

ВПЛИВ ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО ЛАПОНІТУ НА СТРУКТУРУ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТІВ В ОБ'ЄМІ ТА ТОНКИХ ПЛІВКАХ

Е. А. Лисенков¹, С. І. Бохван², В. В. Клепко²

¹Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського,
Миколаїв, Україна,

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Україна

Надійшла до редакції 14.12.2017

За допомогою методів рентгеноструктурного аналізу проведено дослідження структури полімерних наноккомпозитів та наноккомпозитних полімерних електролітів на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) та органіомодифікованого лапоніту в об'ємі та тонких плівках. Показано, що структура систем на основі ПЕГ істотно залежать від вмісту нанонаповнювача та виду підкладки, на якій була сформована плівка. Виявлено, що ступінь кристалічності полімерних електролітів на основі ПЕГ має екстремальну залежність від вмісту наповнювача.
Ключові слова: полімерні наноккомпозити, ступінь кристалічності, лапоніт, полімерний електроліт, тонкі плівки.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАПОНИТА НА СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПЗИТОВ В ОБЪЕМЕ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Э. А. Лысенков, С. И. Бохван, В. В. Клепко

С помощью методов рентгеноструктурного анализа проведено исследование структуры полимерных наноккомпозитов и наноккомпозитных полимерных электролитов на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и органиомодифицированного лапонита в объеме и тонких пленках. Показано, что структура систем на основе ПЭГ существенно зависит от содержания нанонаполнителя и вида подкладки, на которой была сформирована пленка. Обнаружено, что степень кристаллической полимерных электролитов на основе ПЭГ имеет экстремальную зависимость от содержания наполнителя.

Ключевые слова: полимерные наноккомпозиты, степень кристаллической, лапонит, полимерный электролит, тонкие пленки.

EFFECT OF ORGANOMODIFIED LAPONITE ON THE STRUCTURE OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES IN BULK AND THIN FILMS

E. A. Lysenkov, S. I. Bohvan, V. V. Klepko

The research of the structure of polymer nanocomposites and nanocomposite polymer electrolytes based on polyethylene glycol (PEG) and organomodified laponite in bulk and thin films is done using X-ray diffraction analysis. It is shown that the structure of systems based on PEG is essentially dependent on the content of the nanofiller and the type of substrate on which the film was formed. It was found that the degree of crystallinity of polymer electrolytes based on PEG has an extreme dependence on the content of the filler.

Keywords: polymer nanocomposites, degree of crystallinity, laponite, polymer electrolyte, thin films.

ВСТУП

Протягом останнього десятиліття, полімерні наноккомпозити, привертають все більшу увагу науковців. Цей інтерес викликаний, здебільшого, їх унікальними властивостями

та широкою сферою застосувань. За цей час було проведено багато досліджень, в яких у різні полімерні матриці [1–3] вводили різноманітні нанорозмірні наповнювачі, що дозволяло покращити їх функціональні

характеристики, наприклад, механічну міцність, тепло та електропровідність, термостабільність тощо [1–5]. Однією із важливих причин покращення властивостей наноккомпозитів є велика питома поверхня нанонаповнювача, що сприяє кращій взаємодії полімер–наповнювач. На відміну від мікро-розмірних вуглецевих або металевих наповнювачів, використання нанорозмірних шаруватих силікатів як наповнювача для полімерів дозволяє створювати багатофункціональні наноккомпозитні матеріали з широким спектром застосувань у виробництві [6].

Монтморилоніт, гекторит і сапоніт — глинисті мінерали, які найчастіше використовуються для створення наноккомпозитів [7]. У природному стані шаруватим силікатам, природним іонообмінникам, властива висока гідрофільність, що виключає можливість їх диспергування в гідрофобних органічних середовищах. Заміна неорганічного обмінного іону на органічний з достатньо протяжним гідрофобним ланцюгом сприяє виникненню у частинок мінералу високої спорідненості до органічних середовищ, що дозволяє їх використовувати в якості наповнювача у полімерних наноккомпозитах [7]. З достатньо широкого кола глинистих мінералів найбільший інтерес в плані створення структуроутворювачів органічних середовищ представляє природній монтморилоніт [8]. Проте, в останні роки, найбільш перспективним наповнювачем із класу шаруватих силікатів вважається лапоніт, який є синтетичним аналогом монтморилоніта [5, 9, 10].

Як відомо, неорганічні та полімерні матеріали, в залежності від їх хімічної природи, способу та режимів отримання можуть знаходитися в аморфному або в кристалічному стані. Особливості їх ближньої впорядкованості суттєво впливають на функціональні властивості пристроїв, в яких вони застосовуються. В більшості випадків явища кристалізації полімерних наноккомпозитних матеріалів у надтонких плівках радикально і в небажаний бік змінюють функціональні властивості пристроїв на їх основі. Діагностика особливостей ближньої впорядкованості таких матеріалів з використанням стандартних методів ширококутової дифрактометрії [11], які розвинені для порошків, монокрис-

талів або товстих плівок суттєво ускладнена і в більшості випадків не дає задовільних результатів. Саме тому, метою даної роботи є вивчення впливу нанонаповнювача органічнотомодифікованого лапоніту на особливості структуроутворення полімерних наноккомпозитів та полімерних наноккомпозитних електродитів на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) в об'ємі та тонких плівках.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Характеристика вихідних матеріалів

Для дослідження була обрана модельна серія полімерного електродиту на основі ПЕГ. Поліетиленгліколь ($M_w = 1000$, виробництва компанії Aldrich) використовувався як полімерна матриця. Перед використанням полімери зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2–6 годин при 80–100 °С при залишковому тиску 300 Па. Перед розчиненням перхлорат літію ($LiClO_4$ виробництва компанії Aldrich) сушився в вакуумі протягом доби при температурі 80 °С. Після висушування сіль розчиняли в полімері при кімнатній температурі.

Як шаруватий нанонаповнювач використовували штучно синтезований лапоніт (ЛП) (Laponite-RD) виробництва компанії Southern Clay Products. Перевод лапоніту в органічнотому проводили за наступною методикою. Для полегшення переводу ЛП в органічнотому, останній задалегідь переводили в натрієву форму шляхом п'ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблювального розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом.

Для отримання органічнотомодифікованого лапоніту (ОЛП), одержаний таким чином натрієвий ЛП, обробляли стехіометричною кількістю органічної солі, зокрема, цетилтриметиламонійбромідом (СТАВ, $C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3Br$) виробництва компанії Fluka, при температурі 360 К протягом 24 годин. Рихлий осад цетилтриметиламонієвого лапоніту концентрували на центрифугі і піддавали сублимаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

Для отримання тонких плівок товщиною $\sim 0,5$ мм зразки розплавляли та наносили на скляну підкладку.

Характеристика методів дослідження

Для встановлення впливу наповнювача на структуру полімерної матриці в області малих просторових впорядкованостей використовувався метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП) з геометрією зйомки по Дебаю-Шерреру «на просвіт». Для вивчення структури полімерних електролітів у тонких плівках, що нанесені на підкладку використовувався метод ШКРРП з модифікованою геометрією зйомки по Бреггу-Брентано «на відбивання». У випадку дослідження плівок, що знаходяться на підкладці, в геометрії Брегга-Брентано («на відбивання») освітлюється первинним пучком велика площа поверхні зразка. Але при цьому мала поглинаюча здатність таких надтонких епітаксійних плівок приводить до прояву високого внеску розсіювання підкладкою в результуючу розсіюну інтенсивність.

Одним з підходів, який дозволяє вивчати структуру надтонких плівок є метод паралельних ковзаючих променів, суть якого зводиться до освітлення поверхні зразка рентгенівським пучком, що падає під кутом близьким до кута ковзання. При цьому ефективна товщина зразка (якою в даному випадку є шлях випромінювання первинного пучка в зразку) зростає обернено пропорційно до синуса кута ковзання. Прості підрахунки показують, що при куті ковзання 5° відношення ефективної товщини до реальної товщини плівки буде рівне 11,5, при куті 1° – 57,3, при куті $0,1^\circ$ – 573. Це означає, що варіювання кута падіння рентгенівського пучка забезпечує можливість отримання структурної інформації про надтонкі епітаксійні плівки, товщина яких відповідно в 11,5, 57,3 і 573 рази менше оптимальної для зйомки в рамках стандартної геометрії. Крім того, необхідно врахувати і той факт, що всі матеріали характеризуються хоча і малим, але відмінним від одиниці значенням коефіцієнта заломлення рентгенівського випромінювання. Тому будь-яка поверхня характеризується невеликим, але реальним значенням кута повного зовнішнього відбивання, який для

випромінювання мідного анода знаходиться в діапазоні від $0,1$ до $0,4^\circ$ залежно від матеріалу [12].

Основною експериментальною проблемою, що виникає в рентгенодифрактометричних дослідженнях при надмалих кутах ковзання рентгенівських променів до площини зразка, є проблема втрати інтенсивності у випадку використання стандартних приймальних щілин перед детектором. В цьому випадку отримати хорошу світлосилу при оптимальній роздільній здатності можна, встановивши перед детектором в якості аналітичної щілини систему щілин Солера. Найбільш оптимальною для дослідження надтонких епітаксійних плівок є запропонована в роботі [13] схема дифракції в паралельних ковзаючих променях, яка використовує геометрію експерименту, яка реалізована нами на базі дифрактометра ДРОН-2 [14]. Конструктивні параметри щілин Солера вибирались з міркувань отримання достатньої роздільної здатності і максимальної світлосили.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розглянемо особливості впливу ОЛП на структуру полімерних наноккомпозитів (ПНК) та наноккомпозитних полімерних електролітів (НПЕ) на основі ПЕГ-1000. На рис. 1а представлені криві ширококутового рентгенівського розсіювання для ненаповненого ПЕГ-1000 та для системи ПЕГ-1000 + 5 % ОЛП. З рисунка видно, що введення наповнювача, хоч і не змінює геометрії просторової кристалічної ґратки полімеру (положення максимумів залишається незмінним, проте значно впливає на кількість кристалічних утворень ПЕГ-1000. Для оцінки ступеня кристалічності χ_{cryst} досліджуваних зразків використовували формулу (1) [11]:

$$\chi_{cryst} = \frac{Q_{cryst}}{Q_{cryst} + Q_{am}}, \quad (1)$$

де Q_{cryst} — площа дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімера, $(Q_{cryst} + Q_{am})$ — загальна площа дифракційного максимуму.

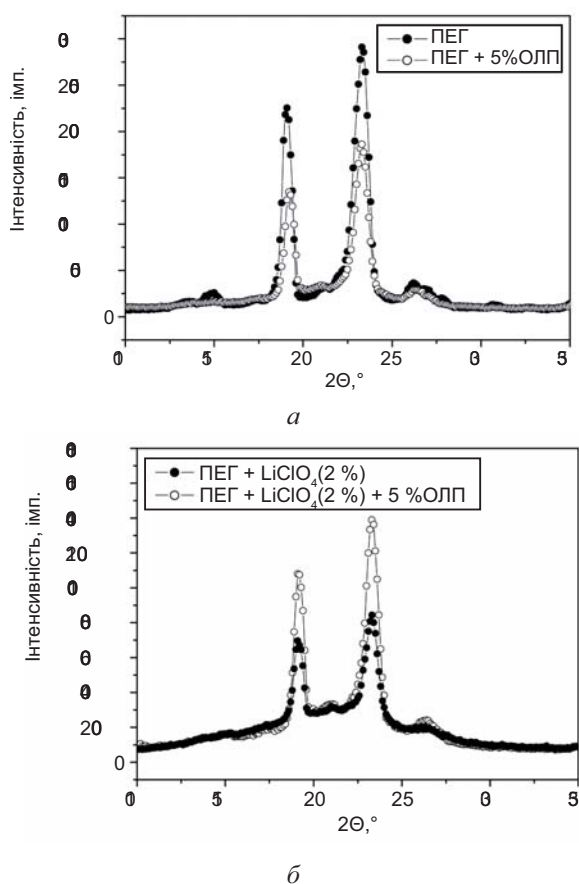


Рис. 1. Дифракційні криві для ПНК — а та НПЕ — б на основі ПЕГ-1000

В табл. 1 приведені значення ступеня кристалічності для систем на основі ПЕГ. Як видно з рис. 1а та табл. 1, ступінь кристалічності (χ_{cryst}) чистого ПЕГ зменшується поступово із збільшенням вмісту ОЛП. Це явище виникає завдяки стеричним перешкодам, які створюють частинки наповнювача завдяки своїй великій площі поверхні.

Значення ступеня кристалічності

для систем на основі ПЕГ-1000 в об'ємі та тонких плівках

№	Назва зразка	$\chi_{об}, \%$	$\chi_{пл}, \%$
1	ПЕГ-1000	82,4	31,5
2	ПЕГ+LiClO ₄ (2 %)	34,2	44,8
3	ПЕГ+LiClO ₄ (10 %)	19,3	20,4
4	ПЕГ+5% ОЛП	44,2	41,1
5	ПЕГ+LiClO ₄ (2 %) +5 % ОЛП	46,4	37,8
6	ПЕГ+LiClO ₄ (10 %) +5 % ОЛП	49,1	—
7	ПЕГ+LiClO ₄ (10 %) +10 % ОЛП	24,2	—

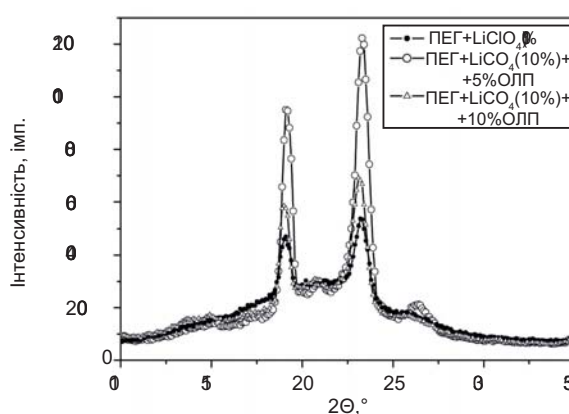


Рис. 2. Дифракційні криві для НПЕ (10 % LiClO₄) на основі ПЕГ-1000 з різним вмістом ОЛП

Значна різниця у поведінці спостерігається, для систем ПЕГ-1000 з сіллю (НПЕ). На рис. 1б, представлені криві ширококутового рентгенівського розсіяння для ненаповненого полімерного електроліту ПЕГ-LiClO₄, який містить 2 % солі та для наповненого 5 % ОЛП. З рис. 1б та табл. 1 видно, що з введенням наповнювача, χ_{cryst} полімерного електроліту збільшується. Такі результати добре корелюють із даними, отриманими для полімерних електролітів, наповнених гібридним наповнювачем, який складався із монтморилоніта та ВНТ [15].

Для встановлення закономірностей впливу наповнювача на полімерні електроліти були проведені дослідження структури НПЕ на основі ПЕГ з досить високим вмістом ОЛП та неорганічної солі. На рис. 2, представлені криві ширококутового рентгенівського розсіяння для ненаповненого полімерного електроліту ПЕГ-LiClO₄ із вмістом солі

Таблиця 1

10 % та для наповненого 5 % та 10 % ОЛП. З рис. 2 та табл. 1 видно, що з введенням наповнювача, χ_{cryst} ПЕГ- $LiClO_4$ спочатку зростає зі збільшенням вмісту ОЛП і досягає максимального значення кристалічності при 5 % концентрації наповнювача. З подальшим збільшенням вмісту ОЛП ступінь кристалічності знижується.

Така поведінка в зміні кристалічності ПЕГ пояснюється за допомогою Льюїсівської взаємодії кислотного-основного типу між матрицею чистого поліетеру, шаруватого силікатного наповнювача ОЛП та катіона, який утворюється при дисоціації неорганічної солі. На рис. 3 зображені можливі види комплексів, які утворюються завдяки даній взаємодії [15, 16].

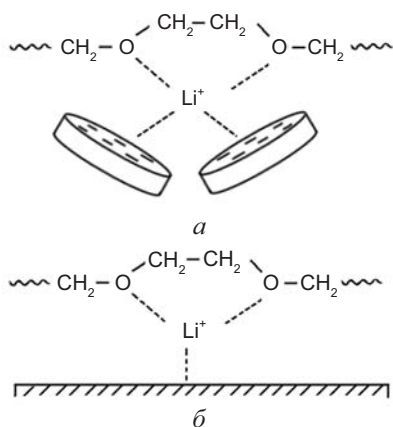


Рис. 3. Схематичне зображення комплексів, які утворює катіон Li^+ з: а — поліетерами та поверхнею ОЛП (комплекс I), б — поверхнею скляної підкладки (комплекс II) [16]

Комплекс I утворюються на поверхні розподілу фази ПЕГ та фази наповнювача та грає ключову роль в стабілізації цих двох мікроструктурних фаз. Для полімерного електроліту ПЕГ- $LiClO_4$, який містить 10 % солі, χ_{cryst} спочатку зростає до певного максимального значення, а потім зменшується. Без вмісту ОЛП, у системі ПЕГ- $LiClO_4$ формуються тільки комплекси між поліетером та катіоном літію. При введенні частинок ліпоніту частина таких комплексів намагаються перетворитися на комплекс I, завдяки сильній взаємодії, що існує між катіонами Li^+ і силікатними шарами ОЛП. Переходячи в комплекси I, частина вихідних катіонів літію підтягується до нанофази наповнювача, що приводить до підвищення гнучкості ланцюга ПЕГ та до

зростання кристалічності. У даному випадку, присутність ОЛП є причиною підвищенню ступеня кристалічності ПЕГ саме завдяки зростанню гнучкості полімерного ланцюга. Проте, збільшення вмісту ОЛП приводить до зростання кількості комплексів I, які можуть слугувати як сповільнювачі кристалізації завдяки стеричним перешкодам і приводити до зниження кристалічності ПЕГ. У даній системі, мають місце два протилежних механізми впливу, один, що призводить до зростання кристалічності ПЕГ (ефект зростання гнучкості ланцюга), інший — до зниження (ефект стеричних перешкод) [15]. Отже, за допомогою варіювання вмістом наповнювача в полімерному електроліті можна суттєво впливати на ступінь кристалічності системи.

Наступним етапом вивчення НПК та НПЕ на основі ПЕГ було дослідження їх структури в умовах просторового обмеження (формування тонких плівок на скляній підкладці). На рис. 4 представлені криві ширококутового

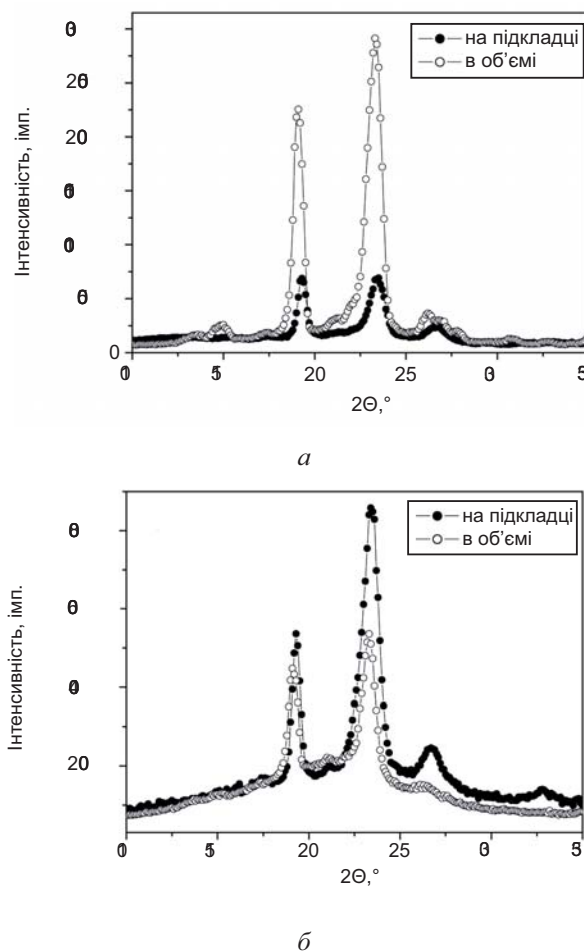


Рис. 4. Дифракційні криві для ПЕГ-1000 — а та ПЕГ+ $LiClO_4$ (2 %) — б в об'ємі та тонких плівках

рентгенівського розсіяння для чистого ПЕГ-1000 та полімерного електроліту ПЕГ-LiClO₄ із вмістом солі 2 % в об'ємі та нанесених на підкладку. З рис. 4 та табл. 1 видно, що при формуванні тонкої плівки, χ_{cryst} ПЕГ суттєво зменшується з 82,4 % до 31,5 %. Це явище виникає завдяки зменшенню гнучкості молекул ПЕГ, до чого приводять стеричні перешкоди, які створює поверхня скляної підкладки.

Значна різниця у поведінці спостерігається, для систем ПЕГ-1000 з сіллю. З рис. 4 та табл. 1 видно, що з нанесенням на підкладку, χ_{cryst} полімерного електроліту збільшується з 34,2 % до 44,8 %. Ці дані добре корелюють з представленим на рис. 1 та 2, явищем збільшення кристалічності при введенні наповнювача.

Дане явище пояснюється утворенням у системі на основі ПЕГ-LiClO₄ (за відсутності наповнювача), двох типів комплексів. В об'ємі в системах ПЕГ-LiClO₄ утворюються лише комплекси між поліетерними макромолекулами та катіонами літію, які приводять до зростання доли аморфного матеріалу (ефект стеричних перешкод). При нанесенні на скляну підкладку, в електролітах ПЕГ-LiClO₄ можуть утворюватися комплекси II. Утворення комплексів II пояснюється за допомогою Льюїсівської взаємодії кислотно-основного типу між матрицею чистого поліетеру, катіона літію та поверхні скляної підкладки, яка заряджена негативно, завдяки наявності на своїй поверхні великої кількості гідроксильних груп [16].

По аналогії з наповненими електролітами, переходячи від комплексів між полімером та катіоном до комплексів II, частина вихідних катіонів літію притягується до поверхні скляної підкладки, що приводить до підвищення гнучкості ланцюга ПЕГ та до зростання кристалічності. У даному випадку, присутність поверхні скляної підкладки є причиною підвищенню ступеня кристалічності ПЕГ саме завдяки зростанню гнучкості полімерного ланцюга.

На рис. 5 приведені криві ширококутового рентгенівського розсіяння для ПЕГ-1000 та полімерного електроліту ПЕГ-LiClO₄ із вмістом солі 2 %, наповнених 5 % ОЛП, в об'ємі та нанесених на підкладку. З рис. 5а та табл. 1 видно, що при формуванні тонкої плівки, χ_{cryst} ПЕГ + 5 % наповнювача, зменшується з 44,2 %

до 41,1 %, що є наслідком стеричних перешкод, які створює поверхня підкладки. Подібна поведінка спостерігається, для наповнених систем ПЕГ-1000 з сіллю. З рис. 5б та табл. 1 видно, що з нанесенням на підкладку, χ_{cryst} полімерного електроліту зменшується з 46,4 % до 37,8 %. Це явище аналогічне представлено на рис. 2, явищу зниження кристалічності при достатньому великому вмісті наповнювача. Отже, в системі ПЕГ-LiClO₄-ОЛП на підкладці можуть утворюватися всі комплекси, які наведені на рис. 3. Дане зростання частки аморфного матеріалу свідчить про те, що ефект стеричних перешкод переважає над ефектом зростання гнучкості ланцюга.

Отже, вид підкладки значно впливає на структуру тонких плівок полімерних електролітів на основі ПЕГ. Варіюючи вид підкладки, на якій формується полімерна плівка, можна суттєво змінювати ступінь кристалічності, що є важливим для функціональних характеристик даної системи.

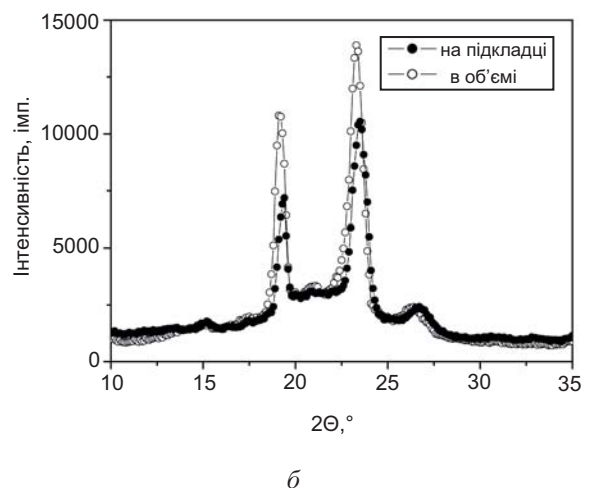
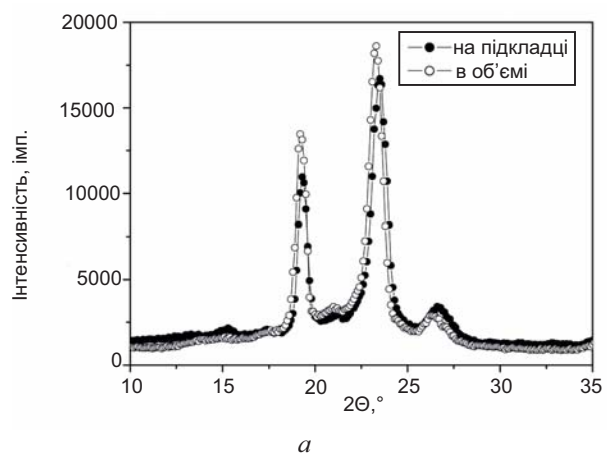


Рис. 5. Дифракційні криві для ПЕГ + 5 % ОЛП — а та ПЕГ+LiClO₄ (2 %) + 5 % ОЛП — б

ВИСНОВКИ

У результаті проведеного дослідження було встановлено, що варіюючи вміст наповнювача можна суттєво впливати на структуру та властивості полімерних електролітів на основі ПЕГ. Встановлено, що при введенні ОЛП до складу ПЕГ, ступінь кристалічності системи знижується, що є наслідком стеричних перешкод, які створює розвинена поверхня нанонаповнювача. Показано, що введення невеликої кількості наповнювача (~5 %) приводить до збільшення ступеня кристалічності наноккомпозитного полімерного електроліту, що є наслідком перерозподілу зв'язків між макромолекулами, катіонами дисоційованої солі та поверхнею частинок наповнювача. З подальшим збільшенням вмісту лапоніту, ступінь кристалічності зменшується. Використовуючи метод ковзаючого падіння рентгенівських променів було встановлено, що структура полімерного електроліту на основі ПЕГ, нанесеного на скляну підкладку, значно залежить від виду підкладки. Були проведені аналогії між структурою наповнених полімерних електролітів та електролітів нанесених на скляну підкладку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Puggal S., Dhall N., Singh N., Litt M. S. A Review on Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Mechanical Properties // *Indian Journal of Science and Technology*. — 2016. — Vol. 9, No. 4. — P. 1–6.
2. Zhan C., Yu G., Lu Y., Wang L. Wujcik E., Wei S. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices // *J. Mater. Chem. C*. — 2017. — Vol. 5. — P. 1569–1585.
3. Dundigalla A., Lin-Gibson S., Ferreira V., Malwitz M. M., Schmidt G. Unusual multilayered structures in poly(ethylene oxide) / laponite nanocomposite films // *Macromol. Rapid. Commun.* — 2005. — Vol. 26. — P. 143–149.
4. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* — 2009. — Vol. 69. — P. 1486–1498.
5. Lysenkov E. A., Lebovka N. I., Yakovlev Y. V., Klepko V. V., Pivovarova N. S. Percolation Behaviour of Polypropylene Glycol Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes and Laponite // *Compos. Sci. and Technol.* — 2012. — Vol. 72. — P. 1191–1195.
6. Valapa R. B., Loganathan S., Pugazhenth G., Thomas S., Varghese T. O. An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites, In *Clay-Polymer Nanocomposites*, London, New York: Elsevier, 2017. — P. 29–81.
7. Pavlidou S., Papaspyrides C. D. A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites // *Progress in Polymer Science*. — 2008. — Vol. 33. — P. 1119–1198.
8. Paiva L. B., Morales A. R., Diaz F. V. Organoclays: Properties, preparation and applications // *Applied Clay Science*. — 2008. — Vol. 42. — P. 8–24.
9. Wassel E., Es-Souni M., Berger N., Schopf D., Dietze M., Solterbeck C. -H., Es-Souni M. Nanocomposite Films of Laponite / PEG-Grafted Polymers and Polymer Brushes with Nonfouling Properties // *Langmuir*. — 2017. — Vol. 33, No. 27. — P. 6739–6750.
10. Piao S. H., Kwon S. H., Choi H. J. Stimuli-Responsive Polymer-Clay Nanocomposites under Electric Fields // *Materials*. — 2016. — Vol. 9. — P. 52–61.
11. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. — Киев: Наукова думка, 1982. — 296 с.
12. Андреев А. В. Рентгеновская оптика поверхности. Отражение и дифракция при скольз-ящих углах падения // *ПТЭ*. — 1985. — Т. 145, № 1. — С. 113–136.
13. Штыпуляк Н. И., Якимов И. И., Литвинцев В. В. Рентгенодифрактометрические исследования структуры приповерхностных слоев в параллельных скольз-ящих лучах // *ПТЭ*. — 1988. — Т. 148, № 5. — С. 181–184.
14. Гомза Ю. П., Клепко В. В., Несін С. Д., Лисенков Е. А., Куницький Ю. А., Барабаш М. Ю., Хоменко Л. Г. Рентгенографічні дослідження ближньої впорядкованості надтонких плівок // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. — 2009. — Т. 7, № 2. — С. 411–419.
15. Лисенков Е. А., Гомза Ю. П., Клепко В. В. Вплив анізотричних нанонаповнювачів на структуру та провідність ПЕГ1000/LiClO₄ в об'ємі та тонких плівках // *Полімерний журнал*. — 2010. — Т. 32, №3. — С. 123–128.

16. Chen H. W., Chang F. C. The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay // *Polymer*. — 2001. — Vol. 42. — P. 9763–9769.

REFERENCES

- Puggal S., Dhall N., Singh N., Litt M. S. A Review on Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Mechanical Properties // *Indian Journal of Science and Technology*. — 2016. — Vol. 9, No. 4. — P. 1–6.
- Zhan C., Yu G., Lu Y., Wang L. Wujcik E., Wei S. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices // *J. Mater. Chem. C*. — 2017. — Vol. 5. — P. 1569–1585.
- Dundigalla A., Lin-Gibson S., Ferreira V., Malwitz M. M., Schmidt G. Unusual multilayered structures in poly(ethylene oxide) / laponite nanocomposite films // *Macromol. Rapid. Commun.* — 2005. — Vol. 26. — P. 143–149.
- Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* — 2009. — Vol. 69. — P. 1486–1498.
- Lysenkov E. A., Lebovka N. I., Yakovlev Y. V., Klepko V. V., Pivovarova N. S. Percolation Behaviour of Polypropylene Glycol Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes and Laponite // *Compos. Sci. and Techn.* — 2012. — Vol. 72. — P. 1191–1195.
- Valapa R. B., Loganathan S., Pugazhenti G., Thomas S., Varghese T. O. An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites, In *Clay-Polymer Nanocomposites*, London, New York: Elsevier, 2017. — P. 29–81.
- Pavlidou S., Papaspyrides C. D. A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites // *Progress in Polymer Science*. — 2008. — Vol. 33. — P. 1119–1198.
- Paiva L. B., Morales A. R., Diaz F. V. Organoclays: Properties, preparation and applications // *Applied Clay Science*. — 2008. — Vol. 42. — P. 8–24.
- Wassel E., Es-Souni M., Berger N., Schopf D., Dietze M., Solterbeck C. -H., Es-Souni M. Nanocomposite Films of Laponite / PEG-Grafted Polymers and Polymer Brushes with Nonfouling Properties // *Langmuir*. — 2017. — Vol. 33, No. 27. — P. 6739–6750.
- Piao S. H., Kwon S. H., Choi H. J. Stimuli-Responsive Polymer-Clay Nanocomposites under Electric Fields // *Materials*. — 2016. — Vol. 9. — P. 52–61.
- Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Gomza Yu. P., Kruglyak N. E. *Rentgenograficheskie metody izucheniya polimernykh sistem*. — Kiev: Naukova dumka, 1982. — 296 p.
- Andreev A. V. *Rentgenovskaya optika poverhnosti. Otrazhenie i difrakciya pri skol'ziaschih uglah padeniya* // *PTE*. — 1985. — Vol. 145, No. 1. — P. 113–136.
- Shtypulyak N. I., Yakimov I. I., Litvincev V. V. *Rentgenodifraktometricheskie issledovaniya struktury pripoverhnostnykh sloev v parallel'nykh skol'ziaschih luchah* // *PTE*. — 1988. — Vol. 148, No. 5. — P. 181–184.
- Gomza Yu. P., Klepko V. V., Nesin S. D., Lisenkov E. A., Kunic'kij Yu. A., Barabash M. Yu., Homenko L. G. *Rentgenografichni doslidzhennya blizhn'oï vporiyadkovanosti nadtonkih plivok* // *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii*. — 2009. — Vol. 7, No. 2. — P. 411–419.
- Lisenkov E. A., Gomza Yu. P., Klepko V. V. *Vpliv anizometrichnih nanonapovnyuvachiv na strukturu ta providnist' PEG1000/LiClO₄ v ob'emi ta tonkih plivkah* // *Polimernij zhurnal*. — 2010. — Vol. 32, No. 3. — P. 123–128.
- Chen H. W., Chang F. C. The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay // *Polymer*. — 2001. — Vol. 42. — P. 9763–9769.