, а их диаметр, находящийся в нанометровом диапазоне, характеризуется большим соотношением длины к ширине.

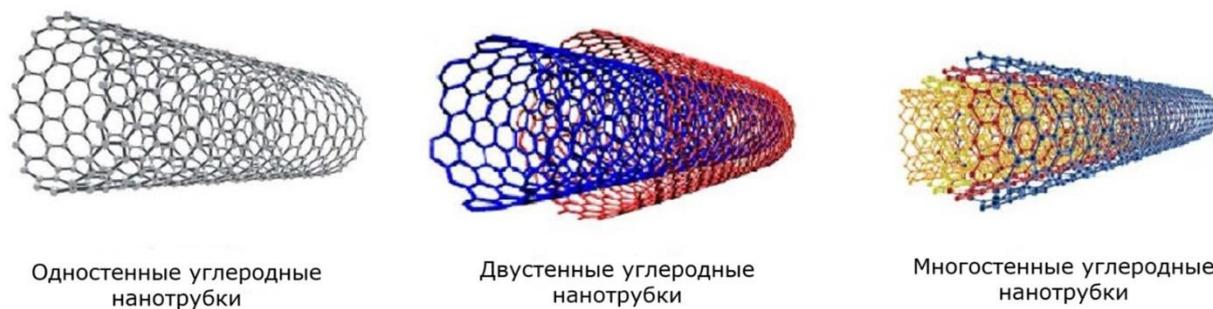


Рис. 1.1. Схематическая структура одностенных (а), двустенных (б) и многостенных (в) углеродных нанотрубок.

УНТ представляют собой двумерные гексагональные решетки атомов углерода с sp^2 -связью и обладают электрическими свойствами, схожими со свойствами полупроводников или металлов, и являются одними из многочисленных углеродных наночастиц, используемых в области нанотехнологий. Это связано с уникальными механическими, термическими и электрическими свойствами нанотрубок, такими как высокий модуль Юнга (1.0 ТПа), исключительная прочность на разрыв (50–250 ГПа) и высокая электропроводность [14, 15], что позволяет создавать с их использованием нанокompозиты, широко применяющиеся в различных областях.

Полимерные нанокompозиты на основе как термопластов, так и термореактивных материалов, армированные УНТ, нашли применение в технике благодаря простоте производства, низкой стоимости и хорошим механическим свойствам. Примером полимерного композита, в котором в качестве наполнителя используются УНТ, является нанокompозит эпоксидная смола–УНТ. Такие композиты используются в аэрокосмической

технике и авиастроении благодаря своей хорошей термической стойкости и высокой удельной прочности (соотношению прочности к весу) [16].

1.1.3. Нанопластины графита

Нанопластины графита представляют собой углеродные наночастицы, состоящие из нескольких или множества слоев графена [17]. Межслоевое расстояние между углеродными нанолистами составляет около 0.34 нм [18]. Такие нанолисты имеют толщину и поперечный размер менее 100 нм, характеризуются высокими значениями отношения поверхности к объему и являются механически прочным двумерным (2D) материалом, состоящим из нескольких слоев sp^2 -гибридизированных атомов углерода [19]. Многослойные частицы НПП образуются при наложении друг на друга монослоев графена, взаимодействующих за счет электронного взаимодействия, благодаря чему образующиеся углеродные нанолисты приобретают комплекс полезных свойств. Например, НПП демонстрируют высокие значения прочности при разрыве, хорошую тепло- и электропроводность и превосходные барьерные свойства [20]. Кроме того, поверхность НПП можно модифицировать путем увеличения содержания на ней различных функциональных групп, что позволяет получать на их основе нанокompозиты с повышенной электропроводностью и прочностью при разрыве [21].

Благодаря высокому соотношению удельной площади поверхности к объему, нанопластины графита наноразмерной толщины могут быть использованы в качестве биосенсоров в системах полевой электронной эмиссии, а также в качестве литий-ионных батарей, топливных элементов [22], материалов для хранения водорода [23], носителей-катализаторов [24] или электродов ультраконденсаторов [25]. Двумерные наноструктуры считаются идеальными каркасами для быстрого хранения лития, поскольку они могут обеспечить большую стабильную высокоактивную поверхность для образования многочисленных каналов внедрения ионов лития и

эффективно сократить пути их диффузии [26]. Кроме того, двумерные углеродные наноструктуры являются исключительно чувствительными материалами для обнаружения газов [27].

Несмотря на то, что в настоящее время наблюдается значительный рост объемов производства графена и его модифицированных форм, лишь НПГ производятся в масштабах, необходимых для использования в композиционных материалах и конструкциях.

НПГ чаще всего получают химическим синтезом в растворе или осаждением из паровой фазы. Другими часто используемыми методами являются химическая и механическая эксфолиация графита (рис. 1.2) [28].

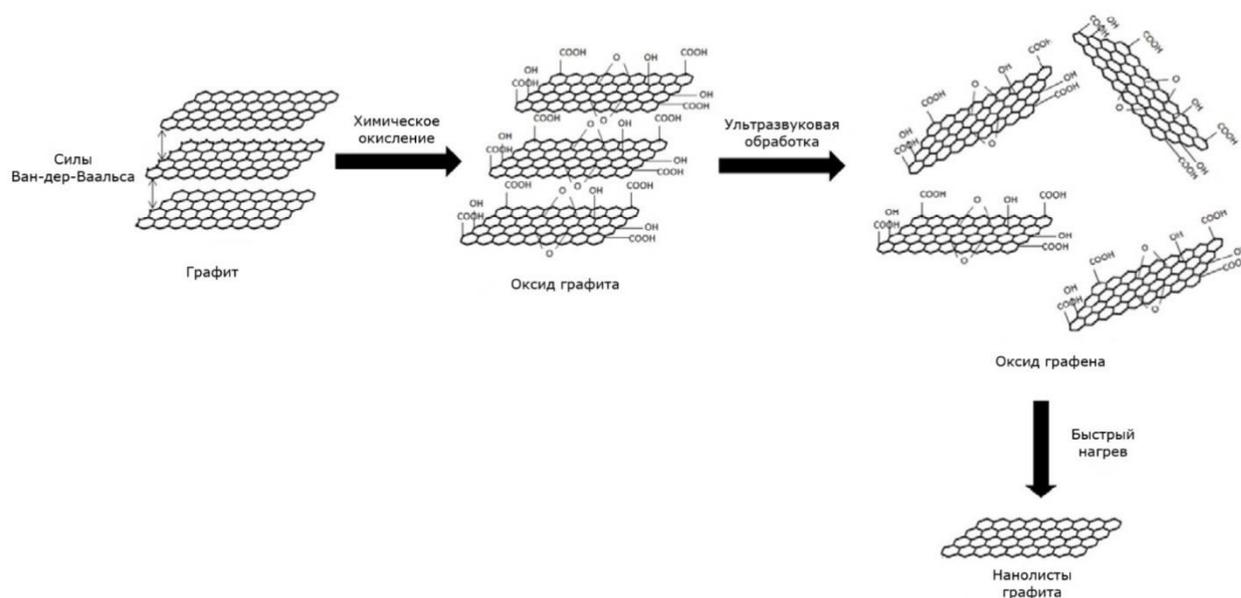


Рис. 1.2. Схема химической эксфолиации графита для получения графитовых наноллистов.

НПГ могут быть получены также химическим осаждением из паровой фазы [29], сольвотермальным синтезом [30], химической или механической эксфолиацией [31], сборкой на темплате (подложке) [27] и самосборкой [32]. К каждому методу предъявляется ряд специальных требований: так, в качестве прекурсоров в процессе химического осаждения в паровой фазе необходимы углеводородные газы, для химической или физической

эксфолиации желательны наличие слоистой структуры и слабые взаимодействия между слоями в прекурсорах, тогда как мономеры и молекулы небольшого размера подходят для процессов сборки на темплате и самосборки. Углеродные прекурсоры легко разлагаются, а промежуточные продукты могут полимеризоваться при сольвотермальной обработке.

Химическая эксфолиация эффективна для получения более тонких частиц НПП, у которых сила взаимодействия между слоями НПП меньше, чем сила взаимодействия между слоями исходного углеродного материала. Одним из распространенных методов получения графена или НПП является использование оксида графита в качестве прекурсора, поскольку применение сильных окислителей в данном способе приводит к набуханию и отслаиванию листов графита. Известно, что в результате механической эксфолиации и диспергирования графита/оксида графита в органических растворителях образование НПП происходит с низким выходом и плохой воспроизводимостью. В то же время химической эксфолиации присущи недостатки, связанные с частичным разрушением sp^2 -структуры углеродной сетки. Поэтому при проведении химической эксфолиации графита/оксида графита целесообразно использовать в качестве стабилизаторов органические молекулы путем инкапсуляции их гидрофобных сегментов на поверхности графитового слоя после ультразвуковой обработки [33]. Для получения НПП с непористой структурой можно использовать только материалы с малым количеством слоев (графит и нитрид углерода).

Сборка на темплате используется для получения углеродных материалов, размер и форму пор которых можно контролировать путем воспроизведения исходной структуры темплатов. Оксид графена (ОГ) обычно сохраняет слоистую структуру исходного графита, толщина его слоев составляет около (1.1 ± 0.2) нм, при этом он содержит карбонильные, гидроксильные и фенольные функциональные группы и при этом обладает гидрофильными свойствами и легко распределяется в полярных растворителях. Таким образом, ОГ является широко используемым

материалом, применяемым в качестве темплатов для синтеза других слоистых наноматериалов. Кроме того, толщину получаемых частиц НПП можно регулировать, изменяя массовое соотношение между углеродным прекурсором и ОГ. Как правило, нет необходимости удалять ОГ из полученного продукта, состоящего из различных слоистых наноструктур [34].

Микропористые гибридные НПП типа "сэндвич", состоящие из графена и микропористых углеродных слоев, могут быть изготовлены с использованием ОГ в качестве формообразующего агента и полученного *in situ* поли(бензоксазин-сополимера) в качестве углеродного прекурсора. Полученные частицы НПП имеют большую площадь поверхности и узкое распределение пор по размерам. Увеличение соотношения ОГ приводит к росту толщины полученного композита [35]. Существует множество вариантов получения НПП на темплатах с использованием различных прекурсоров и подложек, которые позволяют в широком диапазоне регулировать свойства конечного продукта и удешевлять процесс синтеза [36-41].

Необходимо отметить, что для синтеза НПП также разработан метод самосборки. Самосборку в классическом смысле можно определить как спонтанную и обратимую организацию молекулярных единиц в упорядоченные структуры за счет Ван-дер-Ваальсовых, капиллярных, π - π или водородных взаимодействий. Важными примерами самосборки в материаловедении являются образование молекулярных кристаллов, коллоидов, липидных бислоев, фазово-разделенных полимеров и самособирающихся монослоев.

Пористые образцы НПП, полученные методом самосборки, легированные азотом, полученным из целлюлозы и КОН с мочевиной, описаны в работе [42]. Агрегированные молекулы КОН и мочевина кристаллизовались с образованием слоистой структуры и покрывали слоем поверхность целлюлозы после высыхания. В процессе нагревания и

активации целлюлоза участвовала в реакциях полимеризации и пиролиза, мочеви́на разлагалась и реагировала с углеродом и КОН, который одновременно реагировал с углеродом. В результате были получены пористые, легированные азотом частицы НПГ с удельной поверхностью 1854 м²/г, объёмом пор 0.82 см³/г и толщиной нанолита 20–40 нм.

Для получения НПГ могут применяться как сольвотермальный, так и гидротермальный методы. Гидротермальное восстановление основано на использовании сверхкритической воды, способной растворять при температуре до 500 °С и давлении 10–80 МПа вещества, практически нерастворимые в обычных условиях.

Сольвотермальный синтез позволяет точно контролировать размер, форму и кристалличность углеродных наночастиц и наноструктур. Эти характеристики можно варьировать, меняя некоторые экспериментальные параметры, включая температуру и время реакции, а также типы растворителя, поверхностно-активного вещества и прекурсора. Так в [43] углеродистые материалы были получены из углеводов и лигноцеллюлозной биомассы при низких температурах обработки (обычно 100–300 °С) в герметичных автоклавах под собственным давлением. Прекурсоры растворялись в растворителе или смешивались с ним в гидротермальных процессах, чтобы вызвать частичную или полную карбонизацию. В сольвотермальных процессах НПГ может быть получен из биомассы, металлоорганических каркасов и полимеров. [44-47].

1.1.4. Оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ)

Оксид графита имеет слоистую структуру, аналогичную структуре графита, однако в оксиде графита присутствуют кислородсодержащие группы, которые не только увеличивают межслоевые расстояния, но и придают ему гидрофильность. Эти окисленные слои могут отслаиваться в воде под воздействием ультразвука. Если отслоенные листы содержат только один или несколько слоев атомов углерода, подобных графену, то такие

листы называют оксидом графена (ОГ). Оксид графена, получаемый путем окисления графита по методу Хаммерса в присутствии перманганата калия, не может быть использован как аналог графена поскольку является диэлектриком и не проводит электрический ток, что ограничивает потенциальные области его применения.

Таким образом, ОГ представляет собой многослойный материал, состоящий из атомов углерода, водорода и кислорода, образующихся в результате окисления графита. В работах [48-51] при изучении поверхности ОГ было обнаружено наличие дефектных областей, обусловленных, вероятно, присутствием кислорода и показано, что несмотря на частичное разрушение структуры графеноподобной решетки ОГ, размер элементарной ячейки остается аналогичным размеру графена [52]. Таким образом, ОГ представляет собой поверхность, содержащую распределенные случайным образом кислородные группы и неокисленные участки, где большинство атомов углерода сохраняют sp^2 -гибридизацию.

Необходимо отметить, что благодаря низкой стоимости ОГ нашел широкое практическое применение, при этом он диспергируется в воде и легко вступает в химические реакции. ОГ имеет два важных преимущества:

- 1) ОГ можно синтезировать с высоким выходом из недорогого графита с использованием экономически эффективных химических методов;
- 2) ОГ обладает высокой гидрофильностью и способностью образовывать стабильные водные коллоидные растворы, облегчающие получение макроскопических структур с использованием простых и дешевых способов.

Из ОГ могут быть получены графеноподобные листы путем удаления кислородсодержащих групп и восстановления сопряженной структуры. Листы восстановленного ОГ обычно считаются одним из видов химически полученного графена и известны как восстановленный оксид графена (ВОГ). ВОГ также имеет и другие названия, такие как функционализированный

графен, химически модифицированный графен, химически преобразованный графен или восстановленный графен [53].

ВОГ получают путем восстановления ОГ, в результате чего образуется материал со свойствами, близкими к свойствам графена [54]. Дисперсность ВОГ также близка к дисперсности графена [55], однако ВОГ по сравнению с графеном более эффективно диспергируется в полярных растворителях, что, вероятно, связано с присутствием в структуре ВОГ функциональных групп, содержащих кислород [56].

Восстановление ОГ позволяет получать ВОГ в больших объемах. Для этого используются различные методы, включая химическое, термическое, гидротермальное, электрохимическое и фотокаталитическое восстановление.

Обычно химическое восстановление ОГ проводят при низких температурах, в результате чего образуется ВОГ, схожий по своим свойствам с графеном, но содержащий в отличие от него остаточный кислород, различные гетероатомы, а также структурные дефекты. Большинство кислородных групп на листах ОГ удаляются в процессе восстановления, при этом электронное сопряжение в ароматической системе графита в значительной степени восстанавливается [57]. Типичная схема получения ВОГ химическим методом из графита приведена на рис. 1.3.

В качестве восстановителя обычно применяется гидразин, но могут также использоваться аскорбиновая кислота, глюкоза, гидроксилламин, гидрохинон, пиррол, аминокислоты, щелочные растворы, йодистоводородная кислота, восстанавливающий металлический порошок, мочевины, боргидрид натрия и другие реагенты [58].

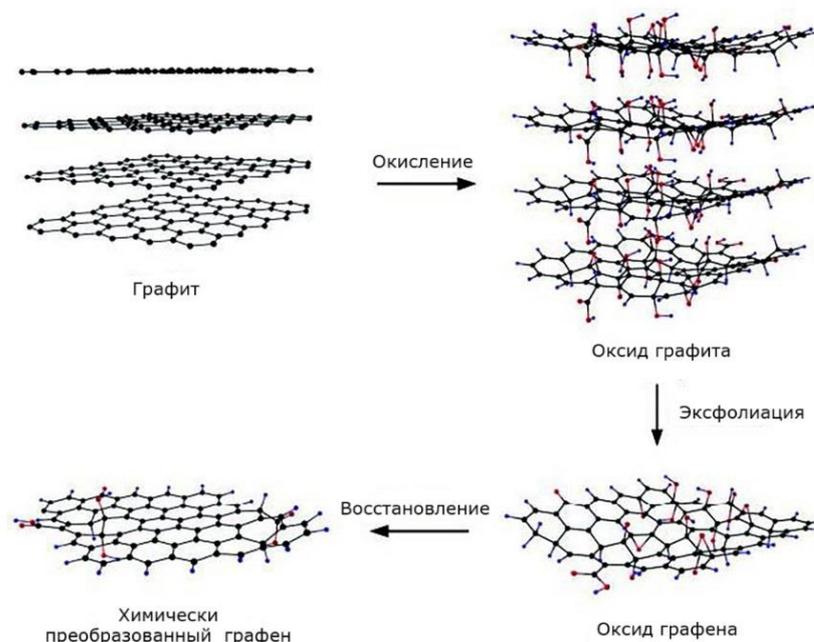


Рис. 1.3. Получение восстановленного оксида графена из графита методами химического окисления и восстановления.

Термическое и гидротермальное восстановление являются нехимическими методами получения ВОГ, благодаря чему не образуются вредные продукты, которые могут получаться при химическом восстановлении. При термическом восстановлении расслоение оксида графита до ВОГ достигается посредством быстрого нагрева (>2000 °С/мин) [59-61]. Термическое восстановление ОГ проводится отжигом в вакууме или в инертной среде. Распад кислородсодержащих функциональных групп, связанных с плоскостью углерода, на СО или СО₂ значительно увеличивает давление между углеродными слоями. В результате этого процесса быстрый нагрев не только расслаивает оксид графита, но и делает термическое расширение оксида графита перспективным способом производства больших количеств графена [62]. Разрыв графеновых листов, с другой стороны, может быть связан с удалением атомов углерода в процессе разрушения кислородсодержащих групп.

Уменьшение содержания ОГ описанными выше сольвотермальным или гидротермальным методами можно проводить при относительно низких

температурах и высоком давлении в отличие от восстановления ОГ отжигом, для которого требуется очень высокая температура [63]. По сравнению с сольвотермальным восстановлением, гидротермальное восстановление представляет собой экологически чистый химический процесс получения ВОГ, так как функцию восстановителя выполняет сверхкритическая вода в гидротермальных условиях [64]. Согласно [65], функциональные группы, связанные с ОГ, могут быть удалены сверхкритической водой, при этом восстанавливаются ароматические структуры углеродной решетки. Сольвотермальный метод был использован в работе [63] для восстановления ОГ в N, N-диметилформамиде. После обработки сольвотермальным методом (180 °C в течение 12 ч) образующийся ВОГ имеет более высокое соотношение C:O, чем при восстановлении гидразином при нормальном давлении. В усовершенствованном сольвотермальном методе восстановления, предложенном Dubin et al. [66], в качестве растворителя использовался N-метил-2-пурролидинон (NMP), но он не был помещен в герметичный контейнер, а температура нагрева была ниже температуры точки кипения NMP. Низкое соотношение C:O (5.15) в полученном ВОГ указывает на незначительное снижение количества ОГ.

Электрохимический метод удаления кислородосодержащих функциональных групп представляет собой перспективный способ восстановления ОГ [67]. Листы или пленки ОГ могут быть восстановлены электрохимическим путем при комнатной температуре с использованием буферного водного раствора. В отличие от химического восстановления электрохимическое восстановление не требует применения химических реагентов, а происходит за счет обмена электронами между электродами и ОГ, вследствие чего можно избежать использования вредных восстановителей, таких как гидразин.

Кроме того, ОГ можно восстанавливать фотохимическими методами с помощью фотокатализаторов. В работе Pei et al. [68] показано, что использование фотокатализатора TiO_2 позволяет устранить связанные

функциональные группы на поверхности ОГ. В [69] также описано восстановление ОГ в коллоидном состоянии в присутствии TiO_2 под воздействием УФ-излучения.

1.2. Полилактид (ПЛА) и композиции на его основе

Создание новых полимерных композиционных материалов с использованием различных нанокремниевых наполнителей, обладающих улучшенными прочностными и термическими характеристиками, а также повышенной электропроводностью, является перспективным и активно развивающимся направлением исследований в данной области. При этом важным аспектом проводимых работ является совершенствование методов получения таких материалов и проведение сравнительного комплексного анализа их свойств в зависимости от природы полимера, а также типа и количества наполнителя.

Среди множества полимеров различных классов, применяемых для создания композиций с графеновыми производными, особый интерес вызывают так называемые «зеленые» полимеры. Это обусловлено современным трендом на переход от синтетических полимеров, производимых из нефтяного сырья, к полимерам природного происхождения. В этой связи использование в качестве полимерной матрицы алифатического биоразлагаемого полиэфира полилактида, синтезируемого путем поликонденсации молочной кислоты, образующейся в процессе ферментации сельскохозяйственных отходов, представляет значительный интерес.

Одним из преимуществ полилактида являются его относительно высокие прочностные характеристики, однако низкая термостойкость ограничивает возможности его использования в качестве конструкционного материала. В то же время в ряде исследований показано, что добавление нанопластинок графита или производных графена может не только улучшить физико-механические свойства полилактида, но и повысить его термостойкость и другие характеристики [70-72].

1.2.1. Получение и свойства ПЛА

Поли(молочная кислота) или поли(лактид) (ПЛА) представляет собой алифатический полукристаллический полиэфир, получаемый полимеризацией молочной кислоты, выделяемой из растительного возобновляемого сырья, такого как кукуруза, сахарный тростник, сахарная свекла, рис и др. [73].

ПЛА может быть получен двумя методами: прямой поликонденсацией молочной кислоты и полимеризацией раскрытием цикла лактидного мономера.

Однако реакция поликонденсации молочной кислоты не может привести к образованию полимера с высокой молекулярной массой из-за своей обратимости. Для смещения равновесия и получения продукта с высокой молекулярной массой ($M_w \sim 10^5$) необходимо удаление образующейся в процессе воды или ее химическое связывание, что представляет собой сложную задачу из-за высокой вязкости реакционной смеси. Схема поликонденсации молочной кислоты представлена на рис. 1.4.

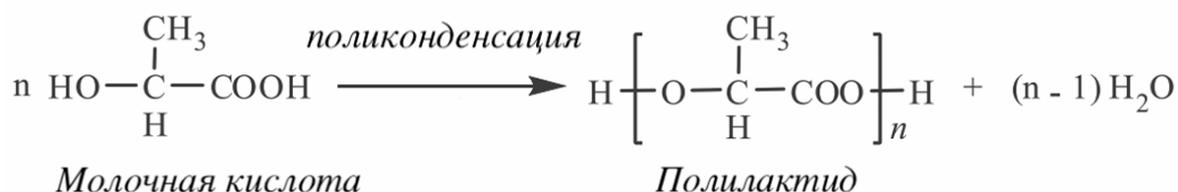


Рис. 1.4. Схема получения полилактида поликонденсацией молочной кислоты.

В связи с этим полимеризация с раскрытием цикла является наиболее распространенным методом получения ПЛА. Упрощенная схема получения ПЛА реакцией раскрытия лактидного цикла представлена на рис. 1.5.

Соотношение изомеров L,L-, D,L- и D,D-лактида в полимере регулируют составом реакционной смеси. Благодаря тому, что молочная кислота способна существовать в виде двух энантиомеров (D и L), в результате синтеза можно получить поли(L-лактид) и поли(D-лактид), а

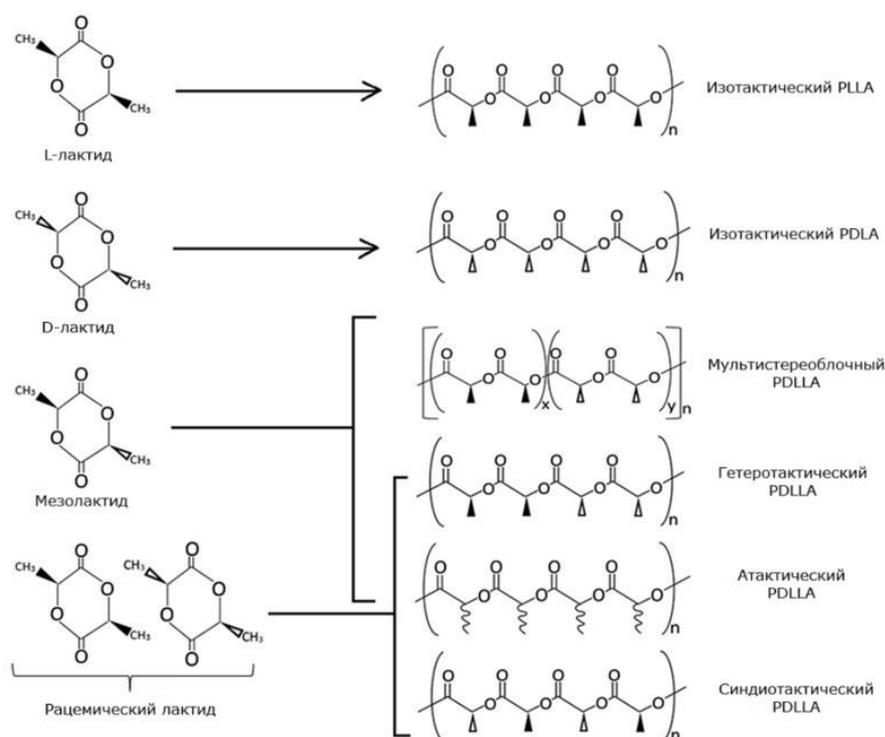


Рис. 1.6. Стереои́зомеры молочной кислоты и соответствующие им полилактиды.

Комплекс свойств ПЛА зависит, прежде всего, от состава энантиомеров и их молекулярной массы. В целом по своим физико-механическим характеристикам ПЛА наиболее близок к полиэтилентерефталату и полистиролу благодаря высокому модулю упругости (2.7–16 ГПа). Однако, поскольку ПЛА обладает значительной хрупкостью, он непригоден для изготовления гибких полимерных изделий.

Интерес к широкому производству ПЛА обусловлен его хорошими эксплуатационными характеристиками [78-81]. В настоящее время ПЛА активно применяется в качестве пленочных упаковочных материалов и производства контейнеров для пищевых продуктов. В медицине высокомолекулярный ПЛА используется при изготовлении нитей для хирургических шовных материалов, а низкомолекулярный полимер — в качестве носителей лекарственных препаратов, обеспечивающих их медленное высвобождение [82].

Преимуществами ПЛА по сравнению с другими биополимерами являются способность к вторичной переработке, биосовместимость и биорезорбируемость (относительно безопасное разложение в организме), что особенно важно для биомедицинских материалов, а также большая технологичность при переработке по сравнению с такими полимерами как полигидроксиалканоаты, полиэтиленоксид и поликапролактон [83,84]. ПЛА можно перерабатывать теми же способами, что и традиционные синтетические полимеры (путем литья, прессования, литья под давлением, выдувного формования, электроформования) [85].

Однако ПЛА имеет ряд недостатков, таких как низкая ударная вязкость, хрупкость (относительное удлинение при разрыве ПЛА составляет 2.5–6 % [83], невысокую скорость биодеструкции в почве в естественных условиях, гидрофобность, которая обуславливает его непригодность для доставки некоторых лекарственных средств, а также сложность модификации ввиду отсутствия реакционных групп [83, 86].

Эксплуатационные и технологические свойства ПЛА в значительной степени зависят от молекулярно-массовых характеристик и степени кристалличности полимера. Поскольку ПЛА обладает довольно высокой степенью кристалличности, ее значения влияют на механические характеристики полимера, а также на его способность к растворению и биоразложению. Аморфный ПЛА растворим в различных органических растворителях, в то время как кристаллический ПЛА растворяется в дихлорметане или бензоле при относительно высоких температурах. Механические свойства и способность к кристаллизации определяются молекулярной массой и стереохимическим составом основной цепи [87]. Температура стеклования (T_c) в значительной степени влияет на области применения композиций, содержащих ПЛА. В то же время ударопрочность материалов, полученных из ПЛА, возрастает с увеличением его кристалличности и молекулярной массы.

Как и другие полимеры на основе α -гидроксикислот и их производных, ПЛА обладает способностью к гидролитической деградации (гидролизу) благодаря наличию сложноэфирных групп. В общем случае протекание гидролиза зависит от степени кристалличности, молекулярной массы, морфологии и ряда других факторов [83]. Высококристаллический ПЛА стабилен в течение нескольких лет, тогда как полимеры с низкой кристалличностью могут разлагаться за несколько недель.

Гидролиз ПЛА происходит под воздействием влаги путем расщепления эфирных групп основной полимерной цепи, что приводит к снижению молекулярной массы и образованию растворимых олигомеров и мономера [88]. Таким образом, протекание гидролиза начинается с диффузии молекул воды в аморфные области полимера, которые, в свою очередь, инициируют разрыв сложноэфирных связей. После этого разрушение продолжается в пограничных слоях кристаллических доменов [89]. Однако высокая скорость гидролиза ПЛА возможна лишь при температурах выше температуры стеклования, при которых происходит увеличение подвижности макроцепей. Обычно биоразложение ПЛА протекает только в условиях компостирования и, как правило, при повышенных температурах [90]. В то же время при переработке в расплаве ПЛА подвергается деструкции, сопровождающейся уменьшением молекулярной массы, что усложняет его технологическую переработку [91].

Смешение ПЛА с полимерами различных классов, а также добавление к нему разнообразных наполнителей позволяет нивелировать присущие ПЛА недостатки [92]. Получение и изучение свойств композиций на основе ПЛА представляет собой в настоящее время актуальную задачу, направленную на создание полимерных материалов с улучшенными по сравнению с исходными полимером свойствами, что расширяет области практического применения материалов на его основе.

1.2.2. Методы получения полимерных композиций

За последние десятилетия были разработаны различные методы получения нанокомпозитов на основе полимеров различных классов, включая ПЛА, и производных графита, основными из которых являются полимеризация *in situ*, смешение в растворе и смешение в расплаве.

Выбор метода получения полимерных композиций имеет важное значение, поскольку он влияет на дисперсию нанонаполнителей в полимерной матрице. Необходимо отметить, что более высокая степень дисперсии приводит к возрастанию армирующего эффекта, поскольку в этом случае частицы нанонаполнителя не образуют агломераты.

1.2.2.1 Полимеризация *in situ*

Полимеризация *in situ* представляет собой метод получения композиций в растворе полимера. В этом случае наполнитель вначале смешивается с раствором мономера и после того, когда смесь становится однородной, в нее добавляется инициатор или активатор. Затем для того, чтобы завершить процесс полимеризации, раствор нагревают или подвергают его давлению. Полимеризация начинается со стадии инициирования с последующим ростом цепи, приводящего к получению наполненного полимерного композита [93]. На рис. 1.7 представлена схема процесса полимеризации *in situ* с углеродными нанонаполнителями. Пример такого процесса приведен в работе Chen et al. [94], где нанокомпозит полистирол–расширенный графит был получен смешением наполнителя и мономера с пероксидом бензоила, используемого в качестве активатора, при 150 °С в течение 30 минут. В [95] был получен проводящий композит полипиррол–МУНТ путем добавления пиррола в раствор наполнителя с использованием поверхностно-активного вещества бромид цетилтриметиламмония и хлорида железа в качестве окислителя.

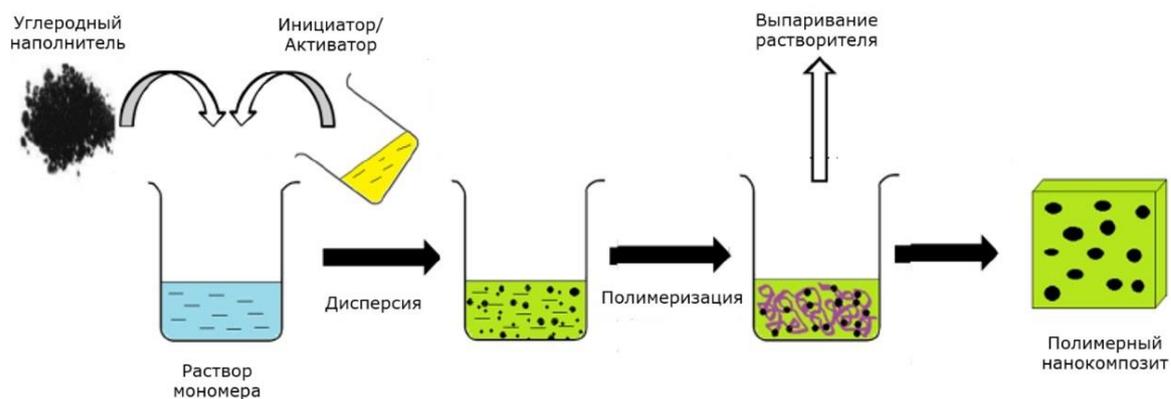


Рис. 1.7. Схема процесса полимеризации in situ.

Преимущество использования этого метода связано с тем, что благодаря присутствию нанонаполнителя в процессе полимеризации мономера или олигомера происходит его равномерное диспергирование внутри полимерной матрицы, что способствует повышению механической прочности и снижению порога перколяции получаемых композиций [96]. Данный способ также позволяет создавать композиты на основе полимеров, которые невозможно получить путем смешения в растворе или расплаве труднорастворимых или термически нестабильных полимеров. Однако существенным недостатком этого метода является чрезвычайно быстрое протекание полимеризации, затрудняющее контроль за проведением процесса.

1.2.2.2. Жидкофазный метод смешения

Еще одним методом получения композитов является смешение компонентов в растворе или смешение полимерного раствора с нанонаполнителями. Для достижения хорошего диспергирования наполнителей в полимерной матрице необходимо использовать механическое перемешивание или обработку ультразвуком. Обработка ультразвуком высокой мощности позволяет диспергировать, эмульгировать и измельчать нанонаполнители [97], после чего растворитель удаляют и придают полученному полимерному композиту нужную форму. Так в [98] были

получены нанокompозиты полиметилметакрилата (ПММА) с терморасширенным графитом путем его растворения в хлороформе и добавления графитового нанонаполнителя в полимерную матрицу под действием ультразвука. Затем хлороформ испаряли при температуре 60 °С, а оставшийся композит формовали в виде пленок прессованием при высоких температурах. В [99] для получения композитов ПУ–МУНТ функционализированные частицы МУНТ были равномерно диспергированы в полиуретановой (ПУ) матрице. С этой целью МУНТ сначала диспергировали в растворителе диметилформамиде (ДМФ) под действием ультразвука, затем добавляли его к ПУ при перемешивании, вновь подвергали обработке ультразвуком и после высушивания получали композитную пленку ПУ–МУНТ.

Достоинством этого метода является низкие значения перколяции полученных композитов, в связи с чем их переход из изоляционного материала в полупроводник требует меньшее количество наполнителя. Однако для растворения полимера необходимо большое количество растворителя, что ограничивает его широкомасштабное использование в связи с экологическими проблемами [96].

1.2.2.3. Метод смешение в расплаве

При смешении в расплаве обычно используются смесители закрытого типа, одно- или двухшнековые экструдеры или двухвалковые мельницы. Например, в [100] были получены нанокompозиты полиамид-6/расширенный графит путем смешения полиамида и графитового наполнителя при 250 °С в смесителе Brabender Plasticorder в течение 10 минут. В работе [101] композит полиамида-6 с функционализированными МУНТ был получен смешением в расплаве при 250 °С в течение 10 минут в смесителе Brabender. Микрофотографии СЭМ показали, что гомогенная дисперсия нанонаполнителя наблюдалась по всей матрице полиамида-6.

Преимущество смешения в расплаве заключается в том, что этот процесс является простым, относительно дешевым и экологически чистым, поскольку для изготовления полимерного нанокомпозита не требуется использование растворителей [96]. Кроме того, композиты, полученные с помощью этого метода, обычно имеют хорошие электрические и механические свойства, однако в то же время ему присущи некоторые недостатки. Например, в композициях, полученных данным методом, наблюдается агломерация графитового наполнителя, что может приводить к ухудшению их механических свойств, а также повреждению поверхности нанонаполнителей, затрудняющих образование сетчатой структуры [102]. Кроме того, необходимо отметить, что вязкость расплава композита, полученного смешением в расплаве, выше, чем вязкость растворов полимера и наполнителя, полученных смешением в растворе, что затрудняет дисперсию графитового наполнителя в полимерной матрице [98].

1.2.3. Композиции ПЛА с различными нанонаполнителями

Нанокомпозиты представляют собой особый класс композитов, в которых размеры частиц наполнителя находятся в нанометровом диапазоне. Благодаря большой площади поверхности, введение даже небольшого количества наночастиц в качестве наполнителя способно значительно изменить характеристики исходного полимера. Как следует, например, из [103], содержание красного шлама в качестве нанонаполнителя от 0.5 до 8 мас. % приводит к значительному возрастанию механических и термических свойств исходного полимера.

Обычно нанокомпозиты подразделяются на три группы: содержащие слоистые нанонаполнители, нитевидные кристаллы и нанокомпозиты, наполненные наночастицами.

Слоистые нанонаполнители представляют собой одномерные листы толщиной приблизительно 1 нм, к которым помимо листов графена и углеродных нанотрубок с диаметром менее 100 нм относятся также силикаты

и глины, имеющие трехмерную структуру частиц наполнителя, оксиды металлов, частицы кремнезема и т.д. [104].

В последние десятилетия были разработаны композиции на основе ПЛА, армированные такими нанонаполнителями как соли кальция, соединения силикатов, гидроксипатит, окиси металлов и различные углеродные нанонаполнители.

Благодаря низкой стоимости и доступности, CaCO_3 является перспективным наполнителем для создания недорогостоящих композиций с улучшенными свойствами. В [105] при армировании ПЛА CaCO_3 наблюдается увеличение модуля упругости на 52 %, однако предел текучести и удлинение при разрыве снижается на 19 и 12 % соответственно.

Известно, что в композициях ПЛА, наполненных CaCO_3 , происходит агломерация наночастиц вследствие их высокой поверхностной энергии. Для избежания агломерации поверхность CaCO_3 модифицируют с помощью силана, титанатов, цирконатов и т.д. [106, 107]. Введение CaCO_3 в ПЛА также способствует возрастанию его кристалличности при повышенных температурах вследствие появления зародышей кристаллизации в полимерной матрице [108].

Введение таких нанонаполнителей как диоксид кремния, наноглины и крахмал в ПЛА приводит к таким же изменениям свойств, как и в случае добавления CaCO_3 вследствие расслоения, происходящего на границе раздела наполнителя и матрицы [109]. Композиты на основе ПЛА, полученные путем смешения в расплаве и армированные кремнеземом, демонстрируют улучшенные механические свойства и гибкость по сравнению с исходным ПЛА [110]. Для того чтобы не происходило снижение прочности композиций при использовании диоксида кремния из-за неоднородной дисперсии наночастиц, на наполнитель прививают олигомер L-молочной кислоты [111], который модифицирует поверхность и улучшает межфазную адгезию между наполнителем и ПЛА. В результате происходит возрастание разрывной прочности и ударной вязкости композитов по

сравнению с исходным ПЛА. Кроме того, введение диоксида кремния способствует улучшению термической стабильности и повышению температуры плавления ПЛА [112].

Наноглины представляют собой природный материал, в состав которого входят такие различные формы силикатов и минералов, как гекторит, каолинит, бентонит и монтмориллонит. Благодаря образованию прочной связи наноглин с полимером происходит возрастание его механических и термических свойств. Слоистые нанокомпозиты ПЛА–наноглина, полученные смешением в расплаве, демонстрируют чрезвычайно высокую пластичность, которая улучшается на 208 % по сравнению с исходным ПЛА [113]. Наноглина также повышает плотность ПЛА, что приводит к образованию жесткой структуры и увеличению механической прочности полимера.

Для армирования нанокомпозиций на основе ПЛА применяется и диоксид титана (TiO_2). Частицы TiO_2 имеют очень большую площадь поверхности и обычно используются для армирования полимеров с целью придания им фотокаталитических и магнитных свойств [114]. Кроме того, при введении TiO_2 в полимерную матрицу происходит возрастание ударной вязкости, фоторазлагаемости и кристалличности [115-119].

Оксид цинка (ZnO) является широко используемым наноисполнителем при получении композиций благодаря его хорошей гидрофобности, антибактериальным свойствам и способности поглощать ультрафиолет (УФ) [120-123]. Однако добавление ZnO в ПЛА при смешении в расплаве приводит к снижению механической прочности вследствие агломерации наночастиц. Необходимо отметить, что термические и механические характеристики этих нанокомпозитов возрастают при их дополнительной обработке триэтоксикаприлилсиланом [124].

Введение стеклянных наноисполнителей также способствует изменению физических, механических и термических свойств ПЛА [125] и

приводит к увеличению таких параметров как модуль упругости, прочность при разрыве и ударная вязкость [126].

Нанокomпозиты на основе ПЛА, содержащие оксид алюминия в качестве нанонаполнителя, широко используются в медицине, например в челюстно-лицевой хирургии благодаря их биоинертности, коррозионной стойкости и очень высокой прочности [127]. За счет образования водородных связей и полярного взаимодействия между ПЛА и оксидом алюминия у композиций на их основе наблюдается увеличение теплопроводности, механической прочности и жесткости [128]. Изготавливаемые из них материалы широко применяются в стоматологии и ортопедии.

Оксиды железа широко распространены в земной коре, при этом их наночастицы могут быть легко получены с помощью простого метода, известного как соосаждение в присутствии соответствующих поверхностно-активных веществ [129]. Наночастицы оксида железа обладают высокой адгезией с ПЛА за счет образования водородных связей, благодаря чему представляют интерес для применения в качестве армирующих агентов в полимерных композитах. Эти нанокomпозиты используются для изготовления таких изделий как газовые сенсоры, смазочные материалы, флокулянты, сорбенты, катализаторы, пигменты и т. д. [130-132]. Наночастицы железа, присутствующие в композите, под действием магнитных полей при нагревании проявляют индукционный нагрев. Это изменение поведения наночастиц оксида железа имеет важное значение при изготовлении устройств для хранения памяти [133, 134], поэтому на их основе производят электронные и магнитные устройства, в частности, для хранения данных, ксерографические чернила, записывающие ленты и элементы магнитно-резонансной томографии [135-137]. Нанопленки на основе оксида железа и ПЛА также нашли широкое применение также в биомедицинской промышленности [138].

Влияние различных нанонаполнителей на свойства ПЛА демонстрируют данные, приведенные на рис. 1.8.



Рис. 1.8. Влияние некоторых типичных нанонаполнителей на свойства ПЛА.

1.2.4. Композиции ПЛА с углеродными нанонаполнителями

Относительно новым перспективным направлением модификации ПЛА, дающим возможность создавать на его основе полимерные материалы с широким спектром свойств, является получение наноккомпозиций ПЛА с использованием в качестве наполнителей различных графеновых производных. Структурные особенности и ряд ценных свойств этих композиций позволяют применять их для производства мембран, пленок и фильтров с требуемыми для конкретной области применения характеристиками.

Наиболее распространенными методами получения смесей на основе ПЛА и углеродных нанонаполнителей являются полимеризация *in situ*, смешение в расплаве и смешение в растворителе. В общем случае наполненные наноккомпозиты ПЛА демонстрируют лучшую механическую прочность и термическую стойкость, чем исходный ПЛА, а также, благодаря образованию ковалентных связей, возрастает его кристалличность [139]. Например, одновременное введение графита и модифицированного монтмориллонита в ПЛА приводит к образованию композиции, содержащей высококристаллический ПЛА и обладающей хорошими термическими

характеристиками, высокой стабильностью, а также повышенным модулем Юнга [140-142]. Улучшение свойств ПЛА при введении углеродных нанонаполнителей объясняется двумя основными механизмами, а именно интеркаляцией, которая способствует повышению прочности, и зародышеобразованием, повышающим кристалличность полимера.

1.2.5. Композиции ПЛА с НПП

Как уже упоминалось, благодаря широкому распространению, доступности и низкой стоимости природного графита, он используется в качестве исходного материала для получения НПП, который считается эффективным армирующим компонентом для модификации полимеров. Двумерная структура и высокая площадь поверхности делают НПП перспективным нанонаполнителем, который демонстрирует хорошие свойства в качестве модифицирующей добавки по сравнению со многими другими углеродными нанонаполнителями [143-145].

В работе [146] было исследовано влияние НПП на механические, термические и огнезащитные свойства композиций ПЛА–НПП, полученных смешением в расплаве. Было показано, что добавление наполнителя не приводит к изменению термических параметров, определенных методом ДСК ($T_{ст}$ и $T_{пл}$), при этом данные ТГА продемонстрировали улучшение термической стабильности. Кроме того, было обнаружено, что присутствие НПП существенно ускоряет процесс кристаллизации ПЛА. Полученные композиции обладали повышенной по сравнению с ПЛА жесткостью (модулем Юнга) и хорошими показателями прочности на разрыв. На основе результатов динамико-механического термического анализа (ДМТА) было установлено, что смешение ПЛА с НПП в расплаве приводит к увеличению модуля упругости, вследствие чего эти композиты могут применяться в устройствах, требующих использования высоких температур эксплуатации.

Аналогичные результаты были получены в [147], где исследование нанокompозитов ПЛА–НПП, полученных также методом смешения в

расплаве, показало, что улучшение диспергирования НПП в полимерной матрице наблюдается при его более низком содержании. Добавление НПП в полимерную матрицу приводило к увеличению ее прочности при разрыве и удлинению при разрыве по сравнению с исходным ПЛА. Также, согласно проведенному анализу методом ИК-Фурье спектроскопии, было установлено отсутствие химического взаимодействия между НПП и ПЛА, поскольку добавление НПП не приводило к образовыванию новых пиков. Полученные композиции характеризовались повышенной жесткостью (модулем Юнга) и хорошими показателями прочности на разрыв. Кроме того, исследование влияния многократной переработки на свойства композиций показало, что присутствие наполнителя уменьшает скорость их разложения в зависимости от количества циклов переработки по сравнению с исходным ПЛА, который, напротив, демонстрирует более резкое снижение молекулярной массы. Установлено, что повторная переработка улучшает дисперсию частиц и уменьшает количество агрегатов НПП, присутствующих в полимерной матрице [148].

Композиции ПЛА с НПП обладают хорошими электропроводящими свойствами даже при относительно низких концентрациях наполнителя в случае его равномерного распределения в полимерной матрице. Так в работе [149] композиции ПЛА–НПП продемонстрировали высокую проводимость при небольших концентрациях НПП наряду с хорошей механической прочностью. Основными факторами, влияющими на электрическую проводимость и порог перколяции, являются наличие агрегатов, расстояние между частицами наполнителя, а также образующиеся дефекты в структуре частиц НПП [150].

Композиции ПЛА–НПП также могут быть получены жидкофазным методом путем смешения в различных растворителях. Так в [151] нанокompозиты ПЛА–НПП были получены с использованием в качестве растворителя хлороформа. Методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что структура листов НПП не повреждена, в связи с чем НПП

может применяться в качестве армирующего наполнителя в матрице ПЛА. Термогравиметрический анализ и динамический механический анализ показали, что добавление НПП значительно повышает термическую стабильность нанокompозитов ПЛА–НПП. Кроме того, прочность на разрыв нанокompозитов ПЛА–НПП оказалась значительно выше, чем у исходного ПЛА и увеличилась с 36.64 МПа для ПЛА до 51.14 МПа для нанокompозита ПЛА–НПП, содержащего 1 мас. % НПП.

В работе [152] нанокompозиты полилактида, содержащие нанопластины графита, были приготовлены методом смешения в растворе для исследования их теплофизических свойств. Было обнаружено, что при холодной кристаллизации НПП выступает лишь в качестве инертного наполнителя, а увеличение вязкости приводит к снижению общей скорости кристаллизации композита по сравнению с исходным ПЛА, однако при кристаллизации из расплава частицы НПП являются центрами гетерогенного зародышеобразования и, как следствие, ускоряют процесс.

Очистка и предварительное диспергирование наполнителя также способствуют улучшению механических свойств, что подтверждается испытаниями на растяжение и данными динамического механического анализа. Результаты, полученные методом ТГА, указывают на сохранение термической стабильности полученных композиций ПЛА–НПП, а исследование методом ДСК показывает, что присутствие предварительно диспергированного НПП существенно ускоряет процесс кристаллизации матрицы ПЛА [146].

Сравнение и исследование морфологии, термостабильности, а также механических и электрических свойств композиций ПЛА–природный графит (ПГ) и ПЛА–НПП показало, что НПП является более предпочтительным наполнителем, чем ПГ. В работе [153] композиции ПЛА–НПП и ПЛА–ПГ были получены смешением в расплаве, и анализ данных рентгеновской дифракции и СЭМ-изображений подтвердил, что неупорядоченные наночастицы НПП в нанокompозитах ПЛА–НПП однородно диспергированы

в матрице ПЛА без образования агрегатов, в отличие от микроразмерных частиц ПГ в композициях ПЛА–ПГ. В результате температура термической деструкции нанокomпозиций ПЛА–НПГ значительно увеличилась с возрастанием содержания НПГ до 3 мас. %, в то время как у композиций ПЛА–ПГ она оставалась постоянной независимо от содержания ПГ. Например, температура термической деструкции нанокomпозиции ПЛА–НПГ, содержащей всего 0.5 мас. % НПГ, была выше на 10К по сравнению с соответствующей температурой деструкции гомополимера ПЛА. Несмотря на то, что значение модуля Юнга обоих композитов увеличивалось с ростом содержания наполнителя, модуль нанокomпозиций ПЛА–НПГ был намного выше, чем у композиций ПЛА–ПГ. Порог электрической перколяции нанокomпозиций ПЛА–НПГ достигался при содержании НПГ 3-5 мас. %, что значительно ниже, чем у композиций ПЛА–ПГ, в которых порог перколяции был достигнут при содержании ПГ, равным 10-15 мас. %.

Одним из эффективных способов улучшения свойств композиций на основе ПЛА и НПГ, позволяющих расширить области их применения, является модификация частиц НПГ путем функционализации. В [154] описано улучшение теплопроводности нанокomпозитов на основе ПЛА путем введения НПГ, функционализированного дубильной кислотой (ДК). Нековалентная функционализация частиц НПГ дубильной кислотой за счет Ван–дер-Ваальсовых сил и π - π взаимодействия без нарушения сопряженной sp^2 -гибридизированной сетки позволяет сохранить высокую теплопроводность НПГ. Функционализация с помощью ДК значительно улучшила дисперсию НПГ в матрице ПЛА и межфазное взаимодействие между ними, что привело к значительному повышению механических свойств и теплопроводности нанокomпозитов ПЛА/ДК–НПГ. При содержании наполнителя, равного 20 мас. %, теплопроводность композиций ПЛА/ДК–НПГ возросла на 188 и 35 % соответственно по сравнению с полимерной матрицей ПЛА и композициями ПЛА–НПГ.

В работе [155] с целью улучшения теплофизических свойств НПП была проведена его нековалентная функционализация специально синтезированными олигомерами полимолочной кислоты с пиреновыми концами (Pyr-L и Pyr-D). ПЛА в качестве матрицы был выбран из-за его способности к самоорганизации в кристаллические домены посредством образования стереокомплексов комплементарных поли(L-лактидных) (PLLA) и поли(D-лактидных) (PDLA) энантиомеров. Стереокомплексы (СК) Pyr-L и Pyr-D в НПП были получены как путем приготовления в одной емкости из смеси НПП/Pyr-L/Pyr-D, так и путем смешения суспензий НПП/Pyr-L и НПП/Pyr-D, при этом первая процедура позволяла получить лучше организованные домены СК. Нанобумага была изготовлена с использованием различных фракций СК, что свидетельствует о доминирующей роли полимерной функционализации в процессе самосборки чешуек НПП. В частности, более низкая плотность и уменьшенная ориентация нанобумаги была вызвана присутствием СК, действующих в качестве полимерных сшивающих агентов между различными фрагментами НПП. Было обнаружено, что наличие в ПЛА СК между чешуйками НПП улучшает теплопередачу в поперечной плоскости в нанобумаге НПП/Pyr-L/Pyr-D СК, что объясняется вкладом локальной кристалличности в снижение теплового сопротивления на границе раздела между чешуйками НПП. Таким образом, была продемонстрирована возможность управления анизотропией теплопроводности наноструктур НПП путем самосборки органической полимерной функциональной структуры. Предложенный подход в целом может быть применен для модификации физических свойств инженерных наноструктур на основе графена и родственных ему материалов.

Другим эффективным методом модификации полимерных материалов является использование комбинации углеродных наполнителей, имеющих различную структуру. Так в [156] смешением в растворе были получены композиции на основе ПЛА с использованием в качестве наполнителей НПП и многостенных углеродных нанотрубок. Результаты исследования показали,

что совместное использование НПП и МУНТ в качестве наполнителей способствует формированию проводящей сетки в матрице ПЛА, что приводит к относительно низкому порогу перколяции для тепловой и электрической проводимости нанокомпозитов ПЛА–НПП–МУНТ. Значительное улучшение тепло- и электропроводности, термической стабильности и механических свойств этих нанокомпозитов происходит вследствие совместной дисперсии и совместного армирования обоих наполнителей в матрице ПЛА. Полученные рентгенограммы и микрофотографии СЭМ подтверждают, что неупорядоченные частицы НПП и МУНТ в нанокомпозитах ПЛА–НПП–МУНТ однородно диспергированы в матрице ПЛА без образования каких-либо агрегатов.

1.2.6. Композиции ПЛА с ВОГ

Создание композиционных материалов на основе ПЛА и восстановленного оксида графена (ВОГ) является перспективным направлением в области получения наноматериалов. Композиции ПЛА–ВОГ могут использоваться в качестве материалов для экранирования электромагнитных помех, электропроводящих элементов, датчиков окружающей среды, биосенсоров, мембран и упаковочных материалов.

В работе [157] показано, что композиции ПЛА–ВОГ, содержащие 2 мас. % наполнителя, обладали высокой электрической проводимостью за счет малой толщины и большого поперечного объема частиц ВОГ, а также низкого содержания в них кислорода. В работах [158-160] также описано улучшение электрических, механических и термических свойств композиций ПЛА, содержащих малые количества ВОГ.

В [161] композиции ПЛА–ВОГ были получены методом электроспиннинга, и исследовано влияние количества ВОГ на гидрофобность мембран из нановолокон ПЛА. При разделении масла и воды было установлено, что поток масла через нановолоконные мембраны ПЛА–ВОГ может достигать значений $141.3 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, а эффективность разделения масла

и воды – 98.6 %. В [162] описано влияние введения ВОГ в ПЛА на барьерные свойства композиций, используемых в качестве биоразлагаемых пищевых упаковочных материалов. Композитные пленки представляют собой сэндвич-структуру, в которой ВОГ выступает в качестве основного барьерного компонента, а пленки ПЛА выполняют защитные функции. Проницаемость водяного пара при этом снижается на 87.6 %, а проницаемость кислорода снижается на два порядка по сравнению с пленками из чистого ПЛА. Более того, большой поперечный размер частиц ВОГ и незначительное межслоевое расстояние между листами ВОГ создают длинный и извилистый путь диффузии, в 1450 раз превышающий толщину барьера ПЛА, тем самым дополнительно затрудняя диффузию и улучшая барьерные свойства композиции.

В работе [163] был проведен сравнительный анализ двух типов материалов на основе графита – НППГ и ВОГ, используемых в качестве нанонаполнителей в полимерной матрице ПЛА. Добавление ВОГ в ПЛА более существенно повышало прочность на разрыв композиций без ухудшения эластичности по сравнению с нанокомпозитами, содержащими НППГ. Кроме того, частицы ВОГ были лучше диспергированы в полимерной матрице, а полученные композиции обладали более высокой термостабильностью по сравнению с композициями ПЛА–НППГ. Сравнение свойств композиций ПЛА–ВОГ и ПЛА–ОГ также продемонстрировали более высокие механические свойства композиций, содержащих ВОГ [164]. Проведенные авторами исследования показали, что при добавлении ВОГ прочность на разрыв возрастает на 67 %, модуль Юнга – на 38 %, а удлинение при разрыве уменьшается на 35 % по сравнению с исходным ПЛА.

В общем случае введение пластификаторов в композиционные материалы способствует существенному расширению областей их применения благодаря улучшению механических и термических свойств. В [165] методом смешения расплава были получены нанокомпозиты ПЛА и

полиэтиленгликоля (ПЭГ), армированные ВОГ. На микрофотографиях СЭМ видна хорошая дисперсия наночастиц ВОГ в матрице ПЛА–ПЭГ при низких концентрациях, в то время как при более высоких концентрациях наполнителя было обнаружено, что частицы ВОГ вступают в физический контакт между собой, образуя проводящий кластер внутри матрицы. Продемонстрировано улучшение термомеханических и диэлектрических свойств, а также практически полное отсутствие влияния частиц наполнителя на кристалличность полимерной матрицы. Изучение способности экранирования электромагнитных помех полученными композитами показало, что общее значение эффективности экранирования выше целевого значения 20 дБ. Было обнаружено, что отражение является доминирующим механизмом экранирования для нанокompозитов ПЛА–ПЭГ–ВОГ. Однако вклад поглощения на эффективность экранирования увеличивался по мере уменьшения содержания ВОГ, а эффективная поглощающая способность матрицы увеличивалась с возрастанием содержания наполнителя.

В работе [166] была получена нанокompозитная пленка из ВОГ и ПЭГ-привитых нанокристаллов ТЕМРО-окисленной целлюлозы с полимолочной кислотой, предназначенная для биомедицинского применения. Максимальные значения прочности на разрыв и термической стабильности были получены для пленок, содержащих наибольшее количество модифицированных нанокристаллов целлюлозы. Кроме того, полученная композитная пленка продемонстрировала пароизоляционные свойства и антиоксидантную активность, что позволяет использовать ее в качестве упаковочного материала, а невысокая токсичность и цитосовместимость для клеток фибробластов применять в качестве каркаса в тканевой инженерии.

Авторами в [167] было напечатано трехслойное пирамидальное поглощающее тело на основе композиции ПЛА–ВОГ и композитных поглощающих проводов ПЛА–ВОГ– Fe_3O_4 с использованием технологии моделирования послойным наплавлением. Исследовано влияние сочетания и распределения поглощающих агентов (горизонтальное и стереогradientное

распределение) на эффективность поглощения пирамидального тела, а также установлен механизм поглощения. Полученные результаты показали, что для однородного абсорбента эффективность поглощения двухкомпонентного абсорбента выше и улучшается с увеличением содержания ВОГ. В конечном итоге волновой поглотитель со стереогradientным распределением улучшает характеристики согласования импеданса для обеспечения эффективной полосы поглощения, а также увеличивает многократное рассеяние, отражение и сферические дифракционные потери для повышения интенсивности поглощения.

1.3. Полиэтилен и композиции на его основе

Полиэтилен занимает одно из ведущих мест в мировом производстве полимерных пластиков и является наиболее широко используемым в промышленности полимером. Благодаря таким уникальным свойствам как гибкость, прочность и устойчивость к химическим воздействиям полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) применяется в производстве упаковки [168], пленок [169] и контейнеров для хранения агрессивных жидкостей [170], а также изготовлении конструкционных деталей [171].

ПЭНП обладает такими ценными качествами как низкая стоимость, простота обработки, высокая химическая стойкость к кислотам, щелочам и растворителям. Тем не менее, ряд его недостатков, таких как относительно низкая износостойкость, восприимчивость к растрескиванию под напряжением, отсутствие диэлектрической проницаемости ограничивают его более широкое применение. В связи с этим разработка и исследование полимерных композиций на основе полиэтилена, содержащих различные виды наполнителей, в частности производные углерода, является перспективным направлением современного материаловедения.

1.3.1 Структура и свойства основных видов полиэтилена

В зависимости от молекулярного веса, плотности, разветвленности и других параметров полиэтилен разделяется на несколько видов, основными из которых являются полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), высокомолекулярный полиэтилен ПЭВП (HMW HDPE) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМП). Основными отличиями этих видов полиэтилена являются их плотность и разветвленность. Наиболее распространенными видами полиэтилена являются ПЭВД, ПЭНП и ПЭСП.

В табл. 1.1 приведены значения плотности и индексы текучести расплава некоторых видов полиэтилена [172, 173].

Табл. 1.1. Плотность и индекс текучести расплава различных видов ПЭ.

Вид полиэтилена	Плотность, г/см ³	Индекс текучести расплава, г/10 мин
ПЭВП	0.941-0.965	0.2-3.0
ПЭСП	0.926-0.940	1.0-2.0
ПЭНП	0.915-0.925	0.3-2.6
ЛПЭНП	0.915-0.925	0.1-10

*Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен средней плотности (ПЭСП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП).

ПЭНП содержит большое количество относительно длинных ответвлений от основной молекулярной цепи, как показано на рис. 1.9. Это препятствует формированию молекул, упакованных близко друг к другу, следствием чего является его невысокая степень кристалличности. По этой причине ПЭНП представляет собой гибкий полимер, обладающий низкой прочностью на растяжение и сжатие по сравнению с ПЭВП. Как уже упоминалось ПЭНП в виде пленок и пакетов, а также жестких контейнеров используется для изготовления упаковочных материалов для пищевых продуктов [172, 173].

ПЭСП обладает хорошей ударопрочностью и более высокой устойчивостью к растрескиванию, чем ПЭВП, но в то же время имеет

пониженную твердость и жесткость. ПЭСП обычно используется для изготовления газовых труб, фитингов, термоусадочных и упаковочных пленок, а также пакетов и винтовых затворов. Молекулы ПЭВП представляют собой цепи без длинных разветвлений и содержат менее одной боковой цепи на 200 атомов углерода. Наличие таких длинных линейных цепей приводит к их регулярной упаковке и высокой степени кристалличности, благодаря чему ПЭВП обладает более высокой жесткостью, чем ПЭНП. ПЭВП используется для изготовления разнообразной продукции, включая упаковочные материалы, емкости для хранения жидкостей, бутылки для моющих средств, мусорные контейнеры, водопроводные трубы и т.д. [172, 173].

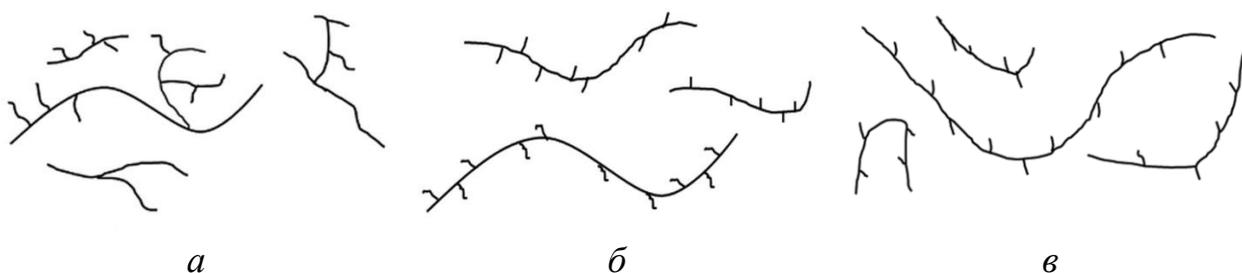


Рис. 1.9. Структура различных видов полиэтилена: ПЭНП (а), ЛПЭНП (б) и ПЭВП (в).

1.3.2. Композиции полиэтилена с различными наполнителями и методы их получения

Композиции на основе полиэтилена находят широкое применение в различных областях. Свойства получаемых композитов зависят, главным образом, от молекулярной массы полиэтилена, условий получения, а также типов и степени армирования.

Композиции полиэтилена могут быть получены различными способами, описанными ниже.

Экструзия

При проведении экструзии в двухшнековом или одношнековом экструдере твердые гранулы полиэтилена при вращении шнеков

превращаются в расплавленный полимер под влиянием температуры, при этом температура обработки находится в диапазоне 190-230 °С. Далее в секции сжатия расплавленный полимер уплотняется и смешивается с наполнителем (если требуется). Секция дозирования необходима для получения продукта нужного сечения.

Литье под давлением

В процессе литья под давлением компаундированные образцы предварительно нагреваются в цилиндрической камере до температуры, при которой они становятся текучими, а затем вытесняются в холодную закрытую полость формы под довольно высоким давлением, создаваемым гидравлически шнеком. Шнек вращается, захватывая и расплавляя полиэтилен, а затем перемешивая расплав, перемещается и подает фиксированный объем расплавленного полимера в закрытую форму, после чего расплав полиэтилена застывает в холодной форме, а шнек вращается и движется назад для загрузки полимера для следующего цикла.

Ротационное формование

Ротационное формование является одним из важнейших методов переработки полимеров для получения полых пластиковых материалов без напряжения. В этом процессе полиэтилен заливается в половину формы, затем закрывается и подвергается двухосному вращению в печи в интервале температур 200-400 °С. Полимер начинает плавиться под действием тепла, которое передается через стенки формы. После того как полимер расплавится, форму вынимают из печи с двухосным вращением для охлаждения водой или воздушным вентилятором, откуда извлекается полиэтиленовое изделие. Ротационное формование имеет множество преимуществ, благодаря возможности создания дизайнерских и полых изделий без напряжения, а также меньшему времени производства и низкой стоимости. Недостатком данного метода является ограниченный выбор материалов для формования. Полиэтилен может быть обработан

ротационным формованием благодаря низкой температуре плавления, невысокой стоимости и хорошей термической стабильности. Для повышения механических свойств полиэтилена при ротационном формования в его состав могут быть включены армирующие элементы.

Компрессионное формование

Компрессионное формование — это метод формования, при котором формовочный материал, обычно предварительно нагретый, сначала помещается в открытую нагретую полость формы. Форма закрывается верхним силовым элементом или заглушкой, затем прикладывается давление для того, чтобы заставить материал соприкоснуться со всеми областями формы, в то время как тепло и давление поддерживаются до тех пор, пока формовочный материал не затвердеет. Преимуществом компрессионного формования является его способность формировать большие, довольно сложные детали. Кроме того, это один из самых дешевых методов формования по сравнению с другими методами благодаря меньшему расходу материала.

Литье

В этом методе полиэтилен растворяется в подходящих растворителях и смешивается с наполнителем при перемешивании. При этом образуется непрерывный слой полимерного раствора, который заливается в форму. На поверхности формы после процесса отверждения или сушки появляется тонкая пленка полимера. После того как первый слой пленки затвердеет к полиэтилену добавляется второй компонент.

В общем случае композиты на основе полиэтилена могут содержать как волокнистые, так и дисперсные жесткие наполнители. В качестве наполнителей применяются натуральные [174-176] и синтетические волокна [177-179], а также частицы различной природы [180-182]. Таким образом

могут быть улучшены прочность, жесткость, долговечность и твердость полиэтилена и, кроме того, снижена стоимость материалов на его основе.

Существует большое количество работ, посвященных исследованию влияния синтетических и натуральных волокон на механические свойства полиэтилена, в которых показано, что добавление волокон в качестве наполнителей улучшает модуль упругости при растяжении и прочность на разрыв получаемых композиций [182-189].

При армировании волокнами для достижения оптимальных свойств получаемых композитов большое значение имеют их количество и соотношение длины и диаметра используемого волокна. При этом данные параметры зависят как от типа волокон, так и от вида полиэтилена.

Дисперсность и адгезию волокон в матрице можно контролировать с помощью обработки поверхности волокон или использования связующих агентов. Химическая обработка волокон и увеличение их количества при оптимальной длине улучшает свойства композитов на основе полиэтилена при растяжении, что связано с увеличением максимальной межфазной адгезии натурального волокна и полиэтиленовой матрицы [190-194].

В частности, в работе [182] установлено, что введение стекловолокон увеличивает прочность на разрыв полимерных матриц на основе ПЭНП, ПЭВП и ПЭСП. Волокно сизаля также улучшает прочность на разрыв и модуль упругости ПЭНП [195].

В [196] показано, что добавление натуральных волокон повышает прочность на изгиб полиэтилена, содержащего привитой малеиновый ангидрид. В [197] наблюдалось значительное возрастание прочности на изгиб композиций ПЭВП–деревянная стружка с увеличением содержания наполнителя до 40 мас. %, однако его последующее добавление приводило к снижению этого параметра.

Влияние содержания джута на прочность при изгибе композитов ПЭВД–джут было изучено Miah et al. [198]. Полученные результаты продемонстрировали возрастание прочности на изгиб с увеличением

содержания джута, достигающего максимального значения при его содержании 20 мас. %, после чего наблюдалось снижение механических характеристик.

Известно, что силаны являются одними из лучших связующих агентов для натуральных волокон, и улучшают механические свойства композитов на основе полиэтилена. Так композиции полиэтилена, содержащие 1 и 3 мас. % древесины, обработанной силаном на основе винила (γ -метакрилоксипропилтриметокси, γ -меркаптопропилтриметокси, γ -аминопропилтриэтоксисилан, дихлордиэтилсилан), демонстрируют более высокую прочность на растяжение и изгиб, а также хорошую адгезию волокна к матрице [199-201].

Прочность на изгиб композитов ПЭНП с древесными волокнами может быть увеличена также за счет их сшивания силаном. Результаты, полученные авторами в [202], показали, что прочность на изгиб сшитых силаном композитов увеличилась в два раза по сравнению с исходными композитами.

Увеличение прочности на изгиб и модуля упругости композитов ПЭНП–древесина наблюдалось при использовании таких ангидридов как малеиновый, пропионовый и янтарный [203].

Одним из наиболее широко используемых связующих для композиций полиэтилена с волокнами является малеиновый ангидрид. У содержащих его композитов наблюдается улучшение связи между волокном и матрицей, что приводит к возрастанию прочности и удлинения при разрыве [204].

Прочность на изгиб композитов из ПЭВД, армированных волокнами серебряной травы, увеличивается при обработке гидроксидом натрия (NaOH) и метилendifенилизотиоцианатом [205]. Прививка малеинового ангидрида улучшает прочность при изгибе литевых композитов ПЭВД с древесиной, причем эти параметры возрастают по мере роста длины волокон [206].

Значительное число работ посвящено изучению композиций полиэтилена с неорганическими наполнителями.

Так при исследовании свойств электро- и теплопроводящих композиций ПЭВП, содержащих частицы никеля, было показано значительное возрастание модуля Юнга с 606 до 1057 МПа при 20 мас. % содержании наполнителя. Дальнейшее его увеличение не влияет на значения модуля Юнга, вероятно, из-за высокой агрегации частиц никеля. При низком содержании наполнителя наблюдается нелинейная зависимость напряжения при разрыве композитов, связанное, вероятно, с тем, что при малых количествах он подавляет образование шейки, что приводит к снижению значений напряжения при разрыве, тогда как при более высоком наполнении (выше 10 мас. %) происходит армирование композитов и, следовательно, увеличение этого параметра [182].

Для оценки характеристик разрушения композитов на основе полиэтилена и измерения энергии удара применяются ударные испытания с помощью двух стандартных методов — по Шарпи и Изоду.

Известно, что обработка химическими веществами или прививка позволяют повысить ударную прочность композитов на основе полиэтилена благодаря улучшенной межфазной адгезии [207-210]. В [211] показано, что введение 5 и 10 мас. % CaCO_3 в полиэтилен приводит к увеличению ударной прочности по Изоду во всем температурном диапазоне испытаний от -40 до 70 °С. Ударная прочность композитов, содержащих компатибилизаторы, выше, чем исходных композитов [212]. Так в работе [213] установлено, что добавление компатибилизатора в композицию полиэтилен–древесное волокно увеличивает ударную прочность на 60 % за счет возрастания адгезии между древесным волокном и матрицей ПЭВП.

Влияние электронного излучения и компатибилизаторов на ударную прочность композитов, полученных из смесей вторичных полимеров ПЭВД, ПЭНД, ПП, полистирола (ПС) и поли(этилентерефталата) (ПЭТ) были изучены Zenkiewicz и Dzwonkowski [214]. Они применяли высокоэнергетическое электронное излучение с дозой до 300 кГр и добавляли совместитель из стирол-этилен/бутилен-стирольного эластомера,

привитого малеиновым ангидридом и триметилпропан-триметакрилатом в количестве 10 и 1 мас. %, соответственно. Было обнаружено, что добавление компатибилизаторов позволяет увеличить ударную прочность композитов, однако радиация снижает этот параметр из-за деструкции полимерной матрицы.

Как правило, добавление наполнителя повышает твердость композитов на основе полиэтилена [215, 216]. Для исследования механических свойств ПЭВП и его композиций, содержащих 5, 10 и 15 мас. % порошка железа, изготовленных смешением в двухшнековом экструдере и последующим литьем под давлением были получены образцы и определена их твердость. Обнаружено, что частицы железа оказывают значительное влияние на механические свойства ПЭВП, в связи с чем такие наполненные полимерные композиты обладают более высокими значениями твердости по сравнению с исходным полимером [210].

В работе Valente et al. [217] показано, что твердость полимерной матрицы незначительно повышается с увеличением содержания древесного волокна как для ПЭНП, так и для полипропилена. Более высокое содержание базальта (натурального волокна) в наполненных композициях ПЭНП приводит к повышению твердости. Добавление порошка гидроксиапатита также увеличивает твердость матрицы СВМП [218, 219].

Благодаря предварительной обработке волокон, твердость композиций возрастает за счет улучшенной адгезии волокна к полимерной матрице [220]. Повышение твердости композитов на основе полиэтилена может быть достигнуто также под действием радиации, поскольку она действует как сшивающий агент, увеличивающий прочность и твердость [221].

Введение некоторых волокон и наполнителей в полиэтилен может изменять температуру его плавления и кристаллизации, а также степень кристалличности [182, 223]. Так в [211] продемонстрировано, что при армировании полиэтилена карбонатом кальция увеличивается его кристалличность, при этом в процессе зародышеобразования образуются

сферолиты меньшего размера. Изменения $T_{ст}$ и увеличение кристалличности наблюдаются также для композитов ПЭВП, наполненных гидроксипатитом.

В работе [182] продемонстрировано, что добавление стекловолокна увеличивает степень кристалличности композиций на основе ПЭНП, ПЭВП и ПЭСП. В то же время и другие виды наполнителей (сажа, углеродные нанотрубки) также приводят к возрастанию кристалличности и повышению температуры плавления полиэтилена [182, 222]. При этом введение наполнителей различной природы может приводить и к значительному увеличению температуры разложения полиэтилена [185, 215, 223].

Термограммы необлученных армированных стекловолокном композитов из отходов полиэтилена с переработанным резиновым порошком и малеиновым ангидридом показали повышенную термическую стабильность по сравнению с исходным полимером [221]. Добавление цинкового порошка в ПЭВП способствует увеличению теплопроводности и диффузии, а также снижению удельной теплоемкости [215]. В [182] показано, что введение в полимерную матрицу стекловолокон может улучшать термическую стабильность полиэтилена. При добавлении малеинзирированных связующих агентов термостабильность полиэтилена также значительно возрастает [224, 225].

Необходимо отметить, что добавление наполнителей приводит и к изменению реологических свойств полимеров, на которые могут влиять такие характеристики наполнителей, как форма, массовая доля, размер и величины адгезии. Взаимодействие частиц наполнителя увеличивает диапазон неньютоновского течения, что приводит к более низкой скорости сдвига по сравнению с аналогичными значениями ненаполненных полимерных расплавов. Как следствие наполненные полимерные композиты обладают более высокой вязкостью при низких скоростях сдвига [226-228].

В работе [182] продемонстрировано влияние стекловолокон на динамическую вязкость ПЭНП, ПЭВП, ПЭСП. Добавление 20 мас. %

стекловолокон приводит к увеличению вязкости в результате уменьшения подвижности полимерных цепей в расплаве.

В [229] в двухшнековом экструдере были получены композиции ПЭНП–древесная мука и исследовано влияние содержания лигнина и гемицеллюлозы, содержащихся в наполнителе, на реологические свойства получаемых композиций. Установлено, что удаление лигнина и гемицеллюлозы изменяет кристалличность и микроструктуру клеточных стенок древесины, в результате чего наблюдается более значительное снижение вязкости композиций.

В [230] было исследовано реологическое поведение композитов на основе ПЭВП, содержащих хитозан. Композиции были получены методом расплава с использованием в качестве компатибилизатора привитого малеинового ангидрида, повышающего дисперсность хитозана в матрице ПЭВП. Было показано, что присутствие хитозана увеличивает вязкость и модуль механических потерь расплавов, в то время как добавление компатибилизатора приводит к уменьшению этих параметров.

1.3.3. Композиции полиэтилена с углеродными наполнителями

В последние годы активно развиваются исследования, направленные на создание композитов на основе ПЭНП с углеродными наполнителями, такими как восстановленный оксид графена и нанопластины графита [231-234]. Эти наполнители способны значительно улучшить прочность, термостойкость, электрическую проводимость и устойчивость к химическим воздействиям получаемых композитов. Исследование влияния углеродных наполнителей ВОГ и НПГ на характеристики ПЭНП способствует углубленному пониманию механизмов взаимодействия полимера и наполнителей, а также позволяет оценить перспективы использования подобных композитов в новых технологиях для создания материалов на их основе.

Однако в настоящее время количество работ, посвященных получению композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями, относительно невелико, что может быть связано с несопоставимыми объемами производимого полиэтилена и количеством синтезируемых наноуглеродных материалов, применяемых в качестве наполнителей.

Тем не менее, существует ряд исследований, посвященных использованию углеродных материалов различной природы в качестве наполнителей для ПЭНП. Так, в статье Sabet et al. [235] продемонстрировано, что добавление графена к ПЭНП увеличивает кристалличность и термическую стабильность нанокомпозитов, а перколяция получаемой композиции ПЭНП–графен достигается при 0.5 мас. % содержании нанонаполнителя. Последовательное увеличение количества графена приводит к повышению термостойкости, возрастанию энергии активации теплового пробоя и температуры плавления нанокомпозитов. Добавление графена в ПЭНП также меняет вязкостные характеристики полимера и приводит к снижению скорости течения расплава для всех нанокомпозиций ПЭНП–графен.

В [236] были исследованы механические свойства композиций ПЭНП, армированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Было установлено, что модуль Юнга и прочность на разрыв композитов увеличивается на 89 и 56 % соответственно при содержании нанотрубок 10 мас. %.

Исследование Liang et al. [237] демонстрирует влияние МУНТ на электрические свойства ПЭНП. Результаты работы показали, что диэлектрическая проницаемость нанокомпозитов ПЭНП–МУНТ незначительно повышается с ростом содержания МУНТ до 1.9 мас. %, однако дальнейшее увеличение его содержания приводит к резкому возрастанию значений этого параметра. В конечном итоге диэлектрическая проницаемость нанокомпозита, содержащего 3.6 мас. % МУНТ, более чем на два порядка превышает аналогичные значения исходного ПЭНП.

В работе [238] было изучено термическое поведение нанокомпозитов ПЭНП с УНТ, полученных в высокоэнергетической шаровой мельнице. Проведенные эксперименты показали, что присутствие УНТ не препятствует кристаллизации ПЭНП, а также последующему плавлению, о чем свидетельствует наличие пиков кристаллизации и плавления на кривых ДСК. Более того, УНТ выступают в качестве нуклеирующего агента кристаллизации ПЭНП, что проявляется в повышении температуры кристаллизации нанокомпозитов по сравнению с исходным полимером. При этом эффект достигает максимального значения при содержании УНТ, равного 1 мас. %, обеспечивающего достаточную площадь поверхности для роста кристаллов, определяющих общую скорость кристаллизации.

Использование НПП в качестве нанонаполнителя влияет на комплекс свойств ПЭНП, что позволяет существенно расширить области применения этого полимера. В [239] было изучено воздействие частиц НПП на свойства ПЭНП, и проведен сравнительный анализ влияния технологии получения (компрессионное формование и экструзия с раздувом). Было установлено, что добавление НПП к ПЭНП способствует увеличению модуля Юнга и снижению пластичности полимера. При этом показано, что ориентация НПП в результате экструзии приводит к получению композиций, обладающих более высокими значениями модуля упругости при растяжении, чем при случайной ориентации полимера, полученного методом компрессионного формования.

Улучшение механических свойств композиций продемонстрировано в работе Gaska et al. [240], где композиции ПЭНП–НПП различного состава были получены методом предварительного покрытия и одношнековой экструзией расплава с использованием различных типов шнеков. При этом наблюдалось изменение анизотропии и морфологии образцов, влияющих на ориентацию нанопластин вдоль направления экструзии. Согласно данным ДСК, с увеличением содержания наполнителя происходит снижение кристалличности в полимерной матрице, в то время как

термогравиметрический анализ демонстрирует незначительное возрастание термостабильности материала. Было отмечено, что тип экструзионного шнека, используемого для изготовления образцов, по-разному влияет на диэлектрические характеристики нанокompозитов. Увеличение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с ростом содержания НПГ было обнаружено для образцов, полученных при использовании шнека сжатия, в то время как образцы, полученные с помощью шнека смешения, демонстрируют противоположный эффект. Аналогичные результаты были описаны в работе [241], где нанокompозиты ПЭНП–НПГ были получены путем смешения расплава при различных системах вращения шнеков: совместное, встречное и модифицированное совместное вращение.

В то же время на сегодняшний день существует сравнительно небольшое число исследований, посвящённых композициям ПЭНП–ВОГ. В этой связи проведение дальнейших работ в данной области будет способствовать созданию полимерных композитов с новыми свойствами, которые найдут свое применение в современных технологиях.

В [242] путем смешения в расплаве были получены и исследованы композиции ПЭНП, содержащие 0.5 и 1 мас.% ОГ и ВОГ. Было обнаружено, что добавление 1 мас. % ВОГ приводит к возрастанию прочности на разрыв и модуля Юнга, а также к улучшению термической стабильности полученных композиций. Анализ поверхностей показал, что композиции ПЭНП–ВОГ имеют более гладкую структуру, характеризующуюся отсутствием агломератов по сравнению с композициями ПЭНП–ОГ. В результате этого композиции, содержащие ВОГ, демонстрируют более высокие значения влагостойкости и стойкости по отношению к растворителям, что делает его более оптимальным наполнителем для создания материалов, используемых в качестве покрытия металлических трубопроводов из углеродистой стали.

Создание композиций на основе бинарных полимерных матриц и ВОГ также является перспективным направлением проводимых исследований. В

работе Tayebi et al. [243] ОГ и ВОГ были включены в смесь сополимеров ПЭНП и этиленвинилацетата (ЭВА) методом отливки из раствора. Микрофотографии СЭМ показали хорошее распределение ОГ и ВОГ в полимерной матрице ПЭНП–ЭВА. На основании механических исследований было обнаружено, что модуль Юнга нанокомпозитов улучшается на 65 и 92 % при добавлении 7 мас. % ОГ и ВОГ соответственно. Измерения на растяжение показали, что максимальная прочность при растяжении достигается при содержании 3 мас. % ВОГ и 5 мас. % ОГ. Газопроницаемость композитных пленок оказалась ниже по сравнению с пленками ПЭНП–ЭВА, что делает их перспективными материалами для упаковки пищевых продуктов.

В [244] были разработаны композиции на основе полипропилена (ПП) и ПЭНП с мольным соотношением полимеров 90:10, содержащих ВОГ в качестве наполнителя. В результате был получен материал, содержащий 2 мас. % ВОГ и имеющий более высокие показатели жесткости, вязкости, динамического модуля упругости и модуля потерь, чем исходный ПП. Эти результаты подтверждают перспективность применения высокоэффективных наполнителей, позволяющих улучшить совместимость и характеристики двухфазной системы ПЭНП–ПП с высоким содержанием ПЭНП.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являлись:

- полилактид (ПЛА) марки 4043D (Nature Works, USA) ($M_w=1.3 \cdot 10^5$ г/моль, $T_{пл}=155$ °С, прозрачность 2.1 %);
- полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) Riblene FC30 Polimeri Europa (Италия), с $M_n=16300$, $M_w=82200$, $M_z=245000$, плотностью 0.919 г/см³ и показателем текучести расплава 2.1 г/10мин (190 °С, 2.16 кг).

В качестве наполнителей были использованы:

- нанопластины графита (НПГ) (XGSciences, Michigan State University, USA) диаметр частиц $d=10$ нм, длина $L=5$ мкм, отношение $L/d=500$, $\rho=1.8$ г/см³. Удельная поверхность НПГ, определенная по методу БЭТ, составляет 120–150 м²/г;
- восстановленный оксид графена (ВОГ). Синтез ВОГ осуществляли в несколько стадий согласно [245]: вначале окислением кристаллического графита раствором $KMnO_4$ в кислой среде по методу Хаммерса был синтезирован оксид графита (ОГ), из которого в дальнейшем восстановлением был получен ВОГ. Термическое восстановление ОГ проводили в трубчатой печи при 900 °С, где происходило взрывообразное разложение ОГ с выделением газообразных CO , CO_2 и H_2O и образованием значительно увеличенного в объеме твердого продукта – ВОГ. Удельная поверхность ВОГ, определенная по методу БЭТ, составляет 400 м²/г.

2.2. Способы получения композиций

2.2.1. Жидкофазный метод получения композиций ПЛА

Для получения композиций ПЛА предварительно растворяли в хлороформе, затем добавляли расчетное количество наполнителя и

подвергали полученную смесь сонификации в ультразвуковой ванне в течении 30 мин при температуре 12–20°C. После этого растворитель удаляли на роторном испарителе, а образующуюся смесь сушили до постоянного веса. Таким образом, были получены композиции ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ с содержанием наполнителя в интервале концентраций от 0.05 до 20 мас. %.

2.2.2. Смешение в расплаве

Метод получения композиций смешением в расплаве в условиях совместного воздействия на материал высокоинтенсивных сдвиговых деформаций и давления при повышенных температурах, позволяет получать материалы с более однородным распределением компонентов, и как следствие, улучшенными физико-химическими характеристиками.

Композиции ПЛА–ВОГ и ПЛА–НПП были получены в смесителе закрытого типа Plastograph EC (Brabender®, Germany) под действием сдвиговых деформаций при температуре 170°C и скорости вращения ротора 100 об/мин в течение 10 мин. Содержание наполнителя варьировалось от 0.05 до 0.25 мас.%.

Смеси ПЭНП–ВОГ и ПЭНП–НПП получали под действием сдвиговых деформаций на роторном диспергаторе, сконструированном на основе одношнекового экструдера в ИХФ РАН при температуре 155–160°C и скоростью вращения шнека 45 об/мин путем однократного пропуска при температурах выше температуры плавления ПЭНП ($T_{пл} = 108$ °C) для того, чтобы уменьшить вязкость ПЭНП и облегчить его прохождение через роторный диспергатор. При этом необходимо отметить, что измельчение ПЭНП и смешение компонентов под действием сдвиговых деформаций протекает именно в твердом состоянии в охлаждаемой головке роторного диспергатора при температурах ниже температуры плавления ПЭНП, где и происходит образование композиций. Таким образом, смешение ПЭНП с углеродными наполнителями осуществляется непосредственно в твердой фазе. Время пребывания материала в диспергаторе при каждом пропуске

составляло около 5 минут. Загрузку осуществляли через определенные временные интервалы. Концентрация наполнителя в смесях составляла 0.05–10 мас. %.

Для проведения исследований свойств полученных композиций на лабораторном прессе Carver Press (Carver, Inc., Wabash, IN, USA) при температуре 180°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин были отпрессованы пленки толщиной 0.3 мм с последующим охлаждением водой до комнатной температуры со скоростью 10°C/мин.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Определение дисперсного состава наполнителей методом лазерной дифракции

Лазерная дифракция или малоугловое светорассеяние (Low Angle Laser Light Scattering) на протяжении последних лет стала приоритетным методом определения гранулометрического анализа во многих областях науки и отраслях промышленности.

Определение дисперсного состава наполнителей проводили в жидкой среде на анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus («Fritsch», Германия), разрешающая способность которого лежит в диапазоне 0.08-2000 мкм.

Для проведения исследования в бюкс засыпали исследуемый образец в количестве 2 г, а затем для улучшения смачиваемости проточной водой с помощью пипетки добавлялись 2–3 капли ПАВ Dusazin 901, идущего в комплекте с прибором, тщательно перемешивали и заливали проточной водой в количестве 50 мл. Затем полученную суспензию вносили в замкнутый контур с циркулирующей водой, где с помощью ультразвука разрушались агломераты, и происходил анализ частиц. После завершения измерения замкнутый контур автоматически промывался и заполнялся проточной водой.

Управление прибором, регистрация и анализ результатов осуществлялся с помощью специально разработанного ПО Fritsch MaS control («Fritsch», Германия). Полученные результаты усредняли по 5 измерениям.

2.3.2. Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный анализ НПП и ВОГ осуществляли методом рентгеновского флуоресцентного анализа на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре ARL PERFORM'X, модель ARL PFX-101 (Швейцария).

Спектрометр состоит из источника рентгеновского излучения, устройства для установки исследуемых образцов, диспергирующей системы, приемника вторичного излучения и электронных блоков. В качестве источника рентгеновского излучения в спектрометре используется рентгеновская трубка с Rh-анодом, напряжение 50 кВ, ток 30 мА.

2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия

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. Подготовка заключалась в магнетронном напылении золота в среде аргона на поверхность образца с целью получения токопроводящей пленки толщиной менее разрешающей способности электронного сканирующего микроскопа. Поверхность пленочных образцов была приготовлена методом скола при охлаждении объектов исследования до температуры жидкого азота ($T \sim 77\text{K}$).

2.3.4. УФ-облучение

Воздействие ультрафиолетового (УФ) излучения на пленки различного состава изучали при длине волны 253.7 нм, мощность лампы (4 лампы Philips TUV) составляла 11 Вт. В процессе облучения пленочные образцы

помещались в спектрофотометр, где они подвергались воздействию УФ-облучения в течение различного (3, 6, 9, 12, 24 ч) времени.

2.3.5. Гель-проникающая хроматография

Молекулярно-массовые характеристики образцов определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе (Waters, USA), снабженном рефрактометрическим и УФ-детекторами.

Элюент – тетрагидрофуран, скорость элюирования составляла 1 мл/мин, температура колонки 35 °С, температура рефрактометра 45 °С. Образцы полимеров растворяли в ТГФ, фильтровали раствор через PTFE фильтр Anator25 (Whatman) 0.2 мкм. При измерениях использовали две последовательно соединенные колонки PL-gel 5 μм MIXED-C. Среднюю молекулярную массу полимеров рассчитывали с помощью калибровочной кривой, полученной с использованием полистирольных стандартов с ММ от 589 до $3.7 \cdot 10^6$ Да, программное обеспечение Empover.

2.3.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Теплофизические характеристики и термическая стабильность композиций изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC-204 F1 (Netzsch, Holding KG, Selb, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин в инертной среде (аргон) и диапазоне температур 25–200 °С.

2.3.7. Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на установке NETZSCH TG 209 F1 Phoenix при скорости нагрева 20 град/мин в инертной атмосфере (аргон) со скоростью потока 40 мл/мин.

2.3.8. Механические испытания

Механические характеристики образцов определяли на установке Instron-3365 (High Wycombe, UK) в режиме одноосного поперечного

движения верхнего траверса со скоростью 50 мм/мин для композиций с ПЭНП и 5 мм/мин для композиций с ПЛА при комнатной температуре. Из диаграмм растяжения напряжение-удлинение (σ - ε) определяли модуль упругости E по начальному участку кривой, предельные значения прочности σ_p и удлинения при разрыве ε_p . Результаты усредняли по семи образцам. Погрешность измерения модуля упругости и предела прочности не превышала 10%, а удлинения при разрыве — 20%.

2.3.9. Анализ диэлектрических свойств

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 AlphaActiveSampleCell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 и 30 мм. Установка управляется компьютером и оснащена системой контроля температуры QuatroCryosystem, позволяющей устанавливать и поддерживать температуру в диапазоне -190 – $+400$ °С с точностью до ± 0.1 °С. Частотный диапазон установки 10^{-5} – 10^7 Гц, точность измерения диэлектрической проницаемости ± 0.01 , диэлектрических потерь – $\pm 1 \cdot 10^{-5}$.

2.3.10. Метод рентгеновской микротомографии

Исследование размеров пор в полученных образцах проводили с помощью рентгеновской микротомографии, позволяющей изучать внутренний объем объекта без разрушения образца. Этот метод отличается оперативностью исследований наряду с высокой информативностью получаемых данных и минимизирующим влиянием человеческого фактора на результаты исследований.

Сканирование образцов выполняли на рентгеновском микротомографе Bruker SkyScan 1172 (Бельгия). Время сканирования составляло 3 ч. В результате сканирования был получен набор теневых проекций образцов.

Морфометрический анализ и расчет пористости производился с использованием программы STAN. В режиме бинарных изображений (изображений с двоичным отображением полутонов на дисплее) белый цвет соответствует областям с яркостью в пределах бинарного порогового значения – "твердый", а областям за пределами этого диапазона соответствует черный цвет – "пустота". Для корректного отображения пустот и областей с высокой плотностью был выбран оптимальный диапазон значений на гистограмме распределения яркости (25 – 255 градаций серого).

2.3.11. Капиллярная вискозиметрия

Реологические измерения ПЭНП и его композиций с нанонаполнителями проводили на капиллярном микровискозиметре, сконструированном в ИХФ РАН на базе ИИРТ-5 (Россия), при 190 °С в режиме постоянной нагрузки. Для систем разного состава при течении через капилляр с отношением его длины l к диаметру d , равным 16, были получены кривые течения $\gamma - \tau$, где γ – скорость сдвига, τ – напряжение сдвига, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости η в диапазоне напряжений сдвига 10^3 – 10^5 Па. Дополнительные эксперименты показали, что в данном случае входовой поправкой можно пренебречь. Результаты усредняли по 2–3 измерениям и обрабатывали по общепринятой методике [246]. Погрешность не превышала 5%.

Напряжение сдвига на стенке капилляра рассчитывали по следующей формуле:

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot R_k}{2L_k}, \quad (1)$$

$$\Delta P = \frac{mg}{\pi \cdot R_{шт}^2}, \quad (2)$$

где R_k – радиус капилляра, L_k – длина капилляра, $R_{шт}$ – радиус штока вискозиметра, равный $4.74 \cdot 10^{-3}$, м; $m = m_{\text{пружины индикатора}} + m_{\text{груза}} + m_{\text{штока}}$, $m_{\text{пружины индикатора}} = 80$ г и $m_{\text{штока}} = 325$ г.

С учетом этого формула для расчета напряжения сдвига принимает вид:

$$\tau = \frac{mgR_{\text{к}}}{2\pi L_{\text{к}}R_{\text{ш}}^2}, \quad (3)$$

Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ рассчитывали по формуле:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R_{\text{к}}^3} = \frac{4R_{\text{ш}}^2}{R_{\text{к}}^3} \cdot \frac{S}{t}, \quad (4)$$

где Q – объёмный расход расплава, м³/с; S – величина, на которую опустился шток, м; t – время, за которое шток опустился на величину S , с.

Расчёт эффективной сдвиговой вязкости проводили по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (5)$$

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура и характеристики углеродных нанонаполнителей

В общем случае основными факторами, влияющими на свойства наполненных композиционных материалов, являются природа наполнителя, степень дисперсности, равномерность распределения и морфология наночастиц. При этом деформационное поведение полимерных систем, содержащих наполнители, зависит как от размера и формы включений, так и от структуры самой полимерной матрицы [247, 248].

При проведении сравнительного анализа влияния ВОГ и НППГ на свойства композиций учитывались следующие характеристики наполнителей:

1. Содержание кислородсодержащих групп (концентрация кислорода по данным элементного анализа), которые характеризуют химическое строение углеродных наполнителей (соотношение sp^3 и sp^2 гибридизованного углерода) и упорядоченность структуры.

2. Удельная поверхность и размер частиц.

В табл. 3.1 представлены данные элементного анализа и удельной поверхности наночастиц ВОГ и НППГ, а на рис. 3.1 и 3.2 приведены их СЭМ-изображения и кривые распределения частиц порошков ВОГ и НППГ, полученные методом лазерной дифракции, из которых видно, что эти кривые имеют аналогичный характер [249].

Табл. 3.1. Данные элементного анализа наночастиц ВОГ и НППГ

Наночастицы	Элементный состав, мас. %	
	С	О
ВОГ	74.1	23.0
НППГ	96.6	2.6

Как следует из сравнения приведенных в табл. 3.1 величин, содержание кислорода (кислородсодержащих групп) в ВОГ составляет 23.0 %, что практически на порядок выше, чем в НППГ, где это значение равняется 2.6 %.

Следствием повышенного содержания кислородсодержащих групп в нанонаполнителе ВОГ является его более разрыхленная гофрированная поверхность по сравнению с планарной структурой (поверхностью) НПП, что подтверждается данными СЭМ (рис. 3.1, 3.2), в результате чего удельная поверхность ВОГ, определенная методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), приблизительно в 3 раза превышает удельную поверхность НПП.

Очевидно, что именно эти факторы оказывают влияние на свойства композиций на основе ПЛА с вышеописанными нанонаполнителями.

На рис. 3.1а приведена кривая распределения частиц порошка ВОГ. Из кривой распределения частиц ВОГ видно, что их размер варьируется от 0.34 до 80 мкм, причем максимум на кривой распределения соответствует ~24.3 мкм. Содержание фракции с размерами частиц менее 42 мкм составляет около 90 %, из них доля с частицами менее 12 мкм соответствует примерно 25 % (табл. 3.2).

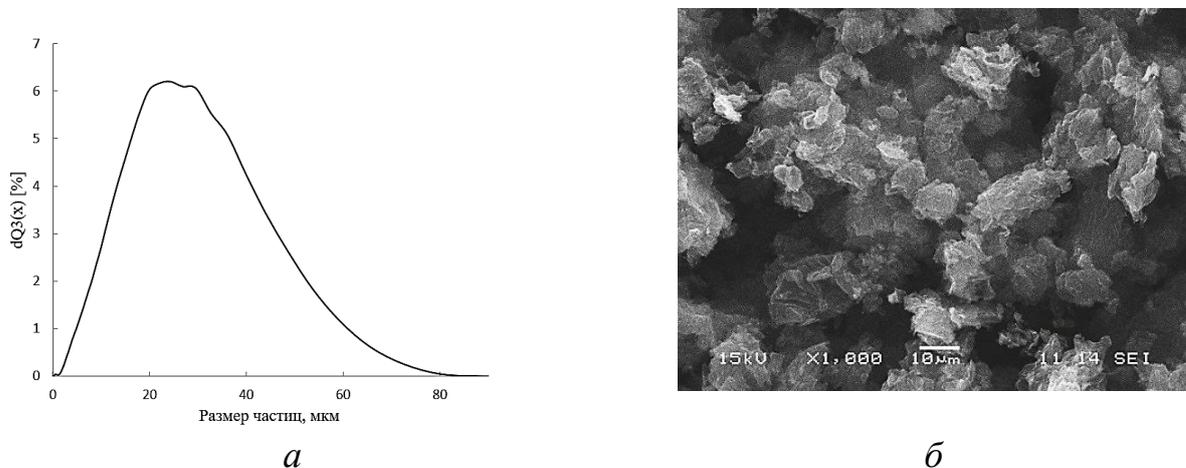


Рис. 3.1. Кривая распределения частиц ВОГ по размерам, полученная методом лазерной дифракции (а), и их СЭМ-изображение (б).

В то же время из кривой распределения частиц НПП (рис. 3.2а) следует, что их размеры находятся в интервале от 2.2 до 88.4 мкм, причем максимум на кривой распределения соответствует ~29.6 мкм. Содержание фракции с размерами частиц менее 42 мкм составляет около 85 %, из них доля частиц с размерами менее 12 мкм – примерно 20 %. Размеры частиц ВОГ, представленных на микрофотографии СЭМ, равняются приблизительно 4

мкм, т.е. соответствуют размерам частиц, описываемым кривой распределения (табл. 3.2).

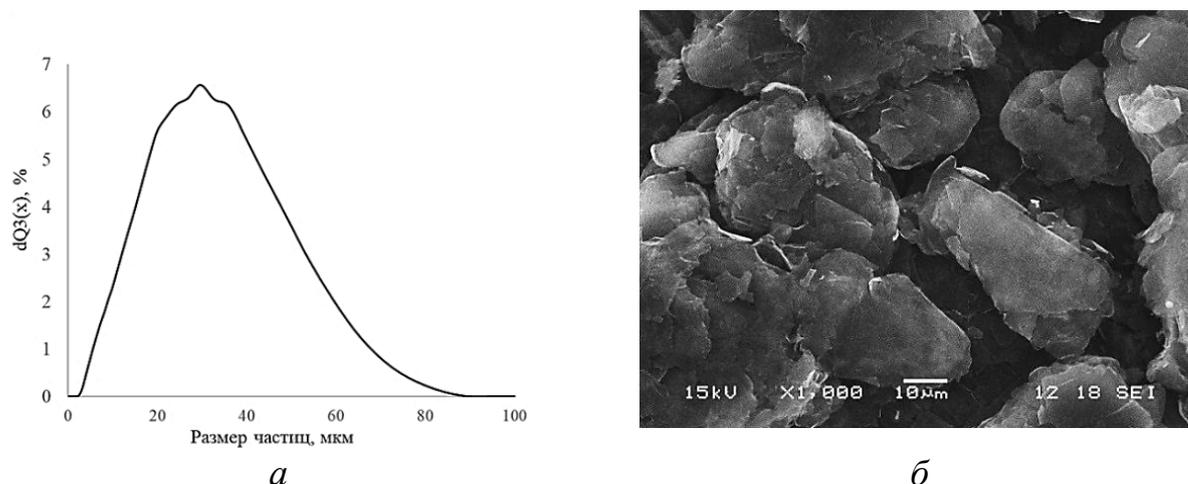


Рис. 3.2. Кривая распределения частиц НПГ по размерам, полученная методом лазерной дифракции (а), и их СЭМ-изображения (б).

Табл. 3.2. Характеристики распределений частиц ВОГ и НПГ

Доля частиц порошка f_i , %	Размер частиц ВОГ χ_i , мкм	Размер частиц НПГ χ_i , мкм
5	4.8	10.6
10	7	12.6
25	12.5	17.2
50	20.5	24.1
75	30.6	33.2
90	41.3	42.5
95	48.5	48.5
99	61.5	59.4

3.2. Композиции полилактида с углеродными нанонаполнителями НПГ и ВОГ

Как известно, деформационное поведение дисперсно-наполненных композитов определяется свойствами матричного полимера и содержанием наполнителя. Под действием внешней нагрузки вокруг наполнителей развивается неоднородное распределение напряжений, которые инициируют локальные микромеханические деформационные процессы, определяющие макроскопические свойства композитов. Основным свойством матрицы является жесткость, в то время как гранулометрический состав, удельная

поверхность, а также размер и форма частиц представляют собой важные характеристики наполнителей, сегрегация, агрегация и ориентация которых определяют структуру композита. В этом случае межфазные взаимодействия приводят к образованию жесткой межфазной границы, что существенно влияет на свойства композиционного материала.

3.2.1. Механические свойства композиций ПЛА–ВОГ, полученных различными методами

В композициях на основе пластичных полимеров, деформирующихся с образованием шейки, введение наполнителей меняет характер растяжения. В зависимости от свойств матрицы наблюдается либо переход от деформирования с образованием и ростом шейки к однородному пластичному растяжению (пластично-пластичный переход) или переход к хрупкому разрыву (пластично-хрупкий переход) [250].

На рис. 3.3 приведены диаграммы растяжения σ – ε для ПЛА и смесей ПЛА–ВОГ, полученных в условиях смешения в расплаве в смесителе Брабендера под действием сдвиговых напряжений (рис. 3а) и жидкофазного получения (рис. 3.3б), с содержанием наполнителя 0.25 мас. %.

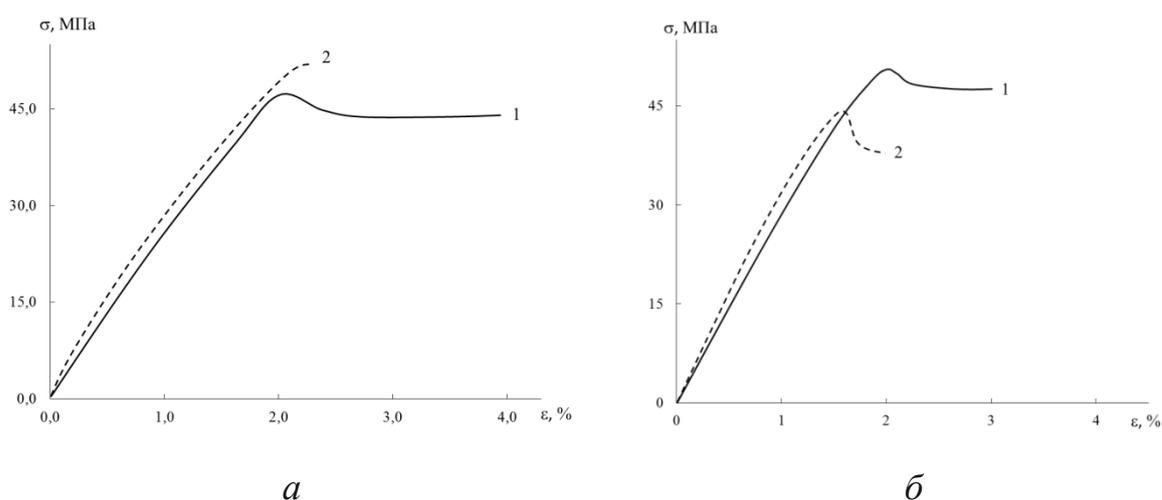


Рис. 3.3. Диаграммы растяжения σ – ε ПЛА (1) и композиций ПЛА–ВОГ (2), полученных смешением в расплаве в смесителе Брабендера (а) и жидкофазным способом (б), с содержанием наполнителя 0.25 мас. %.

Как видно из рис. 3.3, при удлинении, равном 2 %, у ПЛА начинает формироваться «шейка». При дальнейшем растяжении образца сечения исходной и суженной зон изменяются, и образовавшаяся «шейка» распространяется по образцу. Введение в ПЛА наполнителя приводит к изменению кривых растяжения. Композиты, полученные смешением в расплаве, деформируются однородно без образования «шейки», т.е. напряжение в них монотонно возрастает по мере роста деформации (рис. 3.3а, кривая 2). При растяжении композитов ПЛА–ВОГ, полученных в условиях жидкофазного получения, также как и для ПЛА наблюдается образование «шейки» (рис. 3.3б, кривая 2). При этом значения предела прочности σ_p и удлинения при разрыве ε_p для композиций значительно ниже, чем для исходного полимера.

Механические характеристики ПЛА и его композиций с ВОГ, полученных смешением в расплаве под действием сдвиговых деформаций и жидкофазным способом, приведены в табл. 3.3 и 3.4. Необходимо отметить, что в табл. 3.3 представлены характеристики исходного ПЛА после воздействия сдвиговых деформаций в смесителе Брабендера, а в табл. 3.4 – после растворения в хлороформе в тех же условиях, как и при получении композиций жидкофазным способом, что обуславливает некоторые различия в их значениях. Рассчитанные механические параметры ПЛА типичны для стеклообразных полимеров с низким удлинением при разрыве.

Табл. 3.3. Механические характеристики ПЛА и композиций ПЛА–ВОГ, полученных смешением в расплаве

Содержание ВОГ в композиции, мас.%	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
ПЛА	2700±129	45.4±1.9	4.0±0.15
0.05	2720±136	46.3±1.6	2.0±0.1
0.1	2728±163	48.5±1.8	2.0±0.1
0.15	2755±138	50.4±1.5	2.1±0.1
0.2	2778±194	51.5±1.7	2.2±0.1
0.25	2788±167	52.5±2.1	2.5±0.05

Табл. 3.4. Механические характеристики ПЛА и композиций ПЛА–ВОГ, полученных жидкофазным способом

Содержание ВОГ в композиции, мас. %	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
ПЛА	2900±174	47.7±2.1	3±0.1
0.05	3000±150	46.7±1.9	2.5±0.05
0.10	3040±156	42.9±1.7	2.5±0.1
0.15	3100±217	40.8±2.2	2.5±0.1
0.20	3210±192	39.8±1.6	2±0.05
0.25	3220±161	38.5±1.8	2±0.05
1	3230±221	35.2±1.5	1.5±0.02
3	3235±159	32.1±1.9	1.5±0.03
5	3390±203	22.6±1.4	1±0.01

Сравнительное изучение приведенных в таблицах данных показывает, что увеличение содержания наполнителя в интервале концентраций 0.05-0.25 мас. % при смешении в расплаве практически не влияет на значения модуля жесткости E , тогда как при жидкофазном получении происходит его незначительное возрастание (рис. 3.4а).

В то же время, если увеличение концентрации наполнителя в случае смешения в расплаве приводит к росту прочности, то при жидкофазном получении наблюдается падение значений прочности, особенно заметное при более высоких степенях наполнения (рис. 3.4б). Это может быть связано с различиями в структуре композиций, возникающими вследствие неравномерности распределения частиц ВОГ. В этой связи необходимо отметить, что при получении в жидкой фазе было заметно наличие черного слоя ВОГ, что свидетельствует о неравномерности перемешивания частиц наполнителя в полимерной матрице.

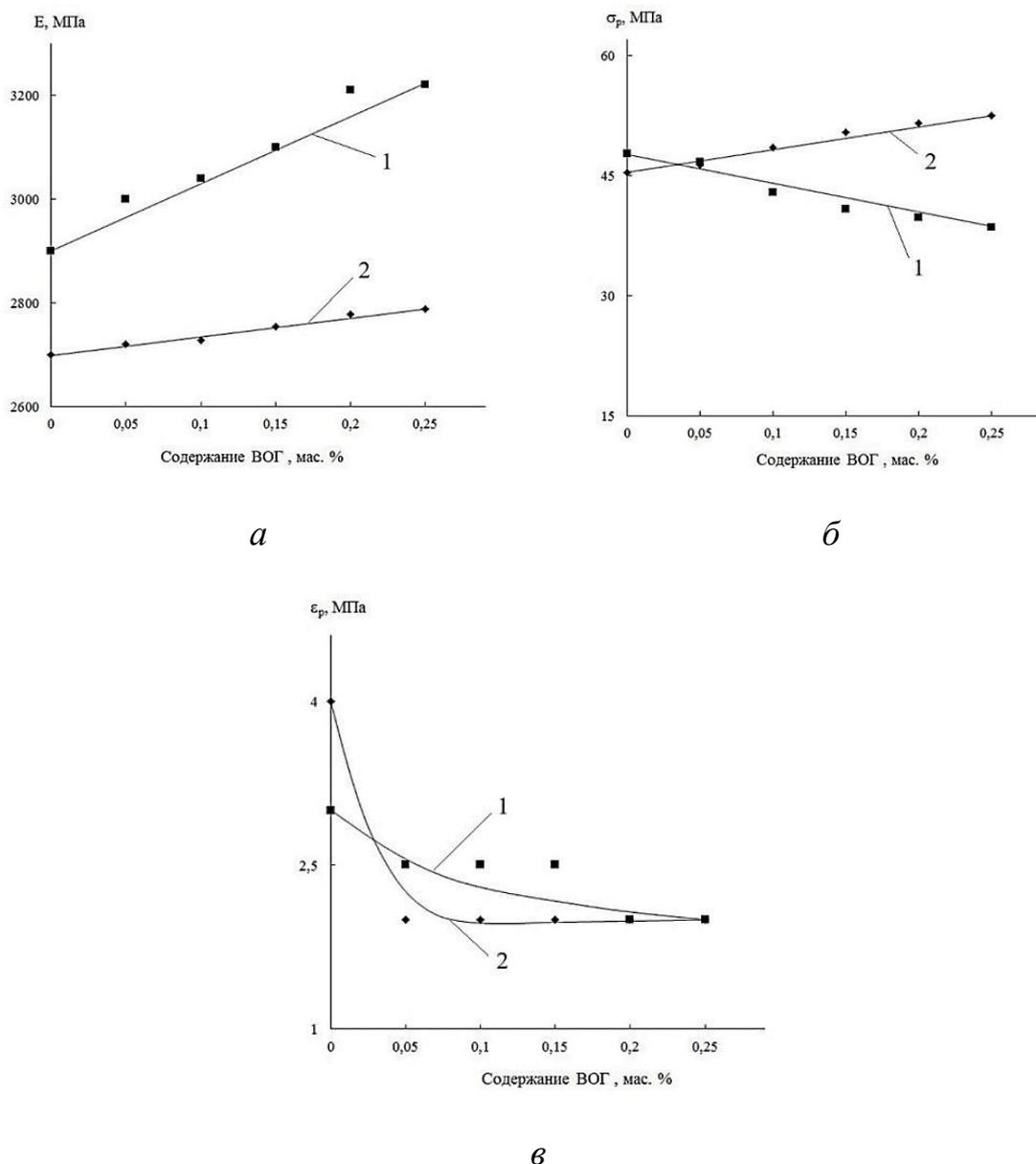


Рис. 3.4. Зависимость модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания ВОГ в композициях ПЛА–ВОГ, полученных жидкофазным способом (1) и смешением в расплаве (2).

Величина удлинения композиций в зависимости от содержания нанонаполнителя изменяется незначительно (рис. 3.4в), что объясняется высокой жесткостью системы, однако можно отметить, что при жидкофазном способе получения наблюдается более значительное падение разрывного удлинения.

3.2.2. Механические свойства композиций ПЛА-НПП, полученных различными методами

На рис. 3.5 представлены диаграммы растяжения в координатах напряжение (σ) – относительное удлинение (ϵ) композитов ПЛА–НПП, полученных в жидкой фазе [251]. Видно, что композиты ПЛА–НПП, содержащие 1 мас. % НПП деформируются равномерно, т.е. напряжение монотонно увеличивается с ростом деформации, в то время как с ростом концентрации наполнителя происходит уменьшение удлинения при разрыве ϵ_r . Характер зависимости (σ) – (ϵ) не изменяется при дальнейшем увеличении содержания НПП.

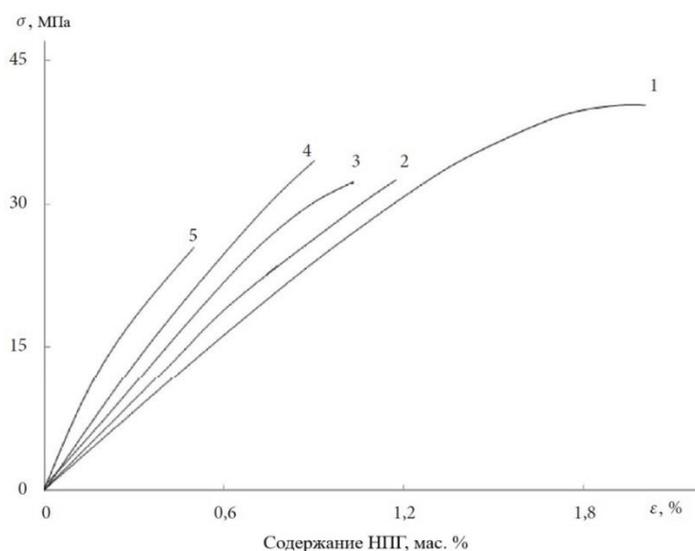


Рис. 3.5. Диаграммы предела прочности (σ) – удлинения при разрыве (ϵ) композиций ПЛА–НПП, полученных жидкофазным способом, при различных концентрациях НПП: 1 – 1 мас. %; 2 – 5 мас. %; 3 – 10 мас. %; 4 – 15 мас. %; 5 – 20 мас. %.

Механические характеристики ПЛА и композиций ПЛА–НПП, полученных жидкофазным способом, представлены в табл. 3.5. Из приведенных данных видно, что механические параметры ПЛА типичны для стеклообразных полимеров с низкими значениями удлинения при разрыве. Добавление НПП к ПЛА приводит к увеличению модуля упругости,

снижению предела прочности и удлинения при разрыве, которые для всех композиций очень низкие. Необходимо отметить, что для композиций, содержащих 20 мас. % НПП, происходит резкое увеличение модуля упругости (в 3 раза) при одновременном снижении предела прочности (в 2 раза) и удлинения при разрыве (в 8 раз), что характерно для хрупких полимерных систем и наглядно иллюстрируется кривыми, представленными на рис. 3.6.

Табл. 3.5. Механические характеристики ПЛА и композиций ПЛА-НПП, полученных жидкофазным способом

Содержание НПП в композиции, мас. %	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
0	2700±65	45.4±1.0	4±0.1
1	3220±132	38.8±3.5	2.0±0.2
5	3550±195	30.5±2.7	1.5±0.14
10	4466±207	30.1±1.4	1.0±0.06
15	5088±325	32.7±1.4	0.9±0.06
20	7735±306	23.7±3.5	0.5±0.1

Механические характеристики ПЛА и его композиций с НПП, полученных смешением в расплаве, приведены в табл. 3.6.

Сравнительный анализ данных показывает, что увеличение содержания НПП приводит к незначительному возрастанию модуля жесткости (E) и небольшому снижению значений разрывной прочности (σ_p) и удлинения при разрыве (ε_p). В общем случае такой характер изменения механических характеристик связан с влиянием жестких дисперсных нанонаполнителей, синтезированных на основе графита.

Табл. 3.6. Механические характеристики исходного ПЛА и композиций ПЛА–НПГ, полученных смешением в расплаве

Содержание НПГ в композиции, мас. %	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
ПЛА	2700	45.4	4
0.05	2960	44.4	3
0.1	3155	46.9	3
0.15	3020	45.5	2.5
0.2	3170	40.9	3
0.25	3200	44.5	2
1	3220	40.7	2
5	3550	32.6	1

На рис. 3.6 приведены механические характеристики ПЛА и его композиций с НПГ, полученных жидкофазным способом и смешением в расплаве, позволяющие оценить влияние способа получения на их свойства. Как видно, в случае смешения в расплаве характер изменения механических параметров композиций ПЛА–НПГ аналогичен изменениям, наблюдаемым при использовании в качестве нанонаполнителя ВОГ, а именно, увеличение содержания НПГ приводит к незначительному возрастанию модуля упругости и небольшому снижению значений разрывной прочности и удлинения при разрыве.

В то же время при жидкофазном получении возрастание концентрации НПГ 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 в твердой фазе (рис. 3.6).

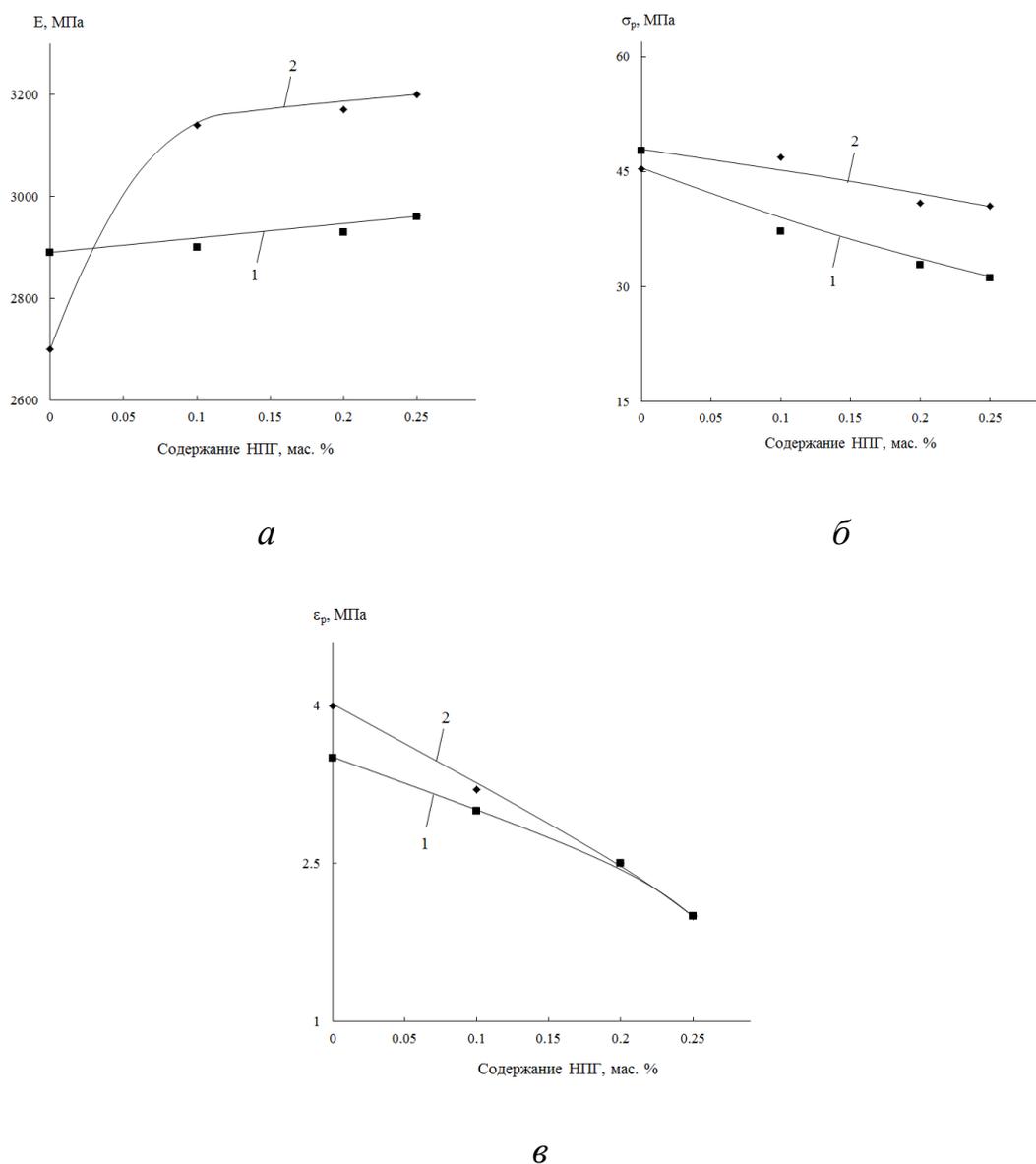


Рис. 3.6. Зависимость модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания НПГ в композициях ПЛА–НПГ, полученных жидкофазным способом (1) и смешением в расплаве (2).

Деформационное поведение полимерных систем, содержащих наполнители различной природы, приведены на рис. 3.7. Поскольку композиции ПЛА–ВОГ при больших содержаниях ВОГ (более 5 мас. %) обладают высокой жесткостью, то получение из них образцов для проведения механических испытаний не представлялось возможным.

Из рассмотрения приведенных на рис. 3.7 кривых видно, что введение наночастиц в ПЛА приводит к возрастанию модуля упругости E_0 и снижению

значений разрывного напряжения σ_p и удлинения при разрыве ε_p , которые для всех композиций остаются весьма низкими, что объясняется высокой жесткостью системы. При этом значения модуля упругости и удлинения при разрыве композиций, содержащих различные нанонаполнители, практически одинаковы, тогда как разрывное напряжение образцов, содержащих НПГ, несколько выше.

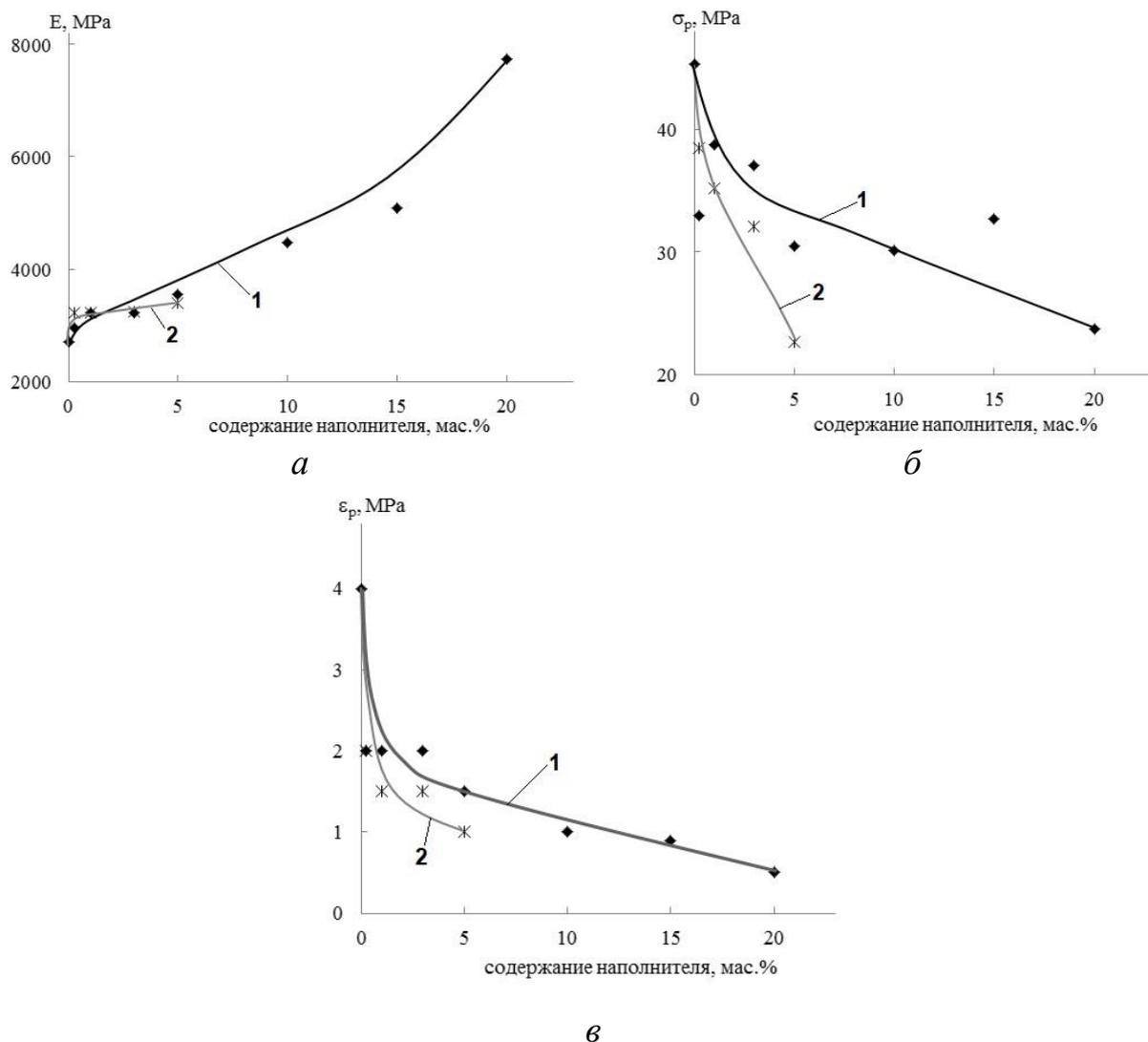


Рис. 3.7. Зависимость модуля упругости E_0 композиций от концентрации наполнителя (1 – НПГ, 2 – ВОГ) (а), зависимость разрывного напряжения σ_p композиций от концентрации наполнителя (1 – НПГ, 2 – ВОГ) (б), зависимость удлинения при разрыве ε_p композиций от концентрации наполнителя (1 – НПГ, 2 – ВОГ) (в).

Как видно из рисунка, механические характеристики композиций слабо зависят от природы наполнителя. Так значения модуля упругости и удлинения при разрыве композиций, содержащих НПП и ВОГ, практически одинаковы, тогда как разрывное напряжение образцов, содержащих НПП, несколько выше.

Таким образом, сравнительное исследование механических характеристик ПЛА и его композиций с нанонаполнителями, полученными жидкофазным методом и смешением в расплаве под действием сдвиговых деформаций, позволило сделать вывод, что увеличение содержание наполнителя в расплаве практически не влияет на значения модуля упругости, тогда как при жидкофазном получении происходит его небольшое возрастание. В то же время, если увеличение концентрации наполнителя при смешении в расплаве 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 в условиях смешения в расплаве, что обуславливает увеличение прочности композиций с повышением содержания наполнителей, в то время как при жидкофазном получении частицы наполнителя находятся в агрегированном состоянии, которое способствует образованию неоднородной структуры композиций, приводящей к снижению их прочностных свойств.

Кроме того, воздействие на полимер сдвиговых деформаций, реализующихся в экструдере или смесителе Брабендера, приводит к его аморфизации, сопровождающейся разрушением кристаллической решетки, что облегчает протекание разнообразных процессов в твердой фазе и смешении в расплаве [250].

В общем случае прочностные характеристики композиций, полученных в расплаве, выше аналогичных значений образцов, образующихся при

жидкофазном смешении, при этом механические характеристики композиций слабо зависят от природы используемого наполнителя.

3.2.3 Термические характеристики композиций ПЛА–ВОГ

Термическое поведение исходного ПЛА и в его композициях с ВОГ и НПП, полученных смешением в расплаве и жидкофазным способом, было изучено методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) [250].

На основании проведенных исследований 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 получения, а также исследована термическая стабильность полученных композиционных материалов.

ДСК термограммы использовались для определения температуры стеклования T_c , температуры релаксации T_p , температуры холодной кристаллизации (кристаллизации в расплаве) $T_{хк}$, температуры плавления $T_{пл}$, а также энтальпий релаксации ΔH_p , холодной кристаллизации $\Delta H_{хк}$, и плавления $\Delta H_{пл}$. Удельный тепловой поток от пика плавления (мВт/мг) соотносили с массой ПЛА, за вычетом массы ВОГ с целью коррекции тепловых эффектов.

Степень кристалличности ПЛА и его композиций χ % вычисляли по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H_{пл} + \Delta H_{кр}}{\Delta H_{пл}^{100}}, \quad (6)$$

где $\Delta H_{пл}$ – величина энтальпии плавления полимера, $\Delta H_{кр}$ – энтальпия кристаллизации (энтальпия «холодной» кристаллизации), а ΔH_m^{100} – теоретическая величина энтальпии плавления стопроцентного

кристаллического поли(*L*-лактида), по литературным данным равная 93.6 Дж/г [252].

Рассчитанная таким образом степень кристалличности ПЛА составляет 30.8 %.

На рис. 3.8 представлены типичные ДСК-кривые композиций ПЛА–ВОГ, полученные в растворе хлороформа (а) и в условиях смешения в расплаве (б).

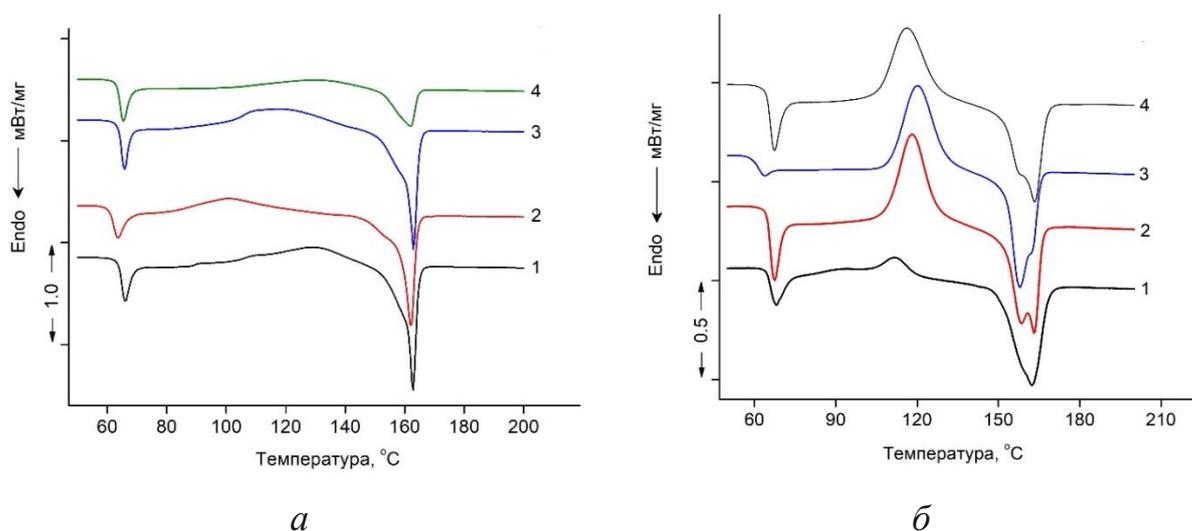


Рис. 3.8. ДСК-кривые композиций ПЛА–ВОГ, полученных в растворе хлороформа, содержащих 0.05 (1), 0.1 (2), 0.25 (3) и 1.0 (4) мас. % ВОГ (а), и смешением в расплаве для исходного ПЛА (1) и композиций ПЛА–ВОГ, содержащих 0.05 (2), 0.15 (3), и 0.25 (4) мас. % ВОГ (б), при первичном нагревании.

Как видно из рисунка, на всех термограммах ДСК исходного ПЛА и композиций ПЛА–ВОГ, полученных в растворе хлороформа (рис. 3.8а) и смешением в расплаве (рис. 3.8б), наблюдается переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное, с температурами стеклования (T_c) в диапазоне 61.1-66.0 °С (табл. 3.7, 3.8). В диапазоне температур 62.2-68.1 °С присутствуют типичные эндо-пики, отражающие релаксационный эффект структуры ПЛА, возникающий сразу же после перехода композиций из

стеклообразного состояния в высокоэластичное, сопровождающегося обратимой деформацией макромолекул ПЛА при малых растяжениях.

Табл. 3.7. Термофизические характеристики исходного ПЛА и ПЛА в композициях ПЛА–ВОГ, полученных в растворе хлороформа

Образец	T_c , °C	T_p , °C	ΔH_p , Дж/г	T_{hk} , °C	ΔH_{hk} , Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	Степень кристалличности, χ %
ПЛА/ВОГ 0.05 мас.%	64.8	66.0	-4.8	129.5	+16.3	- / 162.8	-38.2	23.4
ПЛА/ВОГ 0.1 мас.%	62.2	63.6	-3.6	100.9	+15.5	- / 162.1	-36.2	22.0
ПЛА/ВОГ 0.25 мас.%	64.6	65.8	-4.2	117.6	+21.3	- / 162.9	-39.6	19.7
ПЛА/ВОГ 1.0 мас.%	64.1	65.4	-4.4	129.6	+7.6	- / 162.0	-17.3	10.4

Табл 3.8. Термофизические характеристики исходного ПЛА и ПЛА в композициях ПЛА–ВОГ, полученных смешением в расплаве

Образец	T_c , °C	T_p , °C	ΔH_p , Дж/г	T_{hk} , °C	ΔH_{hk} , Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	Степень кристалличности, χ %
ПЛА/ВОГ 0.05 мас.%	65.9	67.3	-5.3	117.7	+28.8	157.7/162.5	32.1	3.5
ПЛА/ВОГ 0.1 мас.%	62.0	63.0	-1.6	119.2	+27.4	156.3/161.7	30.1	2.9
ПЛА/ВОГ 0.25 мас.%	65.7	67.2	-5.1	115.6	+28.4	157.3/162.7	31.0	2.0

Как видно из таблиц, в общем случае значения теплоты «холодной кристаллизации» (ΔH_{hk}) ПЛА в композициях ПЛА–ВОГ, полученных смешением в расплаве выше значений ΔH_{hk} ПЛА в композициях ПЛА–ВОГ, полученных в растворе хлороформа (табл. 3.7, 3.8), что свидетельствует о более равномерном распределении ВОГ в ПЛА в расплаве, приводящего к снижению сегментальной подвижности цепей ПЛА и затруднению формирования кристаллической структуры ПЛА (рис. 3.9). Кроме того, из-за аморфизации полимера при смешении в расплаве под действием сдвиговых

деформаций доля аморфного полимера увеличивается, вследствие чего возрастает его способность к холодной кристаллизации.

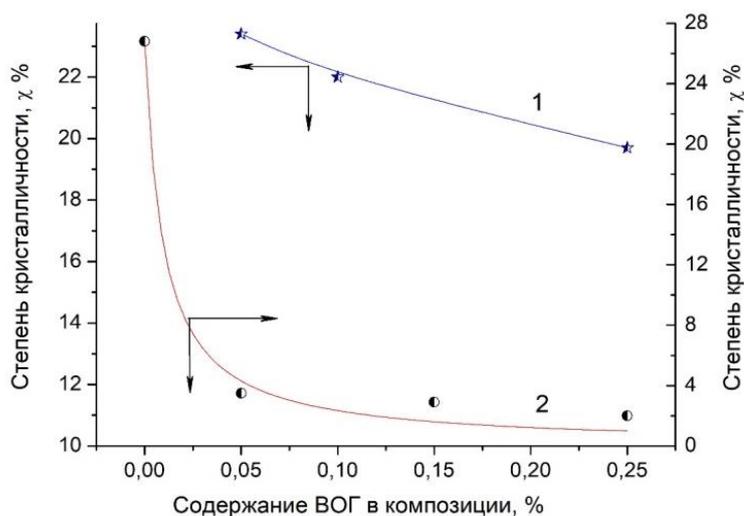


Рис. 3.9. Зависимость степени кристалличности ($\chi\%$) ПЛА от содержания ВОГ в композициях, полученных в растворе хлороформа (1) и в условиях смешения в расплаве (2).

Необходимо отметить, что тепловой эффект плавления ($\Delta H_{пл}$) кристаллических форм ПЛА снижается в композициях ПЛА–ВОГ, полученных в растворе хлороформа (табл. 3.7), по мере увеличения концентрации ВОГ и практически остается неизменным для композиций ПЛА–ВОГ, полученных в условиях смешения в расплаве (табл. 3.8).

Как известно, алифатические полиэферы, в частности ПЛА, обладают довольно низкой термической стабильностью. При этом термодеструкция ПЛА зависит от многих факторов и описывается сложной системой химических превращений. В то же время введение углеродных нанонаполнителей способствует получению композиций, обладающих повышенной термостабильностью и улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным ПЛА [253].

На рис. 3.10 представлены термогравиметрические кривые потери массы для смесей различного состава и расчетная зависимость максимальной скорости термической деструкции композиций от концентрации ВОГ.

Добавление ВОГ даже в небольших количествах (0.05–0.25 мас. %) приводит к резкому увеличению термостабильности. При высоких концентрациях ВОГ в смесях в силу структурных особенностей композиций зависимость стабилизации от концентрации наполнителя снижается.

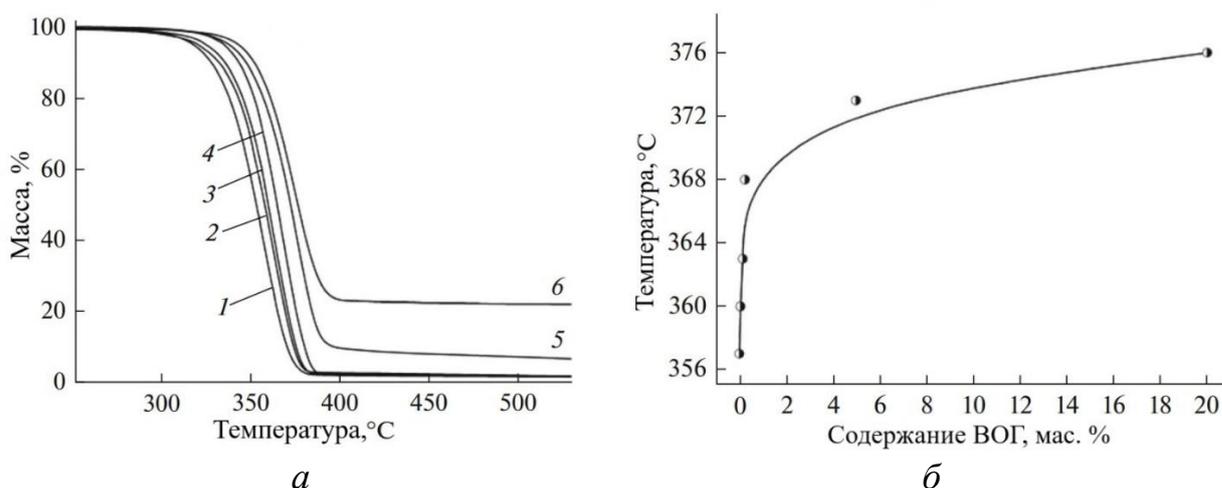


Рис. 3.10. Зависимости потери массы от температуры исходного ПЛА (1) и композиций ПЛА–ВОГ, содержащих (2) 0.05, (3) 0.15, (4) 0.25 мас. % ВОГ, полученных смешением в расплаве, а также этих композиций, содержащих (5) 5 и (6) 20 мас. % ВОГ, полученных жидкофазным способом (а). Зависимость температуры максимальной скорости термодеструкции композиции ПЛА–ВОГ (d_m/dT_{max}) от содержания ВОГ (б).

3.2.4. Термические характеристики композиций ПЛА-НПГ

Термическое поведение композиций ПЛА–НПГ, полученных жидкофазным способом, также изучалось методом ДСК. На рис. 3.11 представлены типичные кривые ДСК, полученные при первичном и вторичном нагревании ПЛА и композиций ПЛА–НПГ, содержащих нанонаполнитель в диапазоне концентраций от 1 до 20 мас. %.

Как видно из рис. 3.11а (кривая 1), при первичном нагревании ПЛА, как это было описано в разделе 3.2.3., на кривой ДСК наблюдается только один эндотик плавления при 163.2 °С при отсутствии эффекта холодной кристаллизации (табл. 3.9). Этот факт свидетельствует о том, что уже на стадии приготовления пленки ПЛА формируется организованная

полукристаллическая структура ПЛА, которая сохраняется неизменной до плавления полимера.

В то же время при первичном нагревании композиций ПЛА–НПГ, содержащих 1 и 5 мас. % НПГ, наряду с эндотермическими пиками плавления ПЛА наблюдаются слабо выраженные пики стеклования и холодной кристаллизации (рис. 3.11а, кривые 2 и 3). Очевидно, что появление пиков стеклования и холодной кристаллизации связано с присутствием частиц НПГ, выступающих в роли зародышеобразователей.

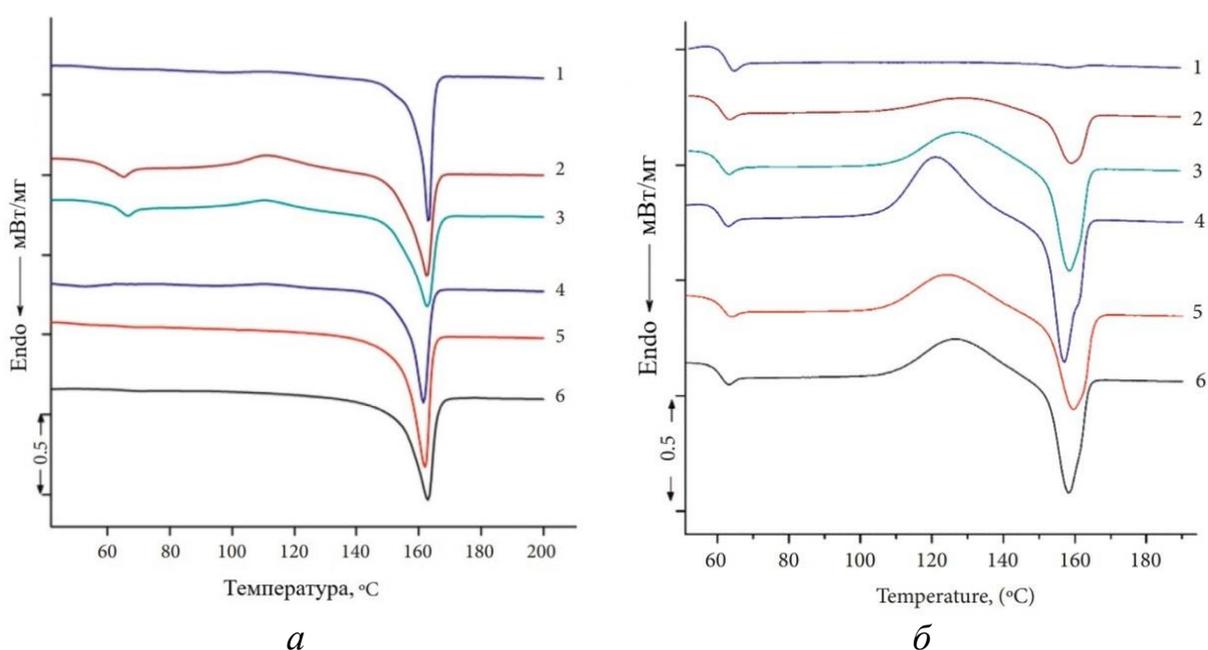


Рис. 3.11. ДСК–кривые ПЛА (1) и ПЛА в композициях с НПГ, полученных жидкофазным способом и содержащих 1 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 (6) мас.% НПГ при первичном (а) и вторичном (б) нагревании

В композициях, содержащих 10, 15 и 20 мас. % НПГ, на кривых ДСК при первичном нагревании наблюдается единственный пик плавления (рис. 3.11а, кривые 4, 5 и 6, табл. 3.9). По-видимому, отсутствие пика холодной кристаллизации является следствием снижения сегментальной подвижности цепей ПЛА в присутствии значительного количества НПГ.

Повышение температуры плавления ПЛА в композициях с ростом концентрации НПГ свидетельствует об образовании более совершенных кристаллов в присутствии частиц НПГ, играющих роль

зародышеобразователей (табл. 3.9). Однако следует отметить, что этот рост происходит только при низких концентрациях НППГ и затем снижается с возрастанием концентрации наполнителя.

Табл. 3.9. Термофизические характеристики исходного ПЛА и ПЛА в композициях ПЛА–НППГ, полученных жидкофазным способом

Образец	Нагревание	T_c , °C	$T_{\text{хк}}$, °C	$T_{\text{пл}}$, °C	$\Delta H_{\text{хк}}$, Дж/г	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	χ , %
ПЛА	первичное	–	–	163.2	–	–30.8	30.8
	вторичное	61.3	–	158	–	–0.6	0.65
ПЛА-НППГ 1 мас.%	первичное	56.5	–	162.4	–	–31.8	32.2
	вторичное	61.6	128.6	159	7.1	–10.9	4.0
ПЛА-НППГ 5 мас.%	первичное	64.6	111.0	162.8	5.8	–31.6	27.7
	вторичное	61.1	127.1	158.5	16.5	–23.4	7.8
ПЛА-НППГ 10 мас.%	первичное	–	–	162	–	–31.7	32.1
	вторичное	62	121.3	157/162	25.5	–32.2	3.9
ПЛА-НППГ 15 мас.%	первичное	–	–	162.6	–	–40.5	43.3
	вторичное	61.2	126.5	158/162	22.9	–26	5.5
ПЛА-НППГ 20 мас.%	первичное	–	–	163.5	–	–42.1	45.0
	вторичное	61.7	124.5	160/163	19.6	–29.1	10.1

В тоже время при вторичном нагревании образцов наблюдается снижение температуры плавления по сравнению со значениями, полученными при первичном нагревании, что, по-видимому, объясняется образованием менее совершенных кристаллов в процессе вторичной кристаллизации.

Степени кристалличности ПЛА при первичном и вторичном нагревании композиций ПЛА–НППГ, полученных жидкофазным способом, составляли 30.8 и 0.65 % соответственно, что свидетельствует практически о полной аморфизации полимера в процессе охлаждения (рис. 3.12).

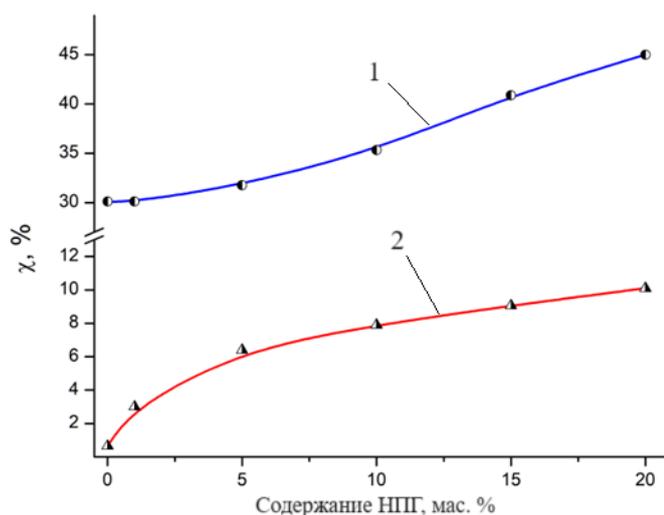


Рис. 3.12. Зависимость степени кристалличности ПЛА в композициях ПЛА–НПГ от содержания НПГ при первичном (1) и вторичном (2) нагревании.

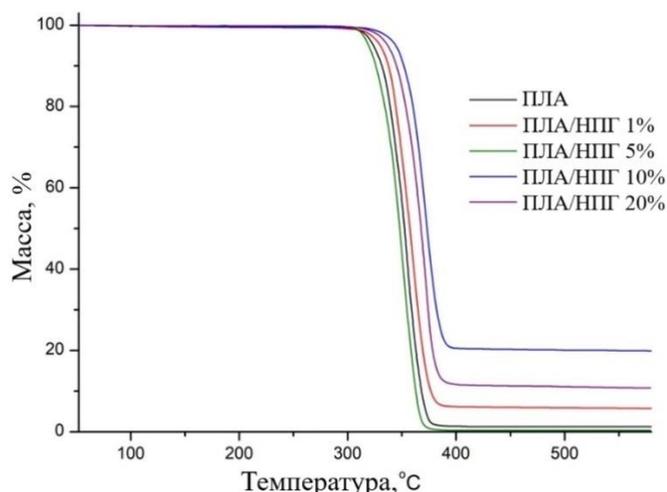


Рис. 3.13. Термограммы ПЛА (1) и композиций ПЛА–НПГ, полученных жидкофазным способом и содержащих 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5) мас. % НПГ.

Как видно из рис. 3.13, присутствие наполнителя приводит к незначительному снижению температуры начала разложения, обусловленному, по-видимому, наличием пор в пленочных композициях, образующихся при испарении растворителя в процессе жидкофазного получения 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 показано, что количество пор составляет примерно 20 об. %. Это получило свое подтверждение при исследовании морфологии композиций ПЛА–НПГ методом СЭМ, согласно которому при жидкофазном методе образуется макропористая структура ПЛА.

При сравнении теплофизических характеристик композиций ПЛА–НПГ и ПЛА–ВОГ (рис. 3.8, 3.11), полученных жидкофазным способом, было установлено, что рассчитанное значение энтальпии $\Delta H_{\text{хк}}$ полилактида при вторичном нагревании композиций ПЛА–НПГ выше аналогичных значений композиций ПЛА–ВОГ, что свидетельствует о более высоких значениях кристалличности композиций, содержащих НПГ. 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 НПГ по сравнению с их ростом на “дефектных” гофрированных частицах ВОГ. Приведенные выше количественные характеристики процентного содержания кислорода и свободной удельной поверхности НПГ и ВОГ, демонстрирующие десятикратное уменьшение процентного содержания кислородсодержащих групп и трехкратное уменьшение удельной свободной поверхности частиц НПГ по сравнению с частицами ВОГ (табл. 3.1), служат дополнительным подтверждением данного предположения.

Аналогичные результаты были получены и при изучении влияния НПГ и ВОГ на кристалличность ПЛА в процессе получения композиций смешением в расплаве.

Сравнительное исследование композиций на основе ПЛА, полученных смешением в расплаве, показало, что добавление как НПГ, так и ВОГ в общем случае приводит к увеличению термостабильности и повышению температуры холодной кристаллизации вследствие образования более термостабильной формы α -полилактида, а также уменьшению степени

кристалличности полилактида из-за снижения сегментальной подвижности макромолекул в присутствии наполнителей и аморфизации полимера под действием сдвиговых деформаций.

3.2.5. Электрические свойства композиций ПЛА–ВОГ

Отличительной особенностью полимерных материалов, содержащих наноуглеродные наполнители, является их способность проводить электрический ток. Полимерные композиции, обладающие высокой электропроводностью, являются перспективными материалами для применения в различных электронных устройствах.

На рис. 3.14а представлены зависимости проводимости σ от частоты для композиций ПЛА–ВОГ, полученных жидкофазным способом, при различных концентрациях наполнителя.

Линейная зависимость проводимости от частоты свидетельствует о прыжковом механизме проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. концентрация наполнителя находится ниже порога перколяции. Когда порог протекания превышен, проводимость не зависит от частоты. Полная частотная зависимость проводимости имеет две компоненты: постоянную (dc) и переменную (ac). Горизонтальный участок на кривой (dc проводимость) указывает на то, что перенос зарядов осуществляется по бесконечному кластеру контактирующих частиц наполнителя, т.е. при данной концентрации порог перколяции превышен.

Как видно из данных, приведенных на рис. 3.14а, для композиций с концентрациями наполнителя 0.25 и 1 мас. %, порог протекания еще не достигнут, тогда как при концентрациях наполнителя 3 мас. % и выше независимость проводимости от частоты свидетельствует о превышении порога протекания. В то же время в интервале концентраций наполнителя 2-3 мас. % происходит резкое (на 7-8 порядков) возрастание проводимости (рис. 1б). Оценка порога протекания дает величину, равную $\sim 2.01 \pm 0.83$ %.

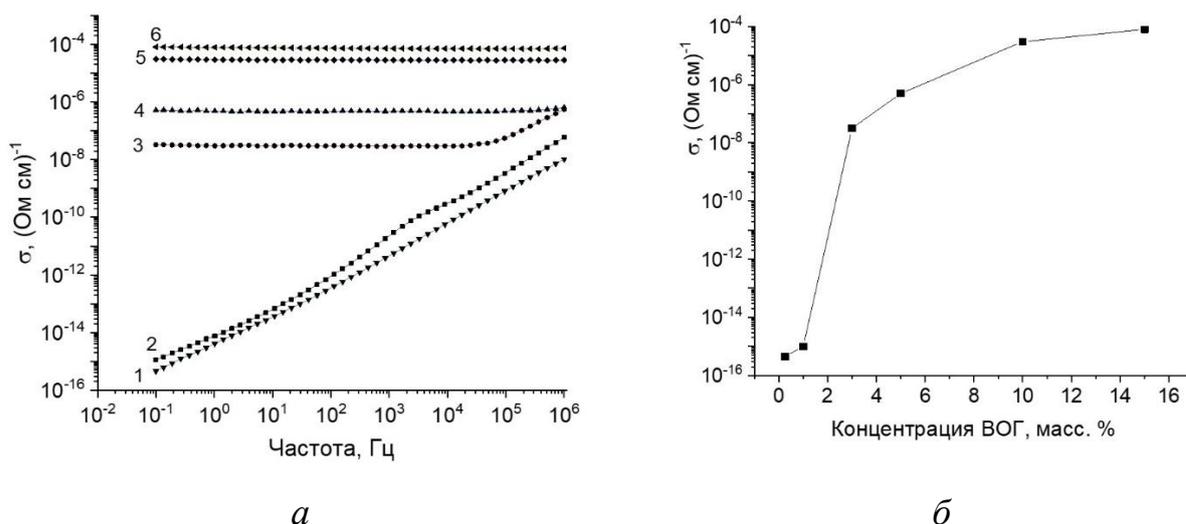


Рис. 3.14. Зависимость проводимости σ композиций ПЛА–ВОГ от частоты при различных концентрациях наполнителя (1 – 0.25, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 15 мас. %) (а), зависимость проводимости (на низких частотах) от концентрации наполнителя композиций, полученных жидкофазным способом (б).

Зависимости проводимости σ (а), диэлектрической проницаемости ε' (б), а также диэлектрических потерь ε'' (в) от частоты композиций, полученных смешением в расплаве, при различных концентрациях наполнителя приведены на рис. 3.15 [254].

Из рис. 3.15, для композиций, полученных в расплаве, видно, что проводимость линейно зависит от частоты, и ее значения мало отличаются от проводимости ненаполненного полимера.

Необходимо отметить, что поскольку диапазоны концентраций наполнителя в композициях, полученных жидкофазным способом и смешением в расплаве вследствие особенностей проведения этих процессов, значительно различаются, то единственной общей точкой электрических характеристик, является концентрация ВОГ, равная 0.25 мас. %.

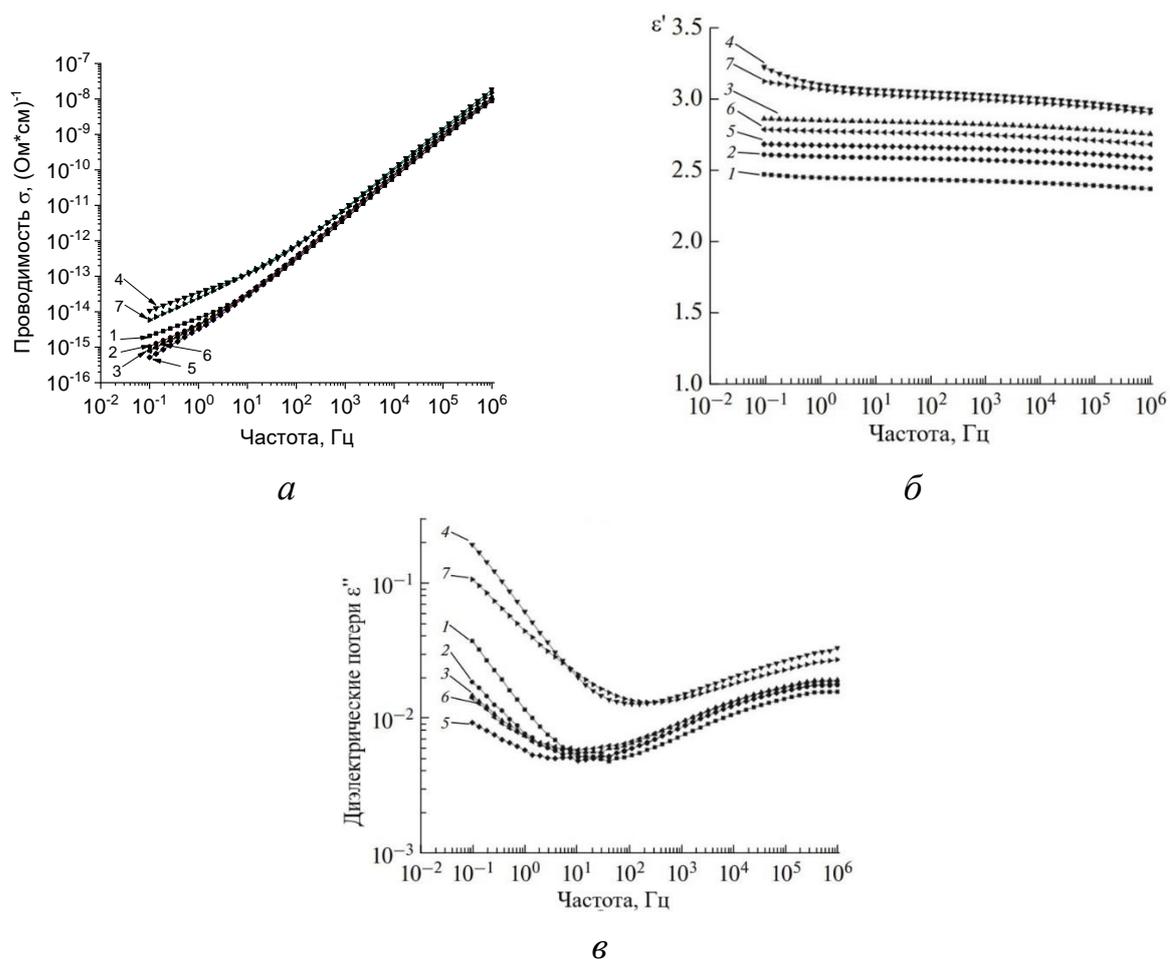


Рис. 3.15. Зависимость проводимости σ (а), диэлектрической проницаемости ϵ' (б) и диэлектрических потерь ϵ'' (в) от частоты для исходного ПЛА (1), после обработки ПЛА в смесителе Брабендера (2) и композиций ПЛА–ВОГ при различных концентрациях наполнителя: 0.1 (3), 0.05 (4), 0.15 (5), 0.20 (6) и 0.25 (7) мас. %.

Анализ данных, приведенных на рис. 3.16, показывает, что для композиций, полученных смешением в расплаве, проводимость на низких частотах более чем на порядок превышает проводимость композиций, полученных жидкофазным методом. При этом диэлектрическая проницаемость композиций, полученных в расплаве (3.0) также выше, чем композиций, полученных в жидкой фазе (2.7), и разница этих значений составляет более чем 10 %.

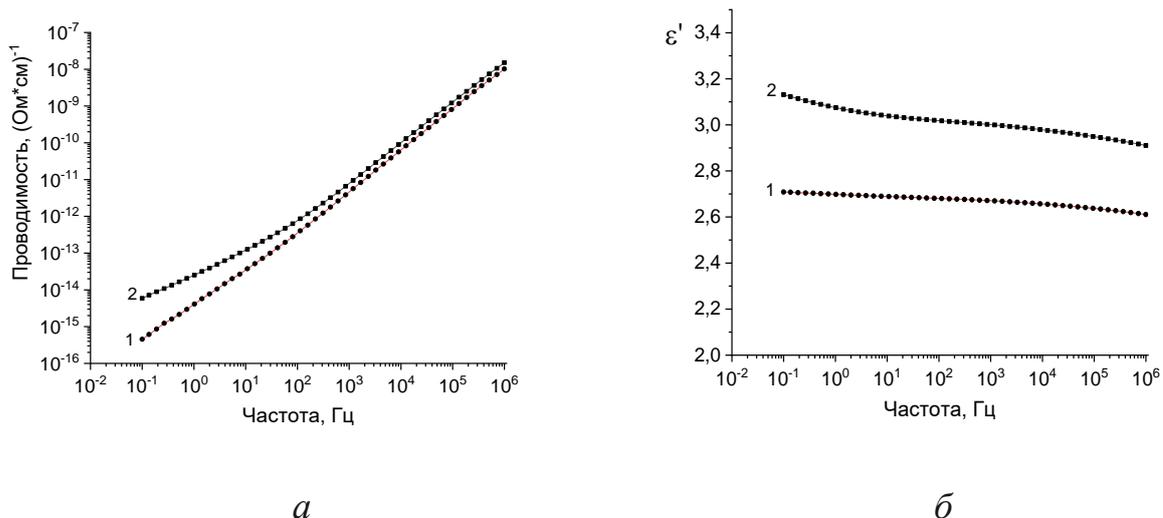


Рис. 3.16. Зависимость проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) от частоты для композитов, полученных жидкофазным способом (1) и смешением в расплаве (2) (концентрация ВОГ — 0.25 мас. %).

Таким образом, при смешении в расплаве наблюдается более высокая проводимость композиций при одинаковой концентрации наполнителя. Это позволяет предположить, что порог протекания для этих композиций окажется ниже, чем для композиций, полученных жидкофазным методом.

3.2.6. Электрические свойства композиций ПЛА–НПГ

Электрические свойства композиций ПЛА–НПГ, полученных жидкофазным способом, были исследованы в интервале концентраций наполнителя от 1 до 15 мас. %. На рис. 3.17 приведены зависимости проводимости σ (рис 4а) и диэлектрической проницаемости (рис 4б) от частоты при различных концентрациях НПГ.

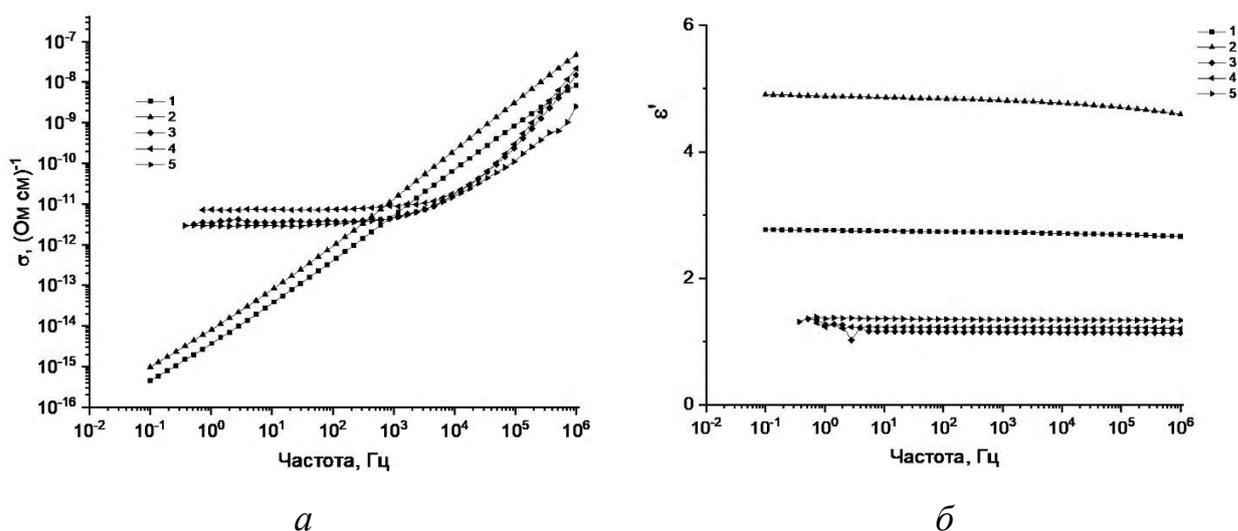


Рис. 3.17. Зависимости проводимости σ от частоты при различных концентрациях НПГ: 1 (1), 5 (2), 15 (3), 20 (4) мас. % (а), Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' композиций от частоты при различных концентрациях НПГ: (1 (1), 5 (2), 15 (3), 20 (4) мас. % (б) при жидкофазном методе получения.

Как видно из данных рис. 3.17а, при концентрации наполнителя менее 10 мас. % наблюдается линейная зависимость проводимости от частоты, т.е. концентрация наполнителя ниже порога перколяции. Сквозная проводимость (независимость от частоты) появляется при концентрации наполнителя, равной 10 мас. %, однако остается весьма низкой, равной 3.5×10^{-12} (Ом \times см)⁻¹. С дальнейшим увеличением концентрации наполнителя проводимость практически не меняется, хотя его содержание увеличивается в два раза (рис. 3.18).

Из рассмотрения зависимости σ от концентрации НПГ можно сделать вывод, что порог протекания в этих композитах близок к 7 % (рис. 3.18), что значительно ниже, чем в случае сферических частиц сопоставимой плотности и значительно выше, чем для композитов, наполненных частицами ВОГ.

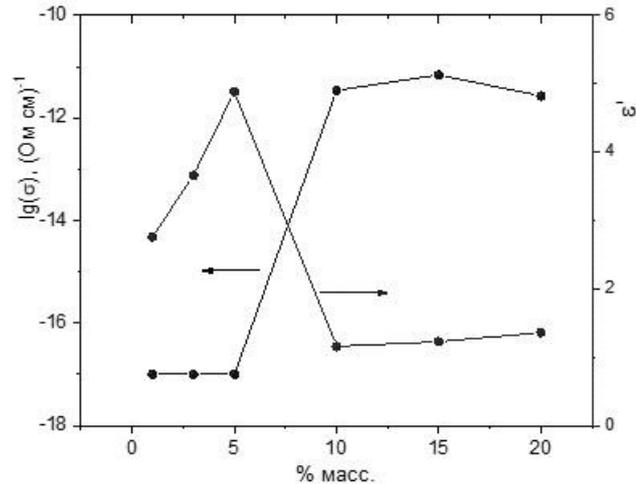


Рис. 3.18. Зависимость проводимости (на низких частотах) и диэлектрической проницаемости композиций от концентрации НПГ при жидкофазном получении.

Диэлектрическая проницаемость увеличивается до концентрации 5 % наполнителя, а затем падает до его значений ~ 1.5 (рис. 3.18). Уменьшение диэлектрической проницаемости, по-видимому, связано со свойствами наполнителя. При достижении порога протекания наполнитель образует непрерывный трехмерный кластер контактирующих частиц, который при увеличении концентрации из-за низкой сжимаемости частиц не уплотняется, а только расширяется, что приводит к увеличению пористости композита. Это проявляется в снижении диэлектрической проницаемости, поскольку в этом случае определенная доля объема композита состоит из воздушных пустот с $\epsilon' = 1$.

Результаты исследования диэлектрических свойств композиций ПЛА–НПГ, полученных в расплаве и содержащих 0.1, 0.25, 1 и 5 мас. % наполнителя, приведены на рис. 3.19.

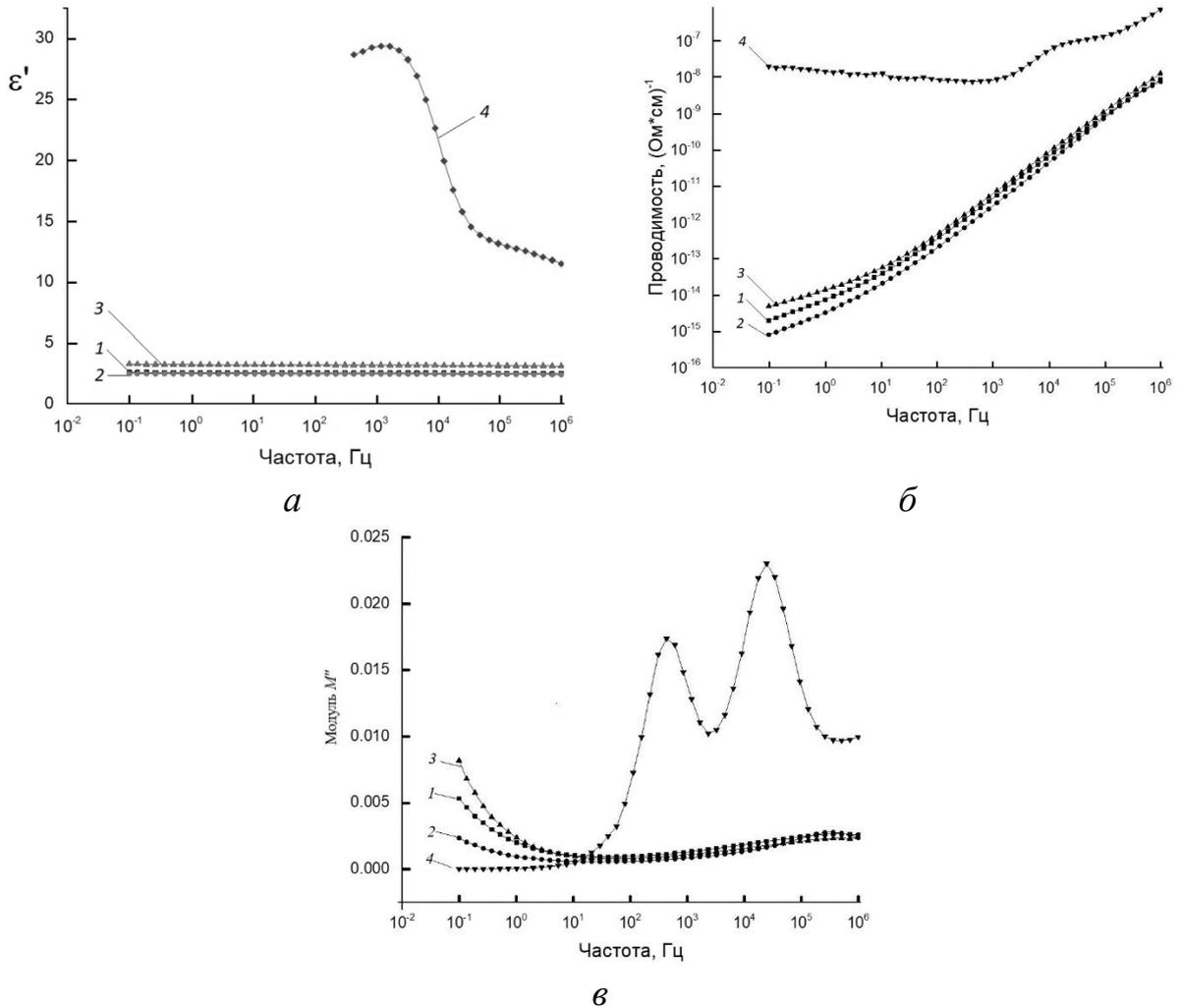


Рис. 3.19. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' (а), проводимости σ_{ac} (б) и мнимой части электрического модуля M'' (в) композиций, полученных методом смешения в расплаве, от частоты f при концентрациях НПГ 0.1 (1), 0.25 (2), 1 (3) и 5 (4).

Как видно из данных, приведенных на рис. 3.19б, при концентрациях наполнителя менее 1 мас. % зависимость проводимости от частоты носит линейный характер в логарифмических координатах, а при концентрации наполнителя, равной 5 мас. % проводимость выходит на плато. Кроме того, наличие двух участков плато для образца с концентрацией наполнителя 5 мас. % может указывать на наличие двух режимов переноса зарядов в данной системе. Высокочастотное плато (24700 Гц) соответствует переносу зарядов в сравнительно больших областях (агрегатах частиц наполнителя), а низкочастотное плато (435 Гц) отвечает образованию контактов между

данными областями или агрегатами и перемещению зарядов в перколяционном кластере. Частота выхода на плато соответствует максимуму на частотных зависимостях мнимой части электрического модуля M'' (рис. 3.19б). Соответственно, масштабы первой и второй областей различаются приблизительно в 60 раз. Резкий и значительный рост диэлектрической проницаемости (рис. 3.19а) также указывает на то, что порог протекания превышен при концентрации наполнителя, равной 5 мас. %.

При сравнении композиций с двумя типами наполнителя следует отметить, что при жидкофазном способе получения в случае использования ВОГ порог протекания (2 %) существенно ниже, чем при использовании НПП (7 %), а проводимость композиций, с концентрацией выше порога протекания для ВОГ на 7-8 порядков больше, чем для НПП. Такое отличие в свойствах композиций может быть связано как с различной проводимостью самих частиц наполнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице. Порог протекания для композиций ПЛА–НПП, полученных смешением в расплаве, как следует из рис. 3.19б, лежит в интервале от 1 до 5 мас. %.

Таким образом, при одинаковой концентрации нанонаполнителей более высокая проводимость композиций, полученных методом смешения в расплаве, позволяет сделать вывод, что порог протекания для этих композиций ниже, чем для композиций, полученных жидкофазным способом. Данный вывод согласуется с результатами механических и теплофизических испытаний композиций, полученных смешением в расплаве, и свидетельствует о более равномерном распределении частиц в полимерной матрице.

3.2.7. Влияние УФ-облучения на свойства композиций ПЛА–НПП, полученных смешением в расплаве

Известно, что ультрафиолетовое (УФ) облучение способно вызывать деструкцию полимеров, приводящую к снижению молекулярного веса и

разрушению изделий на их основе. В то же время введение неорганических наполнителей различной природы может уменьшить влияние УФ-облучения и, тем самым, защитить полимерные цепи от деструкции. Таким образом, присутствие нанонаполнителей способствует повышению стойкости полимерных материалов к УФ-излучению и, тем самым, продлевает срок их использования в условиях воздействия внешней среды.

3.2.7.1. Влияние УФ-облучения на пористость композиций ПЛА–НПП

Свойства композиционных материалов в значительной степени зависят от пористости их структуры. В связи с этим методом рентгеновской микротомографии была измерена пористость образцов ПЛА и композиций ПЛА–НПП различного состава до и после УФ-облучения. Полученные результаты представлены в табл. 3.10.

Табл. 3.10. Пористость исходного ПЛА и композиций ПЛА-НПП до и после УФ-облучения.

Содержание НПП в композиции, мас. %	Пористость образцов до УФ-облучения, об. %	Пористость образцов после УФ-облучения, об. %
ПЛА	5.9	11.6
0.1	7.3	11.9
0.25	7.4	13.7
1.0	7.2	9.0
5.0	14.5	15.0

Из приведенных данных видно, что введение НПП приводит к увеличению пористости образцов, которая остается стабильной при концентрациях наполнителя от 0.1 до 1 мас. %. Однако при увеличении содержания НПП до 5 мас. % наблюдается почти двукратное увеличение числа пор.

УФ-облучение также приводит к увеличению числа пор из-за нарушения целостности материала. Этот процесс наиболее выражен при низких концентрациях наполнителя, в то время как при более высоких

концентрациях (5 мас. %) эффект ослабевает и количество пор составляет 14.5 и 15.5 соответственно. Вероятно, в данном случае количество НПП обеспечивает защиту материала от разрушительного воздействия УФ-облучения.

3.2.7.2. Влияние УФ-излучения на молекулярный вес и молекулярно-массовое распределение композиций ПЛА–НПП

Процессы, происходящие в композициях ПЛА–НПП под воздействием УФ-облучения были изучены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), позволяющим оценить изменение молекулярного веса и молекулярно-массового распределения (ММР) ПЛА в зависимости от времени облучения.

Молекулярно-массовые характеристики исходного ПЛА и в композициях ПЛА–НПП различного состава после воздействия УФ-облучения в зависимости от времени облучения представлены на рис. 3.20, 3.21 и в табл. 3.11.

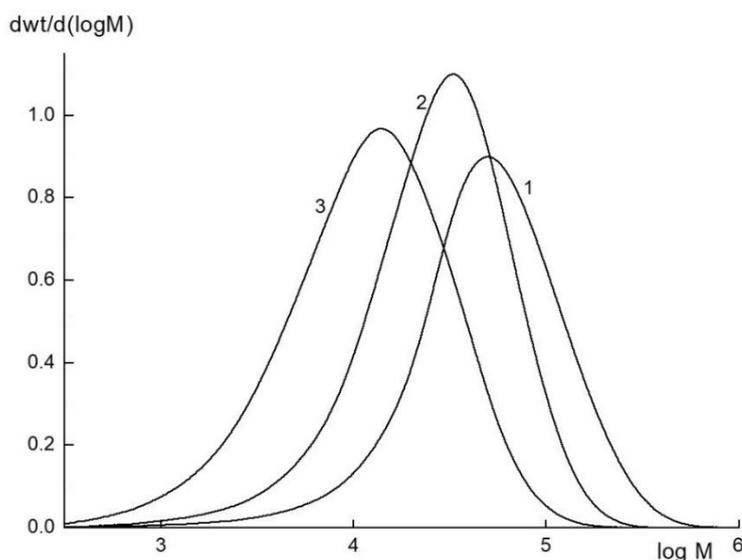


Рис. 3.20. Кривые ММР ПЛА в зависимости от времени УФ-облучения (1 – 0, 2 – 3, 3 – 24 ч).

На рис. 3.20 приведены кривые ММР исходного ПЛА (кривая 1) и ПЛА, подвергнутого УФ-облучению в течение 3 (кривая 2) и 24 (кривая 3) часов, построенные в полулогарифмических координатах.

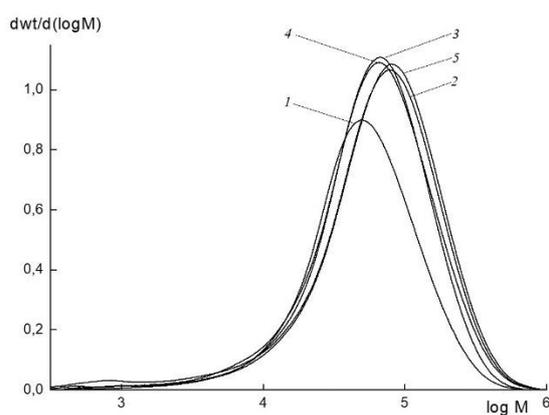
Как видно из рисунка, на кривых ММР исходного ПЛА и ПЛА после УФ-облучения в течение 3 и 24 часов присутствует лишь один пик, однако в процессе облучения наблюдается смещение максимума кривых распределения, что указывает на снижение молекулярного веса образцов (табл. 3.11).

Табл. 3.11. Молекулярные-массовые характеристики исходного ПЛА и в композициях ПЛА–НПГ в зависимости от времени УФ-облучения

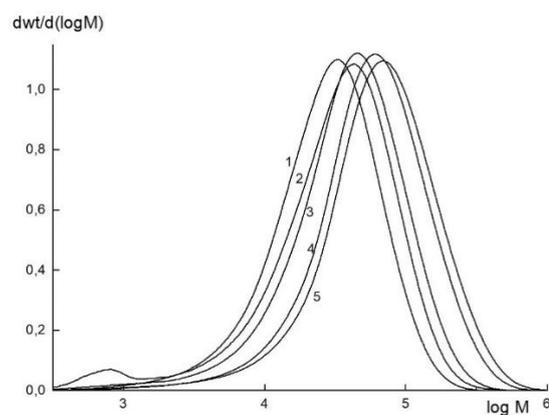
Содержание НПГ в композициях, мас. %	Mn	Mw	Mr	PD
0 ч				
ПЛА	27800	70000	49400	2.5
0.10	34280	95940	77600	5.1
0.25	29730	81600	66370	3.4
1	29680	88930	65370	3.0
5	30060	99700	79940	3.3
3 часа				
ПЛА	15570	37330	32780	2.4
0.10	19930	47060	42900	4.2
0.25	18120	55000	45240	3.0
1	30900	80900	60200	2.6
5	31750	94160	68630	3.0
24 часа				
ПЛА	6320	17700	13740	2.8
0.10	7120	20460	15740	2.9
0.25	7100	20300	16000	2.9
1	15400	57000	42250	3.7
5	26470	92260	75250	3.5

На рис. 3.21 представлены кривые ММР композиций на основе ПЛА, содержащих от 0.1 до 5 мас. % НПГ, в зависимости от времени УФ-

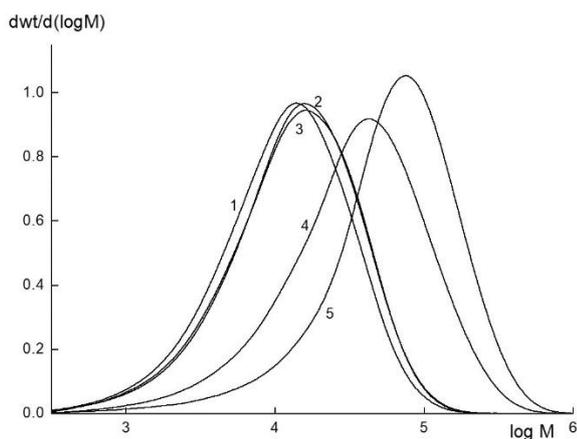
облучения. Как видно из рисунка, в процессе облучения происходит смещение кривых ММР, особенно заметное после 24 часов облучения. Если для композиций, содержащих 0.1 и 0.25 мас. % НПГ, не происходит значительного изменения ММР (рис. 3.21б, 3.21в, кривые 2 и 3), то для образцов, содержащих 1 и 5 мас. % наполнителя, кривые смещаются в высокомолекулярную область, что свидетельствует о стабилизирующем действии графеновых наполнителей на деструкцию ПЛА под действием УФ-облучения. При этом характер кривых распределения не меняется, т.е. происходит последовательная деструкция полимерной цепи по сложноэфирным связям, приводящая к снижению молекулярного веса и, как показано ниже, потере механической устойчивости образцов.



а



б



в

Рис. 3.21. Кривые ММР ПЛА (1) и исходных композиций на основе ПЛА, содержащих 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4) и 5 (5) мас. % НППГ (а); тех же композиций после 3 ч. (б) и 24 ч. УФ-облучения (в).

Из сравнительного анализа данных, приведенных в табл. 3.11, следует, что изменение молекулярного веса образцов зависит как от содержания наполнителя, так и от времени УФ-облучения. Если M_w ПЛА в композиции, содержащей 1 мас. % НППГ, после 3 часов облучения равняется 80900, то после 24 часов облучения эта величина составляет лишь 57000. В то же время у композиции, содержащей 5 мас. % НППГ, молекулярный вес ПЛА в тех же условиях составляет 94160 и 92260, соответственно, т.е. увеличение содержания НППГ оказывает стабилизирующее воздействие на процесс деструкции полиэфира.

Описанные выше результаты наглядно иллюстрируют кривые, приведенные на рис. 3.22, и демонстрирующие влияние содержания нанонаполнителя на изменение молекулярного веса (т.е. стабильности образцов) исходного ПЛА и в композициях на его основе.

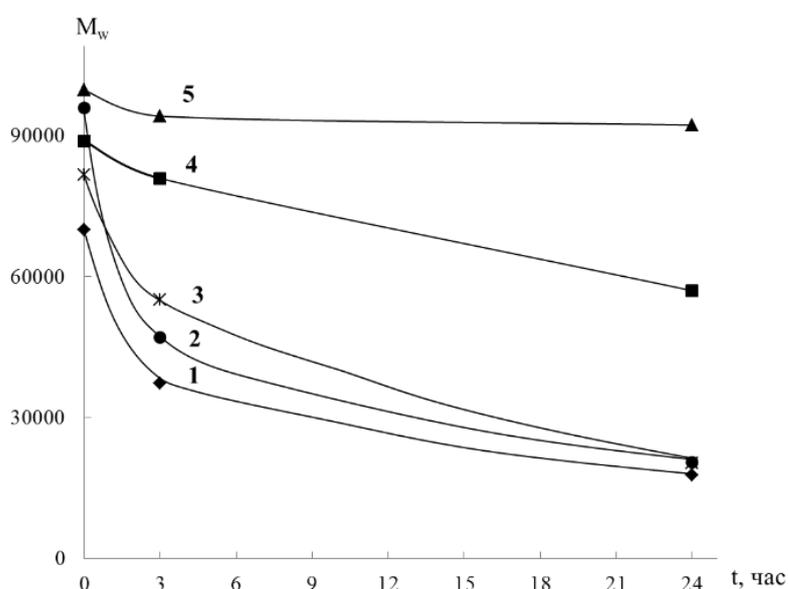


Рис. 3.22. Влияние времени УФ-облучения на M_w исходного ПЛА (1) и ПЛА в композициях с НППГ различного состава. Содержание НППГ: 0.1 (2), 0.25 (3), 1.0 (4), 5 (5) мас. %.

3.2.7.3. Влияние УФ-облучения на механические свойства композиций ПЛА–НПГ

Уменьшение молекулярного веса полимера и увеличение пористости в процессе облучения неизбежно приводит к ухудшению его механических свойств. Это выражается в снижении значений прочности, удлинения при разрыве и жесткости материала вследствие деструкции полимерных цепей.

Результаты сравнительного изучения изменения механических характеристик ПЛА и композиций ПЛА–НПГ от времени УФ-облучения представлены на рис. 3.23.

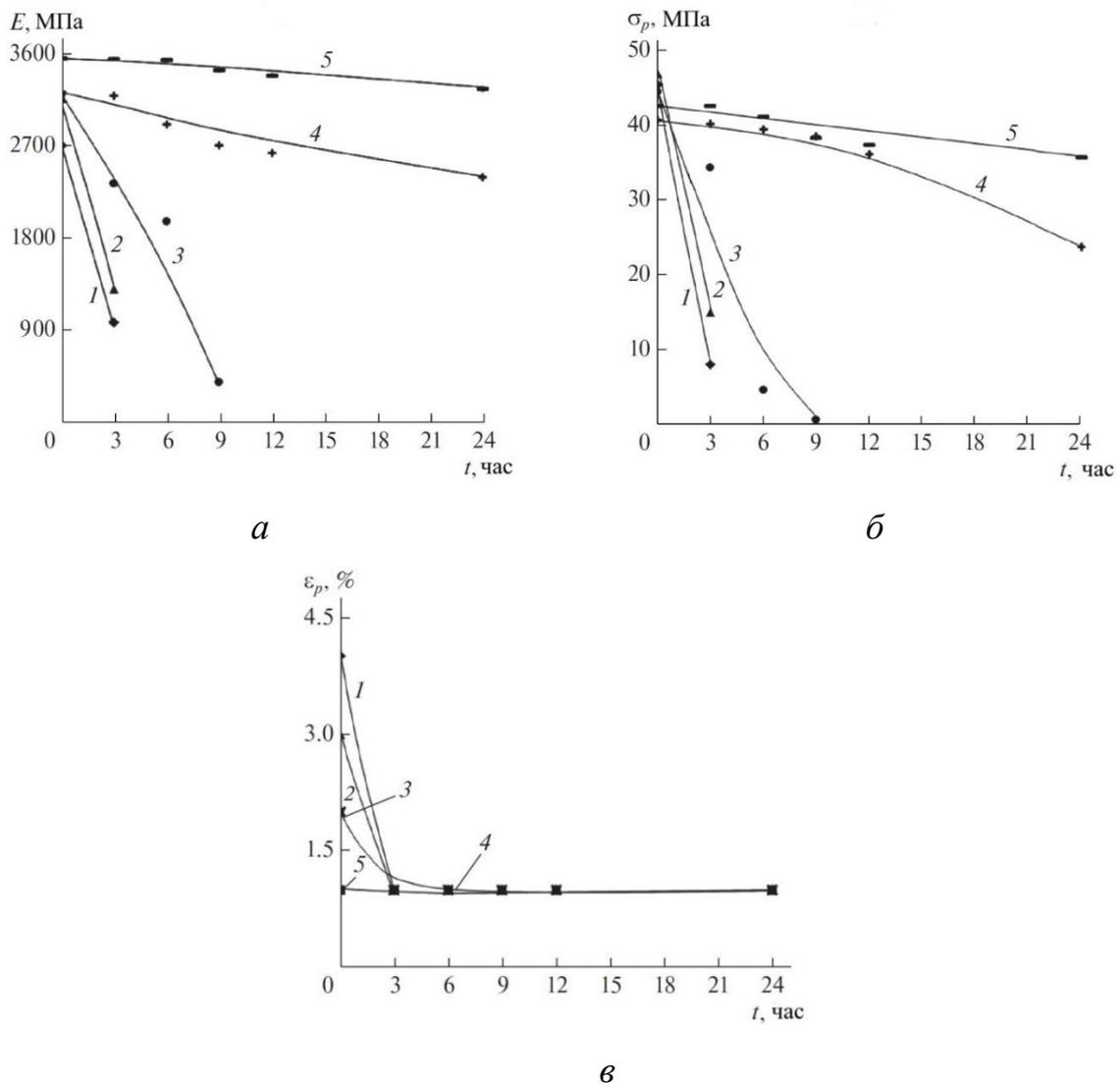


Рис. 3.23. Зависимость модуля упругости E (а), удлинения при разрыве σ_p (б), прочности при разрыве ϵ_p (в) исходного ПЛА (1) и композиций ПЛА–НПГ (0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4), 5 (5) мас. %) от времени УФ-облучения.

Как видно из рисунка, УФ-облучение приводит к резкому снижению значений всех механических характеристик композиций с низким содержанием НПГ (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 НПГ 1 и 5 мас. % наблюдается лишь незначительное снижение значений механических характеристик композиций, которые остаются стабильными даже после 24 часов УФ-облучения. По-видимому, это связано с тем, что при таких концентрациях наночастицы графена оказывают достаточное защитное действие макромолекул ПЛА от деструктивного воздействия УФ-облучения, приводящего к разрыву полимерных цепей [255].

Таким образом, полученные данные убедительно демонстрируют, что присутствие НПГ способствует повышению устойчивости композиционных пленок на основе ПЛА к воздействию УФ-излучения.

3.3. Композиции ПЭНП с углеродными нанонаполнителями

В последние годы активно развиваются исследования, направленные на создание композитов на основе ПЭНП с углеродными наполнителями, такими как восстановленный оксид графена и нанопластины графита. Эти наполнители способны значительно улучшить прочность, термостойкость, электрическую проводимость и устойчивость к химическим воздействиям получаемых композитов по сравнению с ПЭНП. Исследование влияния углеродных наполнителей ВОГ и НПГ на характеристики ПЭНП способствует углубленному пониманию механизмов взаимодействия полимера и наполнителей, а также позволяет оценить перспективы

использования подобных композитов в новых технологиях для создания материалов на их основе.

3.3.1. Структура композиций ПЭНП с углеродными наполнителями

В роторном диспергаторе твердофазным способом под действием сдвиговых деформаций были получены композиции ПЭНП–ВОГ и ПЭНП–НПГ с различным соотношением компонентов.

Необходимо отметить, что процесс смешения происходит в твердом состоянии в охлаждаемой головке роторного диспергатора, при температурах ниже температуры плавления ПЭНП как это описано в Экспериментальной части.

Анализ дисперсного состава полученных композиций позволил установить, что при измельчении как ПЭНП, так и его смесей с ВОГ (рис. 3.24) и НПГ (рис. 3.25) образуются порошки с различным распределением частиц по размерам.

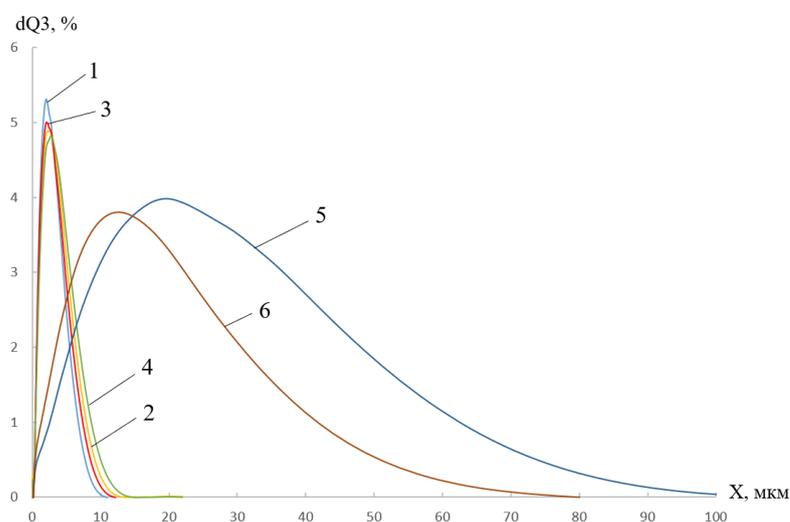


Рис. 3.23. Дифференциальные кривые распределения ПЭНП (1) и композиций ПЭНП–ВОГ с содержанием наполнителя ВОГ 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4), 0.20 (5), 0.25 (6) мас. % .

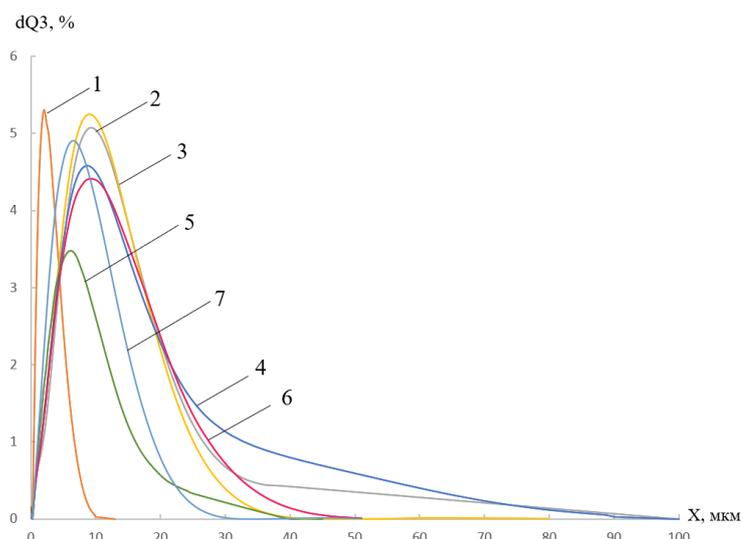


Рис. 3.24. Дифференциальные кривые распределения ПЭНП (1) и композиций ПЭНП–НПГ с содержанием наполнителя НПГ 0.1 (2), 0.15 (3), 0.25 (4), 1 (5), 5 (6), 10 (7) мас. %.

При рассмотрении кривой распределения порошка ПЭНП (рис. 3.23) видно, что размер его частиц варьируется от 0.1 до 10.0 мкм, причем максимум кривой соответствует размеру частиц, равных 2.2 мкм. Содержание частиц активного порошка с размерами более 5 мкм составляет около 5 %, а содержание фракции с размерами частиц менее 4.5 мкм равняется примерно 90 %, из которых 25 % частиц имеют размеры менее 1 мкм.

Как следует из рис. 3.23, ПЭНП характеризуется узким распределением частиц по размерам (кривая 1), тогда как частицы ВОГ находится в интервале 0.34–80 мкм (см. раздел 3.1). Эти данные коррелируют с результатами, полученными методом СЭМ, из которых отчетливо видно, что ПЭНП представляет собой отдельные частицы (рис. 3.25), в то время как частицы ВОГ являются агломератами различного размера.

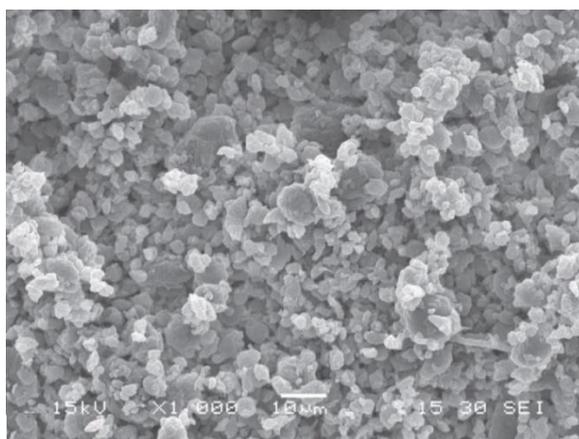


Рис. 3.25. СЭМ-изображения частиц ПЭНП после измельчения в роторном диспергаторе (увеличение 1000).

Образование таких агломератов обусловлено их большой удельной поверхностью и, как правило, в том или ином виде они присутствуют в подобных композициях. В то же время вид кривых распределения частиц композиций зависит от содержания ВОГ (рис. 3.23). Кривые распределения частиц композиций, содержащих от 0.05 до 0.15 мас.% ВОГ (кривые 2-4), практически совпадают с кривой распределения частиц ПЭНП. Однако увеличение содержания нанонаполнителя от 0.2 до 0.25 мас. % приводит к уширению кривых распределения (кривые 5, 6), и размер частиц композиций находится в диапазоне от 0.1 до 100 мкм.

Как видно из рис. 3.24, при добавлении НПП также происходит уширение кривых распределения, и размер частиц композиций составляет 0.1–99.5 мкм в зависимости от содержания наполнителя. В случае использования НПП, размер частиц которого находится в диапазоне от 2.2 до 88.4 мкм (см. раздел 3.1), даже при низких концентрациях наполнителя наблюдается более широкое распределение частиц по размерам, чем у ПЭНП, что обусловлено образованием агломератов.

Структура смесевых образцов кардинально отличается от структуры исходных компонентов. Матрица, подвергнутая высокотемпературным сдвиговым деформациям, теряет исходную структуру, характерную для сферолитов. Введение наполнителя, как и последующее прессование, также

вносят дополнительные искажения, образуя центры формирования более сложных структур.

При исследовании пленочных композиций ПЭНП–ВОГ были изучены микрофотографии сколов, полученных при охлаждении исследуемых образцов до температуры жидкого азота ($T \sim 77\text{K}$). На рис. 3.26-3.28 приведены микрофотографии сколов смеси ПЭНП–ВОГ с содержанием ВОГ 0.25 мас. %, полученные методом высокотемпературных сдвиговых деформаций.

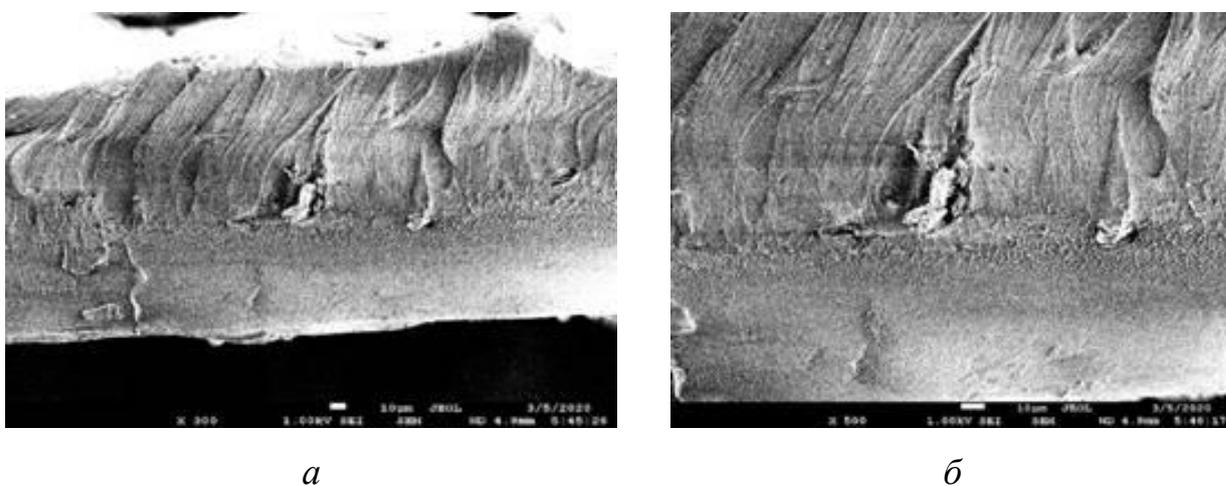


Рис. 3.26. Микрофотографии сколов смеси ПЭНП–ВОГ с содержанием ВОГ 0.25 мас.%, (увеличение 300 (а), 500 (б)).

На рис. 3.26 видны отдельные крупные частицы наполнителя, находящиеся на поверхности скола, размеры которых значительно превышают 10 мкм. Маркер на фотографиях равен 10 мкм. Как правило, такие крупные элементы наполнителя представляют собой агломераты.

На рис. 3.27 при больших увеличениях приведены фрагменты отдельных крупных агломератов наполнителя на поверхности скола. Маркер на обеих фотографиях равен 1 мкм, а размеры частиц превышают 10 мкм. На рисунке отчетливо видны детали агломератов, имеющих вид отдельных частиц с толщиной значительно меньшей 1 мкм.

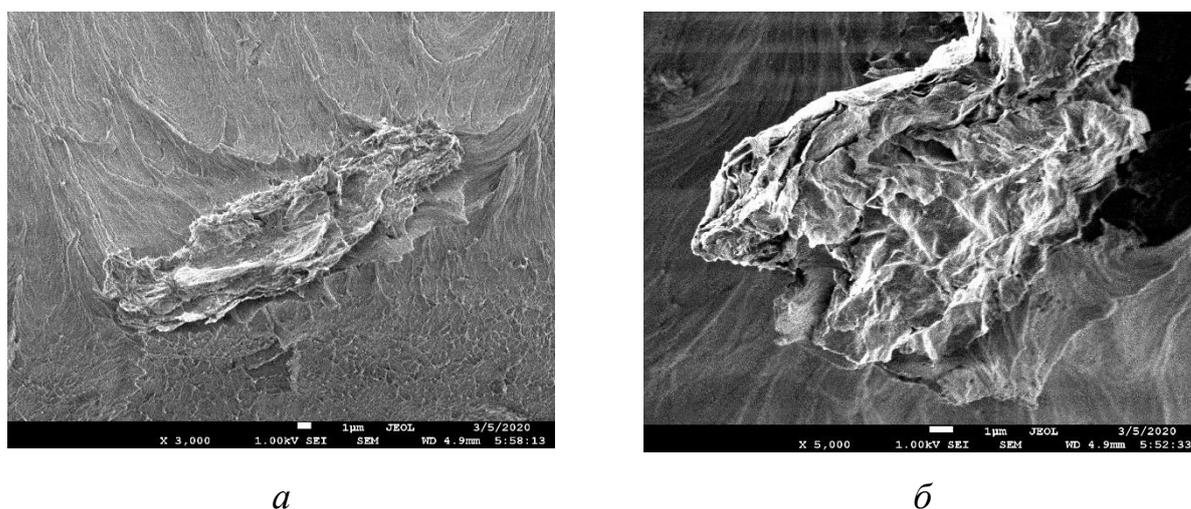


Рис. 3.27. Микрофотографии сколов смеси ПЭНП–ВОГ с содержанием ВОГ 0.25 мас. %, (увеличение 3000 (а), 5000 (б)).

В композиции ПЭНП–ВОГ присутствуют мелкие и однородно распределенные червячнообразные частицы наполнителя с гофрированной поверхностью, диаметр поперечного сечения которых составляет $\sim 0.2 \mu\text{m}$, т.е. размер частиц нанонаполнителей, распределенных в матрице термопласта, значительно меньше размера частиц исходных порошков наполнителей, что связано с соизмельчением компонентов системы (рис.3.28).

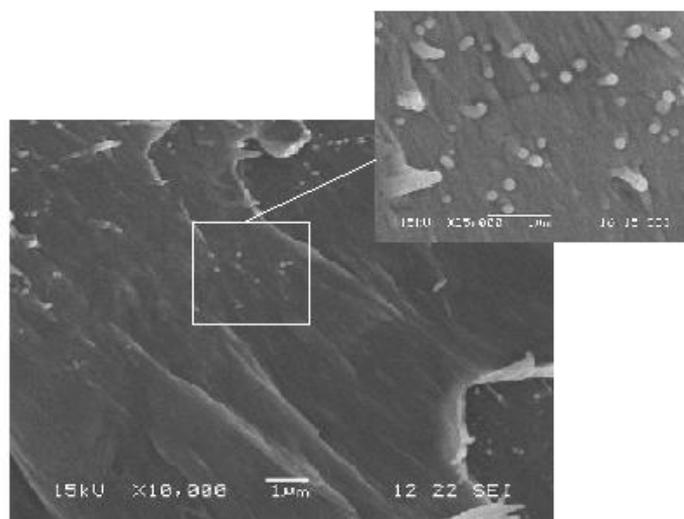


Рис. 3.28. Микрофотография скола пленки композиции ПЭНП–ВОГ, содержащей 0.25 мас.% наполнителя (увеличение 2000 и 25000).

Аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении сколов пленок композиций ПЭНП–НПГ с содержанием наполнителя 0.25, 1, 5 и 10 мас. % (рис. 3.29). Как видно из рисунка, эти образцы содержат чешуйчатые агломераты НПГ более крупных размеров (4-5 мкм) неравномерно распределенные в полимерной матрице.

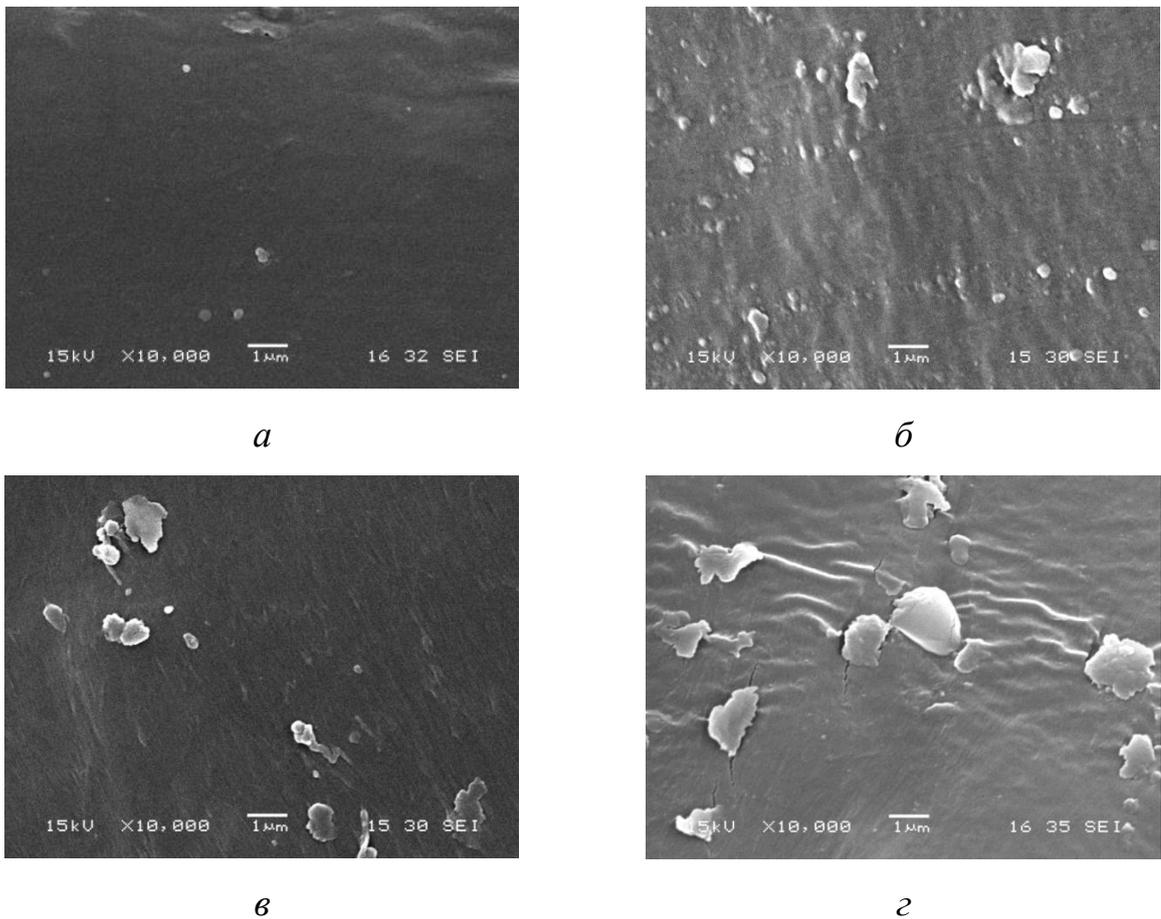


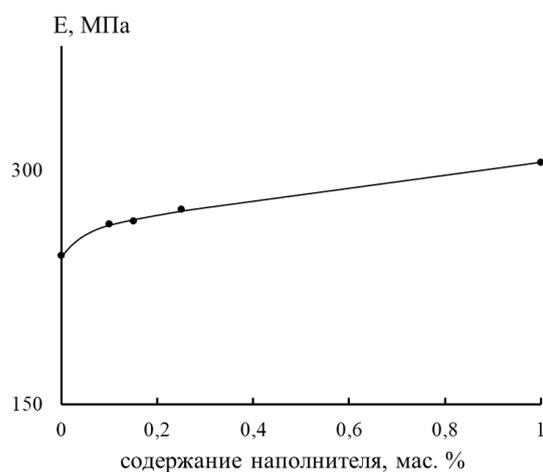
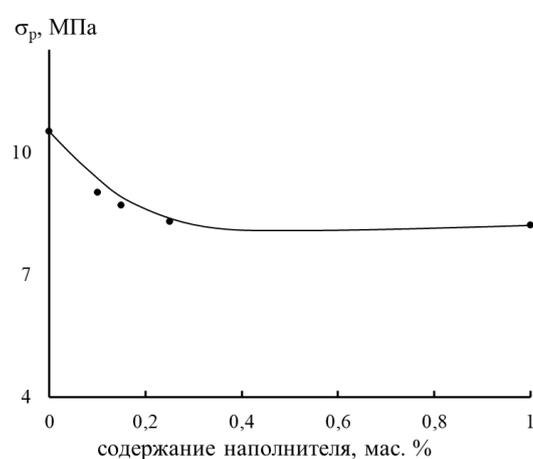
Рис. 3.29. Микрофотография сколов пленок композиций ПЭНП–НПГ, содержащих 0.25 (а), 1 (б), 5 (в) и 10 (г) мас.% наполнителя (увеличение 10000).

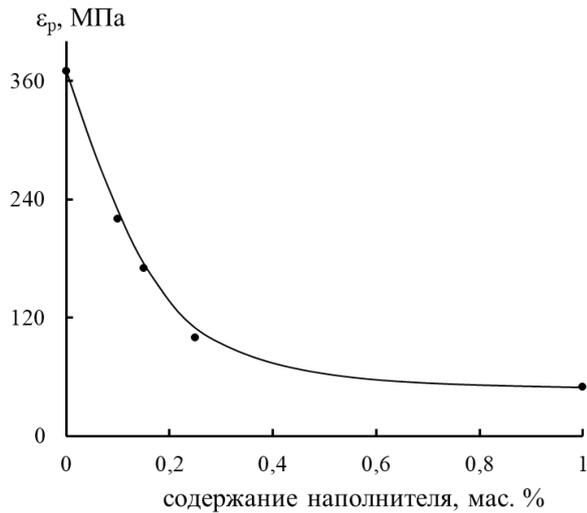
Таким образом, вышеприведенные микрофотографии убедительно показывают, что большая доля частиц наполнителей представляет собой различные структурные агломераты, неравномерно распределенные в объеме полимера, присутствие которых в значительной степени определяет свойства получаемых композиционных материалов.

3.3.2. Механические свойства композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями

Для определения механических характеристик композиций ПЭНП, содержащих ВОГ и НПП, полученных под действием высокотемпературных сдвиговых деформаций, были отпрессованы пленки и проведены механические испытания. На основе полученных результатов были построены диаграммы деформации образцов по начальному участку кривой и определены модуль упругости E , предел прочности σ_p и относительное удлинение при разрыве ε_p .

Как видно из рассмотрения приведенных на рис. 3.30 данных, добавление ВОГ к ПЭНП приводит к последовательному возрастанию значений модуля упругости E и снижению прочности на разрыв σ_p и удлинения при разрыве ε_p . Наблюдаемое снижение предельно-прочностных параметров обусловлено агломерацией частиц ВОГ внутри полимерной матрицы, что подтверждается данными СЭМ.

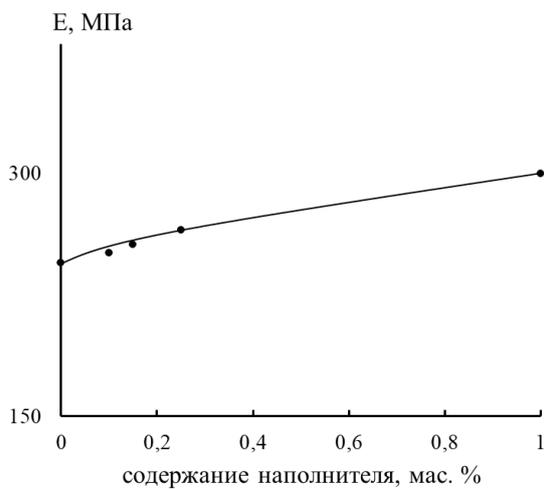
*а**б*



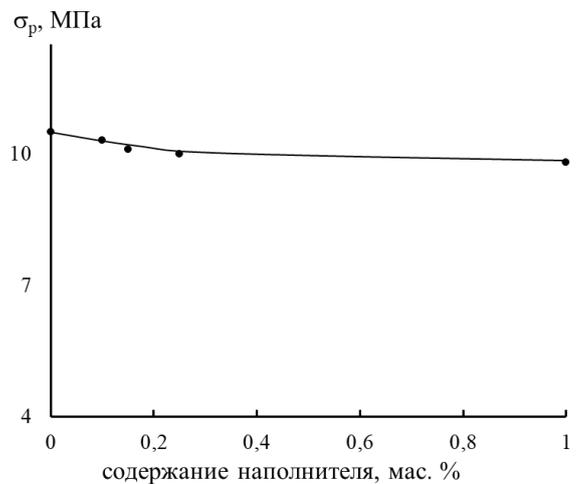
в

Рис. 3.30. Зависимости модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ε_p (в) композиций ПЭНП–ВОГ от содержания ВОГ.

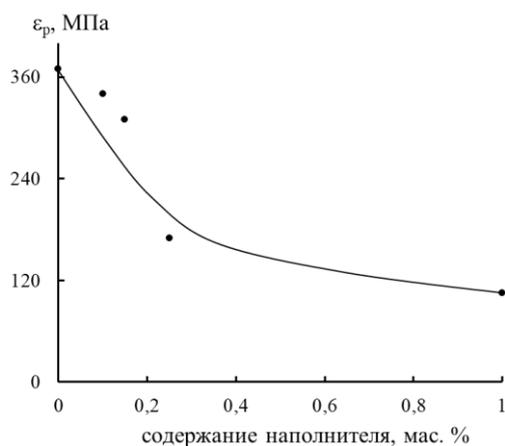
Зависимости механических характеристик композиций ПЭНП–НПГ от содержания НПГ представлены на рис. 3.31. Видно, что введение НПГ в диапазоне исследуемых концентраций вызывает незначительное повышение значений модуля упругости E и снижение предельной прочности σ_p по сравнению с исходным ПЭНП. В то же время наблюдается заметное падение значений удлинения при разрыве ε_p , что также обусловлено агломерацией частиц ВОГ и согласуется с ранее приведенными данными СЭМ.



а



б



в

Рис. 3.31. Зависимости модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ε_p (в) композиций ПЭНП–НПП от содержания НПП.

Из сравнительного анализа приведенных рисунков видно, что для обеих систем введение нанонаполнителей приводит к аналогичным изменениям механических параметров. Необходимо отметить, что увеличение содержания ВОГ в композициях в большей степени влияет на снижение предельной прочности σ_p и удлинения при разрыве ε_p чем в случае использования НПП. Подобное различие механических свойств может объясняться различиями в структуре наполнителей и наличием большего количества пор в композициях, содержащих ВОГ.

Для определения влияния пор на значения механических параметров исследуемых композиций был использован метод рентгеновской микротомографии. Зависимость количества пор в композициях от содержания нанонаполнителей представлена на рис. 3.32. Из приведенных на рисунке данных отчетливо прослеживается тенденция возрастания пористости композиций при увеличении содержания обоих наполнителей. При этом пористость композиций, содержащих ВОГ, выше, чем аналогичных композиций, в состав которых входит НПП.

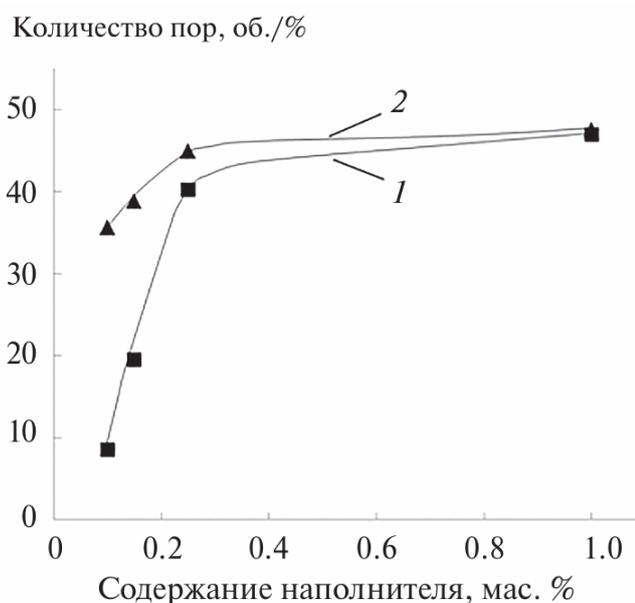


Рис. 3.32. Зависимость количества пор в исследованных композициях от содержания НПГ (1) и ВОГ (2).

Следует отметить, что при низких концентрациях наполнителя количество пор в композициях ПЭНП–ВОГ значительно превышает их количество в композициях ПЭНП–НПГ аналогичного состава. Однако при содержании наполнителя, равного 1 мас. %, значения пористости этих композиций близки друг к другу, что может объясняться агрегацией плоских частиц НПГ при росте их концентрации, приводящей к увеличению свободного объема и пористости. Полученные результаты соответствуют данным механических испытаний, показывающим, что прочностные характеристики композиций ПЭНП–НПГ выше для всех образцов по сравнению с композициями ПЭНП–ВОГ. Более высокая пористость композиций на основе ВОГ объясняет также значительное снижение удлинения при разрыве этих образцов.

3.3.3. Электрические свойства композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями

Исследование диэлектрических свойств композиций ПЭНП–ВОГ проводили в диапазоне концентраций наполнителя 0.1-1 мас. %. Результаты, представленные на рис. 3.33, демонстрируют влияние ВОГ на частотные

зависимости диэлектрической проницаемости ε' , проводимости σ и диэлектрических потерь ε'' полученных композиций.

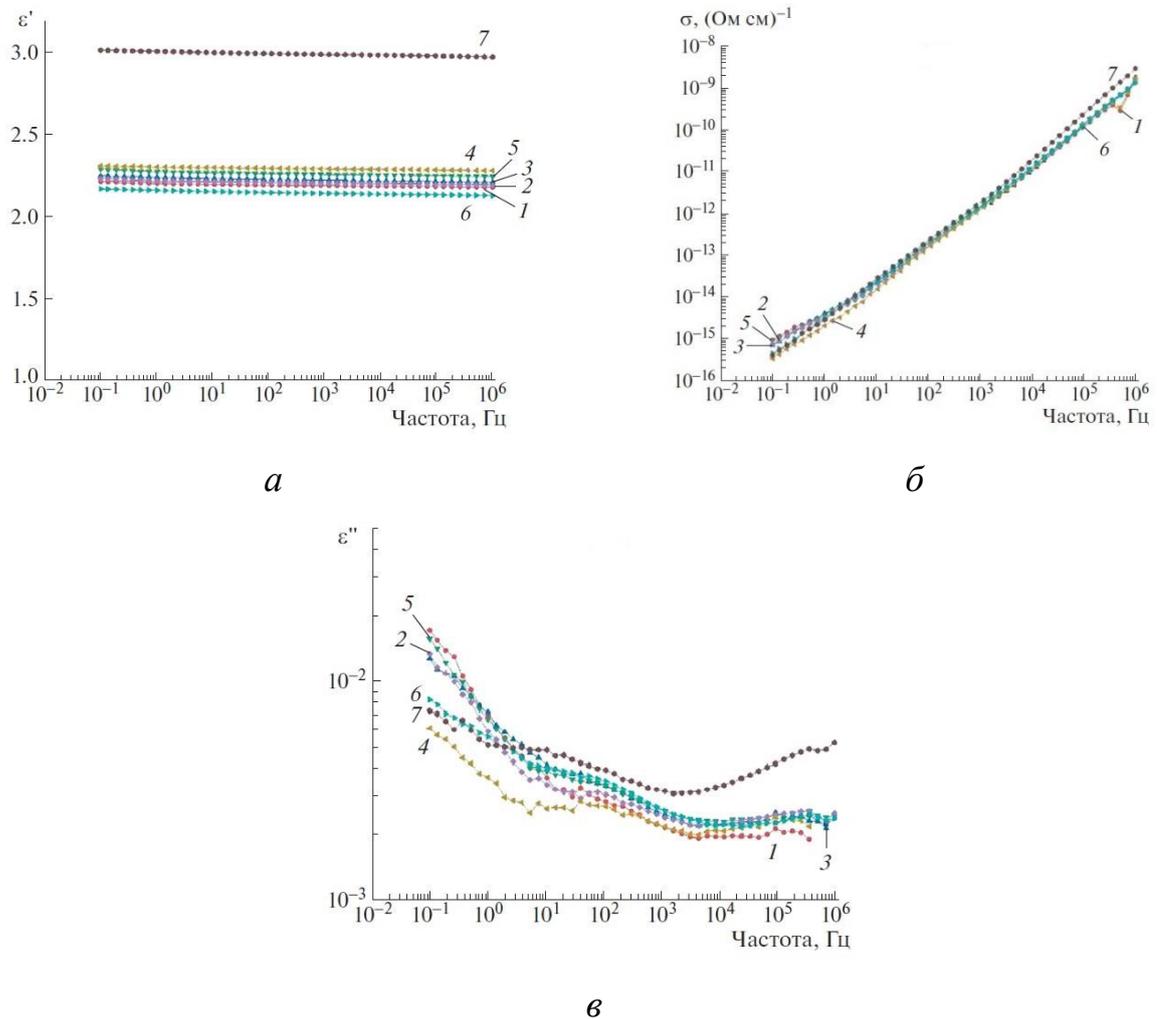


Рис. 3.33. Зависимости диэлектрической проницаемости ε' (а), проводимости σ (б) и диэлектрических потерь ε'' (в) измельченного ПЭНП (1) и его композиций с ВОГ (2–7) от частоты f . Концентрация ВОГ: 0.05 (2), 0.1 (3), 0.15 (4), 0.20 (5), 0.25 (6), 1 мас. % (7).

При рассмотрении данных, приведенных на рис. 3.33а, видно, что в интервале концентраций 0.1-0.25 мас. % практически не наблюдается изменения диэлектрической проницаемости, которая составляет 2.2 ± 0.1 . При концентрации ВОГ, равной 1 мас. %, происходит возрастание диэлектрической проницаемости до 2.98.

Содержание наполнителя также практически не влияет на проводимость σ , и наклон ее частотной зависимости составляет 1 ± 0.05 (рис. 3.33б).

Диэлектрические потери ε'' (рис. 3.33в) композиций имеют невысокие значения (порядка нескольких тысячных). Низкие значения электрических параметров объясняются малой концентрацией проводящего наполнителя, при которой не достигается порог протекания.

Диэлектрические свойства материала (диэлектрическая проницаемость ε' , потери ε'') обычно описываются с помощью уравнения Гаврилиака–Негами с проводимостью:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^n}, \quad (7)$$

где ε^* – комплексная диэлектрическая проницаемость; $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, – высокочастотный и низкочастотный пределы диэлектрической проницаемости; τ – характерное время релаксации; ω – частота; α – параметр, определяющий симметрию распределения времен релаксации; β – параметр, определяющий ширину спектра; σ_0 – электрическая проводимость, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; n – параметр.

Как показывает анализ полученных результатов, экспериментальные зависимости описываются двумя релаксационными процессами (функциями Гаврилиака – Негами), высокочастотным (уравнение 2) и низкочастотным с проводимостью (уравнение 3).

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau)^{1-\alpha})^{1-\beta}}, \quad (8)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau)^{1-\alpha})^{1-\beta}} + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^n}, \quad (9)$$

На рис. 3.34 в качестве примера приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь для композита с концентрацией наполнителя 1 мас. % и результаты аппроксимации по уравнениям (2 и 3) –

красные линии. Поскольку ПЭНП является неполярным полимером с очень низкими диэлектрическими потерями, это увеличивает погрешность измерений использованного импеданс-анализатора и ухудшает сходимость аппроксимации при меньших концентрациях наполнителя, в связи с чем определенных выводов относительно зависимости параметров уравнений 2 и 3 от концентрации наполнителя сделать не удастся. Можно лишь отметить, что значения параметра α в обоих уравнениях для всех композитов близки к 1. Это означает, что диэлектрические потери определяются, в основном, потерями за счет электропроводности, иными словами, наличием примесных носителей заряда. При этом релаксационные процессы, связанные с подвижностью диполей в полимерной цепи, практически не наблюдаются.

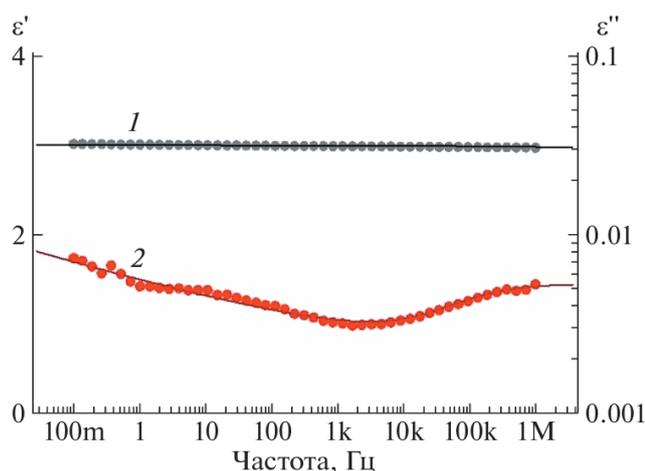


Рис. 3.34. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и потерь ϵ'' для образца ПЭНП–ВОГ (1 мас. %). Точки – экспериментальные данные (1 - ϵ' ; 2 - ϵ''), линии – результат аппроксимации.

Изучение диэлектрических свойств композиций ПЭНП–НПГ проводили в интервале концентраций наполнителя 0.25-5 мас. %. На рис. 3.35 показано влияние концентрации НПГ на частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , проводимости σ и диэлектрические потери ϵ'' полученных композиций.

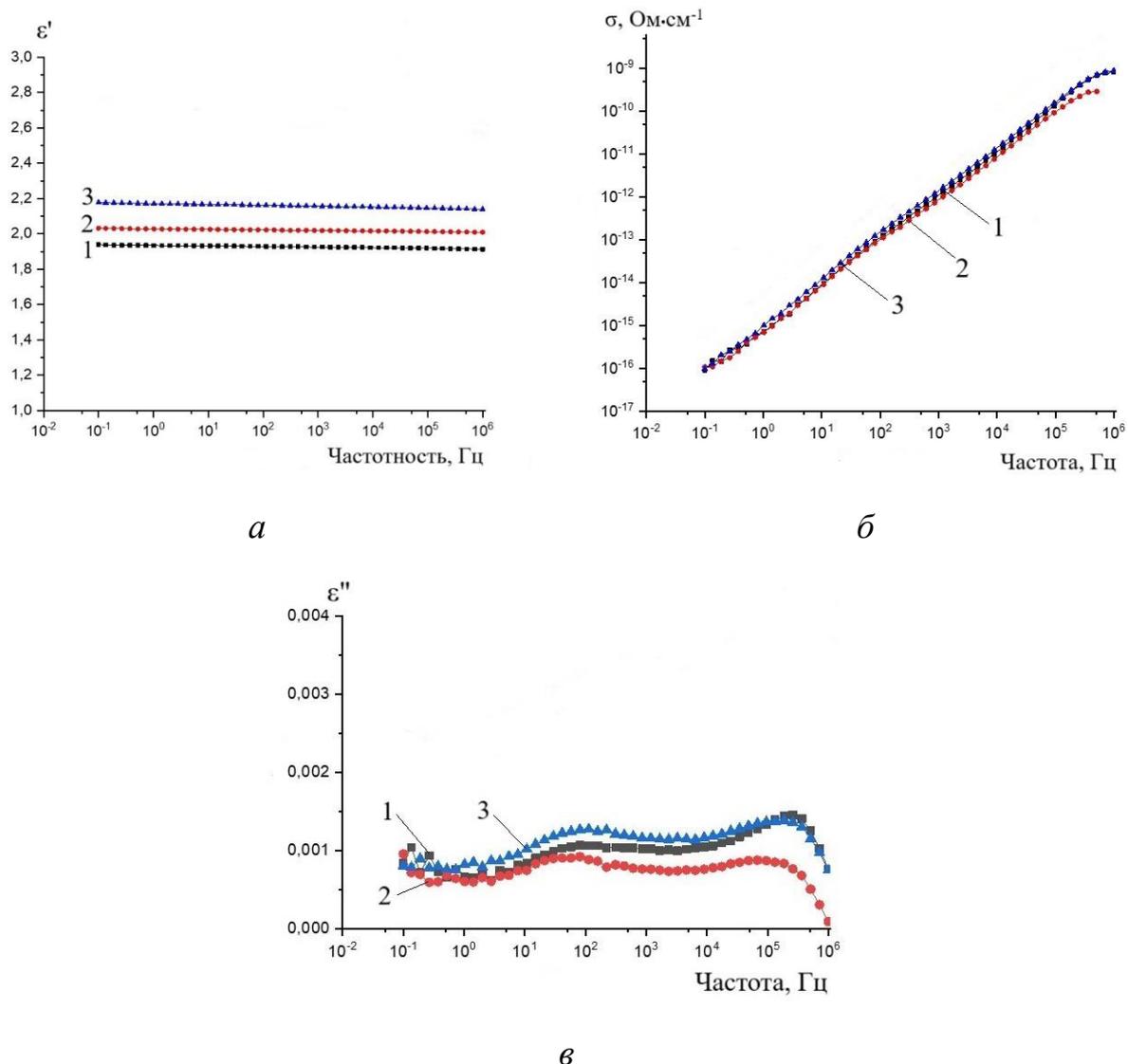


Рис. 3.35. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (а), проводимости σ (б) и диэлектрических потерь ϵ'' (в) от частоты f композиций ПЭНП–НПГ. Концентрация НПГ: 0.25 (1), 1 (2), 5 (3) мас. %.

Как видно из рис. 3.35а, при увеличении концентрации НПГ до 1 и 5 мас. % происходит постепенное незначительное увеличение диэлектрической проницаемости ϵ' композиций (2 ± 0.1 и 2.2 ± 0.1 соответственно).

Содержание наполнителя также практически не влияет на проводимость при низких концентрациях НПГ.

Значение диэлектрических потерь ϵ'' (рис. 3.35в) при концентрациях 0.25, 1 и 5 мас. % НПГ остается низким.

Невысокие значения электрических параметров при низких содержаниях НПГ объясняются малыми концентрациями проводящего наполнителя, при которых не достигается порог протекания.

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

3.3.4. Реологические свойства композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями

Важной частью проведенных исследований являлось изучение реологического поведения композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями НПГ и ВОГ и проведение сравнительного анализа влияния типа наполнителя на вязкостные свойства композиций.

На рис. 3.36 приведены зависимости логарифмической эффективной сдвиговой вязкости $lg\eta$ расплавов ПЭНП и наполненных композиций ПЭНП–НПГ (рис. 3.36а) и ПЭНП–ВОГ (рис. 3.36б) от логарифма напряжения сдвига $lg\tau$.

В изученном сдвиговом диапазоне ПЭНП и его композиции с наноуглеродными наполнителями ведут себя как неньютоновские жидкости, т.е. данные материалы демонстрируют нелинейное реологическое поведение, и их вязкость монотонно убывает с увеличением напряжения сдвига [256, 257].

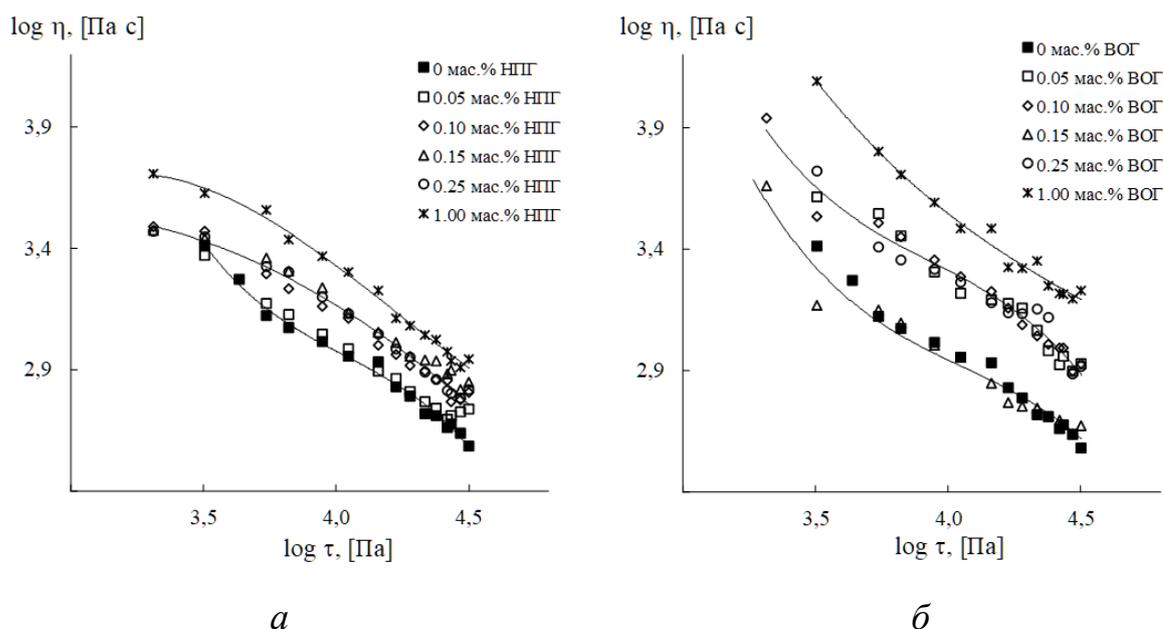


Рис. 3.36. Кривые зависимости логарифма сдвиговой вязкости $lg \eta$ ПЭНП, композиций ПЭНП–НПГ (а) и ПЭНП–ВОГ (б) от логарифма напряжения сдвига $lg \tau$.

Снижение напряжения сдвига в области $lg \tau \leq 3.8$ [МПа] приводит к резкому возрастанию вязкости, что характерно для сильно структурированных систем, в частности, для полимерных композиций, содержащих высокодисперсные наполнители, для которых при достаточно низких τ проявляется предел текучести. Недеформируемые твердые частицы гидродинамически затрудняют течение полимерной матрицы, вследствие чего наблюдается тенденция к появлению предела текучести [258].

Этот эффект сильнее проявляется для композиций ПЭНП–ВОГ (рис. 3.36). Вероятно, частицы ВОГ, имеющие меньший размер и более равномерно распределенные в матрице ПЭНП, как упоминалось выше, образуют более плотный трехмерный структурный каркас по сравнению с композициями ПЭНП–НПГ, частицы которого крупнее и неравномерно распределены в термопластичной матрице, особенно при сверхмалых концентрациях.

Плотность структурного каркаса, в обоих случаях увеличивается с ростом концентрации нанонаполнителя. Разрушение же структурного каркаса под действием напряжений сдвига с высокими значениями ($\log \tau \geq 4.0$ [МПа]) и

приводит к более значительной аномалии эффективной сдвиговой вязкости исследованных материалов.

Добавление 0.05 мас. % НПП практически не влияет на вязкость ПЭНП, однако добавление ВОГ в таком же количестве в большей степени увеличивает его реологические характеристики. Вероятно при таких сверхмалых концентрациях относительно крупные частицы НПП распределены крайне неоднородно и не влияют на течение расплава ПЭНП в отличие от ВОГ, незначительные добавки которого структурируют композит и повышают его вязкость. Реологическое поведение композиций, содержащих от 0.10 до 0.25 мас. % НПП или ВОГ, практически не зависит от содержания наполнителя. Исключением является ПЭНП, содержащий 0.15 мас. % ВОГ, вязкость которого близка к вязкости самого термопласта. Дальнейшее увеличение концентрации (до 1 мас. %) приводит к существенному возрастанию эффективной сдвиговой вязкости композиций.

На рис. 3.37 приведены кривые зависимости эффективной сдвиговой вязкости расплавов композиций ПЭНП–ВОГ и ПЭНП–НПП с одинаковым содержанием нанонаполнителей.

Из приведенных на рисунках данных видно, что во всем исследованном диапазоне сдвиговых напряжений вязкость композиций ПЭНП–НПП ниже, чем у композиций ПЭНП–ВОГ (рис. 3.37а и 3.37в). Однако для композиций ПЭНП с содержанием 0.15 мас. % наполнителя наблюдается противоположный эффект: вязкость композиций ПЭНП–ВОГ оказывается ниже, чем у композиций ПЭНП–НПП (рис. 3.37б). Исключение составляет начальный участок кривой, где вязкость композиций ПЭНП–ВОГ резко возрастает с последующей тенденцией к достижению предела текучести. Как отмечалось ранее, вязкость этой композиции почти совпадает с вязкостью исходного ПЭНП, что является исключительным случаем среди всех исследованных композиций, содержащих ВОГ.

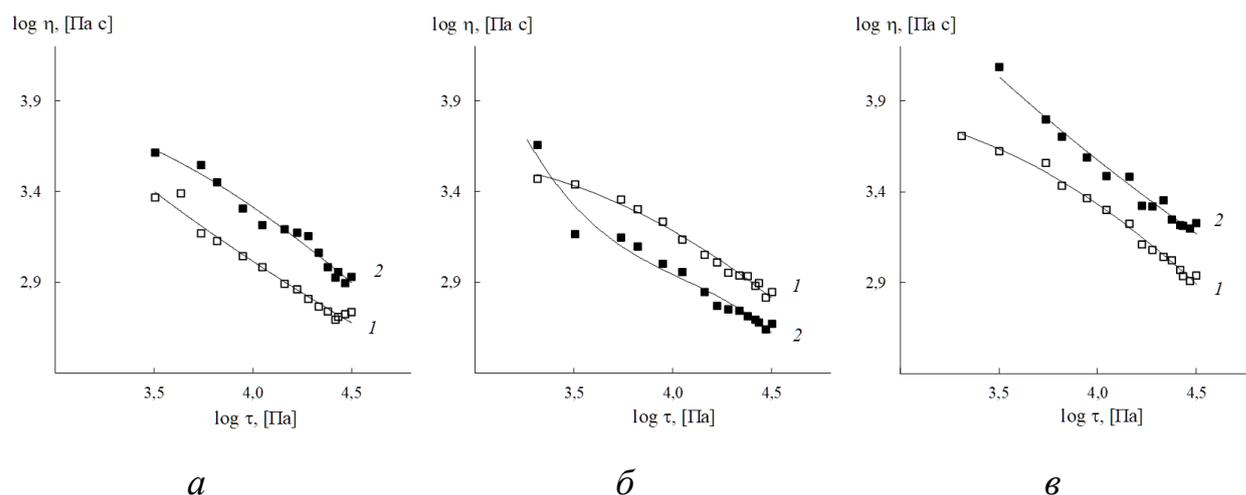


Рис. 3.37. Кривые зависимости логарифма сдвиговой вязкости $lg\eta$ композиций ПЭНП–НПГ (1) и ПЭНП–ВОГ (2) от логарифма напряжения сдвига $lg\tau$ (содержание наполнителя 0.05 (а), 0.15 (б) и 1.0 мас. % (в)).

Зависимость логарифма эффективной сдвиговой вязкости расплавов исследованных композиций от содержания углеродных наполнителей представлена на рис. 3.38.

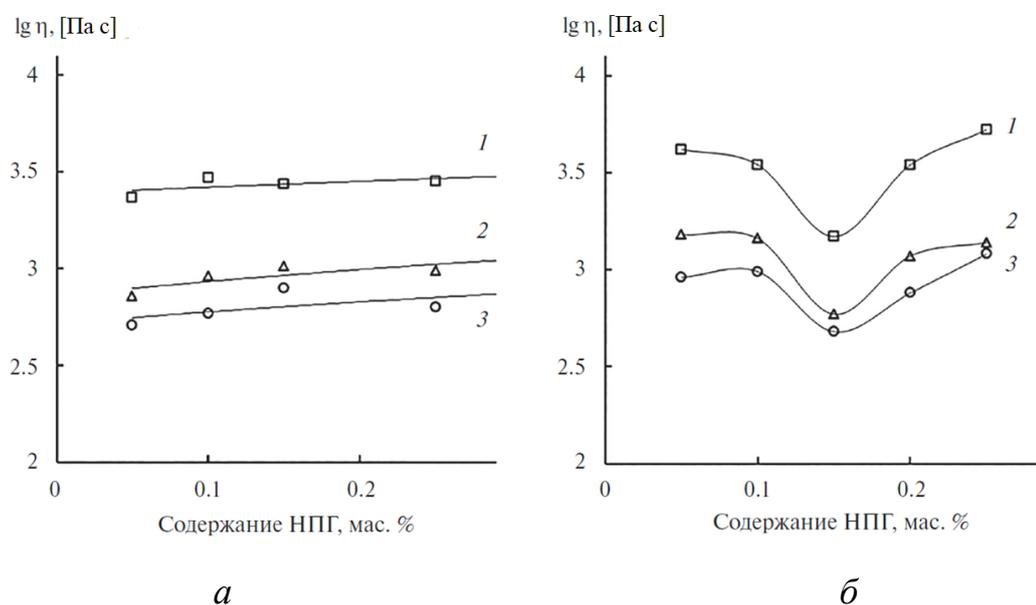


Рис. 3.38. Кривые зависимости логарифма сдвиговой вязкости $lg\eta$ композиций ПЭНП–НПГ (а) и ПЭНП–ВОГ (б) от содержания наполнителя при напряжении сдвига $lg\tau = 3.50$ (1), 4.22 (2) и 4.33 Па (3).

Как видно из рисунков, значения вязкости композиций ПЭНП–НПГ монотонно возрастают с увеличением содержания НПГ (рис. 3.38а), в то время как на соответствующих кривых композиций ПЭНП–ВОГ наблюдается минимум вязкости при концентрации наполнителя 0.15 мас. % (рис. 3.38б).

Подобный эффект снижения вязкости композиций, содержащих малые добавки наполнителей, наблюдался в ряде работ, описывающих реологическое поведение различных систем, например, полипропилена с малым содержанием резиновой крошки [259] и серебряного порошка [260]. Данный эффект, по мнению авторов, обусловлен как структурой наполненных композитов, так и особенностями механизма их течения. При исследовании композиций полипропилена, модифицированного монтмориллонитом [261], также была отмечена подобная закономерность. В этом случае усиление наблюдаемого эффекта с повышением скорости сдвига связано, вероятно, со снижением гидродинамического сопротивления системы ориентированных плоских анизодиаметричных частиц, к которым относятся слоистые силикаты. Для объяснения такого аномального снижения вязкости наполненных полимерных материалов была исследована зависимость их реологического поведения от морфологии, формирующейся в процессе течения расплавов [262] и установлено, что однородно распределенные частицы наполнителя в матрице полимера образуют регулярную структуру, обуславливающую особенности реологического поведения расплавов композитов.

Аномальное снижение вязкости в зависимости от площади поверхности наполнителя наблюдалось также для ПЭНП, содержащего до 7 мас. % резинового порошка [263]. Этот эффект, по мнению авторов, обусловлен увеличением доли свободного объема в рыхлых межфазных слоях на границе между матрицей ПЭНП и резиновым порошком.

На основе анализа полученных экспериментальных результатов и литературных данных можно предположить, что течение расплава ПЭНП, содержащего 0.15 мас. % ВОГ, обусловлено структурой данной композиции.

Как показали морфологические исследования с использованием метода СЭМ, частицы ВОГ имеют меньший размер по сравнению с НПП и более равномерно распределены в матрице ПЭНП. Вероятно, интегральный вклад менее плотных слоев вокруг наночастиц наполнителя при его содержании 0.15 мас. % в уменьшение вязкости смеси ПЭНП–ВОГ наиболее значителен, что и наблюдается в виде минимума на кривой зависимости эффективной сдвиговой вязкости расплавов ПЭНП, содержащих ВОГ, от его концентрации (рис. 3.38б).

Таким образом, при изучении реологического поведения композиций ПЭНП–ВОГ и ПЭНП–НПП показано, что как природа, так и даже малые добавки углеродных нанонаполнителей оказывают существенное влияние на вязкость получаемых композиций.

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 упорядочных 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, обусловлена 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 нанокремниевые 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–НПГ ниже, чем композиций ПЭНП–ВОГ. Исключением является композиция ПЭНП, содержащая 0.15 мас. % ВОГ, вязкость которой оказалась ниже, чем вязкость композиции ПЭНП–НПГ, что обусловлено особенностями структуры данной композиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes – San Diego: Academic Press, 1996. — 15 P.
2. Pierson H. O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications — Park Ridge: Noyes Publications, 1993. — 1 P.
3. Li L., Xu J., Yi L., Jia X., Li Y., Yang F., Zhang L., Xu C., Gao J., Liu Y. et al. Preparation of graphene nanosheets by shear-assisted supercritical CO₂ exfoliation // Chemical Engineering Journal. — 2015. — V. 284. — P. 78–84.
4. Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science. — 2008. — V. 321. — P. 385–388.
5. Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // Nano Letters. — 2008. V. 8. — P. 902–907.
6. Boehm H. P., Clauss A., Fischer G., Hofmann U., Mrozowski S. Proceedings of the Fifth Conference on Carbon. — Oxford: Pergamon Press, 1962. — P. 73–80.
7. Fradkin E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors // Physical Review B. — 1986. — V. 33. — P. 3263–3268.
8. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. — 2004. — V. 306. — P. 666–669.
9. Shan C., Yang H., Han D., Zhang Q., Ivaska A., Niu L. Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine // Langmuir. — 2009. — V. 25. — P. 12030–12033.
10. McAllister M. J., Li J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal

- expansion of graphite // *Chemistry of Materials*. — 2007. — V. 19. — P. 4396–4404.
11. Si Y., Samulski E. T. Synthesis of water-soluble graphene // *Nano Letters*. — 2008. — V. 8. — P. 1679–1682.
 12. Xia F., Farmer D. B., Lin Y. M., Avouris P. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature // *Nano Letters*. — 2010. — V. 10. — P. 715–718.
 13. Sumio I. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. — 1991. — V. 354. — P. 56–58.
 14. Silvestre J., Silvestre N., de Brito J. Polymer nanocomposites for structural applications: Recent trends and new perspectives // *Mechanics of advanced materials and structures*. — 2015. — V. 23. — P. 1263–1277.
 15. Sinnott S. B., Andrews R. Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 2001. — V. 26. — P. 145–249.
 16. Kausar A., Rafique I., Muhammad B. Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. — 2016. — V. 55. — P. 1167–1191.
 17. Zhu M., Wang J., Holloway B. C., Outlaw, R. A., Zhao, X., Hou K., Shutthanandan, V., Manos D. A. Mechanism for carbon nanosheet formation // *Carbon*. — 2007. — V. 45. — P. 2229–2234.
 18. Hu K. S., Kulkarni D. D., Choi I., Tsukruk, V. V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications // *Progress in Polymer Science*. — 2014. — V. 39. — P. 1934–1972.
 19. Nottbohm C. T., Turchanin A., Beyer A., Stosch R., Götzhäuser A. Mechanically stacked 1-nm-thick carbon nanosheets: Ultrathin layered materials with tunable optical, chemical, and electrical properties // *Small*. — 2011. — V. 7. — P. 874–883.
 20. Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. Graphene-based ultracapacitors // *Nano Letters*. — 2008 — V. 8. — P. 3498–3502.

21. Fan H. L., Shen W. Z. Carbon nanosheets: Synthesis and application // *ChemSusChem*. — 2015 – V. 8. – P. 2004–2027.
22. Hiramatsu M., Hori M. Carbon nanowalls: synthesis and emerging applications. — New York: Springer, 2010. — 40 P.
23. Patchkovskii S., John S. T., Yurchenko S. N., Zhechkov L., Heine T., Seifert G., From the Cover: Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2005. — V. 102, №30. — P. 10439–10444.
24. Li C. Z., Wang Z. B., Sui X. L., Zhang L. M., Gu D. M., Gu S. Graphitic carbon nitride nanosheet coated carbon black as a high-performance PtRu catalyst support material for methanol electrooxidation // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2014. — V. 2, № 47. — P. 20139–20146.
25. Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S. Graphene-Based Ultracapacitors // *Nano Letters*. — 2008. — V. 8. — P. 3498–3502.
26. Liu J., Liu X. W. Two-Dimensional Nanoarchitectures for Lithium Storage // *Advanced Materials*. — 2012. — V. 24, №30. — P. 4097–4111.
27. Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nature Materials*. — 2007. — V. 6, №9. — P. 652–655.
28. Hao G. P., Lu A. H., Dong W., Jin Z. Y., Zhang X. Q., Zhang J. T., Li W. C. Sandwich-Type Microporous Carbon Nanosheets for Enhanced Supercapacitor Performance // *Advanced Energy Materials*. — 2013. — V. 3, № 11. — P. 1421–1427.
29. Son S. Y., Noh Y. J., Bok C., Lee S., Kim B. G., Na S. I., Joh H. I. One-step synthesis of carbon nanosheets converted from a polycyclic compound and their direct use as transparent electrodes of ITO-free organic solar cells // *Nanoscale*. — 2014. — V. 6, №2. — P. 678–682.
30. Liu D., Wang X., Wang X., Tian W., Liu J., Zhi C., He D., Bando Y., Golberg D. Ultrathin nanoporous Fe₃O₄–carbon nanosheets with enhanced

- supercapacitor performance // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2013. — V. 1, №6. — 1952–1955.
31. Veca L. M., Meziani M. J., Wang W., Wang X., Lu F., Zhang P., Lin Y., Fee R., Connell J. W., Sun Y. P. Carbon Nanosheets for Polymeric Nanocomposites with High Thermal Conductivity // *Advanced Materials*. — 2009. — V. 21, №20. — P. 2088–2092.
32. Shen W., Hu T., Fan W. Cellulose generated-microporous carbon nanosheets with nitrogen doping // *RSC Advanced*. — 2014. — V. 4, № 18. — P. 9126–9132.
33. Geng J., Kong B. S., Yang S. B., Jung H. T. Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite // *Chemical Communications*. — 2010. — V. 46, №28. — P. 5091–5093.
34. Geng Y., Wang S. J., Kim J.-K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2009. — V. 336, № 2. — P. 592–598.
35. Hao G.-P., Lu A.-H., Dong W., Jin Z.-Y., Zhang X.-Q., Zhang J.-T., Li, W.-C. // Sandwich-Type Microporous Carbon Nanosheets for Enhanced Supercapacitor Performance. *Advanced Energy Materials*. — 2013. — V. 3, №11. — P. 1421–1427.
36. Hao G.-P., Jin Z.-Y., Sun Q., Zhang X.-Q., Zhang J.-T., Lu A.-H. Porous carbon nanosheets with precisely tunable thickness and selective CO₂ adsorption properties // *Energy & Environmental Science*. — 2013. — V. 6, №12. — P. 3740–3747.
37. Zhang J.-T., Jin Z.-Y., Li W.-C., Dong W., Lu A.-H. Graphene modified carbon nanosheets for electrochemical detection of Pb(ii) in water // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2013. — V. 1, №42. — P. 13139–13147.
38. Wei W., Liang H., Parvez K., Zhuang X., Feng X., Müllen K. Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with Size-Defined Mesopores as Highly Efficient Metal-Free Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2014. — V. 53, №6. — P. 1570–1574.

39. Fan Z., Liu Y., Yan J., Ning G., Wang Q., Wei T., Zhi L., Wei F. Template-Directed Synthesis of Pillared-Porous Carbon Nanosheet Architectures: High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors // *Advanced Energy Materials*. — 2012. — V. 2, №4. — P. 419–424.
40. Wang Q., Yan J., Wei T., Feng J., Ren Y., Fan Z., Zhang M., Jing, X. Two-dimensional mesoporous carbon sheet-like framework material for high-rate supercapacitors // *Carbon*. — 2013. — V. 60. — P. 481–487.
41. Wang H., Zhao T., Wei X., Song H., Li F., Xu X., Jian Qi, Miao C., Zhang S., Zhang M., Chen Q., Lin Y. Easy preparation of carbon sheets with controlled microstructures from sucrose/layered superabsorbent polymer hydrogels // *Carbon*. — 2011. — V. 49, № 2. — P. 357–363.
42. Choi W., Lee J. W. *Graphene: synthesis and applications*. — London: CRC Press, 2011. — 394 P.
43. Roberts A. D., Li X., Zhang H.. Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials // *Chemical Society Reviews*. — 2014. — V. 43, №13. — P. 4341–4356.
44. Xiao Y. Liu Y., Yuan D. Preparation and characterization of carbon sheets composed of two layer planes // *Carbon*. — 2008. — V. 46, №3. — P. 559–561.
45. Xiao Y., Liu Y., Cheng L., Yuan D., Zhang J., Gu Y., Sun G. Flower-like carbon materials prepared via a simple solvothermal route // *Carbon*. — 2006. — V. 44, №8. — P. 1589–1591.
46. Li X., Hu A., Jiang J., Ding R., Liu J., Huang X. Preparation of nickel oxide and carbon nanosheet array and its application in glucose sensing // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2011. — V. 184, №10. — P. 2738–2743.
47. Fang Y., Lv Y., Che R., Wu H., Zhang X., Gu D., Zheng G., Zhao D. Two-Dimensional Mesoporous Carbon Nanosheets and Their Derived Graphene Nanosheets: Synthesis and Efficient Lithium Ion Storage // *Journal of the American Chemical Society*. — 2013. — V. 135, №4. — P. 1524–1530.

48. Paredes J. I. et al. Atomic force and scanning tunnelling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide // *Langmuir*. — 2009. — V. 25. — P. 5957–5968.
49. Mkhoyan K. A. et al. Atomic and electronic structure of graphene-oxide // *Nano Letters*. — 2009. — V. 9. — P. 1058–1063.
50. Kudin K. N. et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets // *Nano Letters*. — 2007. — V. 8, № 1. — P. 36–41.
51. Gomez-Navarro C. et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets // *Nano Letters*. — 2007 — V. 7, № 11. — P. 3499–3503.
52. Pandey D. et al. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets // *Surface Science*. — 2008 — V. 602, № 9 — P. 1607–1613.
53. Eda G. et al. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics // *Advanced Materials*. — 2010. — V. 22. — P. 2392–2415.
54. Pei, S., Cheng, H.-M. 2012. The reduction of graphene oxide // *Carbon*. — V. 50, №9. — P. 3210–3228.
55. Konios D., Stylianakis M. M., Stratakis E., Kymakis E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2014. — V. 430. — P. 108–112.
56. Ayán-Varela M., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Rozada R., Martínez-Alonso A., Tascón J. M .D. A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents // *Carbon*. — 2014. — V. 75. — P. 390–400.
57. Bai H., Li C., Shi G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene // *Advanced Materials* — 2011. — V. 23, №9. — P. 1089–1115.

58. Kim M. C., Hwang G. S., Ruoff R. S. Epoxide reduction with hydrazine on graphene: A first principles study. // *The Journal of Chemical Physics*. — 2009. — V. 131, №6. — P. 064704.
59. Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R. M., Bao Z., Chen Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors // *ACS Nano*. — 2008. — V. 2, №3. — P. 463–470.
60. Wang X., Zhi L., Müllen K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells // *Nano Letters*. — 2008. — V. 8, №1. — P. 323–327.
61. Li X., Wang H., Robinson J. T., Sanchez H., Diankov G., Dai H. Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — V. 131, №43. — P. 15939–15944.
62. Sengupta I., Chakraborty S., Talukdar M., Pal S. K., Chakraborty S. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity // *Journal of Materials Research*. — 2018. — V. 33. — P. 4113–4122.
63. Wang H., Robinson J. T., Li X., Dai H. Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — V. 131, №29. — P. 9910–9911.
64. Zhou Y., Bao Q., Tang L. A. L., Zhong Y., Loh K. P. Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties // *Chemistry of Materials*. — 2009. — V. 21, №13. — P. 2950–2956.
65. Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., Ren W., Wang F., Dong S. Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films // *Chemistry – A European Journal*. — 2009. — V. 15, №25. — P. 6116–6120.
66. Dubin S., Gilje S., Wang K., Tung V. C., Cha K., Hall A. S., Farrar J., Varshneya R., Yang R., Kaner R. B. A One-Step, Solvothermal Reduction

- Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents // *ACS Nano*. — 2010. — V. 4, №7. — P. 3845–3852.
67. Shao Y., Wang J., Engelhard M., Wang C., Lin Y. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications // *Journal of Materials Chemistry*. — 2010. — V. 20, №4. — P. 743–748.
68. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide // *Carbon*. — 2012. V. 50, №9. — P. 3210–3228.
69. Williams G., Kamat, P. V. Graphene–Semiconductor Nanocomposites: Excited-State Interactions between ZnO Nanoparticles and Graphene Oxide // *Langmuir*. — 2009. — V. 25, №24. — P. 13869–13873.
70. Mortazavi B., Hassouna F., Laachachi A., Rajabpour A., Ahzi S., Chapron D., Toniazzi V., Ruch D. Experimental and multiscale modeling of thermal conductivity and elastic properties of PLA/expanded graphite polymer nanocomposites // *Thermochimica Acta*. — 2013. — V. 552. — 20 — P. 106–113.
71. Fu Y., Liu L., Zhang J., Hiscox W.C. Functionalized graphenes with polymer toughener as novel interface modifier for property-tailored polylactic acid/graphene nanocomposites // *Polymer*. — 2014. — V. 55, №24. — P. 6381–6389.
72. Fu Y., Liu L., Zhang J. Manipulating dispersion and distribution of graphene in PLA through novel interface engineering for improved conductive properties // *Applied Materials & Interfaces*. — 2014. — V. 6, №16. — P. 14069–14075.
73. Nagarajan V., Mohanty A. K., Misra M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) Based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering Journal*. — 2016. — V. 4. — P. 2899–2916.
74. Jalabert M., Fraschini C., Prud'Homme R. E. Synthesis and Characterization of Poly(L-Lactide)s and Poly(D-Lactide)s of Controlled

- Molecular Weight // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 2007. — V. 45. — P. 1944–1955.
75. Mastalygina E. E., Olkhov A. A.; Vorontsov N. V., Kiselev N. V., Khaidarov T.B., Khaydarov B.B., Kolesnikov E. A., Burmistrov, I. N. Influence of Copper-Based Fillers on Structural and Mechanical Properties of Polylactic Acid Composites // *Journal of Composites Science*. — 2022. — V. 6. — P. 386.
76. Feng L., Bian X., Li G., Chen X. Thermal Properties and Structural Evolution of Poly(l-Lactide)/Poly(d-Lactide) Blends // *Macromolecules*. — 2021. — V. 54. — P. 10163–10176.
77. Singhvi M. S., Zinjarde S. S., Gokhale D. V. Polylactic Acid: Synthesis and Biomedical Applications // *Journal of Applied Microbiology*. — 2019. — V. 127. — P. 1612–1626.
78. Suryanegara L., Nakagaito A. N., Yano H. The Effect of Crystallization of PLA on the Thermal and Mechanical Properties of Microfibrillated Cellulose-Reinforced PLA Composites // *Composites Science and Technology*. — 2009. — V. 69. — P. 1187–1192.
79. Carrasco F., Pagès P., Gámez-Pérez J., Santana O. O., MasPOCH M. L. Processing of Poly(Lactic Acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties // *Polymer Degradation and Stability*. — 2010. — V. 95. — P. 116–125.
80. Fortunati E., Armentano I., Zhou Q., Iannoni A., Saino E., Visai L., Berglund L. A., Kenny J. M. Multifunctional Bionanocomposite Films of Poly(Lactic Acid), Cellulose Nanocrystals and Silver Nanoparticles // *Carbohydrate Polymers*. — 2012. — V. 87. — P. 1596–1605.
81. Inkinen S., Hakkarainen M., Albertsson A. C., Södergård A. From Lactic Acid to Poly(Lactic Acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors // *Biomacromolecules*. — 2011. — V. 12. — P. 523–532.

82. Vasir J. K., Labhasetwar V. Biodegradable Nanoparticles for Cytosolic Delivery of Therapeutics // *Advanced Drug Delivery Reviews*. — 2007. — V. 59. — P. 718–728.
83. Farah S., Anderson D. G., Langer R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications—A Comprehensive Review // *Advanced Drug Delivery Reviews*. — 2016. — V. 107. — P. 367–392.
84. Sawyer D. J. Bioprocessing — No Longer a Field of Dreams. In *Macromolecular Symposia*. — Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2003. — V. 201. — 326 p.
85. Rasal R. M., Janorkar A. V., Hirt D. E. Poly(Lactic Acid) Modifications // *Progress in Polymer Science*. — 2010. — V. 35. — P. 338–356.
86. Ren J. Modification of PLA. In *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. — Berlin : Springer, 2010. — 38–141 p.
87. Huda M. S., Drzal L. T., Mohanty A. K., Misra M. Effect of Fiber Surface-Treatments on the Properties of Laminated Biocomposites from Poly(Lactic Acid) (PLA) and Kenaf Fibers // *Composites Science and Technology*. — 2008. — V. 68. — P. 424–432.
88. Tsuji H. Hydrolytic Degradation. In *Poly(Lactic Acid)*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; pp. 343–381.
89. Fischer E. W., Sterzel H. J., Wegner G. Investigation of the Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical Reactions // *Colloid and Polymer Science*. — 1973. — V. 251. — P. 980–990.
90. Ho K. L. G., Pometto A. L., Gadea-Rivas A., Briceño J. A., Rojas A. Degradation of Polylactic Acid (PLA) Plastic in Costa Rican Soil and Iowa State University Compost Rows // *Journal of environmental polymer degradation*. — 1999. — V. 7. — P. 173–177.

91. Podzorova M. V., Tertyshnaya Y. V., Popov A. A. The Effect of Environmental Factors on Biodegradable Polylactide-Based Materials // *Polymer Science*. — 2017. — V. 10. — P. 289–292.
92. Rogovina, S. Z., Aleksanyan K. V., Vladimirov L. V., Berlin A. A. Biodegradable Polymer Materials Based on Polylactide // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. — 2019. — V. 13. — P. 812–818.
93. Eatemadi A., Daraee H., Karimkhanloo H., Kouhi M., Zarghami N., Akbarzadeh A., Abasi M., Hanifehpour Y., Joo S. W. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications // *Nanoscale Research Letters*. — 2014. — V. 9, № 393. — P. 1–13.
94. Chen G. H., Wu D. J., Weng W. G., He B., Yan W. L. Preparation of polystyrene-graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization // *Polymer International*. — 2001. — V. 50. — P. 980–985.
95. Wu T. M., Lin S. H. Synthesis, characterization, and electrical properties of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composites // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 2006. — V. 44. — P. 6449–6457.
96. Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A. A. Review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites // *Progress in Polymer Science*. — 2011. — V. 36. — P. 638–670.
97. Sahoo N. G., Rana S., Cho J. W., Li L., Chan S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes // *Progress in Polymer Science*. — 2010. — V. 35. — P. 837–867.
98. Zheng W. G., Wong S. C. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites // *Composites Science and Technology*. — 2003. — V. 63. — P. 225–235.
99. Sahoo N. G., Jung Y. C., Yoo H. J., Cho J. W. Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites // *Macromolecular Chemistry and Physics*. — 2006. — V. 207. — P. 1773–1780.

100. Uhl F., Yao Q., Nakajima H., Manias E., Wilkie C. Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. — 2005. — V. 89. — P. 70–84.
101. Zhang W. D., Shen L., Phang I. Y., Liu T. Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding // *Macromolecules*. — 2004. — V. 37. — P. 256–259.
102. Zheng W., Lu X. H., Wong S. C. Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2006. — V. 91. — P. 2781–2788.
103. Suresh S., Sudhakara D. Investigation of mechanical and tribological properties of red mud-reinforced particulate polymer composite // *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. — 2019. — V.5, №87. — P. 1–8.
104. Sharma B., Chhibber R., Mehta R. Curing studies and mechanical properties of glass fiber reinforced composites based on silanized clay minerals // *Applied Clay Science*. — 2017. — V. 138. — P. 89–99.
105. Liang J. Z., Duan D. R., Tang C. Y., Tsui C. P., Chen D. Z., Zhang S. D. Mechanical properties and morphology of poly (l-lactic acid)/nano-CaCO₃ composites // *Journal of Polymers and the Environment*. — 2015. — V. 23. — P. 21–29.
106. Gu S.-Y., Zou C.-Y., Zhou K., Ren J. Structure-rheology responses of polylactide/calcium carbonate composites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2009. — V. 114. — P. 1648–1655.
107. Kumar V., Dev A., Gupta A. P. Studies of poly (lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites // *Composites Part B: Engineering*. — 2014. — V. 56. — P.184–188.
108. Liang J.-Z., Zhou L., Tang C.-Y., Tsui C. P. Crystalline properties of poly (L-lactic acid) composites filled with nanometer calcium carbonate // *Composites Part B: Engineering*. — 2013. — V. 45. — P. 1646–1650.

109. Chapple S., Anandjiwala R., Ray S. S. Mechanical, thermal, and fire properties of polylactide/starch blend/clay composites // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2013. — V. 113. — P. 703–712.
110. Dorigato A., Sebastiani M., Pegoretti A., Fambri L. Effect of silica nanoparticles on the mechanical performances of poly (lactic acid) // *Journal of Polymers and the Environment*. — 2012. — V. 20. — P. 713–725.
111. Yan S., Yin J., Yang Y., Dai Z., Ma J., Chen X. Surface-grafted silica linked with L-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly (L-lactide) // *Polymer*. — 2007. — V. 48. — P. 1688–1694.
112. Wen X., Zhang K., Wang Y., Han L., Han C., Zhang H., Chen S., Dong L. Study of the thermal stabilization mechanism of biodegradable poly (L-lactide)/silica nanocomposites // *Polymer International*. — 2010. — V. 60. — P. 202–210.
113. Lai S.-M., Wu S.-H., Lin G.-G., Don T.-M. Unusual mechanical properties of melt-blended poly (lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites // *European Polymer Journal*. — 2014. — V. 52. — P. 193–206.
114. Nakayama N., Hayashi T. Preparation and characterization of poly (l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability // *Polymer Degradation and Stability*. — 2007. — V. 92. — P. 1255–1264.
115. Liao R., Yang B., Yu W., Zhou C. Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2007. — V. 104. — P. 310–317.
116. Meng B., Tao J., Deng J., Wu Z., Yang M. Toughening of polylactide with higher loading of nano-titania particles coated by poly (ϵ -caprolactone). — *Materials Letters*. — 2011. — V. 65. — P. 729–732.
117. Li Y., Chen C., Li J., Sun X. S. Synthesis and characterization of bionanocomposites of poly (lactic acid) and TiO₂ nanowires by in situ polymerization // *Polymer*. — 2011. — V. 52. — P. 2367–2375.

118. Luo Y. B., Li W. D., Wang X. L., Xu D. Y., Wang Y. Z. Preparation and properties of nanocomposites based on poly (lactic acid) and functionalized TiO₂ // *Acta Materialia*. — 2009. — V. 57. — P. 3182–3191.
119. Zhuang W., Liu J., Zhang J. H., Hu B. X., Shen J. Preparation, characterization, and properties of TiO₂/PLA nanocomposites by in situ polymerization // *Polymer Composites*. — 2008. — V. 30. — P. 1074–1080.
120. Chu Z., Zhao T., Li L., Fan J., Qin Y. Characterization of antimicrobial poly (lactic acid)/nano-composite films with silver and zinc oxide nanoparticles // *Materials*. — 2017. — V. 10. — P. 1–13.
121. Mousa H. M., Abdal-Hay A., Bartnikowski M., Mohamed I. M., Yasin A. S., Ivanovski S., Park C. H., Kim C. S. A multifunctional zinc oxide/poly (lactic acid) nanocomposite layer coated on magnesium alloys for controlled degradation and antibacterial function // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. — 2018. — V. 4. — P. 2169–2180.
122. Wang Y. Y., Yu H. Y., Yang L., Abdalkarim S. Y. H., Chen W. L. Enhancing long-term biodegradability and UV-shielding performances of transparent polylactic acid nanocomposite films by adding cellulose nanocrystal-zinc oxide hybrids // *International Journal of Biological Macromolecules*. — 2019. — V. 141. — P. 893–905.
123. Shafiee Nasab M., Tabari M. Antimicrobial properties and permeability of Poly lactic Acid nanocomposite films containing Zinc Oxide // *Nanomedicine Research Journal*. — 2018. — V. 3. — P. 125–132.
124. Pantani R., Gorrasi G., Vigliotta G., Murariu M., Dubois P. PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics // *European Polymer Journal*. — 2013. — V. 49. — P. 3471–3482.
125. Noh K. T., Lee H. Y., Shin U. S., Kim H. W. Composite nanofiber of bioactive glass nanofiller incorporated poly (lactic acid) for bone regeneration // *Materials Letters*. — 2010. — V. 64. — P. 802–805.

126. Malinowski R., Janczak K., Rytlewski P., Raszowska-Kaczor A., Moraczewski K., Zuk T. Influence of glass microspheres on selected properties of polylactide composites // *Composites Part B: Engineering*. — 2015. — V. 76. — P. 13–19.
127. Lule Z., Kim J. Thermally conductive and highly rigid polylactic acid (PLA) hybrid composite filled with surface treated alumina/nano-sized aluminum nitride // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2019. — V. 124. — P. 105506.
128. Lule Z., Ju H., Kim J. Thermomechanical properties of alumina-filled plasticized polylactic acid: Effect of alumina loading percentage // *Ceramics International*. — 2018. — V. 44. — P. 22767–22776.
129. Chen S., Feng J., Guo X., Hong J., Ding W. One-step wet chemistry for preparation of magnetite nanorods // *Materials Letters*. — 2005. — V. 59. — P. 985–988.
130. Liang R. P., Yao G. H., Fan L. X., Qiu J. D. Magnetic Fe₃O₄-Au composite-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of magnetic nanoparticle-enriched α -fetoprotein // *Analytica Chimica Acta*. — 2012. — V. 737. — P. 22–28.
131. Mu B., Tang J., Zhang L., Wang A. Facile fabrication of superparamagnetic graphene/polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposites for fast magnetic separation and efficient removal of dye // *Scientific Reports*. — 2017. — V. 7. — P. 5347–5359.
132. Shabanian M., Khoobi M., Hemati F., Khonakdar H. A., Wagenknecht U., Shafiee A. New PLA/PEI-functionalized Fe₃O₄ nanocomposite: Preparation and characterization // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. — 2015. — V. 24. — P. 211–218.
133. Zheng X., Zhou S., Xiao Y., Yu X., Li X., Wu P. Shape memory effect of poly (d, l-lactide)/Fe₃O₄ nanocomposites by inductive heating of magnetite particles // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. — 2009. — V. 71. — P. 67–72.

134. Razzaq M. Y., Behl M., Lendlein A. Magnetic memory effect of nanocomposites // *Advanced Functional Materials*. — 2011. — V. 22. — P. 184–191.
135. Prasad J., Singh A. K., Shah J., Kotnala R. K., Singh K. Synthesis of MoS₂-reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite for enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness // *Materials Research Express*. — 2018. — V. 5. — P. 055028.
136. Sajjadi M., Nasrollahzadeh M., Sajadi S. M. Green synthesis of Ag/Fe₃O₄ nanocomposite using Euphorbia peplus Linn leaf extract and evaluation of its catalytic activity // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2017. — V. 497. — P. 1–13.
137. Xia Y., Fang J., Li P., Zhang B., Yao H., Chen J., Ding J., Ouyang J. Solution-processed highly superparamagnetic and conductive PEDOT:PSS/Fe₃O₄ nanocomposite films with high transparency and high mechanical flexibility // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2017. — V. 9. — P. 19001–19010.
138. Taccola S., Desii A., Pensabene V., Fujie T., Saito A., Takeoka S., Dario P., Menciassi A., Mattoli V. Free-standing poly (l-lactic acid) nanofilms loaded with superparamagnetic nanoparticles // *Langmuir*. — 2011. — V. 27. — P. 5589–5595.
139. Wang L., Qiu J., Sakai E., Wei X. The relationship between microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/poly(lactic acid) nanocomposites prepared by twin-screw extrusion // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2016. — V. 89. — P. 18–25.
140. Chiu W. M., Chang Y. A., Kuo H. Y., Lin M. H., Wen H. C. A study of carbon nanotubes/biodegradable plastic poly(lactic acid) composites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2008. — V. 108. — P. 3024–3030.
141. Fukushima K., Murariu M., Camino G., Dubois P. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire-retardant

- properties of poly (lactic acid) // *Polymer Degradation and Stability*. — 2010. — V. 95. — P. 1063–1076.
142. Murariu M., Dechief A. L., Bonnaud L., Gallos A., Fontaine G., Bourbigot S., Dubois P. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite // *Polymer Degradation and Stability*. — 2010. — V. 95. — P. 889–900.
143. Li B.; Zhong W. H. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites // *Journal of Materials Science*. — 2011. — V. 46. — P. 5595–5614.
144. Scaffaro R., Botta L., Maio A., Mistretta M., La Mantia F. Effect of Graphene Nanoplatelets on the Physical and Antimicrobial Properties of Biopolymer-Based Nanocomposites // *Materials*. — 2016. — V. 9. — P. 351–361.
145. Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal L. T. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2007. — V. 38. — P. 1675–1682.
146. Murariu M., Dechief A. L., Bonnaud L., Paint Y., Gallos A., Fontaine G., Bourbigot S., Dubois P. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite // *Polymer Degradation and Stability* — 2010. — V. 95, № 5. — P. 889–900.
147. Ab Ghani N. F., Mat Desa M. S. Z., Bijarimi M. The evaluation of mechanical properties graphene nanoplatelets reinforced polylactic acid nanocomposites // *Materials Today: Proceedings*. — 2021. — V. 42. — P. 283–287.
148. Botta L., Scaffaro R., Sutera F., Mistretta M. Reprocessing of PLA/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites // *Polymers*. — 2017. — V. 10, № 1. — P. 18–33.
149. Kim M., Jeong J. H., Lee J.-Y., Capasso A., Bonaccorso F., Kang S.-H., Lee Y. K., Lee G.-H. Electrically Conducting and Mechanically Strong

- Graphene-Polylactic Acid Composites for 3D Printing // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2019. — V. 11, № 12. — P. 11841–11848.
150. Li J., Kim J.-K. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets // Composites Science and Technology. — 2007. — V. 67. — P. 2114–2120.
151. Li X., Xiao Y., Bergeret A., Longerey M., Che J. Preparation of polylactide/graphene composites from liquid-phase exfoliated graphite sheets // Polymer Composites. — 2013. — V. 35, № 2. — P. 396–403.
152. Wu D., Cheng Y., Feng S., Yao Z., Zhang M. Crystallization Behavior of Polylactide/Graphene Composites // Industrial & Engineering Chemistry Research. — V. 52, № 20. — P. 6731–6739.
153. Kim I.-H., Jeong Y. G. Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. — 2010. — V. 48, №8. — P. 850–858.
154. Lin H., Pei L., Zhang, L. Enhanced thermal conductivity of PLA-based nanocomposites by incorporation of graphite nanoplatelets functionalized by tannic acid // Journal of Applied Polymer Science. — 2018. — V. 135, №26. — P. 46397.
155. Eleuteri M., Bernal M., Milanesio M., Monticelli O., Fina A. Stereocomplexation of Poly(Lactic Acid)s on Graphite Nanoplatelets: From Functionalized Nanoparticles to Self-assembled Nanostructures // Frontiers in Chemistry. — 2019. — V. 7. — P. 176.
156. Duan J., Shao S., Ya-Li Wang L., Jiang P., Liu B. Polylactide/graphite nanosheets/MWCNTs nanocomposites with enhanced mechanical, thermal and electrical properties // Iranian Polymer Journal. — 2012. — V. 21, № 2. — P. 109–120.
157. Gomez J., Villaro E., Perez J., Haidar B. A. Preparation of electrically conductive PLA/rGO nanocomposite filaments // Graphene Technology. — 2020. — V. 5. — P. 41–48.

158. Norazlina H., Kamal Y. Graphene modifications in polylactic acid nanocomposites: a review // *Polymer Bulletin*. — V. 72, № 4. — P. 931–961.
159. Shen Y., Jing T., Ren W., Zhang J., Jiang Z.-G., Yu Z.-Z., Dasari A. Chemical and thermal reduction of graphene oxide and its electrically conductive polylactic acid nanocomposites // *Composites Science and Technology*. — 2012. — V. 72, № 12. — P. 1430–1435.
160. Gao Y., Picot O. T., Bilotti E., Peijs T. Influence of filler size on the properties of poly(lactic acid) (PLA)/graphene nanoplatelet (GNP) nanocomposites // *European Polymer Journal*. — 2017. — V. 86. — P. 117–131.
161. Guoyong D., Yi D., Qiao Y., Siwei H. Preparation of PLA/rGO nanofiber membrane by electrospinning method and its application in oil-water separation // *Journal of Functional Materials*. — 2022. — V. 53, № 3. — P. 3162–3166.
162. Goh K., Heising J. K., Yuan Y., Karahan H. E. et al. Sandwich-Architected Poly(lactic acid)–Graphene Composite Food Packaging Films // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2016. — V. 8, № 15. — P. 9994–10004.
163. Chieng B., Ibrahim N., Yunus W., Hussein M., Then Y., Loo Y. Effects of Graphene Nanoplatelets and Reduced Graphene Oxide on Poly(lactic acid) and Plasticized Poly(lactic acid): A Comparative Study // *Polymers*. — V. 6, № 8. — P. 2232–2246.
164. Daya Gireesh T. K., Anzila V. I., Litha T. T. Synthesis of Graphene-based Polymer Nanocomposites and comparison of properties // *International Conference on Materials Science and Engineering, IOP Conference Series Materials Science and Engineering / 2022*. — V. 1248. — 012012 p.
165. Ahmad A. F., Aziz S. A., Abbas Z., Obaiys S. J., Matori K. A., Zaid M. H. M., Raad H. K., Aliyu, U. S. Chemically Reduced Graphene Oxide-Reinforced Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Nanocomposites:

- Preparation, Characterization, and Applications in Electromagnetic Interference Shielding // *Polymers*. — 2019. — V. 11, № 4. — P. 661–681.
166. Pal N., Banerjee S., Roy P., Pal K. Reduced graphene oxide and PEG-grafted TEMPO-oxidized cellulose nanocrystal reinforced poly-lactic acid nanocomposite film for biomedical application // *Materials Science and Engineering: C*. — 2019. — V. 104 — P. 109956–109970.
167. Wu H., Zhang R., Yang Z., Cao T., Deng K., Li Y. Influence of Combination and Distribution of RGO/Fe₃O₄/PLA Composite Absorber on Absorption Performance of Pyramid[J] // *Laser & Optoelectronics Progress*. — 2023. — V. 60, № 9. — P. 0916002–0916017.
168. Veethahavya K. S., Rajath B. S., Noobia S., Kumar B. M. Biodegradation of Low Density Polyethylene in Aqueous Media // *Procedia Environmental Sciences*. — 2016. — V. 35. — P. 709–713.
169. Baldev Raj, Udaya Sankar K., Siddaramaiah. Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications // *Advances in Polymer Technology*. — 2004. — V. 23, № 1. — P. 32–45.
170. Antypas, I. R. The influence of polyethylene processing on the plastic containers blowing // *Journal of Physics: Conference Series* / 2020.— V. 1515. — 042042 p.
171. Szlachetka O., Witkowska-Dobrev J., Baryła A., Dohojda M. Low-density polyethylene (LDPE) building films — Tensile properties and surface morphology // *Journal of Building Engineering*. — 2021.— V. 44. — P. 103386–103401.
172. Klyosov A. A. Wood-plastic composites. — Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. — 701 p.
173. Vasile C., Pascu M. Practical guide to polyethylene. —Shrewsbury: Rapra Publishing Limited, 2005. — 155 p.
174. Arrakhiz F. Z., El Achaby M., Kakou A. C., Vaudreuil S., Benmoussa K., Bouhfid, R., Fassi-Fehri O., Qaiss, A. Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: Impact of

- chemical treatments // *Materials and Design*. — 2012. — V. 37. — P. 379–383.
175. Ayswarya E. P., Vidya Francis K. F., Renju V. S., Thachil E. T. Rice husk ash — A valuable reinforcement for high density polyethylene // *Materials and Design*. — 2012. — V. 41. — P. 1–7.
176. Pöllänen, M., Suvanto, M., Pakkanen, T. T. Cellulose reinforced high density polyethylene composites — Morphology, mechanical and thermal expansion properties // *Composites Science and Technology*. — 2013. — V. 76. P. 21–28.
177. Lozano K., Yang S., Zeng, Q. Rheological analysis of vapor-grown carbon nanofiber-reinforced polyethylene composites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2004. — V. 93, № 1. — P. 155–162.
178. Yuan Q., Bateman S. A., Shen S., Gloria-Esparza C., Xia K. High electrical conductivity and elastic modulus composites comprising glass fiber-reinforced carbon-filled high-density polyethylene // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. — 2013. — V. 26. — P. 130–143.
179. Kanagaraj S., Varanda F. R., Zhil'tsova T. V., Oliveira M. S. A., Simões J. A. O. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites // *Composites Science and Technology*. — 2007. — V. 67. — P. 3071–3077.
180. McNally T., Pötschke P., Halley P., Murphy M., Martin D., Bell S. E. J., Lemoin P., Quinn J. P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites // *Polymer*. — 2005. — V. 46, № 19. — P. 8222–8232.
181. Krupa I., Cecen V., Boudenne A., Prokeš J., Novák I. The mechanical and adhesive properties of electrically and thermally conductive polymeric composites based on high density polyethylene filled with nickel powder // *Materials and Design*. — 2013. — V. 51. — P. 620–628.
182. AlMaadeed M. A., Ouederni M., Noorunnisa Khanam P. Effect of chain structure on the properties of Glass fibre/polyethylene composites // *Materials and Design*. — 2013. — V. 47. — P. 725–730.

183. Aji I., Zainudin E., Abdan K., Sapuan S., Khairul M. Mechanical properties and water absorption behavior of hybridized kenaf/pineapple leaf fibre-reinforced high-density polyethylene composite // *Journal of Composite Materials*. — 2012. — V. 47, № 8. — P. 979–990.
184. Kord B. Studies on mechanical characterization and water resistance of glass fiber/thermoplastic polymer bionanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2011. — V. 123, № 4. — P. 2391–2396.
185. Molefi J. A., Luyt A. S., Krupa I. Comparison of the influence of copper micro- and nano-particles on the mechanical properties of polyethylene/copper composites // *Journal of Materials Science*. — 2009. — V. 45, № 1. — P. 82–88.
186. Salleh F. M., Hassan A., Yahya R., Azzahari A. D. Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/HDPE composites // *Composites Part B: Engineering*. — 2014. — V. 58. — P. 259–266.
187. Krásný I., Lapčík L., Lapčíková B., Greenwood R. W., Šafářová K., Rowson N. A. The effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites // *Composites Part B: Engineering*. — 2014. — V. 59. — P. 293–299.
188. Kim N. H., Kuila T., Lee, J. H. Enhanced mechanical properties of a multiwall carbon nanotube attached pre-stitched graphene oxide filled linear low density polyethylene composite // *Journal of Materials Chemistry A* — 2014. — V. 2, № 8. — P. 2681–2689.
189. Роговина С.З., Прут Э. В., Берлин А. А. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения // *Высокомолекулярные соединения А*. — 2019. — Т. 61, № 4. — С. 291–315.
190. Joseph K., Thomas S., Pavithran, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites // *Polymer*. — 1996. — V. 37, № 23. — P. 5139–5149.

191. George J., Bhagawan S. S., Thomas, S. Improved interactions in chemically modified pineapple leaf fiber reinforced polyethylene composites // *Composite Interfaces*. — 1997. — V. 5, № 3. — P. 201–223.
192. Mokoena M. A., Djoković V., Luyt, A. S. Composites of linear low density polyethylene and short sisal fibres: The effects of peroxide treatment // *Journal of Materials Science*. — 2004. — V. 39, № 10. — P. 3403–3412.
193. Satapathy S., Nag A., Nando G. B. Thermoplastic elastomers from waste polyethylene and reclaim rubber blends and their composites with fly ash // *Process Safety and Environmental Protection*. — 2010. — V. 88, № 2. — P. 131–141.
194. Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites // *Composites Part B: Engineering*. — 2008. — V. 39, № 6. — P. 933–961.
195. Joseph K., Thomas S., Pavithran C., Brahmakumar M. Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 1993. — V. 47, № 10. — P. 1731–1739.
196. Ramezani Kakroodi A., Kazemi Y., Rodrigue D. Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites: Effect of ground tire rubber addition // *Composites Part B: Engineering*. — 2013. — V. 51. — P. 337–344.
197. Balasuriya P. ., Ye L., Mai Y.-W. Mechanical properties of wood flake–polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behavior // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2001. — V. 32, № 5. — P. 619–629.
198. Miah M. J., Ahmed F., Hossain A., Khan A. H., Khan M. Study on Mechanical and Dielectric Properties of Jute Fiber Reinforced Low-Density Polyethylene (LDPE) Composites — *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. — 2005. — V. 44. — P. 1443–1456.

199. George J., Janardhan R., Anand J. S., Bhagawan S. S., Thomas S. Melt rheological behaviour of short pineapple fibre reinforced low density polyethylene composites // *Polymer*. — 1996. — V. 37, № 24. — P. 5421–5431.
200. Pickering K. L., Abdalla A., Ji C., McDonald A. G., Franich R. A. The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2003. — V. 34, № 10. — P. 915–926.
201. Herrera-Franco P. J., Valadez-González A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites // *Composites Part B: Engineering*. — 2005. — V. 36, № 8. — P. 597–608.
202. Grubbström G., Holmgren A., Oksman K. Silane-crosslinking of recycled low-density polyethylene/wood composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2010. — V. 41, № 5. — P. 678–683.
203. Cavdar A. D., Mengeloglu F., Karakus K., Tomak E. D. Effect of Chemical Modification with Maleic, Propionic, and Succinic Anhydrides on Some Properties of Wood Flour Filled HDPE Composites // *Bioresources*. — 2014. — V. 9, № 4. — P. 6490–6503.
204. Keener T., Stuart R., & Brown T. Maleated coupling agents for natural fibre composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2004. — V. 35, № 3. — P. 357–362.
205. Xue D., Lei W., Deng Y., Jing L., Liu Q. J. Effect of interface modification on mechanical and thermal properties of high-density polyethylene/silvergrass composites // *Thermoplastic Composite Materials*. — 2015. — V. 28, № 2. — P. 241–256.
206. Schirp A., Mannheim M., Plinke B. Influence of refiner fibre quality and fibre modification treatments on properties of injection-moulded beech wood–plastic composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2014. — V. 61. — P. 245–257.

207. Yao F., Wu Q., Lei Y., Xu Y. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading // *Industrial Crops and Products*. — 2008. — V. 28, № 1. — P. 63–72.
208. Fan P., Liu P., Zuo H., Hausnerová B., Xu W. Effect of Interfacial Interaction on Properties of Gamma Ray-Irradiated High Density Polyethylene Reinforced by Sericite-Tridymite-Cristobalite // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. — 2009. — V. 48, № 3. — P. 327–332.
209. Fávaro S. L., Lopes M. S., Vieira de Carvalho Neto A. G. Rogério de Santana R., Radovanovic E. Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2010. — V. 41, № 1. — P. 154–160.
210. Gungor A. Mechanical properties of iron powder filled high density polyethylene composites // *Materials and Design*. — 2007. — V. 28, № 3. — P. 1027–1030.
211. Tanniru M., Misra R. D. K. On enhanced impact strength of calcium carbonate-reinforced high-density polyethylene composites // *Materials Science and Engineering: A*. — 2005. — V. 405. — P. 178–193.
212. Lai S.-M., Yeh F.-C., Wang Y., Chan H.-C., Shen H.-F. Comparative study of maleated polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2002. — P. 87, № 3. — P. 487–496.
213. Qiang Yuan, Donglyang Wu, Gotama J., Bateman S. Wood Fiber Reinforced Polyethylene and Polypropylene Composites with High Modulus and Impact Strength // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. — 2008. — V. 21, № 3. — P. 195–208.
214. Żenkiewicz M., Dzwonkowski, J. Effects of electron radiation and compatibilizers on impact strength of composites of recycled polymers // *Polymer Testing*. — 2007. — V. 26, № 7. — P. 903–907.

215. Rusu M., Sofian N., Rusu D. Mechanical and thermal properties of zinc powder filled high density polyethylene composites // *Polymer Testing*. — 2001. — V. 20, № 4. — P. 409–417.
216. Fouad H., Elleithy R., Alothman O. Y. Thermo-mechanical, Wear and Fracture Behavior of High-density Polyethylene/Hydroxyapatite Nano Composite for Biomedical Applications: Effect of Accelerated Ageing // *Journal of Materials Science and Technology*. — 2013. — V. 29, № 6. — P. 573–581.
217. Valente M., Sarasini F., Marra F., Tirillò J., Pulci G. Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2011. — V. 42, № 6. — P. 649–657.
218. Liu J., Zhu Y., Wang Q., Ge S. Biotribological behavior of ultra-high molecular weight polyethylene composites containing bovine bone hydroxyapatite // *Journal of China University of Mining and Technology*. — 2008. — V. 18, № 4. — P. 606–612.
219. Wang Q., Liu J., Ge S. Study on Biotribological Behavior of the Combined Joint of CoCrMo and UHMWPE/BHA Composite in a Hip Joint Simulator // *Journal of Bionic Engineering*. — 2009. — V. 6, № 4. — P. 378–386.
220. Sarkhel G., Choudhury A. Dynamic mechanical and thermal properties of PE-EPDM based jute fiber composites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2008. — V. 108, № 6. — P. 3442–3453.
221. Hassan M. M., Aly R. O., Hasanen J. A., El Sayed E. S. F. The effect of gamma irradiation on mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber reinforced polyethylene waste/reclaim rubber composites // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. — 2014. — V. 20, № 3. — P. 947–952.

222. Fouad H., Elleithy R., Al-Zahrani S. M., Ali M. A. Characterization and processing of High Density Polyethylene/carbon nano-composites // *Materials and Design*. — V. 32, № 4. — P. 1974–1980.
223. Luyt A. S., Molefi J. A., Krump H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites // *Polymer Degradation and Stability*. — 2006. — V. 91, № 7. — P. 1629–1636.
224. Shieh Y.-T., Hsiao K.-I. Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene // *Journal of Applied Polymer Science*. — 1998. — V. 70, № 6. — P. 1075–1082.
225. Mohanty S., Verma S., Nayak S. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites // *Composites Science and Technology*. — 2006. — V. 66. — P. 538–547.
226. Ogah A. O., Afiukwa J. N., Nduji A. A. Characterization and Comparison of Rheological Properties of Agro Fiber Filled High-Density Polyethylene Bio-Composites // *Open Journal of Polymer Chemistry*. — 2014. — V. 4. — P. 12–19.
227. Xu J., Chen C., Li Y., Zhou H., Hao X., Ou R., Wang Q. Optimizing the rheological and mechanical properties of ultra-highly filled wood fiber/polyethylene composites through binary alloy matrix strategy // *Composites Science and Technology*. — 2024. — V. 256. — 110740: 1–11.
228. Wang Y., Liu X., Shi Z., Lin Y., Yang Y., Yang Q., Dong S., Lan T. Rheological Behavior of High Density Polyethylene (HDPE) Filled with Corn Stalk Biochar // *Chemistry Select*. — 2021. — V. 6. — P. 10418–10428.
229. Ou R., Xie Y., Wolcott M. P., Yuan F., Wang Q. Effect of wood cell wall composition on the rheological properties of wood particle/high density polyethylene composites // *Composites Science and Technology*. — 2014. — V. 93. — P. 68–75.

230. Lima P. S., Brito R. S. F., Santos B. F. F. et al. Rheological properties of HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA // *Journal of Materials Research*. — 2017. — V. 32. — P. 775–787.
231. Wu H., Lu C., Zhang W., Zhang X. Preparation of low-density polyethylene/low-temperature expandable graphite composites with high thermal conductivity by an in situ expansion melt blending process // *Materials and Design*. — 2013. — V. 52. — P. 621–629.
232. López-González M., Flores A., Marra F., Ellis G., Gómez-Fatou M., Salavagione J. H. Graphene and Polyethylene: A Strong Combination Towards Multifunctional Nanocomposites // *Polymers*. — 2020. — V. 1, № 9. — 2094: 1–22.
233. Hari B. S., Mahesh Kumar K. V., Krishnamurthy K., Kumar P. S., Gobinath V. K., Sachinbala R., Rajasekar R. Influence of graphene oxide on the morphological and mechanical behaviour of compatibilized low density polyethylene nanocomposites // *Materials Today: Proceedings*. — 2021. — V. 39. — P. 1487–1493.
234. Khanam N. P., AlMaadeed M. A., Ouederni M., Harkin-Jones E., Mayoral B., Hamilton A., Sun D. Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites // *Vacuum*. — 2016. — V. 130. — P. 63–71.
235. Sabet M., Soleimani H. Inclusion of graphene on LDPE properties // *Heliyon*. — V. 5, № 7. — e02053: 1–10.
236. Xiao K. Q., Zhang L. C., Zarudi I. Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites // *Composites Science and Technology*. — 2007. — V. 67. — P. 177–182.
237. Liang G. D., Tjong S. C. Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites // *Materials Chemistry and Physics*. — V. 100. — P. 132–137.
238. Pucciariello R., Villani V., Giammarino G. Thermal behaviour of nanocomposites based on linear-low-density poly(ethylene) and carbon

- nanotubes prepared by high energy ball milling // *Journal of Polymer Research*. — 2011. — V. 18. — P. 949-956.
239. Carotenuto G., De Nicola S, Palomba M., Pullini D., Horsewell A., Hansen T. W., Nicolais L. Mechanical properties of low-density polyethylene filled by graphite nanoplatelets // *Nanotechnology*. — 2012. — V. 23, № 48. — 485705: 1-8.
240. Gaska K., Xu X., Gubanski S., Kádár R. Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of LDPE Graphene Nanoplatelets Composites Produced by Means of Melt Extrusion Process // *Polymers*. — 2017. — V. 9, № 1. — P. 11–23.
241. Kim S., Do I., Drzal L. T. Thermal stability and dynamic mechanical behavior of exfoliated graphite nanoplatelets-LLDPE nanocomposites // *Polymer Composites*. — 2010. — V. 31, № 5. — P. 755–761.
242. Khoo Y. T. Preparation and characterization of GO and RGO-filled LDPE composites // *International Journal of Engineering Applied Sciences and Technology*. — 2020. — V. 5. — P. 1–12.
243. Tayebi M., Ramazani A. S. A., Mosavian M. T. H., Tayyebi A. LDPE/EVA/graphene nanocomposites with enhanced mechanical and gas permeability properties // *Polymers for Advanced Technologies*. — 2015. — V. 26. — P. 1083–1090.
244. Graziano A., Dias O. A. T., Garcia C., Jaffer S., Tjong J., Sain M. Impact of Reduced Graphene Oxide on structure and properties of polyethylene rich binary systems for performance-based applications // *Polymer*. — 2020. — V. 202. — 122622: 1–25.
245. Arbuzov A. A., Muradyan V. E., Tarasov B. P. Synthesis of graphene-like materials by reduction of graphite oxide // *Russian Chemical Bulletin*. — 2013 — V. 62, № 9. — P. 1962-1966.
246. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. — М.: Химия, 1979 — 304 с.

247. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Material Science and Engineering*. — 2000. — V. 28. — P. 1–63.
248. Fornes T. D., Paul D. R. Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories // *Polymer*. — 2003. — V. 44. — P. 3945–3961.
249. 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.
250. 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.
251. 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.
252. Fischer E., Sterzel H., Wegner G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions // *Colloid and Polymer Science* — 1973. — V. 521. — P. 980–990.
253. 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.
254. 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 Series D. —2023. — V. 16, №. 1. — P. 161–167.
255. 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 B. — 2024. — V. 18., № 3. — P. 562–571.
256. 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.
257. 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.)
258. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Rheology of Polymers. M.: Mir, Springer-Verlag, 1980. — 467 p.
259. Prut E., Kuznetsova O. P., Karger-Kocsis J., Solomatin D. Rheological properties of ground rubber tire filled isotactic polypropylenes of different molecular weight characteristics // Journal of Reinforced Plastics and Composites. —2012. — V. 31. — 1758–1771.
260. Ghosh P. K., Maiti U. N., Ahmed S. F., Chattopadhyay K. K. Highly Conducting Transparent Nanocrystalline $Cd_xZn_{1-x}S$ Thin Film Synthesized by RF Magnetron Sputtering and Studies on Its Optical, Electrical and Field Emission Properties // Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2006. — V. 90, №.16. — P. 2616–2629.
261. Kulichikhin V. G., Tsamalashvili L. A., Plotnikova E. P., Kerber M. L., Fischer H. Rheology of the Melt of Acrylonitrile–Styrene Copolymer Modified with Montmorillonite // Polymer Science, Series A. — 2003. — V. 45, №6. — P. 515–522.

262. Kulichikhin V. G., Semakov A. V., Karbushev V. V., Platé N. A., Picken S. The chaos-to-order transition in critical modes of shearing for polymer and nanocomposite melts. // *Polymer Science, Series A*. —2009. — V. 51. — 1303–1312.
263. Серенко О. А., Гончарук Г. П., Кнунянц М. И., Крючков А. Н. Течение высоконаполненных композиций термопластичный полимер-дисперсный эластичный наполнитель // *Высокомолекулярные соединения А*. — 1998. — Т. 40, № 7. — С. 1186–1190.