

## СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЛАКТИДУ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Е. А. Лисенков<sup>1</sup>, Р. Т. Біщак<sup>2</sup>, Г. О. Бартощак<sup>1</sup>, В. О. Біла<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Чорноморський національний університет імені Петра Могили;  
54003, м. Миколаїв, вул. 68 десантників, 10; e-mail: ealysenkov@ukr.net

<sup>2</sup>ІФНТУНГ; 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15;  
e-mail: admin@nimg.edu.ua

Аддитивні технології широко використовуються у різних сферах виробництва. Основною проблемою, яка обмежує їх застосування, є недостатній рівень фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Метою роботи було дослідження впливу вуглецевих наповнювачів різного типу на мікроструктуру та функціональні характеристики полімерних композитних матеріалів, які у перспективі можуть використовуватися як філаменти для 3D-друку. Використовуючи методи оптичної мікроскопії, диференціальної сканувальної калориметрії та механічного аналізу, було досліджено мікроструктуру, теплофізичні та механічні властивості полімерних композитних систем на основі полілактиду та вуглецевих наповнювачів – вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та терморозширеного графіту (ТРГ). З даних оптичної мікроскопії було виявлено, що при вмісті 0,5 % для ВНТ та 1 % для ТРГ у системі спостерігається перколяційний перехід, при якому кластери з частинок наповнювача пронизують весь об'єм матеріалу. На основі калориметричних досліджень показано, що температури плавлення, холодної кристалізації та склування, а також ступінь кристалічності набувають мінімальних значень при вмісті наповнювача, рівному 0,5 % для ВНТ та 1 % для ТРГ. Саме поверхня наповнювача має вирішальний вплив на теплофізичні характеристики досліджуваних композитів. Максимально розвинена поверхня наповнювача, яка має місце при формуванні перколяційного кластера, утруднює процеси руху макромолекул та перешкоджає формуванню ними кристалічних структур. Тип і вміст вуглецевого наповнювача також впливає і на механічну міцність отриманих матеріалів. З досягненням перколяційної концентрації наповнювача міцність зростає приблизно на 30 %, що робить композитні матеріали перспективними для застосування як філаментів для аддитивних технологій.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, терморозширений графіт, полімерні композити, теплофізичні та механічні властивості, ступінь кристалічності.

Additive technologies are widely used in various areas of manufacturing. The main problem limiting their use is the insufficient level of physical, mechanical and operational properties. The aim of this work was to investigate the influence of different types of carbon fillers on the microstructure and functional properties of polymer composites, which can be used in the future as filaments for 3D printing. The methods of optical microscopy, differential scanning calorimetry and mechanical analysis were used to investigate the microstructure, thermophysical and mechanical properties of polymer composite systems based on polylactide and carbon fillers – carbon nanotubes (CNTs) and thermally expanded graphite (TEG). From the optical microscopy data, it was found that at a content of 0.5% for CNT and 1% for TEG in the system, a percolation transition is observed, in which clusters of filler particles permeate the entire volume of the material. Calorimetric studies show that the melting, cold crystallisation and glass transition temperatures, as well as the degree of crystallinity, reach minimum values at a filler content of 0.5% for CNT and 1% for TEG. It is the surface of the filler that has a decisive influence on the thermophysical properties of the composites studied. The maximally developed surface of the filler, which occurs during the formation of a percolation cluster, complicates the processes of movement of the macromolecules and prevents their formation of crystalline structures. The type and content of carbon filler also affects the mechanical strength of the resulting materials. When the percolation concentration of the filler is reached, the strength increases by about 30%, which makes the composite materials promising for use as filaments for additive technologies.

Keywords: carbon nanotubes, thermally expanded graphite, polymer composites, thermophysical and mechanical properties, the degree of crystallinity.

### Вступ

Аддитивні технології, відомі як 3D-друк, – це процес створення прототипів і функціональних компонентів шляхом пошарового нанесен-

ня матеріалу. Такі технології широко застосовуються в охороні здоров'я, автомобілебудуванні, архітектурі, виробництві електроенергії, електроніці та авіаційній промисловості [1].

Можливості застосування адитивного виробництва в нафтовій і газовій промисловості тільки досліджуються. Однак, уже достеменно відомо про можливість використання технологій 3D-друку на місці для виробництва запасних частин, для заміни пошкоджених компонентів у нафтогазовому обладнанні та установках, адже це призводить до скорочення простоїв виробництва та вартості заміни [2].

Однією з основних проблем застосування адитивних технологій є розроблення нових матеріалів (філаментів) для 3D-друку. Такі матеріали повинні мати поліпшені відносно звичайних полімерів функціональні характеристики. Для модифікації полімерних матеріалів використовують мікро- та нанорозмірні частинки наповнювачів, які сприяють значному покращенню властивостей таких матеріалів. Введення неорганічних наповнювачів до складу полімерних систем дозволяє створювати матеріали із унікальними фізико-механічними властивостями завдяки формуванню всередині матеріалу структурної сітки з наповнювача, яка пронизує весь його об'єм.

Науковці, які працюють в області створення полімерних композитів, працюють із різними полімерними матеріалами, починаючи від термопластів і закінчуючи еластомерами, а також використовують природні і синтетичні полімерні матриці [3, 4]. Одним із найбільш вживаних полімерів, які використовуються для 3D-друку, є полілактид (полімолочна кислота). Зазвичай застосування полілактиду (ПЛ) обмежується виробництвом пакування, філаментами для 3D друку тощо [5]. Щоб розширити сферу застосування ПЛ, характеристики (наприклад, міцність, термостійкість) необхідно покращити. Розроблення ж функціональних композитів на основі ПЛ надає ще більше можливостей для його застосування.

#### **Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень та публікацій**

Одним із найпоширеніших методів модифікації ПЛ є введення в матрицю вуглецевих наповнювачів (нанотрубки, наноалмази, фулерени, графен), які не лише покращують його характеристик, а й надають композитам певних функцій [6]. Так, авторами роботи [7] було досліджено механічні властивості матеріалів на основі ПМК та ВНТ на розтяг. Введення ВНТ до складу полімерної матриці у кількості 5 % дало змогу підвищити модуль Юнга на 30%, однак введення ВНТ призводить також до зниження міцності на розрив і загальну в'язкість отриманих матеріалів.

У роботі [8] досліджували вплив від додавання графіту на властивості композитів на основі ПЛ. Показано, що графітовий наповнювач дещо знижував температуру термічного розкладання матриці ПЛ і дещо скорочував часу індукції окислення. Швидкість течії розплаву композитів графіт/ПЛ була нижчою, ніж вихідного ПЛ через збільшення опору течії, пов'язаного з високою кристалічністю полімерної матриці.

У роботі [9] для модифікації ПЛ використовували терморозширений графіт (ТРГ). Встановлено, що ТРГ надає композитам конкурентоспроможних функціональних властивостей, зокрема високої жорсткості (причому модуль Юнга та динамічний модуль зростають із підвищенням вмісту ТРГ), високої термічної стабільності та покращених вогнезахисних властивостей. Було відзначено, що використання цих нанокompозитів може бути перспективним для виробництва деталей за допомогою 3D друку.

#### **Висвітлення невирішених раніше частин загальної проблеми**

Загалом гібридні матеріали на основі вуглецевих наповнювачів і полілактиду продемонстрували покращені властивості та потенційні можливості застосування в багатьох галузях. Однак дрібнодисперсні частинки зазвичай агрегують через потужні ван-дер-ваальсівські сили [10]; їх надзвичайно важко диспергувати та розподіляти в полімерній матриці, що призводить до наявності великої кількості дефектних ділянок у композитах і обмежує їх ефективність. Таким чином, однією з важливих проблем при розробленні високоефективних композитів на основі ПЛ є підвищення рівня розподілу наповнювача у матриці та вивчення їх властивостей.

#### **Мета та завдання досліджень**

Метою даної роботи було вивчення впливу вуглецевих наповнювачів (вуглецевих нанотрубок та терморозширеного графіту) на мікроструктурні, теплофізичні та механічні характеристики полімерних композитів на основі полілактиду, приготованих поєднанням методів розчинення та ультразвукового диспергування.

До завдань дослідження входило:

- виготовлення композитних матеріалів на основі полілактиду та вуглецевих наповнювачів різних типів;
- дослідження мікроструктурних характеристик та особливостей утворення агрегатів методом оптичної мікроскопії;

- визначення теплофізичних характеристик (температури та теплоти фазових та релаксаційних переходів) методом диференціальної сканувальної калориметрії;
- встановлення особливостей механічних характеристик методом механічного аналізу.

### **Експериментальна частина**

Полілактид (ПЛ) виробництва компанії Devil Design (Польща) був обраний полімерною матрицею. За температури 20 °С ПЛ є твердою речовиною з густиною  $\rho = 1250 \text{ кг/м}^3$ . Перед використанням полімер зневоднювали нагріванням впродовж чотирьох годин при  $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів. Вміст мінеральних домішок складає не більше 0,1%. Питома поверхня –  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ , зовнішній діаметр – 15 нм, довжина –  $5 \div 10 \text{ мкм}$ , аспектне відношення  $L/d \approx 250 \pm 170$ . Густина ВНТ відповідає густині чистого графіту і становить  $\rho = 2045 \text{ кг/м}^3$ .

Для виготовлення композиційних сумішей використовували порошки терморозширеного графіту (ТРГ) з насипною вагою порядку  $15 \text{ кг/м}^3$  та питомою поверхнею близько  $2,5 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ . У структурі ТРГ, як показали попередні дослідження [11], існують нанорозмірні протяжні формування з ефективними діаметрами (1...100) нм, що визначає його високу здатність до утворення нескінчених кластерів у полімерних композитних матеріалах.

Щоб приготувати матеріали для дослідження, полімер розчиняли у суміші розчинників диметилсульфоксиду та диметилацетаміду (1:1). При цьому отримували 10 % полімерний розчин. Композити готували методом ультразвукового змішування у розчині полімеру за допомогою диспергатора УЗД А-650 (Україна). Процес диспергації тривав неперервно протягом 5 хв на частоті 22 кГц; потужність ультразвуку становила 300 Вт. Вміст наповнювача змінювали у межах (0,1 ÷ 1,5) мас. %. (далі %). Після ультразвукової обробки отриману суміш виливали на скляну поверхню та сушили до повного видалення розчинників за температури 80-100 °С.

Мікрознімки систем полімер-ВНТ „на провіт” були отримані з використанням оптичного мікроскопа Sigeta, обладнаного цифровим відеоокуляром DMC-800 і системою обробки зображення. Досліджувані зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 80 мкм. Фрактальність композитів характеризували шляхом ана-

лізу бінарних (чорно-білих) двовимірних зображень за допомогою програми ImageJ v1.41.

Теплофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері азоту в інтервалі температур від 30 °С до 180 °С за швидкості нагрівання 5 °С/хв методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) із використанням калориметра DSC-60 Plus (Shimadzu).

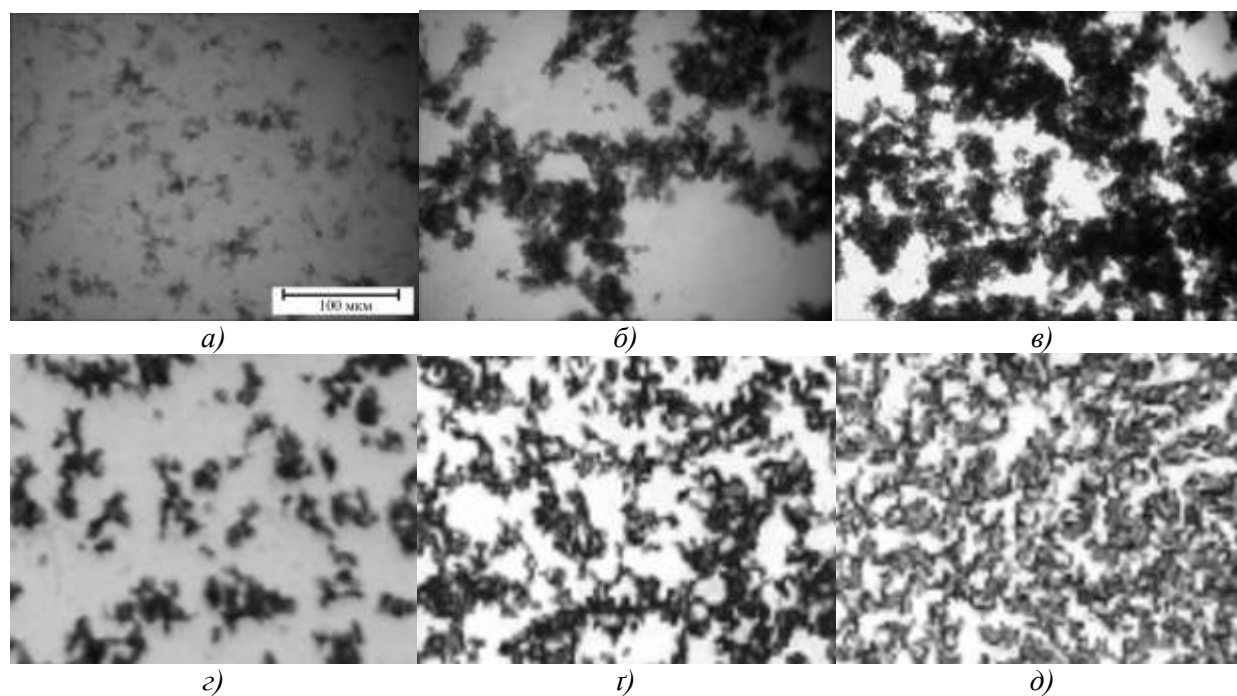
У роботі проведено дослідження руйнівних напружень при розтязі (міцність на розрив). Розміри досліджуваних зразків: довжина  $l = 50 \pm 2 \text{ мм}$ , товщина  $d = 0,5 \pm 0,1 \text{ мм}$ . Вплив вмісту наповнювача на міцність на розрив досліджували із використанням автоматизованої розривної машини УМ-5 (модифікованої високоточними датчиками тиску та переміщення) за швидкості навантаження 5 Н/с. Похибка вимірювання не перевищувала 3 %.

### **Висвітлення основного матеріалу дослідження**

Для вивчення впливу вуглецевих наповнювачів на формування та кінцеві властивості полімерних композитів на основі полілактиду досліджували мікроструктурні особливості, теплофізичних та механічних характеристик.

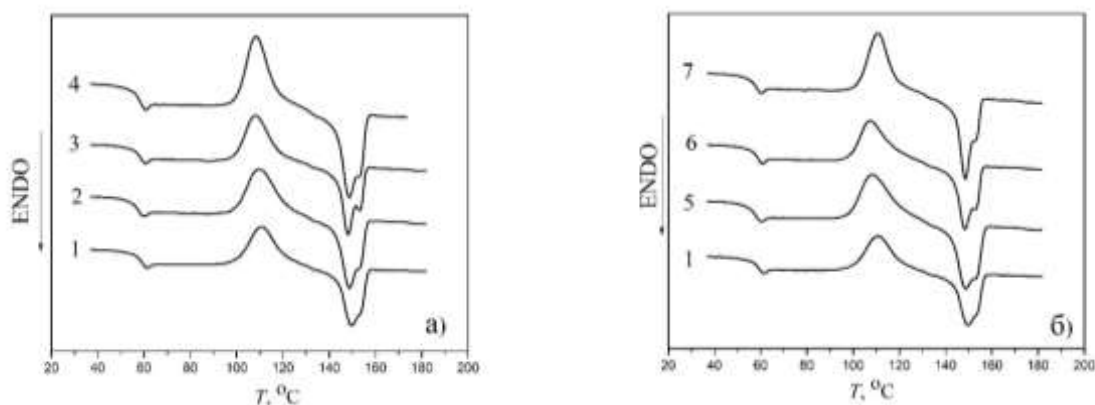
### **Особливості мікроструктури матеріалів на основі ПЛ та вуглецевих наповнювачів**

Зі збільшенням вмісту наповнювача у полімерних композитах з неорганічними частинками взаємодія між індивідуальними частинками стає сильнішою за взаємодію матриця-наповнювач. Внаслідок цього при деякій пороговій концентрації наповнювача у таких системах спостерігається структурний перколяційний перехід. При цьому частинки або їх агрегати утворюють сітку, яка пронизує весь об'єм досліджуваного матеріалу. На рис. 1 наведено мікроскопічні зображення композитів на основі ПЛ із концентраціями ВНТ та ТРГ у діапазоні від 0,1 % до 1,5 %. Як бачимо, різні типи наповнювача проявляють подібну структурну організацію. При вмісті частинок до порогу перколяції вони утворюють поодинокі кластери, які не з'єднуються між собою. З наближенням до порогу перколяції вуглецеві частинки починають формувати великі агломерати. В момент досягнення перколяційної концентрації утворюється неперервний перколяційний кластер. При концентраціях, більших за поріг перколяції, кластери ВНТ починають рости, утворюючи все більшу перколяційну сітку. Варто відмітити: для системи, яка містить ВНТ, поріг перколяції становить 0,5 %, тоді як для системи, наповненої ТРГ, він становить близько 1 %.



Вміст наповнювачів: а) 0,1 % ВНТ; б) 0,5 % ВНТ; в) 1,0 % ВНТ; г) 0,5 % ТРГ; д) 1,0 % ТРГ; е) 1,5 % ТРГ

Рисунок 1 – Мікрофотографії М 100:1 системи на основі ПЛ та вуглецевих наповнювачів



Вміст наповнювача: 1 – 0 %; 2 – 0,1 % ВНТ; 3 – 0,5 % ВНТ; 4 – 1,0 % ВНТ; 5 – 0,5 % ТРГ; 6 – 1,0 % ТРГ; 7 – 1,5 % ТРГ

Рисунок 2 – Криві диференціально сканувальної калориметрії для полімерних композитів на основі ПЛ та ВНТ (а) і ПЛ та ТРГ (б)

Таке низьке значення порогу перколяції є типовим для систем полімер-ВНТ та пояснюється екстремально високим аспектним відношенням,  $r = l/d$  ( $r \approx 100-1000$ ) та нанорозмірами [12].

#### Теплофізичні характеристики матеріалів на основі ПЛ та вуглецевих наповнювачів

Введення вуглецевих наповнювачів у полімерну матрицю значно впливає на її функціональні характеристики, зокрема теплофізичні властивості. На рис. 2 представлені дані диференціальної сканувальної калориметрії для полімерних композитів на основі ПЛ у температурному інтервалі від 30 до 180 °С.

Для всіх композитів на кривих ДСК спостерігається три температурних переходи: склування, холодна кристалізація та плавлення. Процес розсклування відбувається в температурному інтервалі 55 – 60 °С. Інтенсивні екзотермічні максимуми в області температур від 100 до 125 °С вказують на утворення кристалічної фази ПЛ після розсклування (холодна кристалізація). Також на рис. 2 в інтервалі температур від 140 до 160 °С проявляються ендотермічні максимуми, які вказують на плавлення кристалів ПЛ. Значення основних теплофізичних характеристик, визначених методом ДСК, наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Теплофізичні характеристики композитів на основі ПЛ та вуглецевих наповнювачів

Вміст наповнювача	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{cc}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$	$\chi, \%$
0	57,58	110,9	149,6	22,3	25,6
<b>Вуглецеві нанотрубки</b>					
0,1	56,5	109,7	148,7	21,4	24,0
0,5	57,4	108,1	148,1	22,6	23,2
1,0	57,0	108,3	148,7	20,7	24,4
<b>Терморозширений графіт</b>					
0,5	57,1	109,1	148,9	21,6	23,2
1,0	56,6	108,4	148,4	20,8	22,4
1,5	56,9	109,0	148,5	21,9	23,6

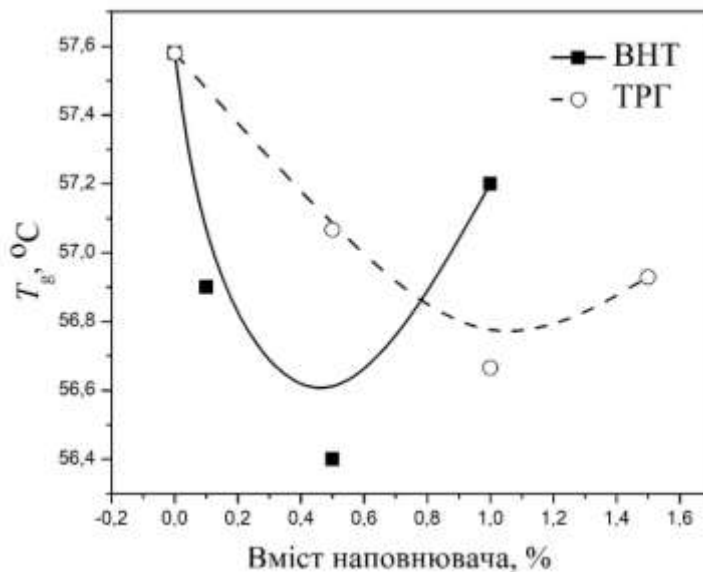


Рисунок 3 – Залежності температури склування від вмісту наповнювачів для композитів на основі ПЛ

Вміст наповнювача значно впливає на характеристики температурних переходів композитних систем. На рис. 3 приведено залежність температури склування від вмісту вуглецевого наповнювача у системі на основі ПЛ.

З рис. 3 видно, що температура склування екстремально змінюється зі збільшенням вмісту наповнювача у системі: спочатку вона поступово знижується, досягаючи мінімуму при вмісті 0,5 % для ВНТ та 1 % для ТРГ у системі, після чого поступово зростає. Отже, зі збільшенням вмісту наповнювача зростає загальна площа його поверхні у полімерному композиті, що значно впливає на кооперативний рух макромолекул ПЛ. При досягненні порогу перколяції (за даними мікроскопії поріг перколяції становить 0,5 % для ВНТ та 1 % для ТРГ) частинки наповнювача утворюють кластери з найбільшою поверхнею. Після зростання вмісту вуглецевих частинок у системі утворюються агрега-

ти, що приводить до зменшення площі поверхні наповнювача. Це приводить до зміни температури склування.

На рис. 4 наведено залежність температур холодної кристалізації та плавлення для композитів ПЛ-ВНТ та ПЛ-ТРГ від вмісту наповнювача. Зміна температур фазових переходів аналогічна до зміни характеристик склування. Температури плавлення та холодної кристалізації проявляють екстремальну поведінку залежно від вмісту вуглецевого наповнювача. Їх мінімальне значення спостерігається в інтервалі концентрацій наповнювача від 0,5 % для ВНТ та 1 % для ТРГ. Саме у цій області концентрацій наповнювача за даними мікроскопії утворюється перколяційний кластер та має місце структурний перехід. За невеликого вмісту наповнювача його розвинена поверхня утруднює процеси формування кристалітів: вони утворюються більш дефектними та меншого розмі-

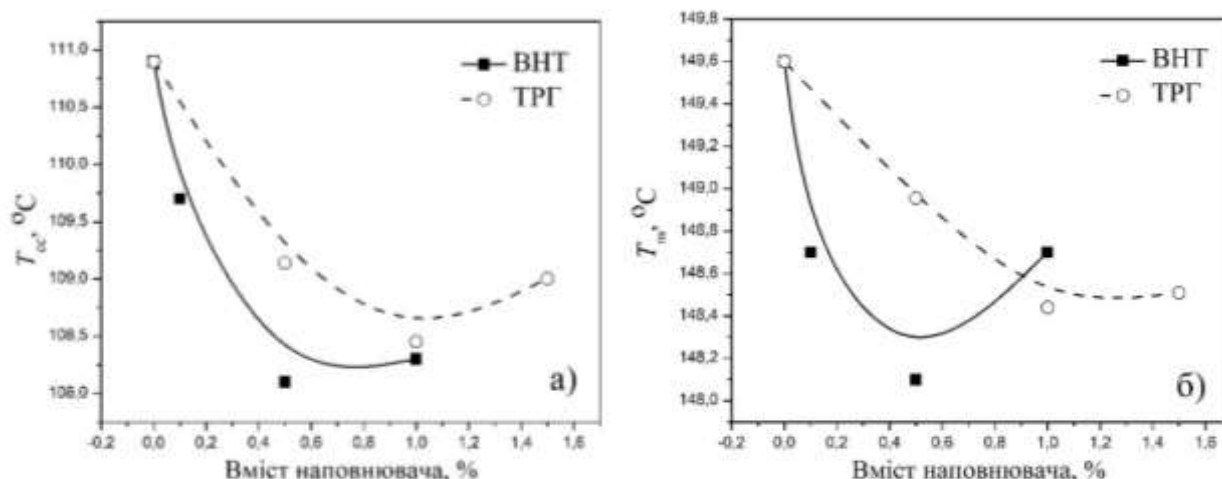


Рисунок 4 – Залежності температур холодної кристалізації (а) та плавлення (б) від вмісту вуглецевого наповнювача для композитів на основі ПЛ

ру, через що на їх плавлення затрачається менше енергії. Саме тому температура плавлення знижується. При формуванні агрегатів (високий вміст наповнювача) площа контакту матриця-наповнювач зменшується, що приводить до формування більших кристалітів. Аналогічний ефект спостерігали автори роботи [13] для системи олігоетилєнгликоль-вуглецеві нанотрубки.

Зміна характеру агрегації вуглецевих наповнювачів при зміні їх вмісту у полімерній матриці значно відбивається на її структурі. Такі зміни можна спостерігати за змінами площ максимумів плавлення та холодної кристалізації досліджуваних композитів. Із даних ДСК за площами максимумів можна визначити ступінь кристалічності системи за такою формулою:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $\Delta H_m$  – експериментально отримана ентальпія плавлення,

$\Delta H_{m,c}$  – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімеру (для ПМК  $\Delta H_{m,c} = 93$  Дж/г [14]).

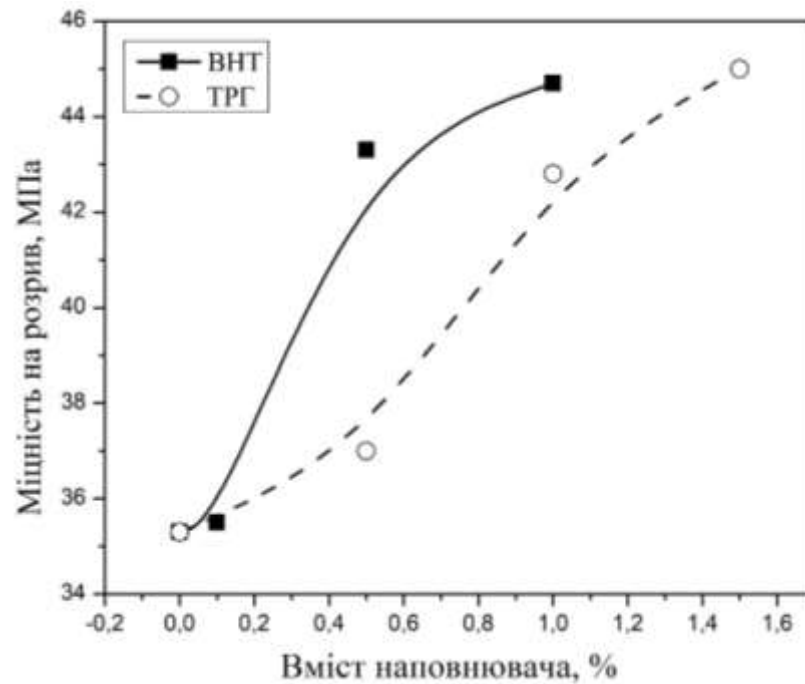
У табл. 1 наведено значення ступеня кристалічності при різному вмісті ВНТ та ТРГ у системі. З таблиці видно, що, аналогічно до інших теплофізичних характеристик, зі збільшенням вмісту наповнювача ступінь кристалічності починає зменшуватись і досягає мінімуму при вмісті 0,5 % для ВНТ та 1 % для ТРГ. Це пояснюється максимальним розподілом частинок вуглецевого наповнювача у полімерній матриці, що приводить до пригнічення кристалізації матриці ПЛ. З подальшим збільшенням вмісту наповнювача ступінь кристалічності починає зростати, що корелює з поведінкою інших досліджуваних параметрів.

### Механічні властивості матеріалів на основі ПЛ та вуглецевих наповнювачів

Окрім впливу на мікроструктуру та теплофізичні властивості, модифікація матриці ПЛ додаванням вуглецевих нанотрубок та пластинок терморозширеного графіту суттєво поліпшує механічні характеристики отриманих матеріалів.

Щоб оцінити вплив наповнювача на механічні характеристики систем ПЛ-ВНТ та ПЛ-ТРГ, досліджували міцність отриманих матеріалів на розрив. На рис. 5 наведено залежність міцності на розрив ( $\sigma_p$ ) від вмісту ВНТ та ТРГ. Із отриманої залежності видно, що зі збільшенням вмісту наповнювача міцність на розрив системи зростає. При цьому при вмісті 1 % ВНТ та 1,5 % ТРГ у матеріалі міцність на розрив зростає більш ніж на 30 %, що робить даний матеріал перспективним для використання як філамент для технологій 3D-друку.

На рис. 5 показано, що зі зростанням вмісту наповнювача міцність на розрив досліджуваних систем зростає з 35,2 МПа для ненаповненого ПЛ до 45,3 МПа для системи з максимальним вмістом наповнювача. Поліпшення механічних характеристик в отриманих матеріалах можна пояснити внеском від наповнювача, який має більшу міцність, ніж полімерна матриця. З рис. 5 також видно, що зростання механічної міцності на розрив має нелінійний характер. В області концентрацій наповнювача 0,5 % для ВНТ та 1 % для ТРГ спостерігається стрибкоподібне зростання міцності. Це пояснюється утворенням усередині матеріалу армуючої сітки із частинок наповнювача, які, взаємодіючи між собою і матрицею, значно підсилюють її механічні характеристики [15].



**Рисунок 5 – Залежність механічної міцності на розрив від вмісту вуглецевого наповнювача для систем на основі ПЛ**

Перспективність використання полімерних композитів для створення філаментів для адитивних технологій різного призначення пов'язана з комплексом їх характеристик, таких як необхідні теплофізичні та механічні властивості, висока корозійна стійкість, відносно невелика питома вага тощо [16].

Характеризуючи в цілому розроблені матеріали слід також відзначити, що вони мають високу корозійну стійкість. Це є дуже важливим при створенні конструкційних матеріалів, що експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ.

### Висновки

Проведено дослідження мікроструктурних, теплофізичних та механічних характеристик композитів на основі полілактиду, вуглецевих нанотрубок та терморозширеного графіту, приготованих поєднанням методів розчинення та ультразвукової диспергації. Виявлено, що вміст і тип наповнювача впливає як на структурні, так і на функціональні характеристики досліджуваних систем. За результатами оптичної мікроскопії було встановлено, що вуглецеві наповнювачі інтенсивно агрегують у полімерній матриці. При цьому у досліджуваних системах спостерігається перколяційний перехід при введенні 0,5 % ВНТ та 1 % ТРГ. Саме тому при такому значенні вмісту вуглецевих наповнювачів спостерігаються екстремальні значення як структурних (ступінь кристалічності), так

і функціональних (температури холодної кристалізації, плавлення та склування, механічної міцності) характеристик досліджуваних композитів. При невисокому вмісті наповнювача (до порогу перколяції) площа поверхні, яка здатна взаємодіяти із макромолекулами ПЛ, є великою. Розвинена поверхня наповнювача блокує процеси вільного руху макромолекул та створює перешкоди для їх укладання у кристалічні структури. Завдяки цьому процесу ступінь кристалічності досліджуваних композитів значно знижується.

Показано, що ефекти які досягаються при певному вмісті ТРГ, можна отримати при нижчому вмісті ВНТ. Це пояснюється розмірами частинок наповнювача та характером їх розподілу у полімерній матриці.

Результати роботи повністю корелюють із отриманими результатами для подібних полімерних матеріалів на основі термопластів та неорганічних наповнювачів різної природи та розмірів. У подальшому планується використання модифікованих ВНТ та ТРГ для поліпшення їх розподілу у полімерній матриці посилення впливу на функціональні характеристики отриманих матеріалів.

**Література / References**

1. Arrillaga Tamez M. B., Taha I. A review of additive manufacturing technologies and markets for thermosetting resins and their potential for carbon fiber integration. *Additive Manufacturing*. 2021. Vol. 37. P. 101748. DOI: [10.1016/j.addma.2020.101748](https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101748)
2. Omiyale B. O., Kayode Farayibi P. Additive manufacturing in the oil and gas industries: A review. *Analecta Technica Szegedinensia*. 2020. Vol. 14 (1). P. 9–18. DOI: [10.14232/analecta.2020.1.9-18](https://doi.org/10.14232/analecta.2020.1.9-18)
3. Arumugam S., Ju Y. Carbon nanotubes reinforced with natural/synthetic polymers to mimic the extracellular matrices of bone – a review. *Mater. Today Chem*. 2021. Vol. 20. P. 100420. DOI: [10.1016/j.mtchem.2020.100420](https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100420)
4. Farah S., Anderson D. G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – a comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev*. 2016. Vol. 107. P. 367–392. DOI: [10.1016/j.addr.2016.06.012](https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012)
5. Yu B., Meng L., Fu S., Zhao Z., Liu Y., Wang K. Morphology and internal structure control over PLA microspheres by compounding PLLA and PDLA and effects on drug release behavior. *Colloids Surf B*. 2018. Vol. 172. P. 105–112. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2018.08.037](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.08.037)
6. Arockiam A. J., Subramanian K., Padmanabhan R. G. et al. A review on PLA with different fillers used as a filament in 3D printing. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 50, P. 5. P. 2057–2064. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.09.413](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.413)
7. Patanwala H. S., Hong D., Vora S. R., Bognet B., Ma A. W. K. The Microstructure and Mechanical Properties of 3D Printed Carbon Nanotube-Polylactic Acid Composites. *Polymer Composites*. 2018. Vol. 39, Is. S2. P. E1060–E1071. DOI: [10.1002/pc.24494](https://doi.org/10.1002/pc.24494)
8. Kaczor D., Fiedurek K., Bajer K. et al. Impact of the Graphite Fillers on the Thermal Processing of Graphite/Poly(lactic acid) Composites. *Materials*. 2021. Vol. 14. P. 5346. DOI: [10.3390/ma14185346](https://doi.org/10.3390/ma14185346)
9. Murariu M., Dechief A. L., Bonnaud L. et al. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite. *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95, Is. 5. P. 889–900. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.019](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.019)
10. Kumar S. Investigating effect of CNT agglomeration in CNT/polymer nanocomposites using multiscale finite element method. *Mechanics of Materials*. 2023. Vol. 183. P. 104706. DOI: [10.1016/j.mechmat.2023.104706](https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2023.104706)
11. Dinzhos R. V., Fialko N. M., Lysenkov E. A. Analysis of the Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites Filled with Carbon Nanotubes and Carbon Black. *J. of Nano-Electron. Phys*. 2014. Vol. 6, No 1. P. 01015.
12. Lisunova M. O., Mamunya Ye. P., Lebovka N. I., Melezhyk A. V. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. *Eur. Polym. J*. 2007. Vol. 43, Is. 3. P. 43949–43958. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2006.12.015](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.12.015)
13. Lysenkov E. A., Homza Yu. P., Davydenko V. V., Klepko V. V. Struktura ta teplofizychni vlastyvoli system na osnovi olihoetylenhlikoliu ta anizometrychnykh nanonapovniuvachiv. *Polimernyi zhurnal*. 2010. T. 32, No 2. P. 99–104. [in Ukrainian]
14. Barrau S., Vanmansart C., Moreau M., et al. Crystallization Behavior of Carbon Nantube–Polylactide Nanocomposites. *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, No 16. P. 6496–6502. DOI: [10.1021/ma200842n](https://doi.org/10.1021/ma200842n)
15. Hadzreel M. R. A. M., Aisha, I. S. R. Effect of Reinforcement Alignment on The Properties of Polymer Matrix Composite. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*. 2013. Vol. 4, P. 548–554. DOI: [10.15282/jmes.4.2013.18.0051](https://doi.org/10.15282/jmes.4.2013.18.0051)
16. Wang Q., Han X. H., Sommers A. et al. A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks. *International Journal of Refrigeration*. 2012. Vol. 38. P. 7–26. DOI: [10.1016/j.ijrefrig.2011.09.001](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.09.001)