

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2023 г. С. З. Роговина^{1, *}, М. М. Гасымов¹, С. М. Ломакин^{1, 2}, О. П. Кузнецова¹,
В. Г. Шевченко^{1, 3}, А. А. Арбузов⁴, А. А. Берлин¹

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

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

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

⁴Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 05.02.2023;

после доработки 10.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

В жидкой фазе синтезированы наполненные композиции полилактида с наноразмерными пластинами графита (НПГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ). Проведено сравнительное исследование механических, электрических и термофизических характеристик композиций в зависимости от природы наполнителей. Установлено незначительное различие механических параметров композиций, содержащих в качестве наполнителей НПГ и ВОГ. В то же время при изучении электрических свойств обнаружено, что использование ВОГ в качестве наполнителя приводит к получению композиций с более низким порогом протекания, чем в случае использования НПГ, и повышенной проводимостью. Методом ДСК показано, что композиции, содержащие в качестве наполнителя НПГ, обладают более высокой степенью кристалличности по сравнению с аналогичными композициями, содержащими ВОГ. Этот факт обусловлен особенностями структуры наполненных композиций, влияющими на скорость образования зародышей кристаллитов полилактида на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НПГ и несовершенных частиц ВОГ. Таким образом, использование различных углеродных наполнителей может способствовать получению композиций, различающихся по своим характеристикам.

Ключевые слова: полилактид, наноразмерные пластины графита, восстановленный оксид графена, термические и механические свойства, термостабильность, электропроводность.

DOI: 10.31857/S0207401X23110080, EDN: VEMEDJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Наполненные полимерные композиты с улучшенными прочностными и термическими характеристиками являются высоко востребованным типом современных композиционных материалов, успешно используемых в различных областях. Среди различных полимерных композиционных материалов особый интерес представляют композиты, содержащие наноразмерные углеродные наполнители, такие как графен и его производные, являющиеся двумерными слоистыми материалами. Уникальные характеристики двумерных соединений углерода придают композиционным материалам, получаемым с их использованием, целый комплекс новых свойств, вклю-

чая повышенную механическую и термическую стабильность, а также электропроводность [1–7].

Терморасширенный графит имеет пористую структуру, состоящую из нескольких графеновых слоев [8, 9]. В то же время наноразмерные пластины графита (НПГ), будучи значительно дешевле монослойного графена, могут успешно использоваться в качестве наполнителей.

Оксид графена (ОГ), получаемый путем окисления графита по методу Хаммера, не может быть использован как аналог графена, поскольку является диэлектриком и не проводит электрический ток, что ограничивает потенциальные области его применения [10]. Однако при восстановлении ОГ количество функциональных групп на его по-

верхности уменьшается, что приводит к образованию графеноподобных материалов, в частности восстановленного оксида графена (ВОГ), сходных по структуре и свойствам [11].

Разработка новых полимерных материалов на основе синтезируемого из возобновляемого растительного сырья (молочной кислоты) термопластичного полиэфира полилактида (ПЛА), являющегося в настоящее время одним из наиболее перспективных “зеленых” полимеров, и углеродных наноразмерных наполнителей – НПП и ВОГ – одно из перспективных направлений работ, проводимых в этой области. Необходимо отметить, что присущие ПЛА такие недостатки, как низкая термостабильность и повышенная хрупкость, могут быть устранены либо путем получения смесевых композиций ПЛА с другими полимерами, либо при использовании различных наполнителей [12, 13].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был полилактид марки 4043D производства компании Nature Works (USA) со следующими характеристиками: $M_w = 1.3 \cdot 10^5$ г/моль, $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$, прозрачность 2.1%. В качестве наполнителей были использованы эксфолированные НПП и ВОГ.

Наноразмерные пластины графита (XG Sciences, Michigan State University, USA) обладают следующими характеристиками: диаметр частиц $d = 10$ нм, длина $L = 5$ мкм, отношение $L/d = 500$, плотность – 1.8 г/см³. Удельная поверхность НПП, определенная по методу Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ), составляет 120–150 м²/г.

Синтез ВОГ осуществляли в несколько стадий согласно [14]: вначале путем окисления кристаллического графита раствором KMnO_4 в кислой среде по методу Хаммерса был синтезирован ОГ, из которого в дальнейшем в процессе восстановления был получен ВОГ. Термическое восстановление ОГ проводили в трубчатой печи при 900°C , 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.

Элементный анализ НПП и ВОГ осуществляли методом локального рентгеноспектрального анализа на приборе JSM-7401F производства компании Jeol (Japan) при энергии электронного пучка 10 кВ [14]. Определение дисперсного состава НПП и ВОГ методом лазерной дифракции проводили в жидкой среде на анализаторе размеров частиц Frisch Analysette 22 Mirotect plus производства фирмы “Fritsch” (Germany), разрешающая способность которого лежит в диапазоне 0.08–2000 мкм.

При получении пленочных композиций ПЛА, содержащих различное количество НПП и ВОГ, ПЛА предварительно растворяли в CH_2Cl_2 при 22°C в течение 48 ч. К полученному раствору добавляли расчетное количество наполнителей и подвергали растворенную смесь сонификации в ультразвуковой бане в течение 30 мин при температуре 12°C . После этого растворитель удаляли на роторном испарителе, а образующуюся смесь сушили до постоянного веса при 55°C в течение 4 ч. Таким образом были получены композиции ПЛА–НПП с содержанием НПП в интервале концентраций от 0.25 до 20 мас.% и ПЛА–ВОГ, содержащие от 0.25 до 15 мас.% ВОГ.

Для проведения теплофизических, механических и электрических измерений образцы ПЛА и композиции ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ различного состава прессовали на прессе “Carver” (USA) при 180°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением со скоростью 15 град/мин. Толщина полученных пленок составляла от 0.18 до 0.25 мм.

Теплофизические характеристики полученных композиций измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204 F1 производства компании Netzsh (Germany) со скоростью нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона в двухциклическом динамическом режиме нагревания и охлаждения в диапазоне $25\text{--}200^\circ\text{C}$ со скоростью 10 К/мин [15, 16].

Механические испытания проводили на разрывной машине Instron-3365 (High Wycombe, Great Britain). Из полученных диаграмм рассчитывали значения модуля жесткости (E), разрывного напряжения (σ_p) и удлинения при разрыве (ϵ_p) [17].

Диэлектрические свойства композитов (диэлектрическая проницаемость, потери, электрический модуль и проводимость) исследовали в диапазоне частот $10^{-1}\text{--}10^6$ Гц с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha-A (Novocontrol Technologies GmbH, Germany) и диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 и 30 мм.

Исследование размеров пор проводили с использованием метода рентгеновской микротомографии, позволяющего изучать внутренний объем объекта без разрушения образца. Сканирование образцов выполняли на рентгеновском микротомографе SkyScan 1172 (Bruker, Belgium).

Морфологию НПП и ВОГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа (JSM-6510LV JEOL, Japan).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты элементного анализа и величины удельной поверхности наночастиц ВОГ и НПП. Как следует из сравнительного анализа приведенных величин, содержание кислорода (кислородсодержащих групп) в ВОГ практически на порядок выше, чем в структуре эксфолиированного графита – 23.0 и 2.6% соответственно. Следствием повышенного содержания кислородсодержащих групп в наполнителе ВОГ является его более разрыхленная, гофрированная поверхность по сравнению с планарной структурой (поверхностью) НПП, что подтверждается данными СЭМ (рис. 1), в результате чего удельная поверхность ВОГ, определенная методом БЭТ, приблизительно в 3 раза превышает удельную поверхность НПП.

Как видно из микрофотографий, наполнители характеризуются слоистой чешуйчатой структурой, особо отчетливо видной при больших увеличениях. При этом наночастицы ВОГ обладают более мелкими структурными элементами.

На рис. 2 приведены кривые распределения частиц порошков ВОГ и НПП, полученных методом лазерной дифракции. Из кривой распределения частиц ВОГ видно, что их размер варьируется от 0.34 до 80 мкм, причем максимум на кривой распределения соответствует 24.29 мкм. Содержание фракции с размерами частиц менее 42 мкм составляет около 90%, из них доля с частицами менее 12 мкм соответствует примерно 25%. В то же время из кривой распределения частиц НПП (рис. 2) следует, что их размеры находятся в интервале от 2.24 до 88.4 мкм, причем максимум на кривой распределения соответствует 29.63 мкм. Содержание фракции с размерами частиц менее 42 мкм составляет около 85%, из них доля частиц размерами менее 12 мкм – примерно 20%. Размеры частиц ВОГ, представленных на микрофотографии

Таблица 1. Данные элементного анализа наночастиц ВОГ и НПП

Наночастицы	Элементный состав, мас.%		
	С	О	N
ВОГ	74.1	23.0	–
НПП	96.6	2.6	–

СЭМ, равняются приблизительно 4 мкм, т.е. соответствуют размерам частиц, описываемым кривой распределения.

Как известно, в общем случае основными факторами, влияющими на свойства наполненных композиционных материалов, являются природа наполнителя, степень дисперсности и равномерность распределения наночастиц [18–20]. При этом деформационное поведение полимерных систем, содержащих наполнители, зависит как от размера и формы включений, так и от морфологии полимерной матрицы. В работе было проведено сравнительное исследование механических свойств композиций ПЛА с различными наполнителями.

Полученные механические характеристики ПЛА и его композиций с ВОГ и НПП приведены на рис. 3. Поскольку композиции ПЛА–ВОГ при больших содержаниях ВОГ (более 5 мас.%) обладают высокой жесткостью, то получить из них образцы для проведения механических испытаний не представлялось возможным.

Из рассмотрения приведенных на рис. 3 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 зна-

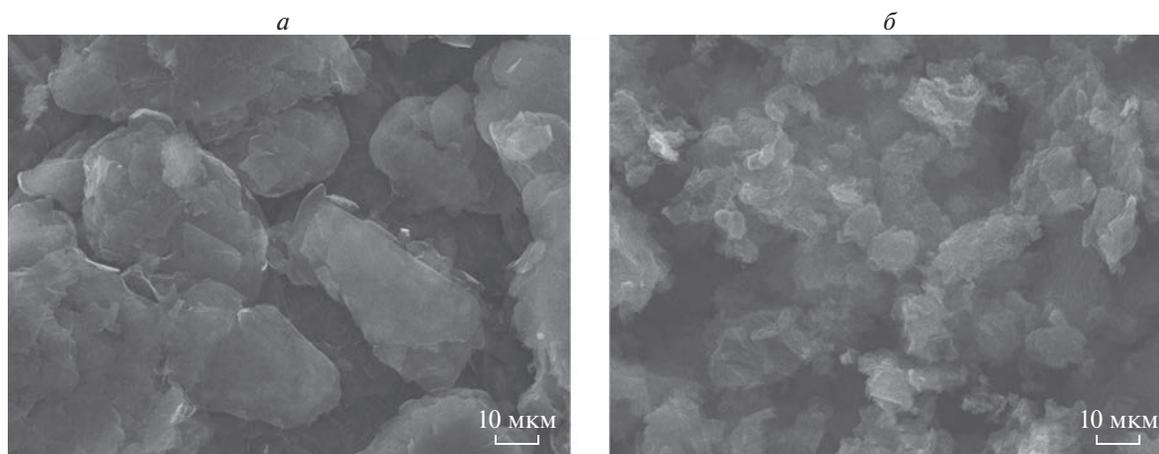


Рис. 1. Изображения частиц НПП (а) и ВОГ (б), полученные методом СЭМ.

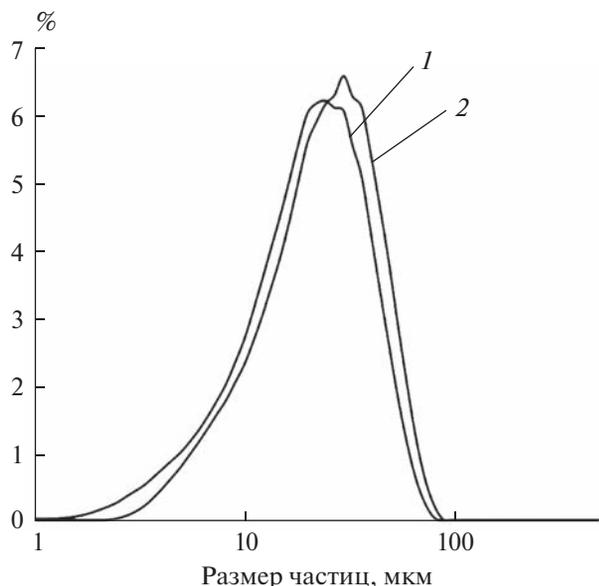


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц ВОГ (1) и НПГ (2) по размерам.

чения модуля упругости и удлинения при разрыве композиций, содержащих различные наполнители, практически одинаковы, тогда как разрывное напряжение образцов, содержащих НПГ, несколько выше.

Сравнительное изучение электрических свойств композиций ПЛА–ВОГ и НПГ–ВОГ, являющихся важными характеристиками подобных систем, показало, что они несколько различны. Известно, что для того чтобы композиты обладали электрической проводимостью, концентрация электропроводящего наполнителя должна быть выше порога перколяции [21, 22].

На рис. 4а представлены зависимости проводимости σ от частоты для композиций ПЛА–ВОГ при различных концентрациях наполнителя. 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. Как видно из

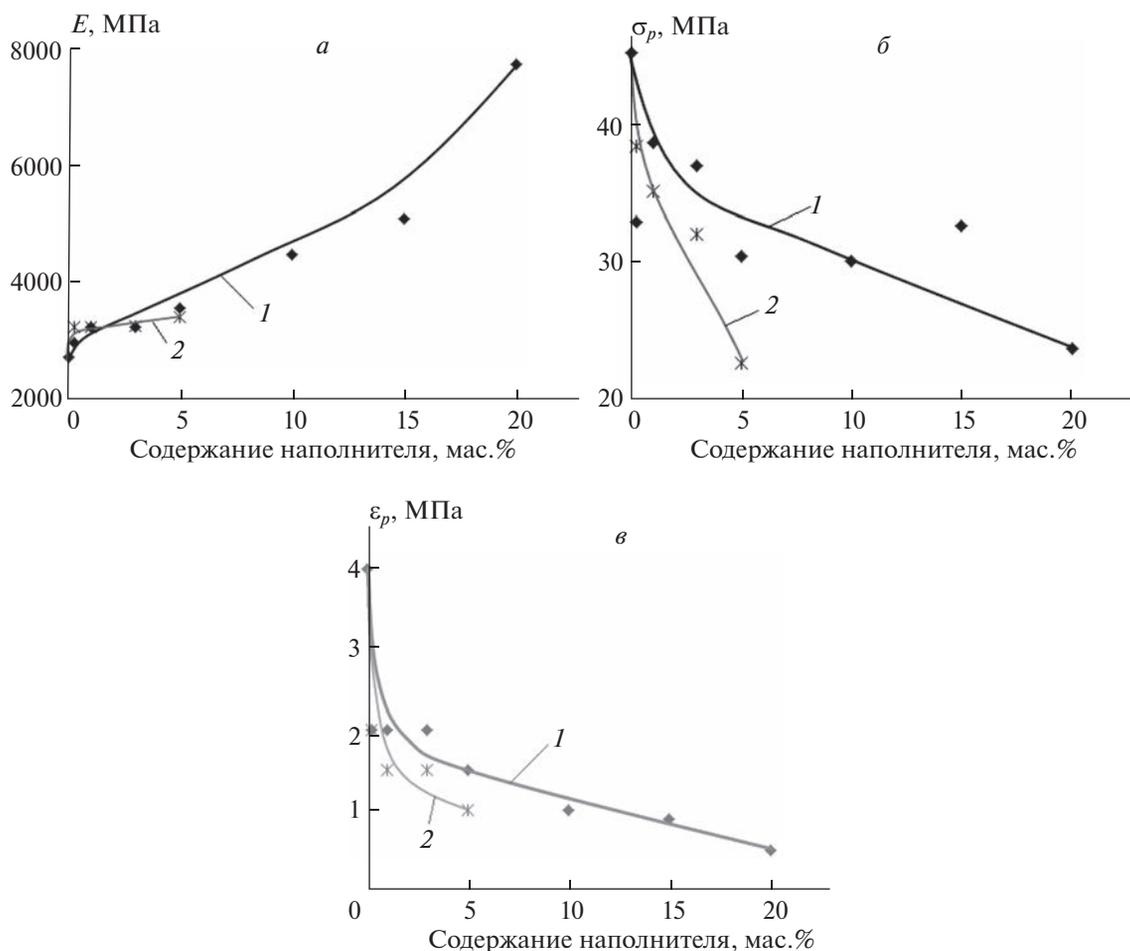


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E_0 (а) разрывного напряжения σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) композиций от концентрации наполнителя: 1 – НПГ, 2 – ВОГ.

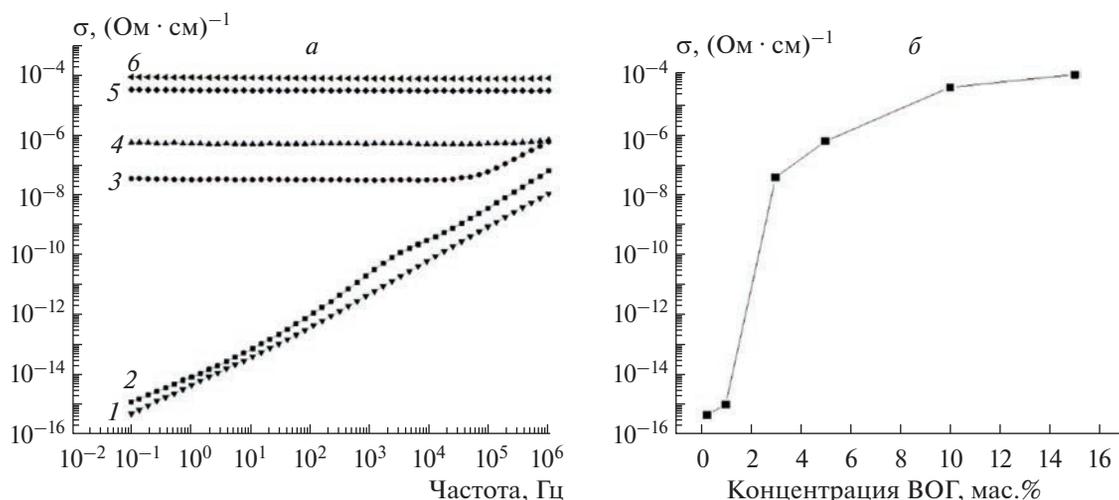


Рис. 4. *a* – Зависимость проводимости σ композиции ПЛА–ВОГ от частоты при различных концентрациях наполнителя: 1 – 0,25, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 15 мас.%; *б* – зависимость проводимости (на низких частотах) от концентрации наполнителя композиций, полученных жидкофазным способом.

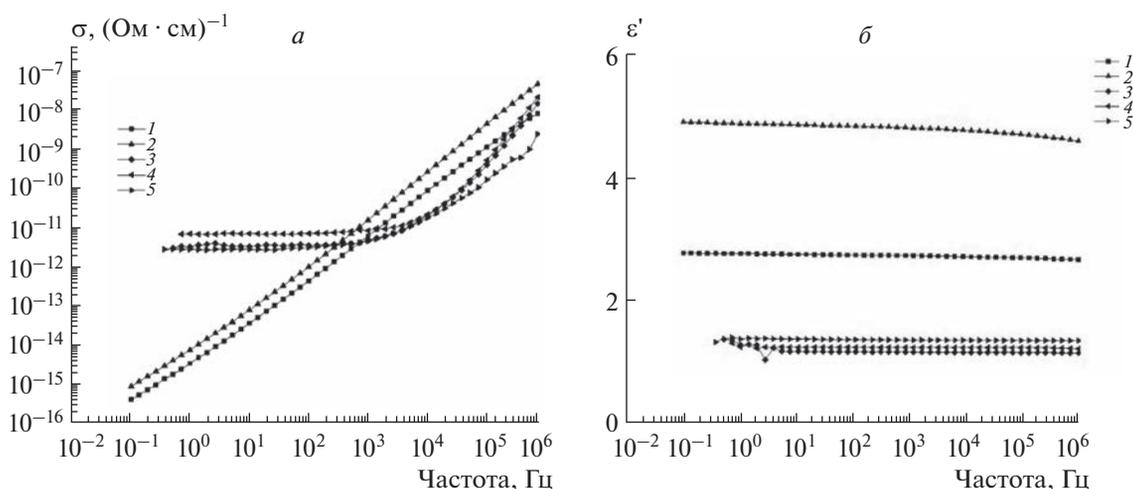


Рис. 5. *a* – Зависимости проводимости σ от частоты при различных концентрациях НПГ: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 15, 4 – 20 мас.%; *б* – зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' композиций от частоты при тех же концентрациях НПГ.

данных, приведенных на рис. 4*a*, для композитов 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. 4*б*). Оценка порога протекания дает величину, равную ~2%.

Электрические свойства композиций ПЛА–НПГ были исследованы в интервале концентраций наполнителя от 1 до 15 мас.%. На рис. 5 приведены зависимости проводимости σ (*a*) и ди-

электрической проницаемости (*б*) от частоты при различных концентрациях НПГ.

Как видно из рис. 6*a*, 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: $3,5 \cdot 10^{-12} (\text{Ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$. С дальнейшим увеличением концентрации наполнителя проводимость практически не изменяется, хотя его содержание увеличивается в два раза (рис. 6).

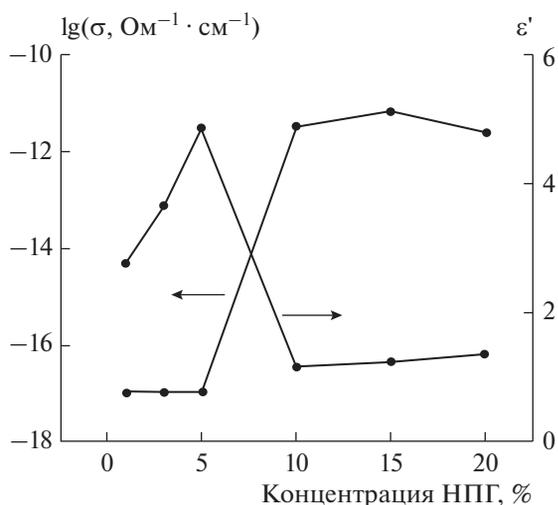


Рис. 6. Зависимость проводимости (на низких частотах) и диэлектрической проницаемости композиций от концентрации НПП.

Из рассмотрения зависимости σ от концентрации НПП можно сделать вывод, что порог протекания в этих композитах близок к 7% (рис. 6), что значительно ниже, чем в случае сферических частиц сопоставимой плотности [23–25], и намного превышает соответствующие значения для композитов, наполненных ВОГ. Диэлектрическая проницаемость увеличивается до концентрации НПП в 5%, а затем падает до значений ~ 1.5 (рис. 5б, рис. 6). 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 последних не уплотняется, а только расширяется, что приводит к увеличению пористости композита. Это проявляется в снижении диэлектрической проницаемости (ϵ''), поскольку в этом случае определенная доля объема композита состоит из воздушных пустот с $\epsilon' = 1$.

Сравнивая композиты с двумя типами наполнителя, можно отметить, что в случае использования ВОГ порог протекания (2%) существенно ниже, чем в случае использования НПП (7%), а проводимость композитов, содержащих ВОГ, при концентрациях наполнителя выше порога протекания на 7–8 порядков больше, чем в случае НПП. Такое различие в свойствах композитов может быть связано как с различной проводимостью самих частиц наполнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице.

При исследовании теплофизических свойств изучаемых систем температуры и тепловые эффекты стеклования, релаксации, “холодной” кристал-

лизации и плавления исходного ПЛА и композиций ПЛА с НПП и ВОГ определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Степень кристалличности ПЛА и ПЛА в композициях (в %) вычисляли по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{кр}}}{\Delta H_{\text{пл}}^{100}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — величина энтальпии плавления полимера, $\Delta H_{\text{кр}}$ — энтальпия кристаллизации (энтальпия “холодной” кристаллизации), а ΔH_m^{100} — теоретическая величина энтальпии плавления стопроцентного кристаллического полилактида, равная 93.6 Дж/г [25].

На рис. 7 представлены ДСК-термограммы, полученные при первичном (а) и вторичном (б) нагревании композиций ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ, содержащих 1 и 5 мас.% наполнителей. Количественные характеристики стеклования, релаксации, “холодной” кристаллизации и плавления ПЛА и композиций ПЛА с НПП и ВОГ представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, при первичном и вторичном нагреваниях на всех ДСК-кривых композиций, содержащих 1 и 5 мас.% ВОГ и НПП, присутствуют пики стеклования при различных температурах, за исключением ДСК-кривых при первичном нагревании исходного ПЛА и его композиции с 5 мас.% ВОГ. На ДСК-кривых ПЛА и всех композиций ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ, полученных при вторичном нагревании, а также на кривой ПЛА–ВОГ с содержанием ВОГ 1 мас.%, полученной при первичном нагревании, наблюдаются пики энтальпии “релаксации”, сопровождающей переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние полилактидной матрицы композитов.

Кроме того, необходимо отметить наличие экзопика “холодной” кристаллизации на ДСК-кривых композиций ПЛА, содержащих 1 и 5 мас.% ВОГ и НПП, при вторичном нагревании, за исключением исходного ПЛА, и ДСК-кривых, относящихся к первичному нагреванию. При этом значение энтальпии $\Delta H_{\text{х.к}}$ при первичном нагревании для композиций ПЛА–НПП, содержащих 1 и 5 мас.% наполнителя и полученных в равновесных условиях испарения растворителя, выше аналогичных значений для композиций ПЛА с ВОГ. Вероятной причиной повышения степени кристалличности композиций ПЛА, содержащих в качестве наполнителя НПП, по сравнению с аналогичными композициями, содержащими ВОГ, является рост скорости образования зародышей (нуклеирующий эффект) кристаллитов ПЛА на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НПП, по сравнению с “дефектными” гофриро-

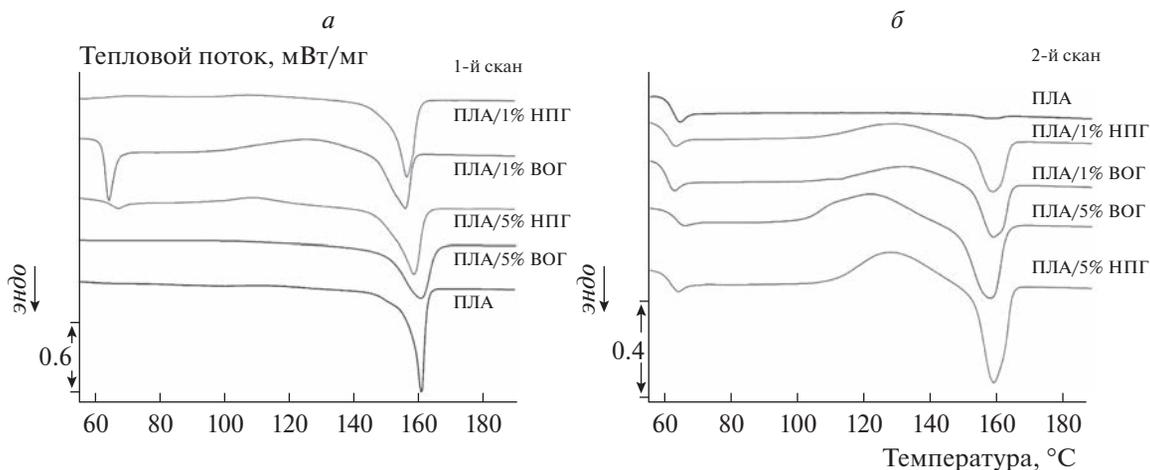


Рис. 7. *а* – ДСК термограммы ПЛА и его композиций, содержащих 1 и 5 мас.% наполнителей ВОГ и НПГ, при первичном нагревании, *б* – ДСК термограммы ПЛА и его композиций, содержащих 1 и 5 мас.% наполнителей ВОГ и НПГ, при вторичном нагревании.

ванными частицами ВОГ. Приведенные в табл. 1 количественные характеристики процентного содержания кислорода, свободной удельной поверхности НПГ и ВОГ, демонстрирующие десятикратное уменьшение процентного содержания кислородсодержащих групп частиц НПГ по сравнению с частицами ВОГ, являются дополнительным подтверждением данного предположения.

Обнаруженное уменьшение значений теплоты плавления и резкое падение степени кристалличности ПЛА и его композиций, содержащих 1 и 5 мас.% ВОГ и НПГ, свидетельствуют, согласно литературным данным [27], о преимущественном образовании при вторичном нагревании несовершенных β -кристаллитов полилактида.

Пористость полученных композиций, содержащих от 0.1 до 5 мас.% ВОГ, была изучена методом рентгеновской микротомографии, согласно [28]. Морфометрический анализ показал, что исследованные образцы являются неоднородными и характеризуются наличием объемных пор. Расчет пористости проводился с использованием программы СТАН. Полученные данные приведены на рис. 8. Как видно из этого рисунка, увеличение концентрации ВОГ от 0.1 до 0.25 мас.% приводит к резкому возрастанию пористости образцов (от 14 до 20.7 об.%), однако при дальнейшем повышении содержания ВОГ заметного изменения количества пор не наблюдалось. По-видимому, полученные значения пористости являются

Таблица 2. Термофизические характеристики исходного ПЛА и его композиций с ВОГ и НПГ различного состава

Образец	Нагревание	T_c , °C	T_p , °C	$T_{х.к.}$, °C	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{х.к.}$, Дж/г	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	χ , %
ПЛА	1-е	–	–	–	163.2	–	–31.1	33.2
	2-е	61.3	64.5	–	158	–	–0.6	0.7
ПЛА–НПГ, 1 мас.%	1-е	56.5	–	–	162.4	–	–31.8	32.2
	2-е	61.6	63.5	128.6	159.0	7.1	–10.9	4.0
ПЛА–ВОГ, 1 мас.%	1-е	62.8	65.0	131	161.3	4.4	–23.4	20.3
	2-е	62.2	63.2	129.2	160.0	7.5	–11.6	4.4
ПЛА–НПГ, 5 мас.%	1-е	64.6	–	111.0	162.8	5.8	–31.6	27.7
	2-е	61.1	64.5	127.1	158.5	16.5	–23.4	7.8
ПЛА–ВОГ, 5 мас.%	1-е	–	–	–	162.5	–	–29.6	31.6
	2-е	62.1	66.2	124	161.9	21.8	–26.0	4.5

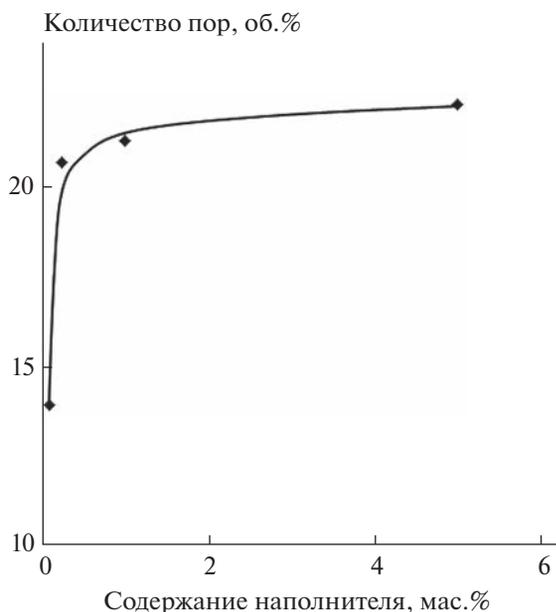


Рис. 8. Зависимость значений пористости композиций ПЛА–ВОГ от концентрации наполнителя.

предельными величинами для подобного рода систем.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиции полилактида (ПЛА) с углеродными наполнителями наноразмерными пластинами графита и восстановленным оксидом графена были получены путем смешения в растворе хлороформа под действием ультразвука. Методом элементного анализа определено содержание кислорода в наполнителях, а методом БЭТ измерена удельная поверхность. Проведенное сравнительное исследование механических, электрических и термических свойств композиций продемонстрировало зависимость изученных параметров от природы наполнителей. Показано, что механические характеристики слабо зависят от природы наполнителя. Так, значения модуля упругости и удлинения при разрыве композиций, содержащих НППГ и ВОГ, практически одинаковы, тогда как разрывное напряжение образцов, содержащих НППГ, несколько выше. В то же время в процессе изучения электрических свойств композиций было установлено, что при использовании ВОГ в качестве наполнителя порог протекания (2%) существенно ниже, чем в случае использования НППГ (7%), а проводимость композитов, содержащих ВОГ, при концентрациях наполнителя выше порога протекания на 7–8 порядков больше, чем в случае НППГ. Такое различие свойств композитов может быть связано как с различной проводимостью самих частиц на-

полнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице.

При изучении теплофизических свойств композиций обнаружено повышение степени кристалличности композиций ПЛА, содержащих в качестве наполнителя НППГ, по сравнению с аналогичными композициями с наполнителем ВОГ, обусловленное ростом скорости образования зародышей кристаллитов ПЛА на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НППГ по сравнению с “дефектными” гофрированными частицами ВОГ. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что использование различных углеродных наполнителей позволяет получать композиции, различающиеся по своим характеристикам.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом (проект № 22-23-003690).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mortazavi B., Hassouna F., Laachchi A. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 552. P. 106.
2. *Fu Y., Liu L., Zhang J. et al.* // *Polymer.* 2014. V. 55. № 24. P. 6381.
3. *Fu Y., Liu L., Zhang J.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. № 16. P. 14069.
4. *Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V. et al.* // *Polym. Cryst.* 2022. V. 2022. P. 1.
5. *Роговина С.З., Ломакин С.М., Гасымов М.М. и др.* // Все материалы. Энциклопед. справ. 2022. № 6. С. 11.
6. *Роговина С.З., Гасымов М.М., Ломакин С.М. и др.* // *Механика композит. материалов.* 2022. Т. 58. № 6. С. 1.
7. *Usachev S.V., Lomakin S.M., Koverzanova E.V. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2022. V. 712. P. 179227.
8. *Chen G., Wu D., Weng W. et al.* // *Carbon.* 2003. V. 41. P. 619.
9. *Liu W., Do I., Fukushima H.* // *Carbon Lett.* 2010. V. 11. № 4. P. 279.
10. *Zhu H., Ji D., Jiang L., Dong H.* // *Philos. Trans. Royal Soc. A.* 2013. V. 371. P. 20120308.
11. *Yamaguchi H., Murakami K., Eda G. et al.* // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 4945.
12. *Garlotta D.A.* // *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. № 2. P. 63.
13. *Hu C., Li Z., Wang Y. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2017. V. 9. № 5. P. 2318.
14. *Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. и др.* // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 5. С. 663.
15. *Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 49.
16. *Ломакин С.М., Хватов А.В., Сахаров П.А. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 11. С. 58.
17. *Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др.* // *Хим. Физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 56.
18. *Alexandre M., Dubois P.* // *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 2000. V. 28. P. 1.
19. *Fornes T.D., Paul D.R.* // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 4993.

20. *Gao Y., Picot O.T., Bilotti E. et al.* // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 86. P. 117.
21. *Balogun Y.A., Buchanan R.C.* // *Compos. Sci. Technol.* 2010. V. 70. № 6. P. 892.
22. *Arriagada P., Palza H., Palma P. et al.* // *J. Biomed Mater Res A.* 2017. V. 106. № 4. P. 1051.
23. *Kim D.W., Lim J.H., Yu. J.* // *Compos. B. Eng.* 2019. V. 168. P. 387.
24. *De Sousa D.E.S., Scuracchio C.H., De Barra G.M. et al.* // *Multifunc. Polym. Comp.* 2015. V. 7. P. 245.
25. *Linares A., Canalda J.C., Cagliao M.E. et al.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. P. 7090.
26. *Fischer E., Sterzel H., Wegner G.* // *Colloid Polym. Sci.* 1973. V. 990. P. 980.
27. *Müller A.J., Ávila M., Saenz G. et al.* *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications.* 1st ed. Oxfordshire: Royal Soc. Chem., 2015.
28. *Жорина Л.А., Кузнецова О.П., Роговина С.З. и др.* // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 12. С. 74.