

PACS numbers: 61.05.cf, 64.70.pj, 81.20.Fw, 81.70.Pg, 82.35.Lr, 83.80.Ab, 83.80.Tc

Структура та теплофізичні властивості полімерних композитів на основі олігомерів різної молекулярної маси

Л. Матковська, М. Юрженко, В. Демченко, Є. Мамуня

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна*

Для поліпшення ефективності поліетиленгліколів застосовуються різні методи структурної модифікації, яких спрямовано на зменшення їхньої кристалічності при збереженні стабільних механічних властивостей протягом усього робочого температурного діапазону. В роботі створено композити на основі аморфного (дигліцидиловий етер поліетиленгліколю ДЕГ-1) та висококристалічного (поліетиленгліколь (ПЕГ)) олігомерів. За допомогою метод ширококутного та малокутового розсіяння Рентгенових променів, термогравіметричної аналізи та диференційної сканувальної калориметрії досліджено структуру і властивості синтезованих полімерних систем. Згідно з результатами досліджень методами ширококутного розсіяння Рентгенових променів і диференційної сканувальної калориметрії спостерігається зменшення ступеня кристалічності поліетиленгліколю при його додаванні та подальшому збільшенні його вмісту в системах. За результатами термогравіметричної аналізи виявлено, що термічна деструкція ПЕГ в атмосфері повітря відбувається вище 170°C; при цьому в системах із вмістом поліетиленгліколю різкої втрати ваги за цієї температури не спостерігається. Згідно з даними диференційної сканувальної калориметрії температура склування систем разом з температурами топлення кристалічної фази поліетиленгліколю зі збільшенням його вмісту мають тенденцію до зміщення по температурі, що свідчить про наявність взаємодії між ДЕГ-1 та ПЕГ.

Various methods of structure modification, which are aimed to reducing crystallinity with maintaining stable mechanical properties throughout the operating temperature range, are used to increase the efficiency of polyethylene glycols. Systems based on amorphous (diglycidyl ether of polyethylene glycol DEG-1) and high crystalline (polyethylene glycol PEG) oligomers are synthesized. Structure and properties of the synthesized polymer systems are studied by methods of the wide-angle and small-angle x-ray scatterings, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry. According to the results of wide-angle x-ray scattering and

differential scanning calorimetry, a degree of crystallinity of polyethylene glycol decreases with adding it and further increasing its content in the polymer systems. According to the results of thermogravimetric analysis, it is revealed that thermal destruction of PEG in the air atmosphere occurs above 170°C, while a sharp loss of weight in composites with polyethylene glycol is not observed at this temperature. According to the results of differential scanning calorimetry, the glass-transition temperature of composites together with the melting temperatures of the crystalline phase of polyethylene glycol (with an increase of its content) shift that indicates the presence of an interaction between DEG-1 and PEG.

Для повышения эффективности полиэтиленгликолей применяются различные методы структурной модификации, которые направлены на уменьшение их кристалличности с сохранением стабильных механических свойств во всем рабочем температурном диапазоне. В работе созданы системы на основе аморфного (диглицидиловый эфир полиэтиленгликоля ДЭГ-1) и высококристаллического (полиэтиленгликоль (ПЭГ)) олигомеров. С помощью методов широкоугольного и малоугольного рассеяния рентгеновских лучей, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследована структура и свойства синтезированных полимерных систем. Согласно результатам исследований методами широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей и дифференциальной сканирующей калориметрии наблюдается уменьшение степени кристалличности полиэтиленгликоля при его добавлении и дальнейшем увеличении его содержания в полимерных системах. По результатам термогравиметрического анализа выявлено, что термическая деградация ПЭГ в атмосфере воздуха происходит выше 170°C; при этом для систем с содержанием полиэтиленгликоля резкой потери веса при этой температуре не наблюдается. Согласно дифференциальной сканирующей калориметрии температура стеклования систем вместе с температурами плавления кристаллической фазы полиэтиленгликоля с увеличением его содержания имеют тенденцию к смещению по температуре, что свидетельствует о наличии взаимодействия между ДЭГ-1 и ПЭГ.

Ключові слова: полімерний композит, епоксидний олігомер, поліетиленгліколь, гетерогенна структура, ступінь кристалічності.

Key words: polymer system, epoxy oligomer, polyethylene glycol, heterogeneous structure, degree of crystallinity.

Ключевые слова: полимерная система, эпоксидный олигомер, полиэтиленгликоль, гетерогенная структура, степень кристалличности.

(Отримано 13 червня 2018 р.)

1. ВСТУП

З часу нафтової кризи в 1970-х роках збільшилася кількість розробок альтернативного палива та джерел енергії для транспорт-

них засобів [1]. Інтенсивно розвивається напрямок додатків, що пов'язано не лише з виснаженням природних видів палива для виробництва енергії, але й з метою зниження викидів парникових газів. Використання високопотужних літій і літій-йонних батарей як пристроїв забезпечення руху транспортних засобів з електричними або гібридними двигунами є надзвичайно перспективним [2]. На сьогодні є важливим підвищення робочої температури таких батарей, оскільки здатність батареї працювати за підвищених температур (80–120°C) дало б можливість зменшити або, навіть, усунути необхідність застосування охолодження в окремому контурі на рівні системи та одночасно підвищити її безпечність [1].

Рідинні електроліти, які зазвичай використовуються в літійових або літій-йонних батареях за кімнатної температури мають йонну провідність у діапазоні від 10^{-3} до 10^{-2} См/см [3]; однак при цьому високі температури створюють труднощі з точки зору швидкого старіння матеріалів [1]. Додатково є ціла низка проблем, що перешкоджають подальшому розвитку рідинних електролітів. По-перше, це утворення літійових дендритів на електродах, що призводить до підвищеної небезпеки з огляду на потенційну можливість внутрішніх коротких замикань. По-друге, електрохімічна нестабільність літійової електроди при повторних багаторазових процесах зарядки/розрядки призводить до суттєвого зниження життєвого циклу такого типу акумуляторних батарей [4]. Також прототипи першого покоління таких батарей, через використання рідинних електролітів, мають великий ризик витоку електроліту, що впливає на надійність пристрою [3]. Безпека є однією з найбільш актуальних проблем, пов'язаних з подальшим прогресом в розвитку батарей наступного покоління, що робить тверді електроліти одним з найбільш перспективних кандидатів для заміни потенційно небезпечних і вогнебезпечних рідинних електролітів [5].

Тверді полімерні електроліти (ТПЕ) отримали велику увагу і в якості йонного провідника в різних електрохімічних пристроях, таких як літійові батареї, суперконденсатори, паливні елементи, сонячні батареї тощо. [6]. Перезаряджувані літійові і літій-йонні акумулятори відіграють важливу роль на ринку електрохімічних пристроїв зберігання енергії, так як вони широко застосовуються для зарядки портативних електронних пристроїв, таких як ноутбуки, мобільні телефони, а також для автономних систем управління, вимірювання та сигналізації тощо [2]. ТПЕ мають такі привабливі з технологічної точки зору, як хороша сумісність з електродами; відсутність витоку, низький саморозряд батарей, простота виробництва в найрізноманітніших формах і розмірах, гнучкість та можливість пристосовуватися до змін форми при за-

ряд-розрядному циклі [7–10].

Поняття твердого полімерного електроліту було вперше введено в 1973, після чого багато дослідників почали інтенсивно працювати в області синтезу та дослідження різних типів твердих полімерних електролітів, в тому числі з поліпшеними властивостями [11]. Деякі технічні проблеми ТПЕ включають низьку провідність за кімнатної температури через двофазну природу полімеру-основи [12], низьке катіонне число переносу та низьку термічну стабільність [11], через що тверді полімерні електроліти поки що широко не використовуються в комерційних літій-йонних батареях [5]. Значні зусилля науковців всього світу сьогодні присвячено реалізації високої йонної провідності одночасно з високою механічною стабільністю у твердих полімерних електролітах [6].

Серед олігомерів, які використовуються для створення ТПЕ, найбільш широко вивчений поліетиленгліколь (ПЕГ) [13, 14]. ПЕГ, завдяки оптимальним відстаням і орієнтації етерних атомів кисню в своїх макромолекулярних ланцюгах, здатний координувати йони металів [14]. Однак при цьому він характеризується низькою йонною провідністю за кімнатної температури, що зумовлено наявністю в ньому кристалічної фази нижче температури топлення [4].

Дигліцидиловий етер поліетиленгліколю ДЕГ-1 (в даній роботі виконує також функцію пластифікатора) та поліетиленгліколь мають ідентичну структуру полімерного ланцюга, завдяки якій олігомери здатні розчиняти великі концентрації неорганічних солей, тому метою даної роботи було дослідження структури полімерних композитів на основі аморфного ДЕГ-1 та висококристалічного ПЕГ олігомерів для створення (в перспективі) електропровідного середовища твердотільної полімерної матриці нового покоління електролітів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для створення полімерних систем використовували епоксидний олігомер — дигліцидиловий етер поліетиленгліколю ДЕГ-1 та поліетиленгліколь ПЕГ-10000, які попередньо сушили при температурі 50°C у вакуумі протягом доби. Після висушування ПЕГ розчиняли в олігомері ДЕГ-1. Одержували розчини ДЕГ-1–ПЕГ із вмістом поліетиленгліколю від 5 до 30 масових частин (м.ч.) на 100 м.ч. епоксидної системи (ДЕГ-1, вміст якого становив 90%, та поліетиленполіамін (ПЕПА), який використано як затверджувач ДЕГ-1, — 10% для всіх випадків).

Особливості аморфної та аморфно-кристалічної структури досліджуваних полімерних систем на основі епоксидної системи і

поліетиленгліколю досліджували методом ширококутного розсіювання Рентгенових променів (МШРРП) з використанням рентгєнівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгєнооптичну схему якого виконано за методом Дебая–Шєррєра на проходженнє первинного пучка крізь досліджуваній зразок полімеру, з використанням CuK_α -випромінєння ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), монохроматизованого Ni-фільтром. Як джерело характеристичного Рентгєнового випромінєння використовували рентгєнівську трубку БСВ27Cu, яка працює в режимі $U = 30 \text{ кВ}$, $I = 30 \text{ мА}$. Дослідженнє виконували методом автоматичного покрокового сканування в інтервалі кутів розсіювання (2θ) від 2,6 до 40 градусів, час експозиції становив 5 с. Температура проведеннє дослідженнь становила $T = 293 \pm 2 \text{ К}$.

Гєтерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) зазначених полімерних систем досліджували методом малокутового розсієння Рентгєнових променів за допомогою камери КРМ-1, оснащеної щєлининим коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним за методом Кратки. Геометричні параметри камери задовольняють умові нескінченної висоти первинного пучка [15]. Профілі інтенсивности нормували на величину об'єму розсієння Рентгєнових променів і фактор послабленнє первинного пучка досліджуваним зразком.

Всі рентгєноструктурні дослідженнє проводили в монохроматизованому Ni-фільтром CuK_α -випромінєнні при $T = 293 \pm 2 \text{ К}$.

Тєрмогравіметричні характеристики вивчали за допомогою тєрмогравіметричного аналізатора (ТГА) TA Instruments TGA Q50 в інтервалі температур від +25 до +600°C з лінійною швидкістю нагрівання у 20°C/хв в атмосфері повітря.

Тєплофізичні характеристики вивчали методом диферєнційної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі TA Instruments DSC Q2000 в інтервалі температур від –40 до +160°C з лінійною швидкістю нагрівання 10°C/хв. Температури склування ($T_{\text{ск}}$) визначали на ДСК-тєрмограмах при другому циклі нагрівання.

Електропровідність систем досліджували за допомогою ширококутового дієлектричного аналізатора 'Novocontrol Alpha', що обладнаний двоелектродною схемою, за температур 40 та 100°C при накладанні напруги 0,5 В.

Методом золь–гєль-аналізи визначали вміст гєль-фракції в композитах, яку досліджували екстракцією етилового спирту в апараті Сокслєта до постійної ваги з наступним сушінням при 50°C.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза ширококутної рентгєнівської дифрактограми епоксидного олігомеру, отверджененого поліетиленполіаміном (рис. 1, а), показала, що він характеризується аморфною структурою. Про

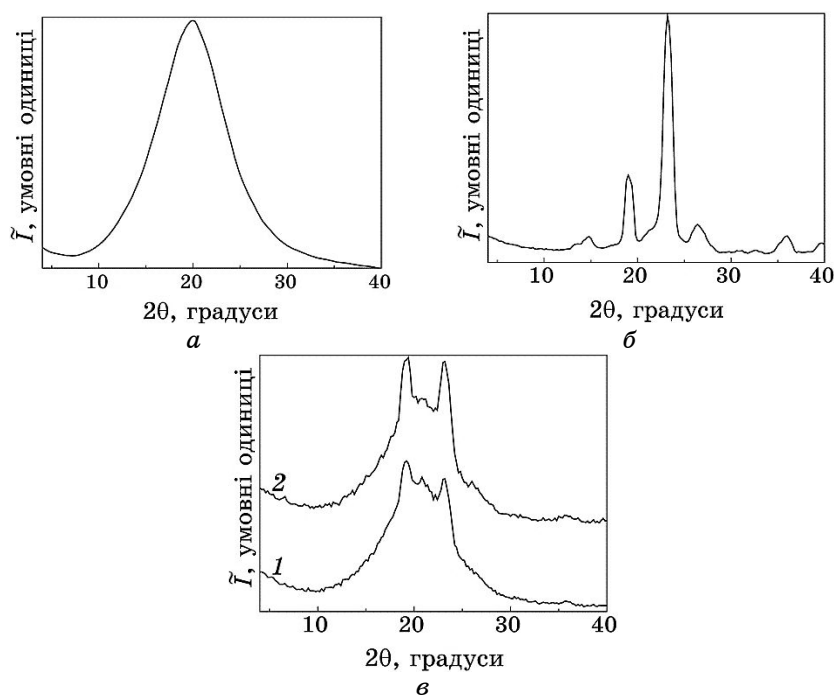


Рис. 1. Ширококутні рентгенівські дифрактограми епоксидної матриці (а), ПЕГ (б) і полімерних композитів із різним вмістом ПЕГ (в) 10 (1) та 20 (2) м.ч.¹

це свідчить про яв одного дифракційного максимуму дифузного (судячи по кутовій півширині) типу (аморфного гало), кутове положення ($2\theta_m$) якого становить близько 20° .

На рентгенівській дифрактограмі чистого ПЕГ (рис. 1, б) присутня велика кількість дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_m \approx 22,6^\circ$, які вказують на аморфно-кристалічну структуру цього олігомеру. Проведена оцінка відносного ступеня кристалічності ($X_{кр}$) поліетиленгліколю за методом Метьюза [16]: $X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}) \cdot 100\%$, де $Q_{кр}$ — площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру; $Q_{кр} + Q_{ам}$ — площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіяння ($2\theta_1 - 2\theta_2$), в якому проявляється аморфно-кристалічна структура олігомеру, показала, що він становить близько 85%.

Із ширококутніх рентгенівських дифрактограм композитів на основі поліетиленгліколю та дигліцидилового етеру поліетиленгліколю видно, що вони є аморфно-кристалічними (рис. 1, в, криві 1 і 2). На це вказує прояв двох кристалічних максимумів при $2\theta_m \cong 19,2^\circ$ та $2\theta_m \cong 23,2^\circ$ на фоні уявного аморфного гало з вер-

шиною при $2\theta_m \cong 20,8^\circ$. Ступінь кристалічності епоксидних систем для вмісту 10 та 20 м.ч. ПЕГ складає 7 та 13% відповідно (табл. 1).

При проведенні аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання Рентгенових променів досліджуваних полімерних систем, представлених у вигляді графіків як залежності \tilde{I} від q (рис. 2), згідно з роботами [17, 18], де \tilde{I} — інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$, встановлено, що за винятком системи ДЕГ-1/ПЕПА, яка є структурно гомогенною, всі композити характеризуються гетерогенною структурою (рис. 2), тобто існуванням в їхньому об'ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ — локальне та середнє значення електронної густини). Це свідчить про наявність в їхньому об'ємі не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Примітно, що збільшення вдвічі вмісту ПЕГ з 10 до 20 м.ч. у епоксидній системі приводить до збільшення інтенсивності її розсіювання, а, отже, і величини $\Delta\rho$ (криві 1–3). Водночас відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на неупорядкований характер розміщення у просторі (об'ємі полімерних систем) різного типу областей гетерогенності.

ТАБЛИЦЯ 1. Залежність ступеня кристалічності, визначеного за допомогою МПРРП, полімерних композитів від вмісту ПЕГ.²

Вміст ПЕГ, м.ч.	0	10	20	ПЕГ ₁₀₀
$X_{кр}$, %	—	7	13	85

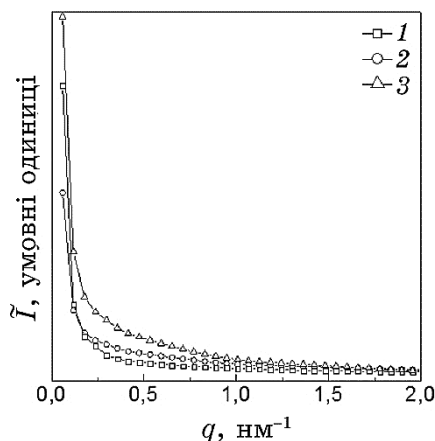


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання ПЕГ (1), полімерних композитів із різним вмістом ПЕГ 10 (2) та 20 (3) м.ч.³

ТАБЛИЦЯ 2. Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем.⁴

Вміст ПЕГ, м.ч.	l_p , нм	Q' , ум. од.
0	—	—
10	63	14
20	48	17,2
ПЕГ ₁₀₀	75	12,9

Для напівкількісної оцінки відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних полімерних систем порівнювали значення їхнього інваріанту Порода Q' [19]:

$$Q' = \int_0^{\infty} q \tilde{I}(q) dq,$$

величина якого незалежна (інваріантна) щодо форми областей гетерогенності та безпосередньо пов'язана з середньоквадратичним значенням флюктуації електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) в об'ємі двофазної системи: $Q' \propto \langle \Delta \rho^2 \rangle$, де $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$; тут φ_1, φ_2 і ρ_1, ρ_2 — об'ємні частки й електронні густини областей гетерогенності ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$) у двофазній системі. З порівняння значень інваріанту Q' для досліджуваних полімерних систем (табл. 2), видно, що відносний рівень гетерогенності структури зростає для досліджуваних систем у послідовності ПЕГ → ПЕГ10 → ПЕГ20.

Оцінку порядку величини ефективного розміру областей гетерогенності, наявних в об'ємі досліджуваних полімерних систем, проведено за методом авторів [17, 18] шляхом розрахунку такого структурного параметра як діапазон гетерогенності l_p , який безпосередньо пов'язаний із усередненим діаметром областей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle, \langle l_2 \rangle$) у двофазній системі: $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$. В результаті проведеного розрахунку параметра l_p встановлено, що при переході від ПЕГ до полімерної системи з вмістом 10 та 20 м.ч. ПЕГ області гетерогенності в них істотно зменшуються (табл. 2).

Дані термогравіметричної аналізи (ТГА) полімерних систем в атмосфері повітря представлено на рис. 3. За результатами ТГА виявлено, що руйнування ПЕГ в атмосфері повітря відбувається вище 170°C; при цьому у композитів різкої втрата ваги при цій температурі не спостерігається. Отже, можна говорити, що деградація індивідуального ПЕГ в системах не відбувається в цій області температур, а самі полімерні системи є більш термостабільними. Втрата маси у композитах до 250°C є незначною і, ймовірно, пов'язана із втратою вологи [20], а це, у свою чергу, свідчить про придатність композитів працювати за підвищених температур.

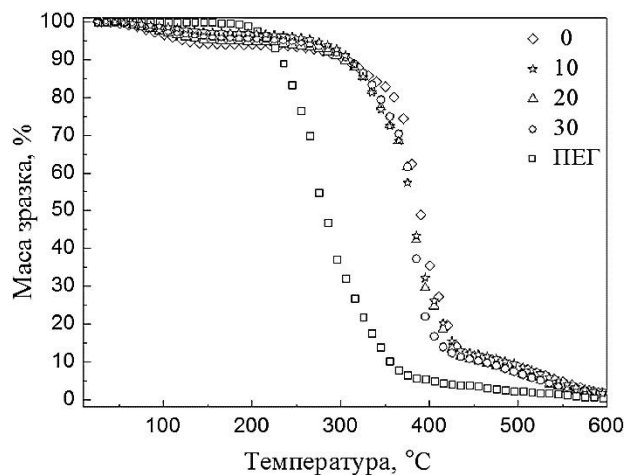


Рис. 3. Криві ТГА в атмосфері повітря із різним вмістом ПЕГ (м.ч.).⁵

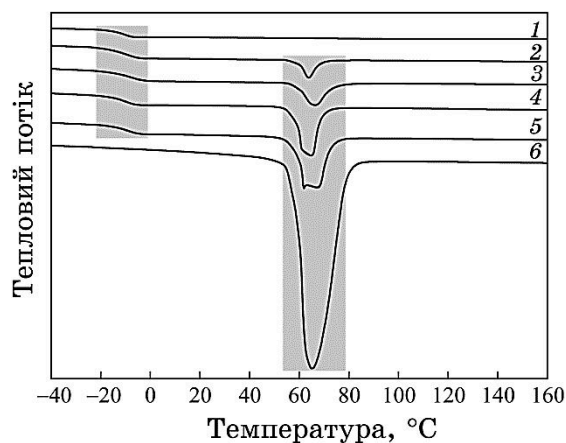


Рис. 4. Криві ДСК матриці (1), полімерних композитів із різним вмістом ПЕГ 5 (2), 10 (3), 20 (4) та 30 (5) м.ч. та ПЕГ (6).⁶

Криві ДСК досліджуваних полімерних систем наведено на рис. 4. Як видно з рисунку, температура склування полімерної матриці, яка складається з ДЕГ-1 та ПЕПА (рис. 4, крива 1), становить близько -10°C , а власне система є аморфною, оскільки на термограмі не виявлено процесу топлення кристалічної фази, що узгоджується з даними МШРРП. При додаванні в епоксидну систему поліетиленгліколю на кривих з'являється ендотермічний пік (рис. 4, криві 2–5), який відповідає топленню кристалічної фази ПЕГ та свідчить про аморфно-кристалічну структуру сформованої системи. Складний характер топлення ПЕГ (рис. 4, кри-

ва б), виражений наявністю двох ендотермічних максимумів з, відповідно, $T_{\text{топ1}} = 64,5^{\circ}\text{C}$ та $T_{\text{топ2}} = 68,3^{\circ}\text{C}$, свідчить про присутність двох типів кристалітів в його кристалічній фазі, що корелює з даними МШРРП. Зміщення температури склування $T_{\text{ск}}$ матриці та температур топлення $T_{\text{топ1}}$ та $T_{\text{топ2}}$ кристалічної фази ПЕГ, зміна їх характеру та інтенсивності зі зміною вмісту ПЕГ в композитах є підтвердженням взаємодій між ДЕГ-1 і ПЕГ. В таблиці 3 наведені теплофізичні характеристики полімерних систем: температура склування $T_{\text{ск}}$, температури топлення $T_{\text{топ1}}$ і $T_{\text{топ2}}$ та сумарна ентальпія топлення $\Delta H_{\text{топ}}$. Температура склування досліджених полімерних систем значно нижча від кімнатної температури, що є однією з основних переваг використання систем як твердотільної матриці для ТПЕ [21].

Ступінь кристалічності ($X_{\text{кр}}$) досліджуваних полімерних систем розраховували з кривих ДСК за рівнянням:

$$X_{\text{кр}} = \frac{\Delta H_{\text{топ}}}{\Delta H_{\text{топ}}^{\circ}} \cdot 100\%$$

де $\Delta H_{\text{топ}}^{\circ}$ — ентальпія топлення 100% кристалічного полімеру (для ПЕГ з молекулярною масою 10000 г·моль⁻¹ $\Delta H_{\text{топ}}^{\circ} = 196,8$ Дж/г [22]); $\Delta H_{\text{топ}}$ — ентальпія топлення полімеру, визначена експериментально з кривої ДСК.

Значення ентальпії топлення для чистого ПЕГ, яка визначена експериментально, складає 163,3 Дж/г, а значення ступеня кристалічності — 84,5%. При додаванні в систему 5 та 30 м.ч. ПЕГ значення $X_{\text{кр}}$ складають 2,7 та 16 % відповідно. Згідно з проведеними розрахунками, результати яких наведено в табл. 3, одержані значення свідчать про пониження ступеня кристалічності ПЕГ в системі та, відповідно, про пластифікувальні властивості ДЕГ-1. Ці дані добре корелюють з результатами досліджень МШРРП, які приведені в табл. 1.

Значення електропровідності при додаванні в епоксидну систему 10 м.ч. ПЕГ зростає на один порядок від $7 \cdot 10^{-9}$ до $9 \cdot 10^{-8}$

ТАБЛИЦЯ 3. Теплофізичні характеристики полімерних композитів, визначені за допомогою ДСК, залежно від вмісту ПЕГ.⁷

Вміст ПЕГ, м.ч.	$T_{\text{ск}}$, °C	$T_{\text{топ1}}$, °C	$T_{\text{топ2}}$, °C	$\Delta H_{\text{топ}}$, Дж/г	$X_{\text{кр}}$, %
0	-10,3	—	—	—	—
5	-9,8	63,8	—	5,5	2,7
10	-9,5	62	—	11,7	5,9
20	-9,5	61,8	64,5	22,6	11,4
30	-9,3	61,8	67,9	31,5	16,0
ПЕГ ₁₀₀	—	64,5	68,3	163,3	84,5

См/см за температури у 40°C та від $4 \cdot 10^{-7}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ См/см за температури у 100°C. З огляду на це, подальше модифікування композитів додаванням солей літію є перспективним напрямом для збільшення провідності [14] та зменшення кристалічності ПЕГ в композиті [23].

За допомогою екстракції в розчині етилового спирту при 50°C в апараті Сокслета отвердженої системи ДЕГ-1/ПЕПА визначено вміст золь-гель-фракції — вміст нерозчинної фракції становить 97%, а для системи ДЕГ-1/ПЕПА з 20 м.ч. ПЕГ вміст нерозчинної фракції складає 82%, що підтверджує високий рівень конверсії реакційноздатних груп при синтезі композитів.

4. ВИСНОВКИ

Методами ширококутного розсіяння Рентгенових променів та диференційної сканувальної калориметрії показано, що досліджені полімерні системи на основі ДЕГ-1 та ПЕГ мають аморфно-кристалічну структуру. За допомогою методи малокутового розсіяння Рентгенових променів показано, що всі досліджувані системи характеризуються гетерогенною структурою, тоді як система ДЕГ-1/ПЕПА є структурно гомогенною.

В результаті проведених досліджень було виявлено зменшення ступеня кристалічності ПЕГ із збільшенням його вмісту в системах, при цьому значення електропровідності полімерних систем зростає. Також виявлено зміну значень температури склування епоксидної матриці полімерних систем і температур топлення кристалічної фази ПЕГ, а також характеру й інтенсивності відповідних їм процесів, зі зміною вмісту ПЕГ в композитах, що є свідченням наявності взаємодії між ДЕГ-1 та ПЕГ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Bergman, A. Bergfelt, B. Sun, T. Bowden, D. Brandell, and P. Johansson, *Electrochim. Acta*, **175**: 96 (2015).
2. E. Zygadlo-Monikowska, Z. Florjańczyk, J. Ostrowska, P. Boltromiuk, J. Frydrych, W. Sadurski, and N. Langwald, *Electrochim. Acta*, **57**: 66 (2011).
3. Y. N. Sudhakar, M. Selvakumar, and Bh. D. Krishna, *Ionics*, **19**: 277 (2013).
4. Bo Chen, Qiang Xu, Zhen Huang, Yanran Zhao, Shaojie Chen, and Xiaoxiong Xu, *J. Power Sources*, **331**: 322 (2016).
5. Wei Liu, Nian Liu, Jie Sun, Po-Chun Hsu, Yuzhang Li, Hyun-Wook Lee, and Yi Cui, *Nano Lett.*, **15**, No. 4: 2740 (2015).
6. T. A. Mohamed, N. Padmanathan, and S. Selladurai, *Ionics*, **21**: 825 (2014).
7. L. A. Guilherme, R. S. Borges, E. M. S. Moraes, G. G. Silva, M. A. Pimentac, A. Marletta, and R. A. Silva, *Electrochim. Acta*, **53**: 1503 (2007).
8. M. N. Chai and M. I. N. Isa, *Int. J. Advanced Technology and Engineering Research*, **2**: 36 (2012).

9. S. Ibrahim and M. R. Johan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**: 2596 (2012).
10. Z. Ahmad and M. I. N. Isa, *Int. J. Latest Research in Science and Technology*, **1**: 70 (2012).
11. R. P. Anji and Rh. Hee-Woo, *Sci. Adv. Mater.*, **8**: 931 (2016).
12. D. K. Pradhan and S. N. Tripathy, *Advances in Chemical Science*, **2**: 114 (2013).
13. P. Sharma and D. K. Kanchan, *Ionics*, **19**: 1285 (2013).
14. N. K. Karan, D. K. Pradhan, R. Thomas, B. Natesan, and R. S. Katiyar, *Solid State Ionics*, **179**: 689 (2008).
15. V. Demchenko, S. Riabov, N. Rybalchenko, L. Goncharenko, and S. Kobylinskyi, *European Polymer Journal*, **96**: 326 (2017).
16. V. Demchenko, V. Shtompel, and S. Riabov, *European Polymer Journal*, **75**: 310 (2016).
17. W. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, **4**: 70 (1971).
18. R. Perret and W. Ruland, *Kolloid Z.—Z. Polymere B*, **247**, No. 1/2: 835 (1971).
19. G. Porod, *General Theory, Small-Angle X-Ray Scattering* (Ed. O. Glatter, and O. Kratky) (London: Academic Press: 1982).
20. M. J. Zohuriaan and F. Shokrolahi, *Polym. Test.*, **23**: 575 (2004).
21. Pr. Basak and S. V. Manorama, *Solid State Ionics*, **167**: 113 (2004).
22. K. Pielichowski and K. Flejtuch, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.*, **43**: 459 (2004).
23. Y. Kumar, S. A. Hashmi, and G. P. Pandey, *Solid State Ionics*, **201**: 73 (2011).

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
Kharkivske Shosse, 48,
02160 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Wide-angle x-ray scattering of the epoxy matrix (a), PEG (б) and polymer composites with different content of PEG (в) 10 (1) and 20 (2) phr.

² TABLE 1. Dependence of the crystallinity degree (determined by WAXS) of polymer composites on the content of PEG.

³ Fig. 2. Small-angle x-ray scattering of PEG (1), polymer composites with different content of PEG 10 (2) and 20 (3) phr.

⁴ TABLE 2. Some structural parameters of the investigated polymer systems.

⁵ Fig. 3. TGA curves in the atmosphere of air depending on the content of PEG (phr).

⁶ Fig. 4. DSC curves of the matrix (1), polymer composites depending on the content of PEG 5 (2), 10 (3), 20 (4) and 30 (5) phr and PEG (6).

⁷ TABLE 3. Thermophysical characteristics (determined by DSC) of polymer composites depending on the content of PEG.