

PACS numbers: 81.07.Pr, 81.16.Dn, 81.16.Fg, 82.35.Np, 82.35.Rs, 82.45.Yz, 83.60.La

## Структурна організація і термомеханічні властивості нанокомпозитів, сформованих з інтерполіелектроліт- металічних комплексів пектин–Cu<sup>2+</sup>–П4ВП

В. Л. Демченко

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

Методами ширококутової рентгенографії і термомеханічної аналізи досліджено структурну організацію і термомеханічні властивості нанокмозитів, сформованих із інтерполіелектроліт-металічних комплексів (ІПМК). Встановлено, що хемічне відновлення катіонів Cu<sup>2+</sup> у інтерполіелектроліт-металічних комплексах пектин–Cu<sup>2+</sup>–П4ВП за допомогою NaBH<sub>4</sub> відбувається з утворенням нанокмозиту на основі інтерполіелектролітного комплексу (ІПЕК) пектин–П4ВП і наночастинок Cu/Cu<sub>2</sub>O типу ядро–оболонка. Методом термомеханічної аналізи показано, що при переході від ІПЕК і ІПМК до нанокмозиту ІПЕК–Cu/Cu<sub>2</sub>O відбувається підвищення температури склування  $T_g$  та переходу у в'язкоплинний стан  $T_f$ . Це вказує на більш високу термостійкість нанокмозиту у порівнянні із системами ІПЕК та ІПМК.

Using the wide-angle X-ray method and thermomechanical analysis method, the structure and thermomechanical properties of nanocomposites formed from interpolyelectrolyte–metal complexes (IMC) are investigated. As revealed, the chemical reduction of Cu<sup>2+</sup> cations in interpolyelectrolyte–metal complexes pectin–Cu<sup>2+</sup>–P4VP with use of NaBH<sub>4</sub> takes place with formation of nanocomposite based on the interpolyelectrolyte complex (IPEC): pectin–P4VP and Cu/Cu<sub>2</sub>O core–shell nanoparticles. The method of thermomechanical analysis shows that, during the transition from IPEC and IMC to nanocomposite IPEC–Cu/Cu<sub>2</sub>O, the glass-transition temperature,  $T_g$ , and the temperature of transition into viscous state,  $T_f$ , are increasing. This indicates a higher thermal stability of nanocomposite comparing with the IPEC and IMC systems.

Методами широкоуглової рентгенографії і термомеханічного аналізу дослідовані структурна організація і термомеханічні властивості нанокмозитів, сформованих із інтерполіелектроліт-металічних комплексів (ІПМК). Установлено, що хемічне вос-

становление катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в интерполиэлектролит-металлических комплексах пектин- $\text{Cu}^{2+}$ -П4ВП с помощью  $\text{NaBH}_4$  происходит с образованием нанокompозита на основе интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК) пектин-П4ВП и наночастиц  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  типа ядро-оболочка. Методом термомеханического анализа показано, что при переходе от ИПЭК и ИПМК к нанокompозиту ИПЭК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  происходит повышение температуры стеклования  $T_g$  и перехода в вязкотекучее состояние  $T_f$ . Это указывает на более высокую термостойкость нанокompозита по сравнению с системами ИПЭК и ИПМК.

**Ключові слова:** поліелектролітний комплекс, інтерполіелектроліт-металічний комплекс, нанокompозит, структура, термомеханічні властивості.

**Key words:** polyelectrolyte complex, interpolyelectrolyte-metal complex, nanocomposite, structure, thermomechanical properties.

**Ключевые слова:** полиэлектролитный комплекс, интерполиэлектролит-металлический комплекс, нанокompозит, структура, термомеханические свойства.

*(Отримано 20 січня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Полімер-металічні нанокompозити відзначаються спеціальними оптичними, електричними, магнетними й механічними властивостями, а також каталітичною активністю [1–5]. Тому їх використовують для створення фотонних приладів, смугових фільтрів, складових нелінійно-оптичних систем, оптичних обмежувачів, елементів мікросхем чіпів і т.п. [2, 3, 6]. Полімерні системи на основі інтерполіелектролітних комплексів (ПЕК) і ультрадисперсних частинок благородних металів виявляють антибактеріальні властивості і, отже, перспективні для застосування в медицині [6–10].

Зокрема наночастинок міді мають специфічні оптичні властивості, високу каталітичну, антибактеріальну та фунгіцидну активність, що обумовлює інтерес до одержання металополімерних композитів із контрольованою структурою і розмірами наночастинок [11–13]. Останнім часом напрям, присвячений одержанню таких гібридних матеріалів [14–17], включаючи синтез наночастинок міді безпосередньо в полімерних плівках [18–20], інтенсивно розвивається. Зокрема, в роботах [5, 20, 21] досліджено структуру та фізико-механічні властивості нанокompозитів на основі ПЕК поліакрилова кислота-поліетиленімін і наночастинок  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Показано, що відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  з утворенням наночастинок  $\text{Cu}_2\text{O}$  поліпшує магнетні, електричні та механічні влас-

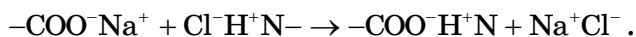
тивості наноккомпозитів.

Метою даної роботи було дослідження структурної організації і термомеханічних властивостей інтерполіелектроліт-металічних комплексів (ІПК), одержаних на основі протилежно заряджених поліелектролітів пектин-полі(4-вінілпіридин) і солі  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , а також сформованих із них наноккомпозитів у результаті хемічного відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  в об'ємі ІПК.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання ІПК використовували сильні поліелектроліти (ПЕ): аніонний поліелектроліт-натрійову сіль пектину (Na-пектин) — одержували змішуванням пектину цитрусового виробництва 'Cargill Deutschland GmbH' (Німеччина),  $M = 3 \cdot 10^4$ , з NaOH в еквімольному співвідношенні; катіонний поліелектроліт-гідрохлорид полі(4-вінілпіридину) (П4ВП-Cl), одержували протонуванням піридинових циклів полі(4-вінілпіридину) (виробництва фірми 'Aldrich',  $M_w = 6 \cdot 10^4$ ) соляною кислотою в еквімольному співвідношенні.

Плівки ІПК формували шляхом змішування 5%-них водних розчинів Na-пектину і П4ВП-Cl у заданому мольному співвідношенні (МС) при  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ :



При змішуванні водних розчинів аніонного й катіонного ПЕ практично миттєво відбувалось утворення згустків як прояв перебігу процесів молекулярного «упізнавання» і самозбирання протилежно заряджених макромолекул ПЕ [22]. Одержані згустки, які являли собою поліелектролітні комплекси, формували у вигляді тонких плівок на політетрафторетиленових (ПТФЕ) пластинах і сушили за  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$  до сталої маси, потім відмивали у дистильованій воді до нейтрального рН і знову сушити за тієї ж температури до сталої маси. Товщина плівок становила 100–500 мкм.

Зразки ІПК одержували, занурюючи плівки ІПК у водний розчин солі  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  з концентрацією 0,1 моль/л. При цьому прозорі безбарвні плівки ІПК набували темно-синього кольору.

Хемічне відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  в об'ємі ІПК виконували за допомогою  $\text{NaBH}_4$  (МС  $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6$ ) у лужному середовищі при рН 10,8 у суміші розчинників вода-ізопропанол (4:1 об.%) протягом 3 год. при  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$  (до припинення виділення бульбашок газу). Концентрація  $\text{NaBH}_4$  у водно-спиртовому розчині — 0,1 моль/л. У результаті відновлення плівки ІПК, які містили  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , змінювали колір на темно-коричневий.

Сорбційну місткість (А, ммоль/г) плівок обчислювали за формулою [23]:

$$A = (C_{\text{П}} - C_{\text{Р}})V/m,$$

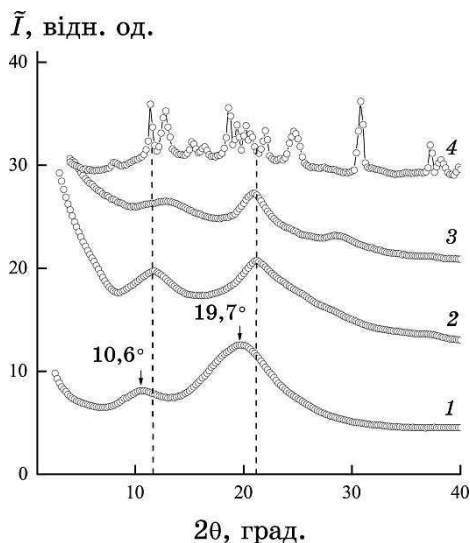
де  $m$  — наважка сорбенту;  $V$  — об'єм розчину;  $C_{\text{П}}$  і  $C_{\text{Р}}$  — початкова та рівноважна концентрації йонів металу.  $A(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,37$  ммоль/г.

Особливості аморфної й аморфно-кристалічної структури ШЕК, ШМК і нанокмполімерів вивчали методом ширококутової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана «на проходження» первинного пучка випромінювання крізь досліджуваний зразок. Рентгеноструктурні дослідження проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінненні, монохроматизованому Ni-фільтром, при  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Термомеханічні дослідження полімерних систем виконували методом penetрації в режимі одновісного постійного навантаження ( $\sigma = 0,5$  МПа) на установці УІП-70М. Лінійний нагрів зразків здійснювали зі швидкістю  $2,5^\circ\text{C}/\text{хв}$  у температурному інтервалі від 0 до  $+300^\circ\text{C}$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При порівнянні ширококутових рентгенівських дифрактограм катіонного та аніонного поліелектролітів, на основі яких формували ШЕК (рис. 1), виявили, що катіонний ПЕ характеризується близьким упорядкуванням при трансляції у просторі як основних



**Рис. 1.** Ширококутові рентгенівські дифрактограми П4ВП (1), ШЕК пектин-П4ВП (2), плівки пектину (3) та порошкоподібного пектину (4).<sup>1</sup>

макромолекулярних ланцюгів, так і їхніх бічних відгалужень — піридинових циклів (крива 1), тоді як пектин має аморфно-кристалічну структуру (криві 3, 4).

Аналіз атомового складу макромолекул П4ВП показав, що малоінтенсивний максимум при  $2\theta_{\max} \cong 10,6^\circ$  характеризує близьке упорядкування основних макроланцюгів, а при  $2\theta_{\max} \cong 19,7^\circ$  — піридинових циклів (рис. 1, крива 1). При цьому середня віддаль ( $d$ ) між основними макроланцюгами, згідно з Бреґґовим рівнянням:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  для  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання) становить  $8,3 \text{ \AA}$ , тоді як Бреґґів період чергування у просторі піридинових циклів —  $4,5 \text{ \AA}$ .

На рентгенівській дифрактограмі пектину, зразок якого має порошкоподібний вигляд (рис. 1, крива 4), присутня велика кількість синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною при  $2\theta_m \cong 16,8^\circ$ , які вказують на аморфно-кристалічну структуру цього полісахариду. Проведена оцінка відносного рівня кристалічності ( $X_{\text{кр}}$ ) пектину за Метьюзовим методом [24]:

$$X_{\text{кр}} = Q_{\text{кр}}(Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}})^{-1} \cdot 100,$$

де  $Q_{\text{кр}}$  — площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру;  $Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}}$  — площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіяння ( $2\theta_1 - 2\theta_2$ ), в якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру, показала, що він становить близько 65%. У свою чергу, оцінка ефективного розміру кристалітів ( $L$ ) пектину, проведено за Шерреровим методом [25]:

$$L = K\lambda(\beta\cos\theta_m)^{-1},$$

де  $K$  — стала, пов'язана з формою кристалітів (при невідомій їх формі  $K = 0,9$ ), а  $\beta$  — кутова напівширина (ширина на половині висоти) синглетного дифракційного максимуму дискретного типу, показала, що середнє значення  $L \cong 17,5 \text{ нм}$  (для розрахунків використовували синглетні дифракційні максимуми при  $2\theta_m = 18,7$  і  $30,8^\circ$ ).

Однак рентгенівська дифрактограма зразка пектину у вигляді плівки, сформованої з 5% водного розчину, як і при формуванні ШЕК, має лише контури основних за інтенсивністю груп дифра-

кційних максимумів, присутніх на дифрактограмі порошкоподібного зразка пектину (рис. 1, криві 3 і 4), що свідчить про низьку швидкість кристалізації пектину, а також про релаксаційний характер процесів структуроутворення в полімерах.

ШЕК, утворений еквімольною кількістю пектину і П4ВП, характеризується близьким упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів, які входять до його складу. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі зразка ШЕК дифракційного максимуму дифузного типу при  $2\theta_m \cong 21,2^\circ$  (рис. 1, крива 2). Середня величина періоду близького упорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ШЕК (середня Бреггова віддаль між макромолекулярними ланцюгами аніонного і катіонного ПЕ в об'ємі ШЕК) становить 4,2 Å. Звертає увагу той факт, що на дифрактограмі ШЕК, утвореного еквімольною кількістю пектину і П4ВП, змінюється кутове положення вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму (з  $10,6^\circ$  до  $11,8^\circ$ ) порівняно з чистим П4ВП (рис. 1, криві 1, 2). При цьому середня віддаль ( $d$ ) між основними макроланцюгами П4ВП у складі ШЕК, згідно з Брегговим рівнянням, зменшується від 8,3 Å до 7,5 Å.

При формуванні ШМК типу пектин- $\text{Cu}^{2+}$ -П4ВП дифракційна картина змінюється (рис. 2). На фоні вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму, який характеризує структуру основних

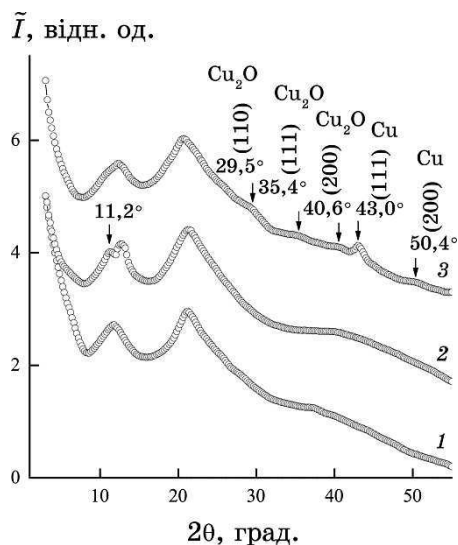


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ШЕК пектин-П4ВП (1), ШМК пектин- $\text{Cu}^{2+}$ -П4ВП (2) та нанокompозиту ШЕК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  (3).<sup>2</sup>

макроланцюгів П4ВП, з'являється малоінтенсивний дифракційний максимум дифузного типу при  $2\theta_m \cong 11,2^\circ$  (крива 2). Цей дифракційний максимум, згідно з роботою [24], характеризує існування в полімерній системі пектин– $\text{Cu}^{2+}$ –П4ВП інтерполіелектроліт-металічних комплексів. Судячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі ПМК, середня Бреггова віддаль  $d$  між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координованих катіонами  $\text{Cu}^{2+}$ , становить  $7,9 \text{ \AA}$ .

Після хемічного відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  в ПМК за допомогою борогідриду натрію (мольне співвідношення  $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6$ ) [26] спостерігається утворення наноккомпозиту на основі ПЕК і наночастинок  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  типу ядро–оболонка [27]. На рентгенівській дифрактограмі останнього (крива 3) відсутній дифракційний максимум, який характеризує існування інтерполіелектроліт-металічних комплексів. Поява малоінтенсивних дифракційних максимумів при  $2\theta_m \cong 29,5^\circ$ ,  $35,4^\circ$  і  $40,6^\circ$ , що відповідають кристалічним площинам  $\text{Cu}_2\text{O}$ , які характеризуються індексами (110), (111) та (200), відповідно, підтверджує наявність  $\text{Cu}_2\text{O}$  в системі. Водночас присутність двох дифракційних максимумів при  $2\theta_m \cong 43,0^\circ$  та  $50,4^\circ$ , що відповідають кристалічним площинам металічної міді, які характеризуються індексами (111) та (200) відповідно, свідчить про наявність металічної міді в системі.

Оцінка ефективного розміру кристалітів наночастинок  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ , проведена за методом Шеррера, продемонструвала, що  $L \cong 6,0 \text{ нм}$  (для розрахунків використовували дифракційні максимуми при  $2\theta_m \cong 43,0^\circ$  і  $50,4^\circ$  (крива 3)).

Звертає увагу той факт, що на дифрактограмі наноккомпозиту частково змінюється кутове положення як основного (з  $21,2^\circ$  ( $d \cong 4,2 \text{ \AA}$ ) до  $20,6^\circ$  ( $d \cong 4,3 \text{ \AA}$ )) так і вторинного (з  $11,8^\circ$  ( $d \cong 7,5 \text{ \AA}$ ) до  $12,4^\circ$  ( $d \cong 7,1 \text{ \AA}$ )) за інтенсивністю дифракційних максимумів у порівнянні із ПЕК пектин–П4ВП (рис. 2, криві 3 і 1).

Поряд із дослідженням структурної організації досліджуваних систем вивчали їхню термомеханічну поведінку. Аналіза термомеханічної кривої пектину (рис. 3, крива 1) показала, що в області значень температури від  $15$  до  $125^\circ\text{C}$  відбувається склування пектину, тоді як у температурному інтервалі від  $150$  до  $250^\circ\text{C}$  існує температурний перехід, пов'язаний із топленням кристалітів пектину [28]. Відповідно при топленні кристалічної фази пектину відбувається стрибок деформації [29].

На противагу аніонному ПЕ термомеханічна крива П4ВП має традиційний для полімерів вигляд із температурою склування в області від  $25$  до  $80^\circ\text{C}$  та плинності — від  $140$  до  $190^\circ\text{C}$  (крива 2). З аналізу термомеханічної кривої ПЕК пектин–П4ВП, утвореного еквімольною кількістю аніонного та катіонного ПЕ, видно, що вона подібна за формою до термомеханічної кривої П4ВП із температу-

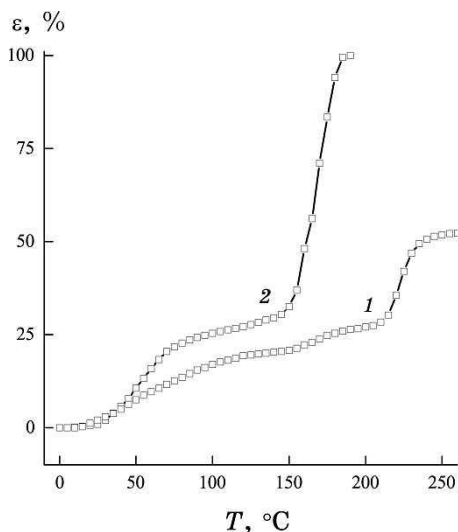


Рис. 3. Термомеханічні криві пектину (1) та П4ВП (2).<sup>3</sup>

рою склування в області від 25 до 90°C та плинності — від 170 до 240°C (рис. 4, крива 1). При переході від ШЕК пектин-П4ВП до ПМК пектин- $\text{Cu}^{2+}$ -П4ВП на термомеханічній кривій останнього з'являється температурний перехід при  $T = 196^\circ\text{C}$ , пов'язаний із топленням солі  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в об'ємі ШЕК (крива 2) [30]. Тобто можна зробити висновок, що в інтервалі температур 155–196°C послідовно відбуваються процеси руйнування інтерполіелектроліт-металічних комплексів, перехід солі з йонної форми в кристалічну ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) та її топлення. Аналіза термомеханічних кривих досліджуваних систем показала, що при переході від ШЕК і ПМК до нанокompозиту ШЕК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  відбувається підвищення температури склування  $T_g$  та переходу у в'язкоплинний стан  $T_f$  (рис. 4). Отже, нанокompозит характеризується вищою термостійкістю порівняно з системами ШЕК та ПМК.

З аналізу термомеханічних кривих досліджуваних полімерних систем (рис. 4) було визначено середньоінтервальні значення температури склування, температуру плинності та відносну деформацію (у високоеластичному стані при  $T = 140^\circ\text{C}$ ) (табл..).

#### 4. ВИСНОВКИ

Проведені методом ширококутової рентгенографії дослідження показали, що перехід від ШЕК до ПМК викликає прояв на рентгєнівській дифрактограмі дифракційного максимуму дифузного типу при  $2\theta_m \cong 11,2^\circ$ , що характеризує існування інтерполіелект-



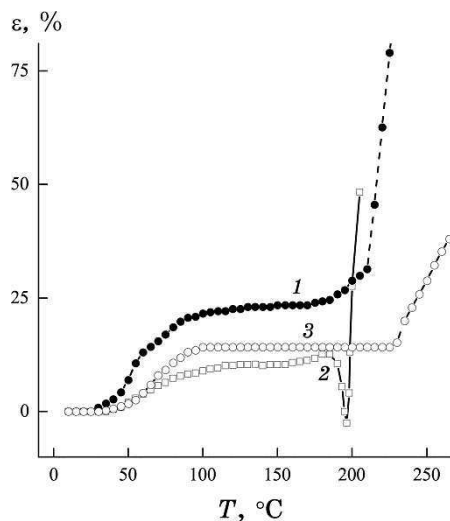


Рис. 4. Термомеханічні криві ШЕК пектин-П4ВП (1), ПМК пектин- $\text{Cu}^{2+}$ -П4ВП (2) і нанокompозиту ШЕК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  (3).<sup>4</sup>

ТАБЛИЦЯ. Температурні переходи досліджуваних полімерних систем.<sup>5</sup>

Зразок	$T_g$ , °C	$T_f$ , °C	$\varepsilon$ , % ( $T = 140^\circ\text{C}$ )
ШЕК пектин-П4ВП	63	207	23
ПМК пектин- $\text{Cu}^{2+}$ -П4ВП	63	197	10
ШЕК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$	68	226	14

роліт-металічних комплексів у системі пектин- $\text{Cu}^{2+}$ -П4ВП. Встановлено, що в результаті хемічного відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  в ПМК за допомогою борогідриду натрію відбувається утворення нанокompозиту на основі інтерполіелектролітного комплексу пектин-П4ВП і наночастинок  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  типу ядро-оболонка.

За допомогою термомеханічного аналізу встановлено, що при переході від ШЕК і ПМК до нанокompозиту ШЕК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  відбувається підвищення температури склування  $T_g$  та переходу у в'язкоплинний стан  $T_f$ , тобто нанокompозит характеризується вищою термостійкістю порівняно з системами ШЕК та ПМК.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials* (Eds. U. S. Schubert, G. R. Newkome, and I. Manners) (Washington: ACS: 2006).
2. D. Wohrle and A. D. Pomogailo, *Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties* (Weinheim: Wiley-

- VCH: 2003).
3. A. D. Pomogailo and V. N. Kestelman, *Metallopolymer Nanocomposites* (New York: Springer: 2005).
  4. Y. Yan and J. Huang, *Coord. Chem. Rev.*, **254**: 1072 (2010).
  5. A. B. Zezin, V. B. Rogacheva, V. I. Feldman et al., *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **158**: 84 (2010).
  6. *Metal-Polymer Nanocomposites* (L. Nicolais and G. Carotenuto) (Weinheim: Wiley-VCH: 2005).
  7. C.-M. Shih, Y.-T. Shieh, Y.-K. Twu, *Carbohydr. Polym.*, **78**: 309 (2009).
  8. B. Geng, Z. Jin, T. Li et al., *Sci. Total Environ.*, **407**: 4994 (2009).
  9. R. Yoksan and S. Chirachanchai, *Mater. Chem. Phys.*, **115**: 296 (2009).
  10. D. Long, G. Wu, and S. Chen, *Radiat. Phys. Chem.*, **76**: 1126 (2007).
  11. T. Kou, C. Jin, C. Zhang et al., *RSC Adv.*, **2**: 12636 (2012).
  12. L. Xu, L. P. Jiang, and J. J. Zhu, *Nanotechnology*, **20**: 045605 (2009).
  13. T. Wu, F. Sun, W. Chen et al., *Colloid. Polym. Sci.*, **290**: 1327 (2012).
  14. R. Kaur, C. Giordano, M. Gradzielski et al., *Chem. Asian J.*, **9**: 189 (2014).
  15. R. Prucek, L. Kvittek, A. Panacek et al., *J. Mater. Chem.*, **19**: 8463 (2009).
  16. Y. Wang and T. Asefa, *Langmuir*, **26**: 7469 (2010).
  17. A. Bakar, V. V. De, A. A. Zezin et al., *Mendeleev Commun.*, **22**: 211 (2012).
  18. P. Ruiz, J. Macanas, M. Munoz et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **6**: 343 (2011).
  19. A. A. Zezin, V. I. Feldman, A. V. Dudnikov et al., *High Energy Chemistry*, **43**: 100 (2009).
  20. D. V. Pergushov, A. A. Zezin, A. B. Zezin et al., *Adv. Polym. Sci.*, **255**: 173 (2014).
  21. A. B. Zezin, V. B. Rogacheva, S. P. Valueva et al., *Ros. Nanotekhnologii*, **1**, No. 1: 191 (2006) (in Russian); A. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, С. П. Валуева и др., *Рос. нанотехнологии*, **1**, № 1: 191 (2006).
  22. V. I. Shtompel, B. S. Sasa, S. V. Riabov et al., *Polimer. Zhurn.*, **32**, No. 3: 204 (2010) (in Ukrainian); В. І. Штомпель, Б. С. Саса, С. В. Рябов та ін., *Полімер. журн.*, **32**, № 3: 204 (2010).
  23. S. M. Kobylinskyi, S. V. Riabov, and Yu. Yu. Kercha, *Vopr. Khimii i Khim. Tekhnologii*, No. 5: 28 (2008) (in Ukrainian); С. М. Кобилінський, С. В. Рябов, Ю. Ю. Керча, *Вопр. химии и хим. технологии*, № 5: 28 (2008).
  24. V. I. Shtompel, Yu. Yu. Kercha, *Struktura Lineinykh Poliuretanov* [Structure of Linear Polyurethanes] (Kiev: Naukova Dumka: 2008) (in Russian); В. И. Штомпель, Ю. Ю. Керча, *Структура линейных полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 2008).
  25. A. Guinier, *Théorie et Technique de la Rradiocristallographie* (Paris: Dunod: 1956); А. Гинье, *Рентгенография кристаллов. Теория и практика* (Москва: Физматгиз: 1961) (пер. с франц.).
  26. V. Demchenko, V. Shtompel, and S. Riabov, *European Polymer Journal*, **75**: 310 (2016).
  27. S. V. Saikova, S. A. Vorobyev and Y. L. Mikhlin, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, **5**: 61 (2012).
  28. V. L. Demchenko, V. I. Shtompel, S. V. Riabov et al., *Polimer. Zhurn.*, **37**, No. 4: 140 (2015) (in Ukrainian); В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, С. В. Рябов та ін., *Полімер. журн.*, **37**, № 4: 140 (2015).
  29. В. Я. Teitelbaum, *Termomekhanicheskiy Analiz Polimerov* [Termomechanical Analysis of Polymers] (Moscow: Nauka: 1979)

(in Russian); Б. Я. Тейтельбаум, *Термомеханический анализ полимеров* (Москва: Наука: 1979).

30. R. A. Lidin, V. A. Molochko, and L. L. Andreeva, *Khimicheskie Svoistva Neorganicheskikh Veshchestv: Ucheb. Posobie dlja VUZov* [Chemical Properties of Inorganic Matters] (Moscow: Khimiya: 1996) (in Russian); Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева, *Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов* (Москва: Химия: 1996).

---

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

<sup>1</sup> Fig. 1. Wide-angle X-ray diffraction patterns of P4VP (1), pectin-P4VP IPEC, films of pectin (3) and powder pectin (4).

<sup>2</sup> Fig. 2. Wide-angle X-ray diffraction patterns of the pectin-P4VP IPEC (1), pectin-Cu<sup>2+</sup>-P4VP IMC (2) samples and IPEC-Cu/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite (3).

<sup>3</sup> Fig. 3. Thermomechanical curves for pectin (1) and P4VP (2).

<sup>4</sup> Fig. 4. Thermomechanical curves for pectin-P4VP IPEC (1), pectin-Cu<sup>2+</sup>-P4VP IMC (2) and IPEC-Cu/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite (3).

<sup>5</sup> TABLE. Thermal transitions of polymer systems at issue.