

С. З. Роговина^{a}, М. М. Гасымов^a, С. М. Ломакин^{a,b}, О. П. Кузнецова^a,
И. М. Ермолаев^a, В. Г. Шевченко^{a,6}, А. В. Шапагин², А. А. Арбузов⁰,
А. А. Берлин^a*

^aФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

⁶Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, 117393 Россия

⁰Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071 Россия

⁰Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка
Московская обл., Россия

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИД—ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА НА ИХ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ

S. Z. Rogovina, M. M. Gasyimov, S. M. Lomakin, O. P. Kuznetsova, I. M. Ermolaev,
V. G. Shevchenko, A. V. Shapagin, A. A. Arbuzov, A. A. Berlin*

INFLUENCE OF THE METHOD OF OBTAINING FILLED POLYMER NANOCOMPOSITES OF POLYLACTIDE—REDUCED GRAPHENE OXIDE ON THEIR PROPERTIES AND STRUCTURE

Keywords: polylactide, reduced graphene oxide, shear strains, mechanical, electric, and thermophysical properties, scanning electron microscopy

Filled compositions of polylactide (PLA) with a reduced graphene oxide (RGO) at various components ratios were obtained by two independent methods: the solid-phase mixing of components under the action of shear strains and the liquid-phase synthesis in a chloroform solution with ultrasonic stirring. The influence of the structure of formed composites on the complex of their properties was studied. The method of scanning electron microscopy showed the

*Автор, с которым следует вести переписку: s.rogovina@mail.ru
Corresponding author: s.rogovina@mail.ru

formation of aggregates of RGO nanoparticles during the synthesis of compositions in the liquid phase, leading to a decrease in their strength and electrical characteristics. A comparative study of the thermophysical characteristics of polylactide in the compositions obtained by the solid- and liquid-phase methods was carried out, and the corresponding temperatures and heats of thermal transitions were determined, and the crystallinity of the compositions was calculated. The sharp drop observed in the crystallinity of PLA in the compositions synthesized in the solid phase was caused by amorphization of the polymer under the action of shear strains and by a decrease in the segmental mobility of macromolecules under these conditions.

Ключевые слова: полилактид, оксид графена восстановленный, деформации сдвиговые, свойства механические, электрические и теплофизические, микроскопия электронная сканирующая

Двумя независимыми способами — твердофазным смешением компонентов под действием сдвиговых деформаций и жидкофазным синтезом в растворе хлороформа при перемешивании ультразвуком получены наполненные композиции полилактоида (ПЛА) с восстановленным оксидом графена (ВОГ) различного состава. Изучено влияние структуры образующихся композитов на комплекс их свойств. Методом сканирующей электронной микроскопии показано образование агрегатов наночастиц ВОГ при синтезе композиций в жидкой фазе, приводящих к снижению их прочностных и электрических характеристик. Проведено сравнительное изучение термофизических характеристик ПЛА в композициях, полученных твердофазным и жидкофазным методами, и определены соответствующие температуры и теплота термических переходов, а также рассчитана кристалличность образцов. Обнаружено резкое падение кристалличности ПЛА в композициях, синтезированных в твердой фазе, обусловленное аморфизацией полимера под действием сдвиговых деформаций и снижением сегментальной подвижности макромолекул в этих условиях.

Введение

Существующий тренд на постепенный переход от синтетических полимеров, получаемых из нефтяных источников, к синтезируемым из природного сырья, становится все более очевидным. Среди различных полимеров такого типа наиболее перспективным является термопластичный алифатический полиэфир полилактид (ПЛА), получаемый поликонденсацией молочной кислоты [1, 2].

Молочная кислота — простейшая гидроксикислота, имеющая хиральный атом углерода и существующая в виде двух оптических *l*- и *d*-изомер-

ров. Сырьем для получения молочной кислоты могут служить различные углеводы, такие как глюкоза, сахароза, лактоза и др.

Существуют два способа синтеза ПЛА: прямой поликонденсацией молочной кислоты и полимеризацией лактида (димера молочной кислоты) с раскрытием цикла, причем второй способ используется наиболее часто и позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой [3, 4]. Варьируя время реакции, температуру, тип и количество катализатора, можно влиять на свойства образующегося полимера. Подбор оптимального катализатора является крайне важным аспектом данного процесса, так как от него зависят свойства и выход конечного продукта. Обычно для синтеза ПЛА используют металлоорганические катализаторы, которые дают хороший выход, однако загрязняют конечный продукт и затрудняют процесс его очистки, поэтому в настоящее время применяются альтернативные каталитические системы, не содержащие металлы.

Соотношение изомеров в полимере регулируют составом реакционной смеси (изменяют соотношение L,L-, D,L- и DD-лактида, вступающего в реакцию полимеризации) [5].

ПЛА обладает некоторыми недостатками, ограничивающими его использование, основными из которых являются низкая термостабильность и гидрофильность, а также повышенная хрупкость [2]. Эти недостатки могут быть устранены либо путем смешения ПЛА с полимерами, либо добавлением наполнителей.

В последние годы появились работы, направленные на создание полимерных материалов на основе ПЛА, содержащих в качестве наполнителей различные производные углерода, такие как многостенные углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, оксид графита (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ).

ОГ представляет собой ковалентное соединение графита с присоединенными к графеновым плоскостям различных кислородосодержащих (эпоксидных, карбоксильных, гидроксильных, эфирных и пр.) групп. Наличие дефектов, образующихся при окислении графита и остаточных кислородосодержащих групп, обуславливает снижение электропроводности, вследствие чего ОГ является отличным изолятором и эффективно применяется при производстве изолирующих покрытий, противопожарных пен и др. [6].

При восстановлении ОГ происходит частичное восстановление и удаление кислородосодержащих групп, в результате чего образуется ВОГ. Поэтому терморасширенный графит и ВОГ благодаря хорошей тепло- и электропроводности представляют собой перспективные наполнители при создании композитов, улучшающих не только физико-химические характеристики ПЛА, но и повышающие его теплостойкость [7—9].

В силу высоких значений электро- и теплопроводимости графена или графитовых нанопластин введение даже их незначительного количества в полимерную матрицу может привести к созданию тепло- и электропроводящих композитных материалов [10]. Композиции ПЛА с ВОГ активно

используют в биомедицине при создании биосовместимых изделий, обладающих высокой прочностью — скаффолдов и биоимплантов [11, 12].

Процессы термодеструкции композитов на основе ПЛА с графеновыми добавками также являются предметом интенсивного изучения, что связано с необходимостью решения проблем термостабильности и горючести этих материалов, в частности в [13] проведено исследование влияние ВОГ на пиролиз ПЛА.

Полимерные нанокомпозиты, содержащие производные графена, могут быть получены различными способами, обычно используемыми при получении полимерных композиций [14]. Основные методы создания подобных композиций — смешение коллоидных суспензий графеновых производных с полимерными растворами либо растворение полимеров в этих суспензиях, а также твердофазное смешение компонентов под действием сдвиговых деформаций.

В литературе имеется незначительное количество работ, посвященных твердофазному синтезу композиций, содержащих углеродные нанонаполнители. Так, например, в [15] смешение полимера с ВОГ проводили непосредственно в экструдере.

Ранее в многочисленных работах в условиях твердофазного смешения в смесителях различных типов (одношнековый диспергатор, смеситель Брабендера), в которых реализуется принцип совместного воздействия на материал давления и сдвиговых деформаций, были получены композиции на основе полимеров различных классов (полиэтилен, природные полисахариды, полиэферы полилактид и поли-(3-гидроксibuтират) и изучены их свойства [16—18].

Цель настоящей работы — получение твердофазным и жидкофазным способами наполненных полимерных композиций ПЛА-ВОГ и сравнительное исследование их свойств.

1. Экспериментальная часть

Исследовали полилактид марки 4043D (Nature Works, США) ($T_{\text{melt}} = 155$ °С, прозрачность 2,1%). В качестве наполнителя использовали ВОГ. Синтез осуществляли в несколько стадий: сначала окислением кристаллического графита раствором KMnO_4 в кислой среде по методу Хаммерса синтезировали оксид графита (ОГ), из которого затем восстановлением получили 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. [19]. Степень восстановления ОГ (С : О) согласно [20] составляет 42,6.

Определение дисперсного состава ВОГ методом лазерной дифракции проводили в жидкой среде на анализаторе размеров частиц Fritsch

Analysette 22 Microtec plus (“Fritsch”, Германия), разрешающая способность которого 0,08—2000 мкм.

Композиции ПЛА-ВОГ с содержанием ВОГ в диапазоне концентраций 0,05—0,25% по массе были получены под действием сдвиговых деформаций в смесителе закрытого типа Plastograph EC (Brabender®, Germany) при скорости вращения ротора 100 об/мин.

При получении композиций ПЛА-ВОГ жидкофазным способом исходный ПЛА предварительно растворяли в хлороформе. К полученному раствору добавляли расчетное количество ВОГ и перемешивали под действием ультразвука в течение 30 мин при температуре 20 °С. Затем растворитель удаляли на роторном испарителе, а полученную смесь сушили до постоянного веса. Последующим прессованием были получены образцы пленок, содержащие от 0,05 до 20% по массе ВОГ.

Для последующих исследований на лабораторном прессе Carver CH 4386.4010 при температуре 190 °С и давлении 10 МПа были отпрессованы пленки толщиной 0,3 мм.

Механические испытания проводили на разрывной машине “Instron-3365” (УК) в режиме одноосного растяжения при постоянной скорости перемещения верхней траверсы 5,0 мм/мин и комнатной температуре. Образцы имели форму двухсторонних лопаток с длиной рабочей части 35 мм и шириной 5 мм. Из диаграмм растяжения напряжение—удлинение (σ — ε) определяли модуль упругости E , предельные значения прочности σ_u и удлинения ε_u . Результаты усредняли по шести-семи образцам.

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

Теплофизические характеристики композиций измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 (Netzsch) со скоростью нагрева 10°/мин в атмосфере аргона.

Фазовую структуру композиций исследовали методом электронной сканирующей микроскопии (Jeol JSM 6060A, Япония). Во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 15 кэВ получены СЭМ-изображения, характеризующие морфологию поверхности сколов пленок объектов исследования. Предподготовка заключалась в магнетронном напылении золота в среде аргона на поверхность образца с целью получения токопроводящей пленки толщиной менее разрешающей способности электронного сканирующего микроскопа.

2. Результаты и обсуждения

В общем случае свойства наполненных композиций в значительной степени зависят от дисперсии нанонаполнителей и равномерности их

распределения в матрице полимера [21, 22]. В то же время эффект армирования в присутствии ВОГ может проявляться более значительно благодаря его межфазному взаимодействию с полимерной матрицей [23]. Однако нанонаполнители могут агрегировать и таким образом снижать эффективность своего присутствия [24]. Кроме того, необходимо учитывать такой важный фактор, как характеристическое отношение частиц, оказывающее влияние на свойства армированного материала [25, 26].

Как уже упоминали, в данной работе исследуемые композиции были получены двумя способами: в твердой фазе и в растворе хлороформа.

Преимуществом получения наполненных полимерных нанокомпозиций путем твердофазного смешения полимеров с различными наполнителями, в том числе и с углеродными наночастицами, под действием сдвиговых деформаций является отсутствие растворителя, что позволяет избежать стадии его удаления и, следовательно, делает процесс экологически чистым. Кроме того, проведение процесса в таких условиях должно способствовать более однородному распределению наночастиц наполнителя в полимерной матрице. Необходимо также отметить, что твердофазное воздействие на полимер сдвиговых деформаций, реализующихся в экструдере или смесителе Брабендера, как было показано в [27], приводит к его аморфизации, сопровождающейся разрушением кристаллической решетки, что облегчает протекание реакций в твердой фазе.

На рис. 1—*а* приведена кривая распределения частиц порошка ВОГ, полученная методом лазерной дифракции, а на рис. 1—*б* — микрофотография ВОГ, полученная методом СЭМ. Из кривой распределения видно, что размер частиц наполнителя варьируется от 0,34 до 80 мкм, причем максимум кривой распределения соответствует частицам размером 24,29 мкм. Содержание фракции с частицами менее 42 мкм — около 90%, из них доля с частицами менее 12 мкм примерно 25%.

Размер частиц ВОГ, приведенных на микрофотографии СЭМ, ~4 мкм, что соответствует размерам частиц, описываемых кривой распределения.

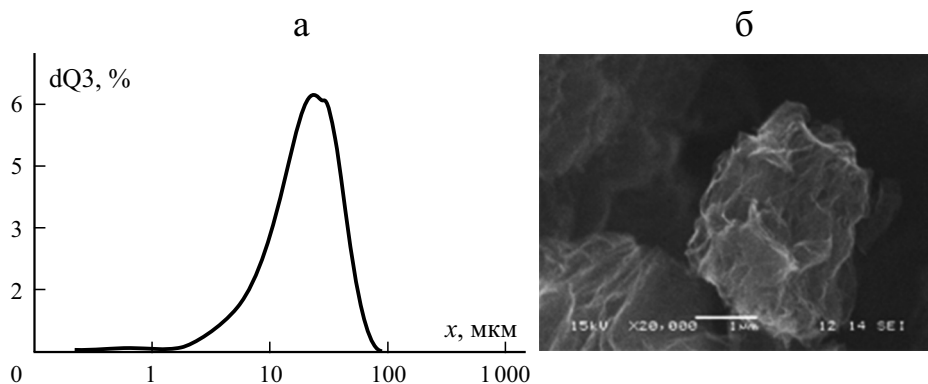


Рис. 1. Кривая распределения (*а*) и СЭМ-изображение (*б*) ВОГ.

Табл. 1.

Механические характеристики ПЛА и композиций ПЛА-ВОГ полученных разными способами

Содержание ВОГ в композиции, % по массе	E , МПа	σ_u , МПа	ε_u , %
Твердофазный способ			
ПЛА	2700±129	45,4±1,9	4,0±0,15
0,05	2720±136	46,3±1,6	2,0±0,1
0,10	2728±163	48,5±1,8	2,0±0,1
0,15	2755±138	50,4±1,5	2,1±0,1
0,20	2778±194	51,5±1,7	2,2±0,1
0,25	2788±167	52,5±2,1	2,5±0,05
Жидкофазный способ			
ПЛА	2900±174	47,7±2,1	3,0±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±0,05
0,25	3220±161	38,5±1,8	2,0±0,05
1,00	3230±221	35,2±1,5	1,5±0,02
3,00	3235±159	32,1±1,9	1,5±0,03
5,00	3390±203	22,6±1,4	1,0±0,01

2.1. Механические свойства композиций. Механические характеристики ПЛА и его композиций с ВОГ, полученных твердофазным и жидкофазным способами, приведены в табл. 1. Рассчитанные механические параметры ПЛА типичны для стеклообразных полимеров с низким удлинением при разрыве.

Сравнительное изучение данных показывает, что увеличение содержания наполнителя в интервале концентраций 0,05—0,25% по массе при твердофазном синтезе практически не влияет на значения модуля жесткости E , тогда как при жидкофазном синтезе происходит его незначительное повышение. Как известно, введение более жесткого по сравнению с полимерной матрицей наполнителя обычно приводит к возрастанию жесткости композиции, что объясняется передачей усилий на наполнитель, вследствие чего при условии хорошей адгезии происходит увеличение модуля Юнга. Данные табл. 1 коррелируют с полученными в [28, 29].

В случае, если увеличение концентрации наполнителя при твердофазном синтезе приводит к росту прочности, то при жидкофазном синтезе наблюдается падение значений прочности, особенно заметное при более высоких степенях наполнения. Это может быть связано с различиями в структуре композиций, возникающими вследствие неравномерности

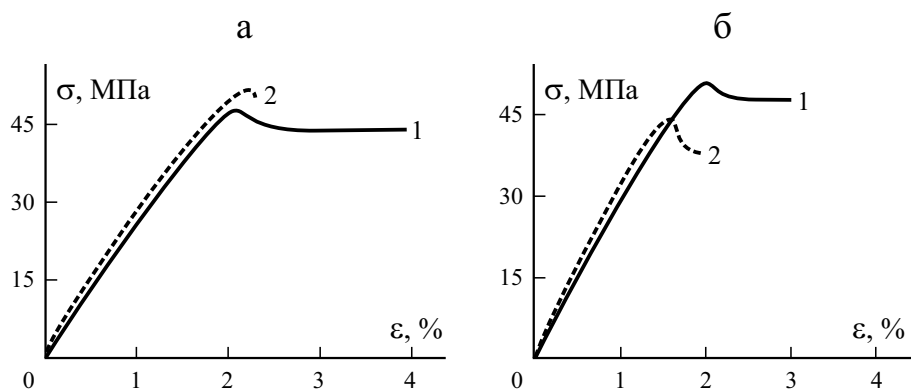


Рис. 2. Диаграммы растяжения σ — ε ПЛА (1) и композитов ПЛА-ВОГ (2), полученных в условиях твердофазного (а) и жидкофазного (б) синтеза, с содержанием наполнителя 0,25% по массе.

распределения частиц ВОГ. В этой связи необходимо отметить, что при проведении жидкофазного синтеза было заметно наличие черного слоя ВОГ, что свидетельствует о неравномерности перемешивания.

Значения удлинения композиций в зависимости от содержания нанонаполнителя изменяются незначительно, что объясняется высокой жесткостью системы, однако можно отметить, что при жидкофазном способе получения наблюдается более заметное падение разрывного удлинения.

Деформационное поведение полимерных систем, содержащих наполнитель, зависит от размера и формы включений, а также морфологии полимерной матрицы. В композитах на основе пластичных полимеров, деформирующихся с образованием шейки, введение наполнителя 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).

На рис. 2 приведены диаграммы растяжения σ — ε для ПЛА и смесей ПЛА-ВОГ, полученных в условиях твердофазного (рис. 2—а) и жидкофазного синтеза (рис. 2—б), с содержанием наполнителя 0,25% по массе. Видно, что при удлинении 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 твердофазным методом, деформируются однородно без образования “шейки”, т.е. напряжение в них монотонно возрастает по мере роста деформации (см. кривую 2 рис. 2—а). При растяжении композитов ПЛА-ВОГ, полученных в условиях жидкофазного синтеза, так же, как и для ПЛА, наблюдается образование “шейки” (см. кривую 2 рис. 2—б). При этом значения предела прочности σ_u и удли-

нения при разрыве ε_u для композиций значительно ниже, чем для исходного полимера.

Таким образом, наблюдаемые различия в изменении механических характеристик композиций, по-видимому, объясняются тем, что в условиях твердофазного синтеза частицы наполнителя более равномерно распределены в полимерной матрице. Это обуславливает возрастание прочности материала с увеличением содержания ВОГ, тогда как при синтезе в растворе частицы ВОГ находятся в агрегированном состоянии. Такая агрегация способствует образованию неоднородной структуры композиций, приводящей к снижению их прочностных характеристик.

2.2. Электрические свойства композиций. Одним из наиболее перспективных направлений использования композиций, содержащих графеновые производные, является возможность их применения в различных электронных устройствах благодаря высокой электрической проводимости. Для того чтобы нанокомпозиты обладали электрической проводимостью, концентрация электропроводящего наполнителя должна быть выше порога перколяции [30].

В работе были измерены электрические характеристики композиций, полученных жидкофазным методом, с концентрацией ВОГ 0,25% по массе и композиций, содержащих ВОГ от 1 до 15% по массе. Поскольку, как уже упоминали, на использованном виде оборудования получение твердофазным методом композитов со столь высокими концентрациями наполнителя затруднительно, то для измерений был выбран диапазон концентраций ВОГ 0,05—0,25% по массе.

На рис. 3—а приведены зависимости проводимости σ от частоты f для композиций, полученных жидкофазным способом, при разной концентрации наполнителя C . Линейная зависимость от частоты свидетель-

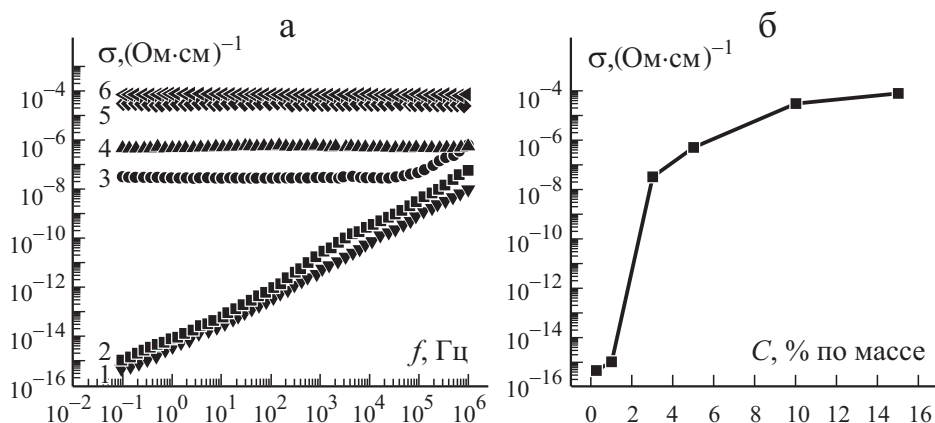


Рис. 3. Зависимость проводимости σ от частоты f при $C = 0,25$ (1); 1 (2); 3 (3); 5 (4); 10 (5); 15% по массе (б) (а) и от концентрации наполнителя C (б) композиций, полученных жидкофазным способом.

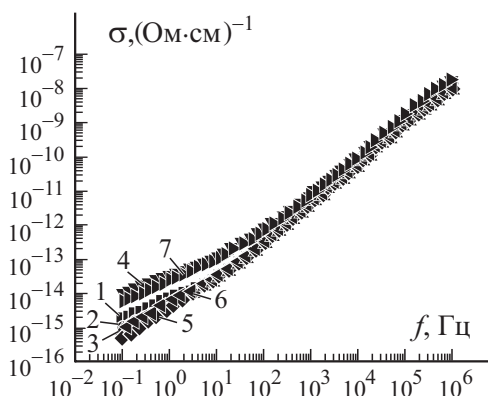


Рис. 4. Зависимость проводимости ПЛА σ и композиций, полученных твердофазным способом, от частоты f при разной концентрации наполнителя C : (1 — ПЛА после обработки в смесителе Брабендера; 2 — исходный ПЛА; 3—7 — композиции при $C = 0,1$ (3); 0,05 (4); 0,15 (5); 0,20 (6); 0,25% по массе (7).

ствует 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 данных рис. 3—а, для композитов при $C = 0,25$ и 1% по массе порог протекания еще не достигнут, тогда как при $C = 3\%$ по массе и выше независимость проводимости от частоты свидетельствует о превышении порога протекания. В то же время в интервале концентраций наполнителя 1—3% по массе происходит резкое (на семь-восемь порядков) возрастание проводимости (рис. 3—б). Оценка порога протекания дает значение $\sim 2,5\%$.

Для композиций, полученных твердофазным способом, проводимость линейно зависит от частоты (рис. 4), и ее значения мало отличаются от значений проводимости ненаполненного полимера. Линейная зависимость от частоты свидетельствует о прыжковом механизме проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. концентрация наполнителя ниже порога перколяции.

Необходимо еще раз отметить, что поскольку диапазоны концентрации наполнителя в композитах, полученных жидкофазным и твердофазным способами, вследствие особенностей проведения синтеза значительно различаются, то единственной общей точкой для измерения электрических характеристик является концентрация ВОГ, равная 0,25% по массе.

Анализ данных рис. 5 показывает, что проводимость на низких частотах композита, полученного твердофазным методом, более чем на порядок выше, чем полученного жидкофазным методом. При этом диэлектрическая проницаемость композита, полученного твердофазным методом (3,0), также выше, чем синтезированного в жидкой фазе (2,7), и разница этих значений более чем 10%.

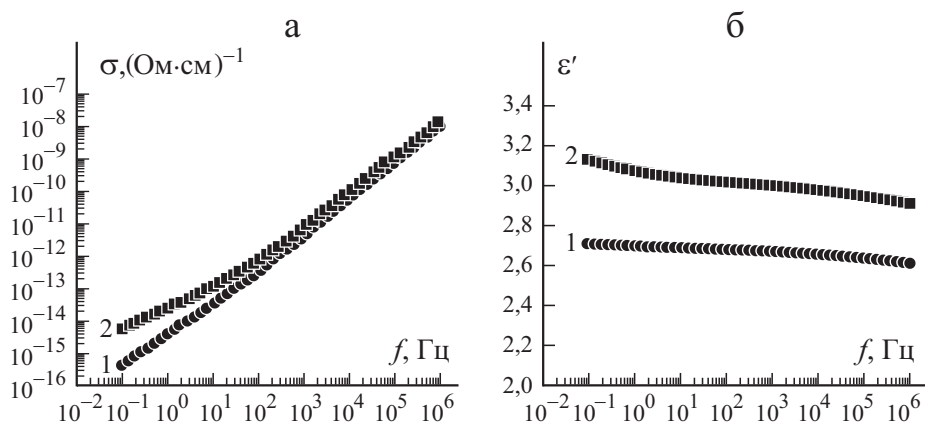


Рис. 5. Зависимость проводимости σ (а) и диэлектрической проницаемости ϵ' (б) от частоты f композитов, полученных жидкофазным (1) и твердофазным (2) способами. $C = 0,25\%$ по массе.

Таким образом, более высокая проводимость композита, полученного твердофазным методом, при одинаковой концентрации наполнителя позволяет предположить, что порог протекания для этих композиций окажется ниже, чем полученных жидкофазным методом. Это предположение согласуется с результатами механических испытаний образцов, свидетельствующими о более равномерном распределении частиц ВОГ в матрице, полученной твердофазным способом.

2.3. Термофизические свойства композиций. Теплофизические характеристики композиций, полученных жидкофазным и твердофазным методами, определяли методом ДСК.

ДСК-термограммы использовали для определения температуры стеклования T_g , температуры релаксации T_r , температуры холодной кристаллизации (кристаллизации в расплаве) $T_{c,cr}$, температуры плавления T_{melt} , а также энтальпий релаксации ΔH_r , холодной кристаллизации $\Delta H_{c,cr}$ и плавления ΔH_{melt} . 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

$$\chi = \frac{\Delta H_{melt} + \Delta H_{cr}}{\Delta H_{melt}^{100}},$$

где ΔH_{melt}^{100} — теоретическая величина энтальпии плавления 100-процентного кристаллического поли(L-лактида), по литературным данным равная 93,6 Дж/г [31]. Рассчитанная таким образом степень кристалличности ПЛА равна 30,8%.

На рис. 6 представлены типичные ДСК-кривые композиций ПЛА-ВОГ, полученные в растворе хлороформа (а) и в условиях твердофазного сме-

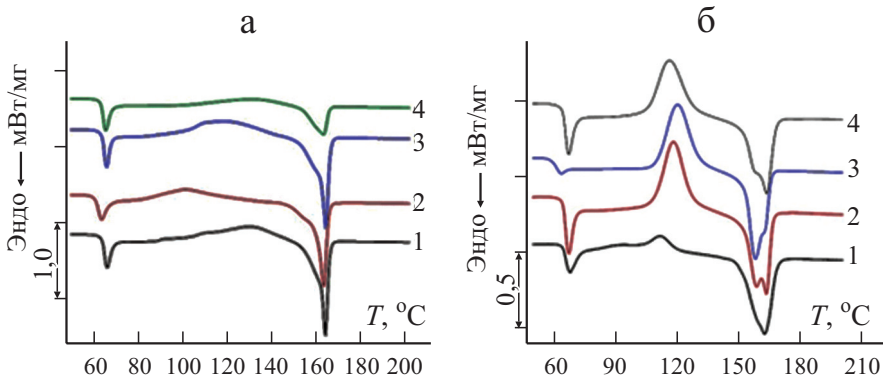


Рис. 6. Зависимость теплового потока (ДСК) от температуры T композиций ПЛА-ВОГ, полученных в растворе хлороформа, содержащих 0,05 (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 1,0% по массе (4) ВОГ (а), и в условиях твердофазного смешения для исходного ПЛА (1) и композиций ПЛА-ВОГ, содержащих 0,05 (2); 0,15 (3); 0,25% по массе (4) ВОГ (б), при первичном нагревании.

шения (б). Как видно из рисунка, на всех термограммах ДСК исходного ПЛА и композиций ПЛА-ВОГ, полученных в растворе хлороформа (рис. 6—а) и в условиях твердофазного смешения (рис. 6—б), наблюдается переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное, с температурами стеклования T_g в диапазоне 61,1—66,0 °С (табл. 2). В диапазоне

Табл. 2.

Термофизические характеристики ПЛА и композиций ПЛА-ВОГ, полученных разными способами

Образец	T_g , °С	T_g' , °С	ΔH_g , Дж/Г	$T_{c,cr}$, °С	$\Delta H_{c,cr}$, Дж/Г	T_{melt} , °С	ΔH_{melt} , Дж/Г	X , %
В растворе хлороформа								
ПЛА-ВОГ 0,05% по массе	64,8	66,0	-4,8	129,5	16,3	- / 162,8	-38,2	23,4
ПЛА-ВОГ 0,1% по массе	62,2	63,6	-3,6	100,9	15,5	- / 162,1	-36,2	22,0
ПЛА-ВОГ 0,25% по массе	64,6	65,8	-4,2	117,6	21,3	- / 162,9	-39,6	19,7
ПЛА-ВОГ 1,0% по массе	64,1	65,4	-4,4	129,6	7,6	- / 162,0	-17,3	10,4
Твердофазный способ								
ПЛА-ВОГ 0,05% по массе	65,9	67,3	-5,3	117,7	28,8	157,7/162,5	32,1	3,5
ПЛА-ВОГ 0,1% по массе	62,0	63,0	-1,6	119,2	27,4	156,3/161,7	30,1	2,9
ПЛА-ВОГ 0,25% по массе	65,7	67,2	-5,1	115,6	28,4	157,3/162,7	31,0	2,0

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.

При температуре выше 110 °С для всех композиций ПЛА наблюдается экзотермический эффект “холодной кристаллизации”. Из данных табл. 2 видно, что значения температуры “холодной кристаллизации” для всех композиций ПЛА-ВОГ, полученных в растворе хлороформа, находятся в диапазоне температур 100,9—129,6 °С, тогда как аналогичные значения $T_{c,cr}$ для композиций, полученных в условиях твердофазного смешения, — в диапазоне 115,6—119,2 °С.

В общем случае значения теплот “холодной кристаллизации” ($\Delta H_{c,cr}$) для композиций ПЛА-ВОГ, полученных твердофазным способом, выше полученных в растворе хлороформа (см. табл. 2), что свидетельствует о более равномерном распределении ВОГ в ПЛА при твердофазном смешении, приводящем к снижению сегментальной подвижности цепей ПЛА и затруднению формирования кристаллической структуры ПЛА в расплаве. Кроме того, из-за аморфизации полимера при твердофазном смешении под действием сдвиговых деформаций доля аморфного полимера увеличивается, вследствие чего возрастает его способность к холодной кристаллизации.

Необходимо отметить, что тепловой эффект плавления (ΔH_{melt}) для α - и α' -кристаллических форм ПЛА снижается в композициях ПЛА-ВОГ, полученных в растворе хлороформа (см. табл. 2), по мере увеличения концентрации ВОГ и практически остается неизменным для композиций, полученных в условиях твердофазного смешения (см. табл. 2).

Проведенная сравнительная оценка влияния концентрации ВОГ на степень кристалличности композиций ПЛА-ВОГ, полученных обоими

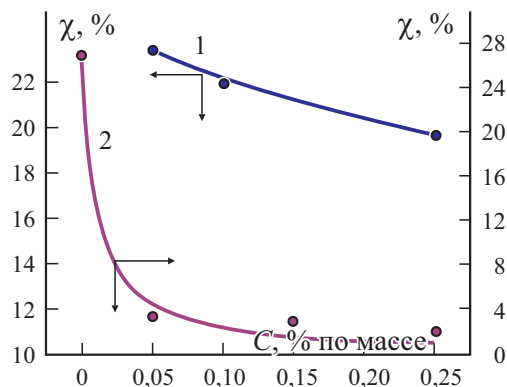


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности χ ПЛА от концентрации ВОГ C в композициях, полученных в растворе хлороформа (1) и в условиях твердофазного смешения (2).

способами, показала, что значения степени кристалличности ПЛА в композициях, полученных жидкофазным способом, выше, чем синтезированных в твердой фазе.

Наблюдаемое резкое падение значений кристалличности ПЛА в композициях, полученных твердофазным способом, по сравнению с кристалличностью исходного ПЛА может быть связано с аморфизацией ПЛА в процессе твердофазного смешения ВОГ под действием сдвиговых деформаций. Как уже упоминали ранее, аморфизация полимеров приводит к снижению их степени кристалличности. Кроме того, несомненно, следует учитывать и более равномерное распределение частиц ВОГ в композициях ПЛА при твердофазном смешении, чем в растворе хлороформа, приводящее к затруднению образования кристаллической фазы ПЛА вследствие снижения сегментальной подвижности цепей макромолекул. Полученные результаты иллюстрируют кривые, приведенные на рис. 7, из которых отчетливо видно изменение степени кристалличности ПЛА в композициях, полученных разными методами.

2.4. Морфология композиций. Описанные результаты получили свое подтверждение при исследовании морфологии композиций, полученных

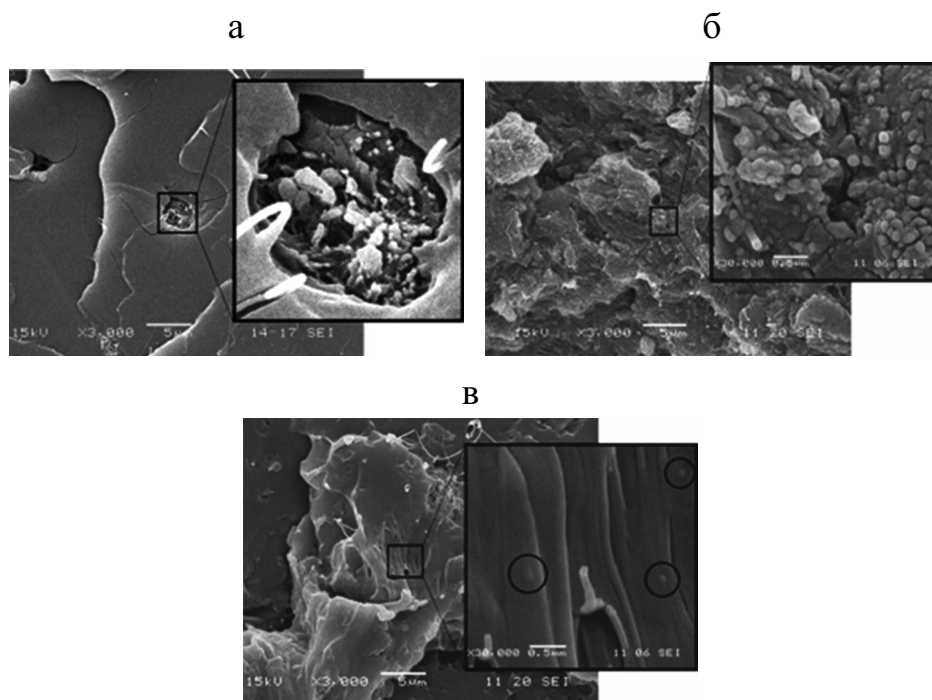


Рис. 8. СЭМ-изображения композиций ПЛА-ВОГ, полученных жидкофазным способом с содержанием наполнителя 0,25 (а) и 10% по массе (б), и твердофазным способом, содержащих 0,25% по массе ВОГ (в).

разными способами, методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Из данных рис. 8—*a, б* отчетливо видно, что в композициях, полученных жидкофазным способом, частицы наполнителя коагулируют с образованием агрегатов, локализуемых в отдельных областях. Отметим, что с ростом концентрации ВОГ в матрице ПЛА характер распределения частиц и их размеры не меняются, а увеличивается только объемная доля дисперсной фазы в композитном материале.

В то же время твердофазный способ получения композиций (рис. 8—*в*) приводит к получению фазовой структуры типа матрица—включения с равномерным распределением дисперсных частиц коагулировавшего ВОГ размером 100 нм.

Таким образом, полученные СЭМ-изображения композиций наглядно демонстрируют различия в структуре образцов и полностью согласуются с результатами исследования их механических, электрических и теплофизических характеристик, согласно которым метод получения является главным фактором, определяющим свойства образующегося материала.

Выводы

Методами твердофазного смешения под действием сдвиговых деформаций в смесителе Бранднера и смешением в жидкой фазе под действием ультразвука получены нанокomпозиции ПЛА-ВОГ разного состава. Проведено сравнительное изучение механических, электрических и термических свойств, а также морфологии композиций. Установлено, что композиции, полученные в твердой фазе, обладают более высокими прочностными характеристиками, что объясняется более равномерным распределением и отсутствием агрегации наночастиц ВОГ в матрице ПЛА, чем получение в жидкой фазе. Для композитов, полученных твердофазным методом, проводимость на низких частотах более чем на порядок превышает проводимость композитов, полученных жидкофазным методом, при одинаковой концентрации 0,25% по массе.

При исследовании термофизических свойств композиций продемонстрированы различия температур фазовых переходов и величин тепловых эффектов. Обнаруженное резкое падение степени кристалличности ПЛА в композициях, полученных твердофазным способом, обусловлено двумя причинами: аморфизацией полимера под действием сдвиговых деформаций и снижением сегментальной подвижности полимерных цепей в присутствии неагрегированных частиц ВОГ. Исследование морфологии композиций методом СЭМ показало различие структур композиций, полученных обоими методами, что является важным подтверждением влияния способа смешения на свойства образующихся материалов.

Таким образом, разрабатываемые композиции, являющиеся новыми перспективными полимерными материалами с улучшенными по сравнению с исходным полилактидом прочностными и термическими харак-

теристиками, а также повышенной электропроводностью, могут быть востребованы во многих современных технологических устройствах, включая солнечные батареи, плазменные мониторы, сенсорные экраны, а также в биомедицине и т.д.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ проекта 22-23-00369).

Работа посвящена 70-летию Лаборатории армированных пластиков ФИЦ ХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jem K. J., van der Pol J. F., de Vos S.* Microbial lactic acid, its polymer poly(lactic acid) and their industrial applications // *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications* / Ed. G. G.-Q. Chen — Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. — P. 323—346.
2. *Garlotta D. A.* Literature review of poly(lactic acid) // *J. Polym. Environ.* — 2011. — Vol. 19, Iss. 2. — P. 63—84.
3. *Ghaffar T. Irshad M., Anwar Z., Aqil T., Zulifqar Z., Tarig A., Kamran M., Ehsan N., Mehmood S.* Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* — 2014. — Vol. 7, Iss. 2. — P. 222—229.
4. *Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upadhyay S. N.* Synthesis of poly(lactic acid): A Review // *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* — 2005. — Vol. 45, Iss. 4. — P. 325—349.
5. *Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E.* Polylactic acid technology // *Adv. Mater.* — 2000. — Vol. 12, Iss. 23. — P. 1841—1846.
6. *Gao W.* The Chemistry of grapheme oxide // *Graphene Oxide.* — Cham: Springer Int. Publ., 2015. — P. 61—95.
7. *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 // *Polym.* — 2014. — Vol. 55, Iss. 24. — P. 6381—6389.
8. *Rogovina S., Lomakin S., Usachev S., Gasymov M., Kuznetsova O., Shilkina N., Shevchenko V., Shapagin A., Prut E., Berlin A.* The study of properties and structure of polylactide–graphite nanoplates compositions // *Hindawi Polym. Crystal.* — 2022. — Article ID 4367582. — 9 p.
9. *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 // *Thermochim. Acta* 552. — 2013. — P. 106—113.
10. *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 // *Europ. Polym. J.* — 2017. — Vol. 86. — P. 117—131.
11. *Lai Y.-H., Chen Y.-H., Pal A., Chou S.-H., Chang S.-J., Huan E.-W., Lin Z.-H., Chen S.-Y.* Regulation of cell differentiation via synergistic self-powered stimulation and degradation behavior of a biodegradable composite piezoelectric scaffold for cartilage tissue // *Nano Energy. Part A.* — 2021. — Vol. 90, Dec. — 106545.
12. *Esperanza D., Naroa I., Sylvie R., Senentxu L.-M.* Cytocompatible scaffolds of poly(L-lactide)/reduced graphene oxide for tissue engineering // *J. Biomat. Sci. Polym.* — 2021. — Vol. 32, Iss. 11. — P. 1406—1419.

13. *Usachev S. V., Lomakin S. M., Koverzanova E. V., Shilkina N. G., Levina I. I., Prut E. V., Rogovina S. Z., Berlin A. A.* Thermal degradation of various types of polylactides research. The effect of reduced graphite oxide on the composition of the PLA4042D // *Thermochim. Acta.* — 2022. — Vol. 712. — 179227.
14. *Moniruzzaman M., Winey K. I.* Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // *Macromolecules.* — 2006. — Vol. 39. — P. 5194—5205.
15. *Zhang H. B., Zheng W. G., Yan Q., Wang J. W., Lu Z. H., et al.* Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding // *Polym.* — 2010. — Vol. 51. — P. 1191—1196.
16. *Rogovina S. Z., Aleksanyan K. V., Loginova A. A., Ivanushkina N. E., Vladimirov L. V., Prut E. V., Berlin A. A.* Influence of PEG on mechanical properties and biodegradation of composites based on PLA and starch // *Starch/Staerke.* — 2018. — Vol. 70. — <https://doi.org/10.002/star.201700268>
17. *Rogovina S. Z., Prut E. V., Aleksanyan K. V., Krashininnikov V. G., Perepelitsyna E. O., Shaskin D. P., Ivanushkina N. E., Berlin A. A.* Production and investigation of structure and properties of polyethylene-poly lactide composites // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2019. — Vol. 136, Iss. 22. — 47598. — <https://doi.org/10.1002/app.47598>
18. *Rogovina S. Z., Zhorina L. A., Gatina A. K., Prut E. V., Kuznetsova O. P., Yakhina A. R., Olkhov A. A., Samoylov N. A., Grishin M. V., Iordanskii A. L., Berlin A. A.* Biodegradable polylactide-poly(3-hydroxybutyrate) compositions obtained via blending under shear deformations and electrospinning: characterization and environmental application // *Polym.* — 2020. — Vol. 12. — P. 1088; doi:10.3390/polym12051088
19. *Арбузов А. А., Мурадян В. Е., Тарасов Б. П., Соколов Е. А., Бабенко С. Д.* Эпоксидные композиты с термически восстановленным оксидом графита и их свойства // *Журн. физ. химии.* — 2016. — Т. 90, № 5. — С. 663—667.
20. *Арбузов А. А., Мурадян В. Е., Тарасов Б. П.* Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 2013. — № 9. — С. 1962—1966.
21. *Alexandre M., Dubois P.* Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* — 2000. — Vol. 28. — P. 1—63.
22. *Fornes T. D., Paul D. R.* Modeling properties on nylon 6/clay nano-composites using composite theories // *Polym.* — 2003. — Vol. 44. — P. 4993—5013.
23. *Gong L., Kinloch I. A., Young R. J., Riaz I., Jalil R., Novoselov K. S.* Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite // *Adv. Mater.* — 2010. — Vol. 22. — P. 2694—2697.
24. *Schaefer D. W., Justice R. S.* How nano are nanocomposites // *Macromol.* — 2007. — Vol. 40. — P. 8501—8517.
25. *Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S.* The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* — 2010. — Vol. 39. — P. 228—240.
26. *Schniepp H. C., Li J. L., McAllister M. J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D. H., et al.* Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — Vol. 110, Iss. 17. — P. 8535—8539.
27. *Роговина С. З.* Химическая модификация природных полисахаридов целлюлозы, хитина и хитозана в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций // *Дис. ... д-ра хим. наук. ИСПМ РАН.* — М., — 2003. — 232 с.
28. *Bataklijev T., Georgiev V., Kalupgian C., Mucoz P. A. R., Ribeiro H., Fehine G. J. M., Andrade R. J. E., Ivanov E., Kotsilkova R.* Physico-chemical characterization of PLA-based composites holding carbon nanofillers // *Appl. Compos. Mater.* — 2021. — Vol. 28. — P. 1175—1192.

29. *Goodarzi V., Fasihib M., Garmabi H., Ohshima M., Taki K., Saeb M. R.* Microstructure, mechanical and electrical characterizations of bimodal and nanocellular polypropylene/graphene nanoplatelet composite foams // *Mater. Today Comm.* — 2020. — Vol. 25. — 101447.

30. *Balogun Y. A., Buchanan R. C.* Enhanced percolative properties from solubility dispersion of filler phase in conducting polymer composites (CPCs) // *Compos. Sci. Technol.* — 2010. — P. 892—900.

31. *Fischer E., Sterzel H., Wegner G.* Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions // *Colloid Polym. Sci.* — 1973. — Vol. 521. — P. 980—990.

Поступила в редакцию 16.03.2022

Окончательный вариант поступил 16.06.2022

Received March 16, 2022 (June 16, 2022)
