

КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЛАКТИДА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

© 2024 г. С. З. Роговина^{1, *}, О. П. Кузнецова¹, М. М. Гасымов¹, С. М. Ломакин^{1, 2}, В. Г. Шевченко^{1, 3}, А. А. Берлин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

* e-mail: s.rogovina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 13.05.2024 г.

Рассмотрено современное состояние исследований композиций, содержащих в качестве нанонаполнителей производные графена. Обобщены результаты работ, проведенных в Федеральном исследовательском центре химической физики Российской академии наук по получению наполненных композиций на основе полилактида и углеродных нанонаполнителей — восстановленного оксида графена и нанопластин графита с использованием двух независимых методов — экологически чистого твердофазного смешения компонентов под действием сдвиговых деформаций и жидкофазного синтеза. Проведено сравнительное изучение механических, термических и электрических свойств композиций в зависимости от метода получения и природы используемых нанонаполнителей и установлено их влияние на структуру и комплекс свойств образующихся композиционных материалов.

DOI: 10.31857/S2308113924020057, EDN: MZUYIS

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов с использованием графена и его производных, предназначенных для широкого использования в различных областях, как и совершенствование существующих методов их получения, является одним из активно развивающихся направлений современного материаловедения.

Графен, представляющий собой монослой графита в виде плоских листов толщиной в один атом sp^2 -гибридизованного углерода, упорядоченных в гексагональные структуры, обладает высокими значениями механической прочности и теплопроводности, уникальными электрическими свойствами, оптической прозрачностью и другими ценными характеристиками [1–3]. Промышленное производство графена [4, 5] в течение долгого времени было ограничено сложностью его получения в чистом виде. В настоящее время существует несколько способов получения графена, среди которых можно отметить микромеханическое

расщепление слоев графита, химическое осаждение из газовой фазы, термическое разложение карбидов металлов, химический метод с использованием коллоидных дисперсий графеносодержащих соединений и другие. При этом активно разрабатываются новые технологии производства как графена [6–14], так и его производных, а также ведутся многочисленные исследования в области создания композиционных материалов с их использованием [15, 16].

Из-за сравнительно высокой стоимости графен применяется пока еще лишь в относительно немногочисленных промышленных отраслях, в первую очередь там, где его вклад в себестоимость продукции экономически оправдан из-за высокой стоимости конечного продукта, например при производстве самолетов из композиционных материалов [17, 18]. Графеновые и графеноподобные материалы используются для повышения ударной прочности карбидокремневой брони для вертолетов и военных шлемов. Наночастицы графена и его производные

добавляют в солнечные панели [19–21], аккумуляторы [22–25] и суперконденсаторы [26–29]. Кроме того, графен как инновационный материал может успешно использоваться в таких областях как биомедицина [30–33], микроэлектроника [34–37], сверхчувствительные химические датчики [38, 39], антикоррозионные покрытия [40–43], композиционные материалы [44–46] и т.д. В связи с высокой удельной площадью поверхности графеновые материалы используются также в качестве высокоэффективных сорбентов. Кроме того, весьма перспективным является производство миниатюрных устройств, в которых расход графена мал, например датчики окружающей среды и биосенсоры [47–52]. Наиболее крупными потенциальными потребителями биосенсорных чипов являются фармацевтические компании и центры тестирования лекарств.

В то же время один из перспективных путей применения производных графена – использование их в качестве наполнителей при создании полимерных композитов [53–59]. Основной целью введения жестких неорганических частиц, к которым относится графен и его производные, в термопластичные полимеры является увеличение модуля упругости материала [60–62]. При этом в зависимости от типа наполнителя может происходить также улучшение термостойкости [63, 64], электропроводности [65–67], магнитных свойств, снижение горючести [68–72] и т.д. Именно с этими обстоятельствами связан постоянно возрастающий в настоящее время интерес к изучению и проведению сравнительной оценки свойств полимерных композиций, содержащих различные графитовые и графеновые добавки.

Разработка новых полимерных композиционных материалов с использованием различных наноматериалов, обладающих улучшенными прочностными, термическими и электропроводящими свойствами, и проведение сравнительного комплексного исследования их свойств в зависимости от природы полимера, типа и количества наполнителя, а также от способа получения является перспективным и активно развивающимся направлением работ, проводимых в этой области.

Среди многочисленных полимеров различных классов, использующихся при создании композиций с графеновыми производными, особый интерес представляют так называемые “зеленые” полимеры, что связано с существующим трендом на постепенный переход от синтетических полимеров, синтезируемых из нефтяного сырья, к полимерам природного происхождения. В этой связи особое внимание исследователей для использования в качестве полимерной матрицы при создании полимерных композиций вызывает алифатический биоразлагаемый полиэфир полилактид,

получаемый путем поликонденсации молочной кислоты, образующейся при брожении сельскохозяйственных отходов.

Композиции на основе полилактида являются объектом пристального внимания, поскольку благодаря своим свойствам полилактид представляет альтернативу синтетическим полимерам, в частности полиолефинам, и широко применяется в различных областях, включая медицину. Высокие прочностные характеристики являются несомненным преимуществом полилактида и сопоставимы с параметрами таких синтетических полимеров, как полиэтилен, полипропилен, полистирол и полиэтилентерефталат, однако низкая теплостойкость ограничивает области его потенциального использования в качестве конструкционного материала. В то же время в ряде работ было показано, что добавки нанопластина графита или производных графена позволяют улучшить не только физико-механические характеристики полилактида, но и повысить его теплостойкость [73–75], причем введение даже их незначительного количества в полимерную матрицу может привести к созданию тепло- и электропроводящих композиционных материалов.

Необходимо отметить, что выбор способа смешения играет важную роль в характеристиках получаемых композиций.

Основные методы создания этих композиций – смешение коллоидных суспензий графеновых производных с полимерными растворами, либо растворение полимеров в таких суспензиях. При этом одной из главных проблем является обеспечение хорошей дисперсности нанонаполнителей в полимерной матрице, что может быть достигнуто, в частности, твердофазным смешением компонентов. Однако в литературе встречается крайне незначительное число работ, посвященных твердофазному синтезу композиций, содержащих наноматериалы.

В этой связи помимо традиционного и широко применяемого способа жидкофазного смешения компонентов большой интерес представляет метод получения композиций в твердой фазе в условиях совместного воздействия на материал высокоинтенсивных сдвиговых деформаций. Данный метод применительно к полимерам получил свое развитие в работах академика Н.С. Ениколопова [76, 77]. Отличительной особенностью образующихся в этих условиях материалов по сравнению с получаемыми другими методами является более однородное распределение компонентов, в том числе и при использовании различных дисперсных наполнителей. Как следствие, образующиеся композиции обладают улучшенными физико-химическими характеристиками, расширяющие области их практического применения. Необходимо

отметить, что измельчение многокомпонентных композиций позволяет за счет совмещения процессов измельчения и смешения (так называемого соизмельчения) получать материалы различной структуры с заданными характеристиками. Образующиеся в этих условиях композиции могут сочетать в себе самые разные свойства, например гидрофобность и гидрофильность, кристаллическую и аморфную структуры и т.д. Варьируя соотношение компонентов, можно получать композиции, обладающие различными свойствами, т.е. создавать материалы с широким спектром применения.

Твердофазное смешение полимеров различных классов, а также полимеров с многочисленными наполнителями может проводиться как в одношнековых или двухшнековых экструдерах, так и в смесителе Брабендер, в которых реализуется указанный выше способ совместного воздействия на материал давления и сдвиговых деформаций.

В Федеральном исследовательском центре химической физики Российской академии наук был проведен цикл работ, посвященных сравнительному изучению влияния способа получения (жидкофазного и твердофазного), а также природы нанонаполнителей — нанопластин графита (НПГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ) на комплекс свойств и структуру их композиций с полилактидом [78–82]. Основные результаты проведенных исследований описаны в настоящем обзоре.

ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИЛАКТИДА

Среди описанных выше методов получения графена одним из наиболее практически важных является его получение из терморасширенного графита, представляющего собой пористую структуру, состоящую из нескольких (четыре–шесть) графеновых слоев и образующуюся в результате термического воздействия на интеркалированные соединения графита.

В то же время наноразмерные пластины графита (НПГ), которые намного дешевле монослойного графена, успешно применяются в качестве наполнителей.

Оксид графита, получаемый в основном окислением графита по методу Хаммера с использованием перманганата калия [83], имеет схожую с графеном гексагональную структуру, однако отличается наличием большого количества ковалентно связанных кислородосодержащих (эпоксидных, гидроксильных, карбоксильных и других) групп и наличием дефектов. Оксид графита

не может быть использован как аналог графена, поскольку является диэлектриком и не проводит электрический ток, так как система сопряженных p -электронов в его структуре нарушена, что ограничивает потенциальные области его применения.

При термическом [84–86] и микроволновом [87, 88] восстановлении оксида графита в твердой фазе количество функциональных групп на его поверхности уменьшается, что приводит к образованию восстановленного оксида графита — графеноподобного материала, сходного по структуре и свойствам с графеном, получаемым путем механического отщепления отдельных слоев графита, как это было сделано K.S. Novoselov и A.K. Geim в 2004 г. [89]. В связи с этим процессы восстановления оксида графена, приводящие к существенному повышению проводимости, являются предметом многочисленных исследований и приводятся в большом количестве статей. Хотя свойства ВОГ близки к свойствам чистого графена, наличие остаточных функциональных групп и дефектов значительно меняет плоскостную структуру углерода, вследствие чего нельзя отождествлять ВОГ с графеном. В конечном счете свойства ВОГ зависят от метода восстановления, определяющего его конечные характеристики.

Как известно, в общем случае основными факторами, влияющими на свойства наполненных композиционных материалов, являются природа наполнителя, степень дисперсности, равномерность распределения и морфология наночастиц [90, 91].

В этой связи при проведении сравнительного анализа влияния ВОГ и НПГ на свойства полилактида (марка 4043D производства компании “Nature Works” (USA): $M_w = 1.3 \times 10^5$ г/моль, $T_{пл} = 155$ °C, соотношение $L : D$ изомеров составляет 96 : 4) учитывались их следующие характеристики.

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

2. Удельная поверхность частиц, а также их размер.

В табл. 1 представлены данные элементного анализа и удельной поверхности наночастиц ВОГ и НПГ, а на рис. 1а и 1в приведены их СЭМ-изображения, а также кривые распределения частиц порошков ВОГ и НПГ, полученные методом лазерной дифракции, из которых видно, что эти кривые имеют аналогичный характер [82].

Как следует из сравнения приведенных в табл. 1 величин, содержание кислорода (кислородсодер-

Таблица 1. Данные элементного анализа наночастиц ВОГ и НППГ

Наночастицы	Элементный состав, мас. %		
	C	O	N
ВОГ	74.1	23.0	—
НППГ	96.6	2.6	—

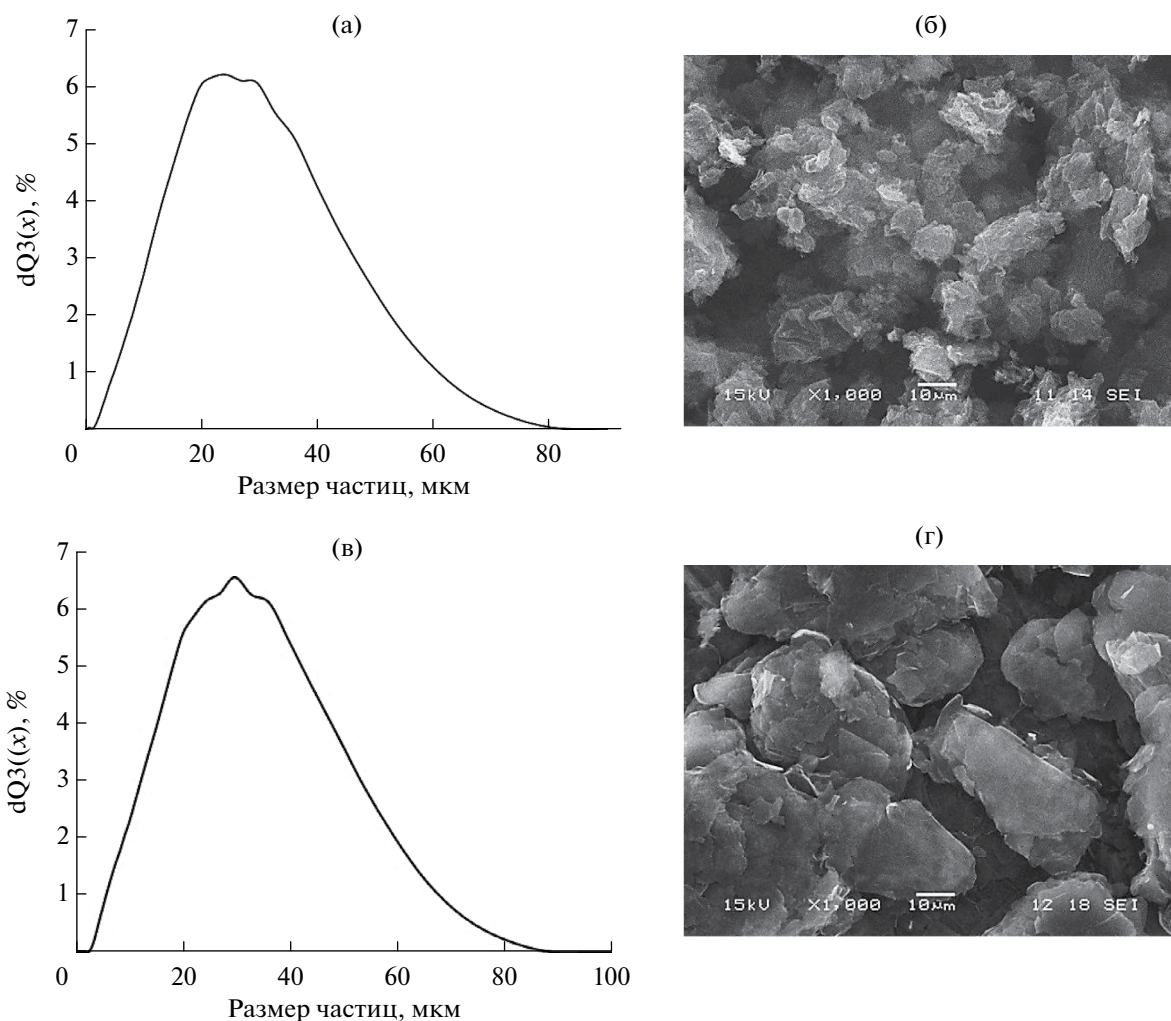


Рис. 1. Кривые распределения частиц ВОГ (а) и НППГ (в) по размерам и их СЭМ-изображения (б) и (г) соответственно.

жащих групп) в ВОГ практически на порядок выше, чем в структуре эксфолиированного графита (НППГ) (23.0 и 2.6 % соответственно).

Следствием повышенного содержания кислородсодержащих групп в нанонаполнителе ВОГ является его более разрыхленная гофрированная поверхность по сравнению с планарной структурой (поверхностью) НППГ, что подтверждается данными СЭМ (рис. 1б, 1г), в результате чего удельная поверхность ВОГ, определенная

методом БЭТ, приблизительно в 3 раза превышает удельную поверхность НППГ. Очевидно, что именно эти факторы оказывают влияние на свойства композиций на основе полилактида.

Размеры неагрегированных частиц ВОГ, представленных на микрофотографиях СЭМ, равны приблизительно 4 мкм, в то время как максимуму распределения соответствуют агрегированные частицы с размерами от 20 до 30 мкм. Необходимо отметить, что максимум на кривой распределения

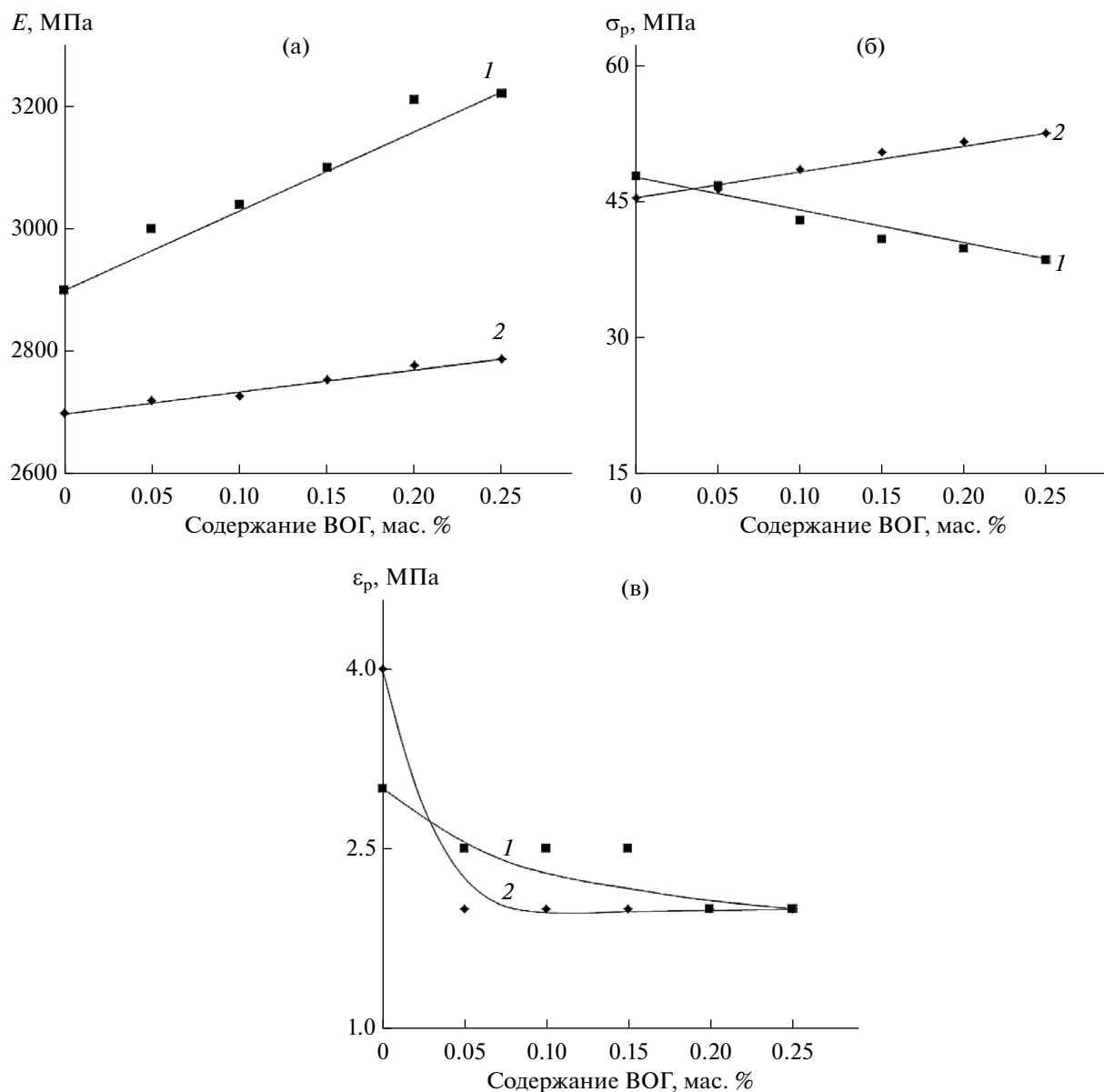


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания ВОГ в композициях полилактид–ВОГ, полученных жидкофазным (1) и твердофазным (2) методами.

частиц НПГ смещен в область агломерированных частиц с большими по сравнению с ВОГ размерами.

При этом результаты сравнительного исследования методом СЭМ морфологии композиций полилактид–НПГ и полилактид–ВОГ, полученных жидкофазным и твердофазным способами, приведены в заключительном разделе обзора.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИДА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ

Необходимо отметить, что в связи с особенностями проведения твердофазного синтеза

в смесителе Брабендер, а также высокой жесткости наполнителей их концентрация в образующихся смесях достаточно низкая. Проведенное сравнительное изучение механических характеристик композиций полилактид–ВОГ, полученных твердофазным и жидкофазным способами, показало, что увеличение содержания наполнителя ВОГ в интервале концентраций, 0.05–0.25 мас. % при твердофазном синтезе практически не влияет на значения модуля прочности E , тогда как при жидкофазном синтезе происходит его незначительное возрастание (рис. 2).

В то же время, если увеличение концентрации наполнителя в случае твердофазного синтеза

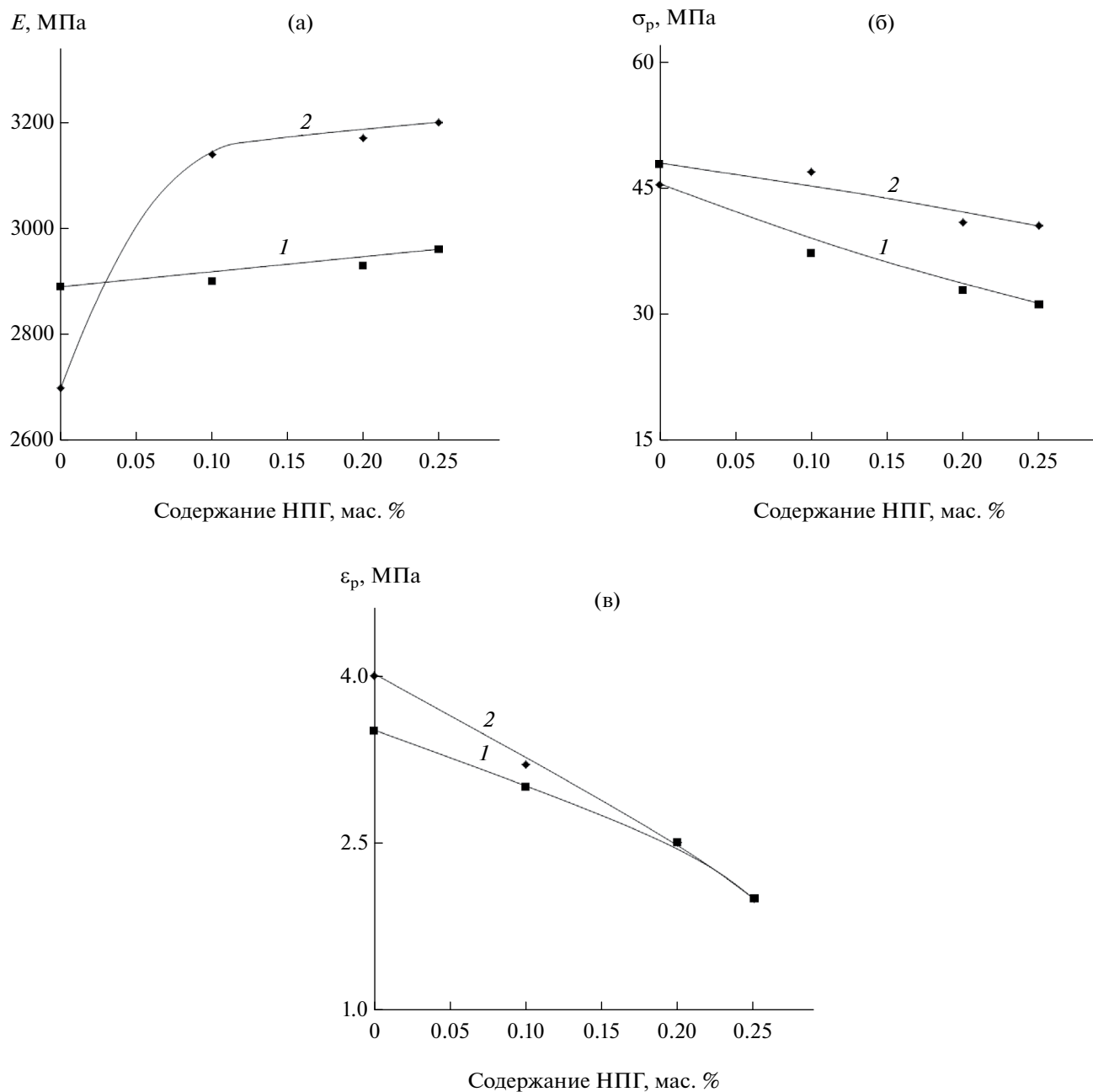


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания НПГ в композициях полилактид–НПГ, полученных жидкофазным (1) и твердофазным (2) методами.

приводит к росту прочности, то при жидкофазном синтезе наблюдается падение значений прочности, особенно заметное при более высоких степенях наполнения, что может быть связано с различиями в структуре получаемых композиций.

Удлинение при разрыве композиций в зависимости от содержания ВОГ изменяется незначительно, что объясняется высокой жесткостью системы, однако можно отметить более заметное падение разрывного удлинения при жидкофазном

способе получения с ростом концентрации наполнителей.

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 наполнителя, сегрегация, агрегация и ориентация которых определяют структуру композита.

В композициях на основе пластичных полимеров, деформирующихся с образованием шейки, введение наполнителя меняет характер растяжения. В зависимости от свойств матрицы наблюдается либо деформирование с образованием и ростом шейки при однородном растяжении (пластично-пластичный механизм, жидкофазное смешение) либо переход к хрупкому разрыву (пластично-хрупкий механизм, твердофазное смешение). При этом необходимо отметить, что механические параметры полилактида характерны для стеклообразных полимеров с низким удлинением при разрыве. Типичные примеры влияния жестких частиц наполнителей на диаграммы напряжение–деформация на примере полилактида и композиций полилактид–ВОГ, полученных твердофазным и жидкофазным методами, представлены в работе [78].

На рис. 3 приведены механические характеристики полилактида и его композиций с НПП, полученных жидкофазным и твердофазным методами, позволяющие оценить влияние способа получения на их свойства. Как видно, в случае твердофазного получения характер изменения механических параметров композиций полилактид–НПП аналогичен изменениям, наблюдаемым при использовании в качестве нанонаполнителя ВОГ, а именно увеличение содержания НПП приводит к незначительному возрастанию модуля упругости и небольшому снижению значений разрывной прочности и удлинения при разрыве.

В то же время при жидкофазном синтезе возрастание концентрации НПП 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).

Таким образом, сравнительное исследование механических характеристик полилактида и его композиций с нанонаполнителями, полученными жидкофазным и твердофазным способами, позволило сделать вывод, что увеличение содержания наполнителя при твердофазном смешении практически не влияет на значения модуля упругости, тогда как при жидкофазном синтезе происходит его небольшое возрастание. В то же время, если увеличение концентрации наполнителя при твердофазном способе смешения приводит к росту предельной прочности, то в случае

жидкофазного синтеза 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 твердофазного синтеза, что обуславливает увеличение прочности композиций с повышением содержания наполнителей, в то время как при жидкофазном синтезе частицы наполнителя находятся в агрегированном состоянии, которое способствует образованию неоднородной структуры композиций, приводящей к снижению их прочностных свойств.

Кроме того, твердофазное 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 [78].

В общем случае прочностные характеристики композиций, полученных в твердой фазе, выше аналогичных значений образцов, образующихся при жидкофазном смешении, при этом механические характеристики композиций слабо зависят от природы используемого наполнителя.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ

Процессы термодеструкции композитов на основе полилактида с различными графеновыми добавками в последние годы являются предметом интенсивного изучения, что связано с необходимостью повышения термостабильности и снижения горючести этих материалов, а также создания целенаправленных и селективных способов утилизации полимерных отходов посредством высокотемпературной деструкции. Однако на сегодняшний день установление фундаментальных особенностей твердофазных термохимических превращений полимерных графеносодержащих композитов, а также факторов, влияющих на их термическую стабильность, представляют собой задачи, требующие проведения углубленных исследований.

Термическое поведение исходного полилактида и в его композициях с ВОГ и НПП, синтезированных твердофазным и жидкофазным способами, было изучено методами ДСК и ТГА.

На основании данных термического анализа были описаны фазовые переходы (тепловые эффекты и температуры стеклования, кристаллизации и плавления) полилактида в его композициях с ВОГ и НПП, синтезированных различными методами, изучена концентрационная зависимость

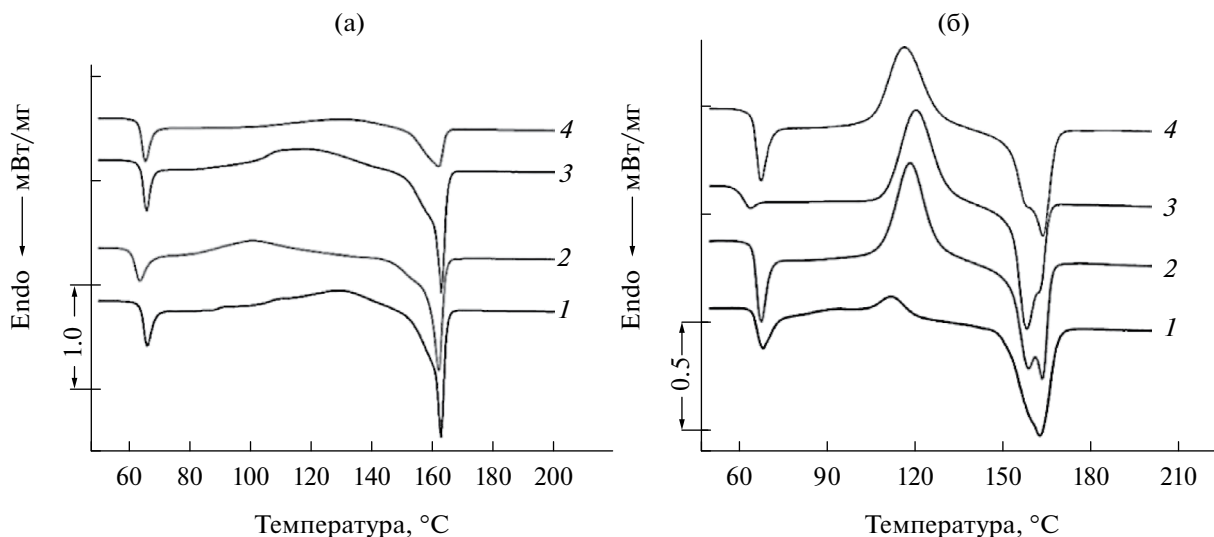


Рис. 4. ДСК-кривые композиций полилактид–ВОГ, полученных в растворе хлороформа, содержащих 0.05 (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 1.0 мас. % ВОГ (4) (а), а также в условиях твердофазного смешения для исходного полилактида (1) и композиций полилактид–ВОГ, содержащих 0.05 (2), 0.15 (3), 0.5 мас. % ВОГ (4) (б), при первичном нагревании [78].

степени кристалличности полилактида от его содержания в смеси, природы используемого наполнителя и способа получения, а также исследована термическая стабильность полученных композиционных материалов.

Как видно на рис. 4, на всех термограммах исходного полилактида и в его композициях с ВОГ различного состава, полученных в условиях жидкофазного и твердофазного смешения, происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое с температурой стеклования в диапазоне 61–66 °С.

При температуре выше 110.0 °С для всех композиций наблюдается экзотермический эффект холодной кристаллизации. Необходимо отметить, что рассчитанные теплоты холодной кристаллизации полилактида в композициях, полученных твердофазным способом, составляют 27.0–28.0 Дж/г в зависимости от состава композиций, что выше аналогичных значений композиций, полученных в жидкой фазе (16.3–21.3 Дж/г) и объясняется тем, что при твердофазном способе происходит кристаллизация практически аморфного полилактида, образовавшегося под воздействием сдвиговых деформаций. Это относится также и к рассчитанным степеням кристалличности (рис. 5), значения которых значительно ниже у полилактида в композициях, полученных в твердой фазе (2.0–3.5%), вследствие аморфизации полимера, в отличие от композиций, образующихся в жидкой фазе (19.7–23.4%). Кроме того, согласно данным СЭМ, более равномерное распределение ВОГ в полимерной матрице при твердофазном смешении, затрудняет образование кристаллической решетки полилактида.

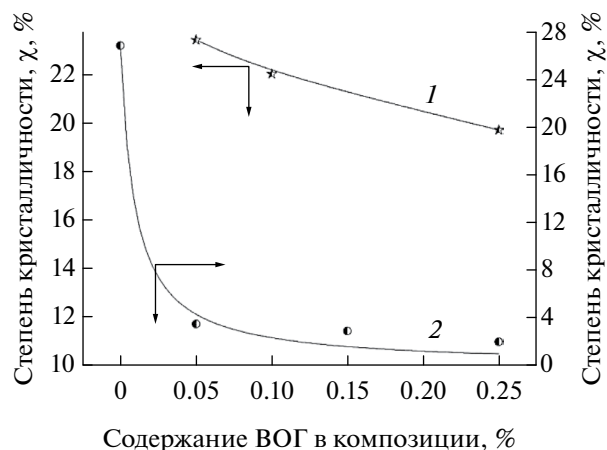


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности с полилактида от содержания ВОГ в композициях, полученных в растворе хлороформа (1) и в условиях твердофазного смешения (2) [78].

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

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

При исследовании теплофизических характеристик композиций полилактид–НПГ

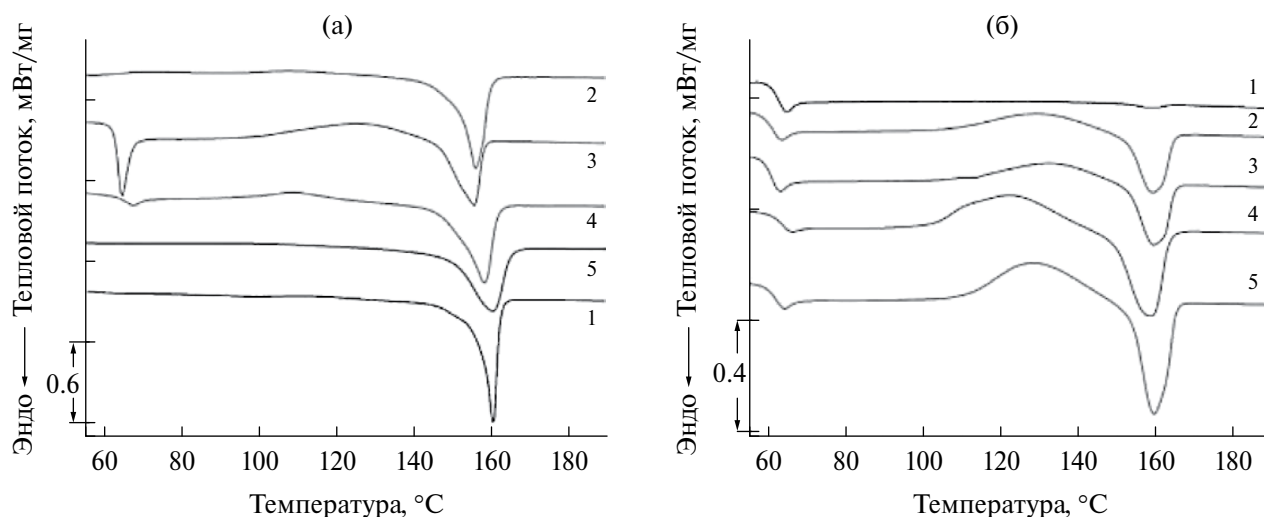


Рис. 6. ДСК-термограммы полилактида (1) и его композиций, содержащих 1.0 мас. % НПГ (2), ВОГ (3) и 5.0 мас. % НПГ (4), ВОГ (5) при первичном (а) и вторичном нагревании (б) [82].

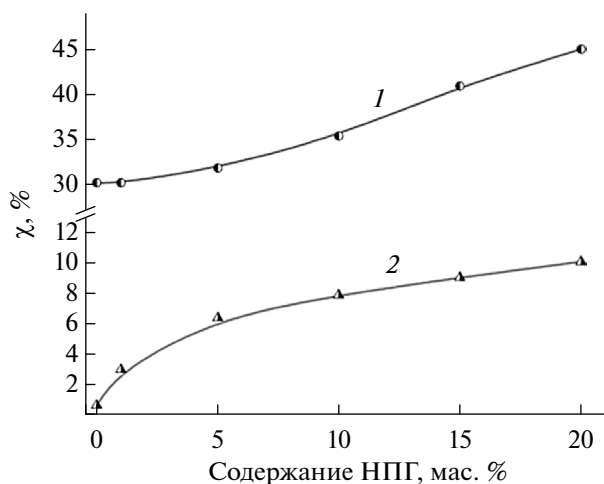


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности полилактида в композициях полилактид–НПГ от содержания НПГ при первичном (1) и вторичном (2) нагревании [79].

и полилактид–ВОГ, полученных жидкофазным способом, было установлено, что при первичном и вторичном нагревании на кривых ДСК присутствуют пики стеклования полилактида, экзо-пики холодной кристаллизации и плавления (рис. 6).

При этом рассчитанное значение энтальпии $\Delta H_{\text{хк}}$ полилактида при вторичном нагревании композиций полилактид–НПГ выше аналогичных значений композиций полилактид–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 полилактида 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. 1), служат дополнительным подтверждением данного предположения.

Необходимо отметить также влияние первичного и вторичного нагревания на степень кристалличности полилактида в композициях. Так, измерение степени кристалличности полилактида при первичном и вторичном нагревании композиций полилактид–НПГ, полученных жидкофазным способом, составляло 30.8 и 0.65% соответственно, что свидетельствует практически о полной аморфизации полимера в процессе охлаждения (рис. 7).

Аналогичные результаты были получены и при сравнительном изучении влияния НПГ и ВОГ на кристалличность полилактида в процессе получения композиций твердофазным способом.

Как известно, алифатические полиэфиры, в частности полилактид, обладают довольно низкой термической стабильностью. При этом термодеструкция полилактида зависит от многих факторов и описывается сложной системой химических превращений [79]. В то же время введение углеродных нанонаполнителей

способствует получению композиций, обладающих повышенной термостабильностью и улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным полилактидом [92–95]. В проведенном нами цикле работ по исследованию термического поведения композиций полилактида с НПГ и ВОГ, полученными различными методами, было продемонстрировано влияние природы наполнителей и метода получения на их термические свойства.

В качестве примера на рис. 8 приведены соответствующие кривые композиций различного состава от температуры.

Как видно, присутствие наполнителя приводит к незначительному снижению температуры начала разложения, обусловленному, по-видимому, наличием пор в пленочных композициях, образующихся при испарении растворителя в процессе жидкофазного синтеза 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 полилактид–НПГ методом СЭМ, согласно которому при жидкофазном синтезе образуется макропористая структура полилактида [79].

В то же время изучение теплофизического поведения композиций на основе полилактида, полученных твердофазным способом, показало, что

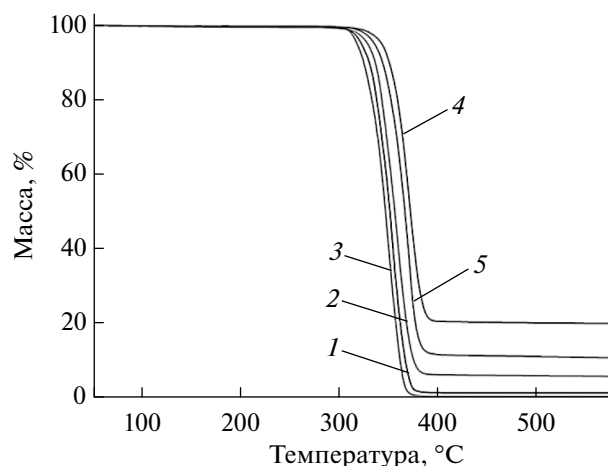


Рис. 8. Термограммы полилактида (1) и композиций полилактид–НПГ, содержащих 1.0 (2), 5.0 (3), 10.0 (4), 20.0 мас. % НПГ (5) [79].

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.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Одним из перспективных направлений использования материалов, содержащих в качестве

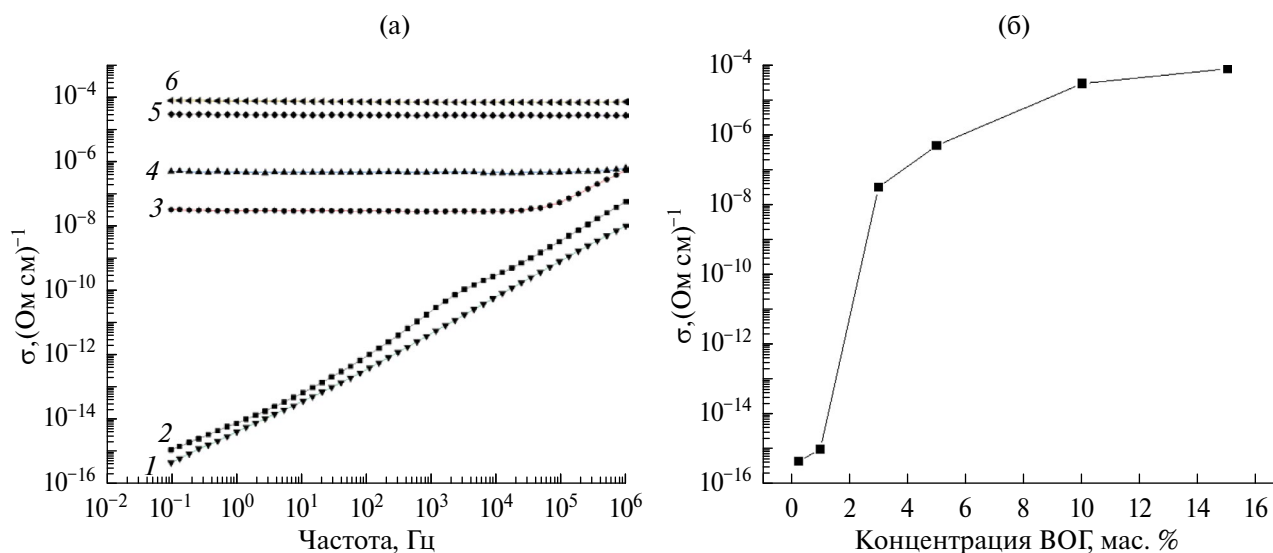


Рис. 9. Зависимость проводимости σ от частоты при концентрациях ВОГ 0.25 (1), 1.0 (2), 3.0 (3), 5.0 (4), 10.0 (5), 15.0 мас. % (6) (а) и на низких частотах от концентрации ВОГ (б) композиций, полученных жидкофазным способом [78].

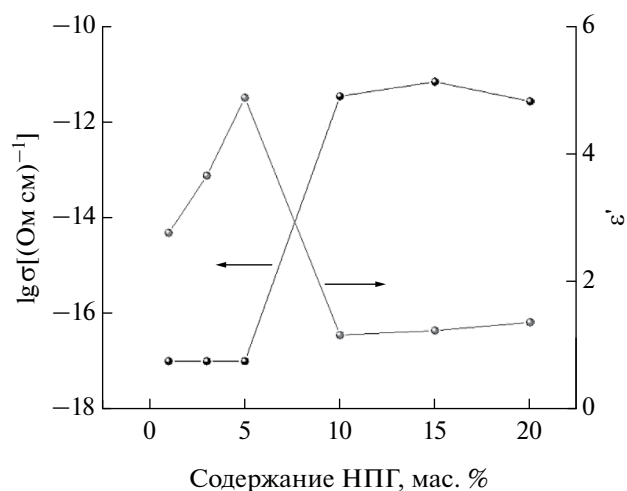


Рис. 10. Зависимость проводимости (на низких частотах) (1) и диэлектрической проницаемости (2) от концентрации наполнителя НПГ композиций, полученных жидкофазным методом [82].

наполнителей графеновые производные, является их применение в различных электронных устройствах благодаря их хорошей электрической проводимости.

На рис. 9а приведены зависимости проводимости σ от частоты для композиций, полученных жидкофазным способом, при различных концентрациях ВОГ.

Линейная зависимость от частоты свидетельствует о прыжковом механизме проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. концентрация наполнителя 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. Линейная зависимость от частоты (ac проводимость) свидетельствует о прыжковой проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. о концентрации наполнителя ниже порога перколяции [96].

Как видно на рис. 9а, для композитов с концентрациями ВОГ 0.25 и 1.0 мас. %, порог протекания еще не достигнут, тогда как при концентрациях наполнителя 3.0 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 семь–восемь порядков) возрастание проводимости (рис. 9б).

Оценка величины порога протекания дает значение $\sim 2.01 \pm 0.83$.

Было установлено, что при концентрации НПГ менее 10.0 мас. % наблюдается линейная зависимость проводимости от частоты, т.е. концентрация наполнителя ниже порога перколяции. Сквозная проводимость (независимость от частоты) появляется при концентрации наполнителя 10.0 мас. %, однако остается весьма низкой и составляет 3.5×10^{-12} (Ом см) $^{-1}$. С дальнейшим увеличением концентрации наполнителя проводимость практически не меняется, хотя его содержание увеличивается в два раза.

Из зависимости σ от концентрации НПГ можно сделать вывод, что порог протекания в этих композитах близок к 7.0 мас. % (рис. 10). Это значительно ниже, чем в случае сферических частиц сопоставимой плотности [97, 98], и значительно выше, чем для композитов, наполненных ВОГ.

Диэлектрическая проницаемость увеличивается до концентрации наполнителя 5.0 мас. %, а затем падает до значений порядка 1.5 (рис. 10). Уменьшение диэлектрической проницаемости, по-видимому, связано со свойствами наполнителя. При достижении порога протекания наполнитель образует непрерывный трехмерный кластер контактирующих частиц, который при повышении 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 данном случае определенная доля объема композита состоит из воздушных пустот с $\epsilon' = 1$.

Сравнивая композиты с двумя типами наполнителя, можно отметить, что в случае ВОГ порог протекания (2%) существенно ниже, чем в случае НПГ (7%), а величина проводимости композитов с концентрацией выше порога протекания для ВОГ на семь–восемь порядков больше, чем в случае НПГ. Наблюдаемое отличие в свойствах композитов может быть связано как с различной проводимостью самих частиц наполнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице.

Для композиций, полученных твердофазным способом, проводимость линейно зависит от частоты и ее значения мало отличаются от проводимости ненаполненного полимера. Наличие линейной зависимости от частоты свидетельствует о прыжковом механизме проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. концентрация наполнителя находится ниже порога перколяции.

Необходимо еще раз отметить, что поскольку диапазоны концентраций наполнителя в компо-

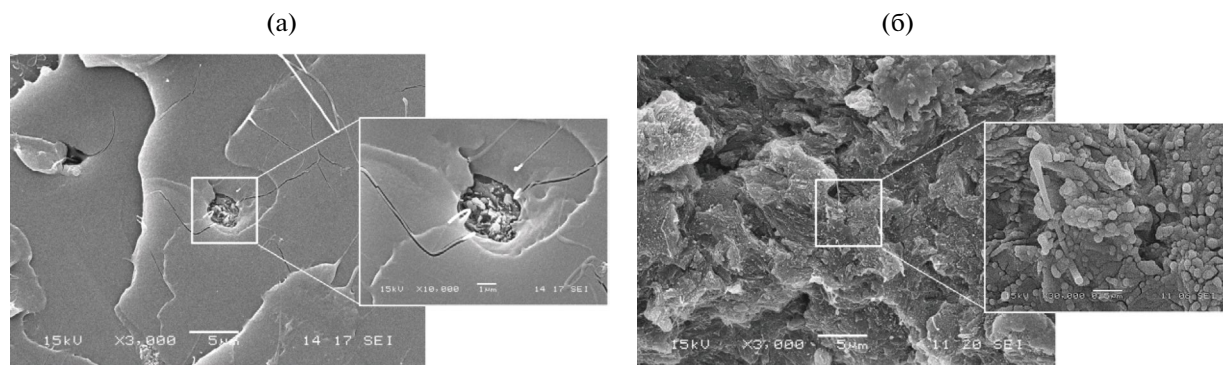


Рис. 11. СЭМ-изображения композиций полилактид–ВОГ, полученных жидкофазным способом, с содержанием наполнителя 0.25 (а) и 10.0 мас. % (б).

зициях, полученных жидкофазным и твердофазным способами, вследствие особенностей проведения синтеза значительно различаются между собой, единственной общей точкой для измерения их электрических характеристик является концентрация ВОГ, равная 0.25 мас. %.

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

Таким образом, электропроводящие композиции на основе полилактида с нанонаполнителями различного типа могут быть получены различными способами. Более высокая проводимость композиций, синтезированных твердофазным методом при одинаковой концентрации наполнителей, позволяет предположить, что порог протекания для этих композиций окажется ниже, чем для композиций, полученных жидкофазным способом. Данный вывод согласуется с результатами механических и теплофизических испытаний композиций, полученных твердофазным способом, и свидетельствующими о более равномерном распределении частиц в полимерной матрице.

МОРФОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, СОДЕРЖАЩИХ НАНОНАПОЛНИТЕЛИ

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

Изучение морфологии полученных композиций методом сканирующей электронной микро-

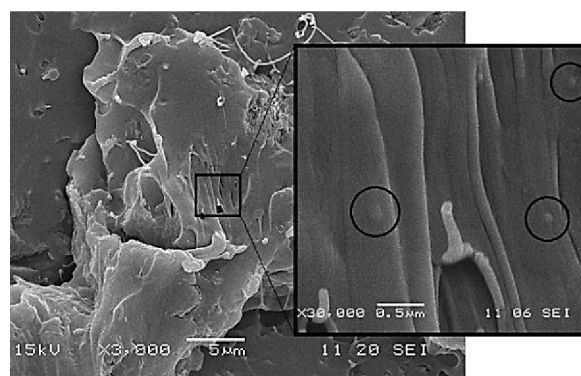


Рис. 12. СЭМ-изображения композиций полилактид–ВОГ, полученных твердофазным способом, содержащих 0.25 мас. % ВОГ.

скопии показало, что в композициях, содержащих ВОГ и полученных жидкофазным способом, частицы наполнителя коагулируют с образованием агрегатов, локализуемых в отдельных областях, причем увеличение концентрации ВОГ не приводит к изменению характера распределения частиц и их размеров, а только к возрастанию их объемной доли в композиционном материале (рис. 11).

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

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

В композициях полилактид–НПГ, полученных жидкофазным способом, отчетливо видно наличие системы пор на поверхности образцов, образующихся в процессе испарения растворителя

и приводящих к образованию микропористой структуры композита. Присутствие на сколах образцов агломератов нанонаполнителя при отсутствии трещин и впадин указывает на когезионное разрушение полимерной фазы.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные нанокомпозиты, содержащие графен и его производные, представляют собой перспективные композиционные материалы с улучшенными термическими и электрическими характеристиками. При этом графит, являющийся прекурсором для получения оксида графита и ВОГ, относительно дешев и достаточно широко распространен. Необходимо отметить, что фактор стоимости, вероятно, остается одним из основных преимуществ использования НПГ и ВОГ в нанокомпозитах по сравнению с углеродными нанотрубками, особенно с учетом постоянного возрастания объемов материалов, производимых с их использованием.

Однако при этом до сих пор существует множество проблем, решение которых будет способствовать наиболее полному раскрытию потенциала этих композиций.

Так, например, результаты, свидетельствующие о плохой межфазной адгезии в графен-полимерных композитах в отсутствие ковалентной связи или дополнительных нековалентных взаимодействий, таких как, в частности, водородные связи, подчеркивают важность изучения химии поверхности графена и необходимости дальнейшего развития этого направления. Более того, дефекты, вносимые в пластинки оксида графита при окислении графита, могут в конечном итоге приводить к ухудшению электропроводности и механических свойств композиций с ВОГ по сравнению с бездефектными графеновыми пластинами. Таким образом, методы получения бездефектных графеновых производных, сохраняющих его расширенную, сопряженную структуру, играют решающую роль для успешного применения композитов с их использованием. По мере совершенствования химического производства материалов на основе графена композиты с использованием этого класса наполнителей будут получать все более широкое распространение.

Поскольку интерес к подобным системам обусловлен широкими перспективами практического применения получаемых изделий, в этой связи разработка полимерных материалов с использованием в качестве полимерной матрицы представителя “зеленых” полимеров полилактида, получаемого из продукта брожения сельскохозяйственных отходов — молочной кислоты и графеновых наполнителей, способствует решению такой актуальной задачи, как утилизация композиционных материалов после окончания срока эксплуатации. Изучение влияния способа получения и природы графеновых нанонаполнителей на свойства образующихся композиций позволяет целенаправленно разрабатывать материалы, обладающие улучшенными по сравнению с исходным полилактидом прочностными и термическими характеристиками и повышенной электропроводностью, которые могут быть востребованы в таких современных технологических устройствах, как солнечные батареи, сенсорные экраны, плазменные мониторы и т.д.

Проведенное исследование влияния способа получения композиций полилактида с ВОГ и НПГ и углубленное сравнительное изучение их свойств способствуют расширению существующих представлений о свойствах полимерных композиционных материалов, разрабатываемых на основе не только синтетических полимеров, но и полимеров, синтезируемых из растительного сырья, и различных углеродных нанонаполнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-003690) и по Государственному заданию Федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tiwari S., Sahoo S., Wang N., Huczko A.* // J. Sci.: Adv. Mater. Devices. 2020. V. 5. P. 10.
2. *Mbayachi V.B., Ndayiragije E., Sammani T., Taj S., Mbuta E.R., Khan A.U.* // Results Chem. 2021. V. 3. P. 100163.
3. *Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S.* // JOM. 2023. V. 75. P. 614.
4. *Zhu Y, Ji H., Cheng H.-M., Ruoff R.S.* // Natl. Sci. Rev. 2018. V. 5. P. 90.
5. *Choi S.H., Yun S.J., Won S.B., Oh C.S., Kim S.M., Kim K.K., Lee Y.H.* // Nat. Commun. 2022. V. 13. P. 1484.
6. *Kamali A.R., Fray D.J.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 11310.

7. Eigler S., Enzelberger-Heim M., Grimm S., Hofmann P., Kroener W., Geworski A., Dotzer C., Röckert M., Xiao J., Papp C., Lytken O., Steinruck H.-P., Müller P., Hirsch A. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 3583.
8. Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 3324.
9. Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.-S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y., Kim Y.-J., Kim K.S., Ozyilmaz B., Ahn J.-H., Hong B.H., Iijima S. // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. P. 574.
10. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 132.
11. Yi M., Shen Z. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 11700.
12. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 563.
13. Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G. // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 101.
14. Lin L., Peng H., Liu Z. // *Nat. Mater.* 2019. V. 18. P. 520.
15. Zhang X., Hikal W.M., Zhang Y., Bhattacharia S.K., Li L., Panditrao S., Wang S., Weeks B.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 141905.
16. Zhang Z.Z., Fu X.L., Yu H.J., Tao W.J., Mao C.J., Chen J.S., Wu M., Chen P. // *Compos. Commun.* 2021. V. 24. P. 100661.
17. Aftab S.M.A., Shaikh R.B., Saifullah B., Hussein M.Z., Ahmed K.A. // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2083. P. 030002.
18. Kausar A., Ahmad I., Eisa M.H., Maaza M. // *C – J. Carb. Res.* 2023. V. 9. P. 29.
19. Bagade S.S., Patel S., Malik M.M., Patel P.K. // *C – J. Carb. Res.* 2023. V. 9. P. 70.
20. Mahmoudi T., Wang Y., Hahn Y.-B. // *Nano Energy.* 2018. V. 47. P. 51.
21. Iqbal T., Fatima S., Bibi T., Zafar M. // *Opt. Quantum Electron.* 2021. V. 53. P. 228.
22. Sengupta J., Hussain C.M. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 3146.
23. El-Kady M.F., Shao Y., Kaner R.B. // *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. P. 16033.
24. Li C., Zhang X., Sun C., Wang K., Sun X., Ma Y. // *J. Phys., Appl. Phys.* 2019. V. 52. P. 143001.
25. Dong Y., Wu Z.-S., Ren W., Cheng H.-M., Bao X. // *Sci. Bull.* 2017. V. 62. P. 724.
26. Velasco A., Ryu Y.K., Bosca A., Ladron-de-Guevara A., Hunt E., Zuo J., Pedros J., Calle F., Martinez J. // *Sustain. Energy Fuels.* 2021. V. 5. P. 1235.
27. Ke Q., Wang J. // *J. Materiomics.* 2016. V. 2. P. 37.
28. Yang C. // *Int. J. Smart Grid Clean Energy.* 2021. V. 12. P. 1.
29. Bokhari S.W., Siddique A.H., Sherrell P.C., Yue X., Karumbaiah K.M., Wei S., Ellis A.V., Gao W. // *Energy Reports.* 2020. V. 6. P. 2768.
30. Achoa G.L., Mattos P.A., Clements A., Roca Y., Brooks Z.E. // *J. Biomater. Appl.* 2023. V. 38. P. 313.
31. Daneshmandi L., Barajaa M., Rad T.A., Sydlík S.A., Laurencin C.T. // *Adv. Healthc. Mater.* 2021. V. 10. P. 1.
32. Malisz K., Swieczko-Zurek B. // *Crystals.* 2023. V. 13. P. 1413.
33. Arshad F., Nabi F., Iqbal S., Khan R.H. // *Colloids Surf., Biointerfaces.* 2022. V. 212. P. 112356.
34. Ruh G., Wittmann G., Koenig G., Neumaier D. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 1056.
35. Majumder S., Patil N., Dutta S. // *Carbon.* 2024. V. 216. P. 118557.
36. Quinones J.T., Yun M. // *Microelectron. Eng.* 2023. V. 269. P. 111915.
37. Rosso M.D., Brodie C.H., Ramalingam S., Cabral D.M., Pensini, Singh E.A., Collier C.M. // *Scientific Reports.* 2019. V. 9. P. 5773.
38. Liu J., Bao S., Wang X. // *Micromachines.* 2022. V. 13. P. 184.
39. Lee G., Yang G., Cho A., Han J.M., Kim J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 14198.
40. Zhang R., Yu X., Yang Q., Cui G., Li Z. // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 294. P. 123613.
41. Tang S., Lei B., Feng Z., Guo H., Meng P.Z.G. // *Coatings.* 2023. V. 13. P. 1120.
42. Wang P., Cai D. // *Int. J. Photoenergy.* 2020. V. 2020. P. 1.
43. Ollik K., Lieder M. // *Coatings.* 2020. V. 10. P. 883.
44. Yan Q.L., Gozin M., Zhao F.Q., Cohen A., Pang S.P. // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 4799.
45. Yin S., Lu Z.H., Bai H.R., Liu X.Y., Li H., Hu Y.B. // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 3315.
46. Li S.N., Niu Z.T., Jiao Y.K., Jin P., Yang D.S., Bai C.F., Liu J., Li G., Luo Y. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 22806.
47. Lin L.P., Tan M.T.T. // *Biosens. Bioelectron.* 2023. V. 237. P. 115492.
48. Ashraf G., Aziz A., Iftikhar T., Zhong Z.-T., Asif M., Chen W. // *Biosensors.* 2022. V. 12. P. 1183.

49. Ansari G., Pal A., Srivastava A.K., Verma G. // Opt. Laser Technol. 2023. V. 164. P. 109495.
50. Soman G., Vandana M., Hegde G. // Sens. Int. 2023. V. 4. P. 100243.
51. Li B., Wu X., Shi C., Dai Y., Zhang J., Liu W., Wu C., Zhang Y., Huang X., Zeng W. // Surf. Interfaces. 2023. V. 36. P. 102525.
52. Pareek S., Jain U., Bharadwaj M., Saxena K., Roy S., Chauhan N. // Anal. Biochem. 2023. V. 663. P. 115015.
53. Shahnaz T., Hayder G., Shah M.A., Ramli M.Z., Ismail N., Hua C.K., Zahari N.M., Mardi N.H., Selamat F.E., Kabilmiharbi N. // J. Mater. Res. Technol. 2024. V. 28. P. 2671.
54. Fu X., Lin J., Liang Z., Yao R., Wu W., Fang Z., Zou W., Wu Z., Ning H., Peng J. // Surf. Interfaces. 2023. V. 37. P. 102747.
55. Li J., Gunister E., Barsoum I. // J. Compos. Mater. 2019. V. 53. P. 1.
56. Lewis J.S., Perrier T., Barani Z., Kargar F., Balandin A.A. // Nanotechnology. 2021. V. 32. P. 142003.
57. Harito C., Zaidi S.Z.J., Putra B.R., Hardiansyah A., Khalil M., Yuliarto B. // Sci. Eng. Compos. Mater. 2022. P. 49.
58. Bao T., Wangb Z., Zhao Y., Wangb Y., Yi X. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 26646.
59. Mohan V., Mariappan V.K., Pazhamalai P., Krishnamoorthy K., Kim S.J. // Carbon. 2023. V. 205. P. 328.
60. Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 75.
61. Shen C., Oyadiji S.O. // Mater. Today Phys. 2020. V. 15. P. 100257.
62. Sun Y.W., Papageorgiou D.G., Humphreys C.J., Dunstan D.J., Puech P. // Appl. Phys. Rev. 2021. V. 8. P. 021310.
63. Balandin A.A. // Nat. Mater. 2011. V.10. P. 569.
64. Ma W., Liu Y., Yan S., Miao T., Shi S., Xu Z., Zhang X., Gao C.J.N.R. // Nano Res. 2018. V. 11. P. 741.
65. Sharma N., Tomar S., Shkir M., Choubey R.K., Singh A. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 36. P. 730.
66. Chen L., Li N., Yu X., Zhang S., Liu C., Song Y., Li Z., Han S., Wang W., Yang P., Hong N., Ali S., Wang Z. // J. Chem. Eng. 2023. V. 462. P. 142139.
67. Tarhini A., Tehrani-Bagha A.R. // Appl. Compos. Mater. 2023. V. 30. P. 1737.
68. Jonoush Z.A., Farahani M., Bohloul M., Niknam Z., Golchin A., Hatamie S., Rezaei-Tavirani M., Omid M., Zali H. // Mini-Rev. Org. Chem. 2021. V. 18. P. 78.
69. Jilani A., Othman M.H.D., Ansari M.O., Hussain S.Z., Ismail A.F., Khan I.U. // Environ. Chem. Lett. 2018. V. 16. P. 1301.
70. Al-Sherbini A.-S., Bakr M., Ghoneim I., Saad M. // J. Adv. Res. 2017. V. 8. P. 209.
71. Compagnini G., Russo P., Tomarchio F., Puglisi O., D'Urso L., Scalese S. // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 505601.
72. Diagboya P.N., Olu-Owolabi B.I., Adebawale K.O. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 2536.
73. Mortazavi B., Hassouna F., Laachachi A., Rajabpour A., Ahzi S., Chapron D., Toniazzo V., Ruch D. // Thermochim. Acta. 2013. V. 552. P. 106.
74. Fu Y., Liu L., Zhang J., Hiscox W.C. // Polymer. 2014. V. 55. P. 6381.
75. Fu Y., Liu L., Zhang J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 14069.
76. Enikolopian N.S. // Macromol. Chem. Phys. 1984. № 8. P. 109.
77. Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А. М., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. №1. С. 133.
78. Rogovina S.Z., Gasyimov M.M., Lomakin S.M., Kuznetsova O.P., Ermolaev I.M., Shevchenko V.G., Shapagin A.V., Arbuzov A.A., Berlin A.A. // Mech. Compos. Mater. 2023. V. 58. P. 845.
79. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V., Gasyimov M.M., Kuznetsova O.P., Shilkina N., Shapagin A., Prut E., Berlin A. // Polym. Crystallization. 2022. V. 2022. P. 1.
80. Gasyimov M.M., Rogovina S.Z., Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Berlin A.A. // Polymer Science A. 2023. V. 65. P.550.
81. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Gasyimov M.M., Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Mel'nikov V.P., Berlin A.A. // Polymer Science D. 2023. V. 16. P. 161.
82. Rogovina S.Z., Gasyimov M.M., Lomakin S.M., Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Arbuzov A.A., Berlin A.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. P. 1376.
83. Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
84. McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Alonso M.H., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K., Aksay I.A. // Chem. Materials. 2007. V. 19. P. 4396.
85. Sengupta I., Chakraborty S., Talukdar M., Pal S.K., Chakraborty S. // J. Mater. Sci. Res. 2018. V. 33. P. 4113.
86. Cenicerós-Reyes M.A., Marín-Hernández K.S., Sierra U., Saucedo-Salazar E.M., Mendoza-Resendez R., Luna C., Hernández-Belmares P.J., Rodríguez-Fernández O.S., Fernández-Tavizón S., Hernández-Hernández E., Díaz Barriga-Castro E. // Surf. Interfaces. 2022. V. 35. P. 102448.

87. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2118.
88. Jakhar R., Yap J.E., Joshi R. // Carbon. 2020. V. 170. P. 277.
89. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
90. Alexandre M., Dubois P. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 28. P. 1.
91. Fornes T.D., Paul D.R. // Polymer. 2003. V. 44. P. 4993.
92. Goncalves C., Goncalves I.C., Magalhaes F.D., Pinto A.M. // Polymers. 2017. V. 9. P. 269.
93. Murariu M., Dechief A.L., Bonnaud L., Paint Y., Gallos A., Fontaine G., Bourbigot S., Dubois P. // Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95. P. 889.
94. Ivanov E., Kotsilkova R., Xia H., Chen Y., Donato R.K., Donato K., Godoy A.P., Di Maio R., Silvestre C., Ciminno S., Angelov V. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 1209.
95. Anwer M.A.S., Naguib H.E. // Compos. B. Eng. 2016. V. 91. P. 631.
96. Jonscher A.K. // Nature. 1977. V. 267. P. 673.
97. Kim D.W., Lim J.H., Yu J. // Compos. B. Eng. 2019. V. 168. P. 387.
98. De Sousa D.E.S., Scuracchio C.H., De Barra G.M., De Lucas A.A. // Multifunc. Polym. Comp. 2015. V. 7. P. 245.