

PACS numbers: 61.05.cf, 61.05.cp, 61.41.+e, 62.23.Pq, 64.70.P-, 82.35.Np, 82.35.Rs

Особливості структурної організації та термомеханічні властивості нанокompозитів на основі карбоксиметилцелюлози, поліетиленіміну та наночастинок Cu/Cu₂O

В. Л. Демченко

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

За допомогою комплексу структурних методів і термомеханічного аналізу досліджено структуру та властивості нанокompозитів, сформованих хімічним відновленням катіонів Cu²⁺ у поліелектроліт-металевих комплексах (ПМК) під дією постійного електричного поля та за його відсутності. Встановлено, що в результаті хімічного відновлення катіонів Cu²⁺ у ПМК за допомогою NaBH₄ (BH₄⁻/Cu²⁺ = 4) під дією електричного поля утворюється нанокompозит на основі поліелектролітного комплексу КМЦ–ПЕІ і наночастинок Cu/Cu₂O, але з більшим вмістом металічної фази Cu. Встановлено, що нанокompозити КМЦ–ПЕІ–Cu/Cu₂O, сформовані під дією постійного електричного поля, характеризуються значно вищим рівнем гетерогенності структури та меншими значеннями областей гетерогенності і відносної деформації.

Structure and thermomechanical properties of nanocomposites formed by chemical reduction of Cu²⁺ cations in polyelectrolyte–metal complexes (PMC) under constant electric field and in absence of field are investigated using WAXS (wide-angle X-ray scattering), SAXS (small-angle X-ray scattering), and thermomechanical analysis methods. It is determined that, as a result of chemical reduction of cations Cu²⁺ in PMC using NaBH₄ (BH₄⁻/Cu²⁺ = 4) under an electric-field effect, nanocomposite based on both polyelectrolyte complex CMC–PEI and nanoparticles of Cu/Cu₂O is formed, but with greater content of the metallic phase of Cu. As revealed, the CMC–PEI–Cu/Cu₂O nanocomposites formed under the effect of constant electric field is characterized by both much higher degree of heterogeneity of structure and smaller values of ranges of heterogeneity and strain.

С помощью комплекса структурных методов и термомеханического анализа исследованы структура и свойства нанокompозитов, сформированных химическим восстановлением катионов Cu²⁺ в полиэлектролит-

металлических комплексах (ПМК) под действием постоянного электрического поля и в его отсутствие. Установлено, что в результате химического восстановления катионов Cu^{2+} в ПМК с помощью NaBH_4 ($\text{BH}_4/\text{Cu}^{2+} = 4$) под действием электрического поля образуется наноккомпозит на основе полиэлектролитного комплекса КМЦ–ПЭИ и наночастиц $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, но с большим содержанием металлической фазы Cu . Установлено, что наноккомпозиты КМЦ–ПЭИ– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, сформированные под действием постоянного электрического поля, характеризуются значительно более высоким уровнем гетерогенности структуры и меньшими значениями областей гетерогенности и относительной деформации.

Ключові слова: поліелектролітний комплекс, поліелектроліт-металевий комплекс, наноккомпозит, структура, термомеханічні властивості, електричне поле.

Key words: polyelectrolyte complex, polyelectrolyte–metal complex, nanocomposite, structure, thermomechanical properties, electric field.

Ключевые слова: полиэлектролитный комплекс, полиэлектролит-металлический комплекс, наноккомпозит, структура, термомеханические свойства, электрическое поле.

(Отримано 2 грудня 2016 р.)

1. ВСТУП

В останні роки стрімко зростає інтерес до вивчення полімерних наноккомпозитів, що містять наночастилки різних металів або оксидів металів, через їхні унікальні фізико-хімічні, фізико-механічні та біологічні властивості [1–4]. Формування металомісних наноккомпозитів з використанням високомолекулярних сполук є актуальним напрямом наукових досліджень, що пов'язано з широкими можливостями їх практичного застосування.

Полімер-металеві наноккомпозити, що містять наночастилки міді, мають спеціальні оптичні, каталітичні й антибактеріальні властивості [5]. У зв'язку з цим дослідження структурної організації та фізико-механічних характеристик мідьвмісних наноккомпозитів є безумовно актуальним завданням.

Метою даної роботи було дослідження структурної організації та термомеханічних властивостей поліелектроліт-металевих комплексів (ПМК), одержаних на основі протилежно заряджених поліелектролітів карбоксиметилцелюлоза–поліетиленімін і солі CuSO_4 , а також сформованих із них наноккомпозитів методом хімічного відновлення катіонів Cu^{2+} в ПМК як у вихідному стані, так і під дією постійного електричного поля (ПЕП).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання поліелектролітних комплексів (ПЕК) використовували сильні поліелектроліти: аніонний поліелектроліт — натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), виробництва фірми 'Merck', ступінь заміщення протонів ОН-груп на метилкарбоксилатні становить 64%, ступінь полімеризації — 400. Катіонний поліелектроліт, — гідрохлорид поліетиленімін (ПЕІ-СІ), — одержували протонуванням аміногруп поліетиленіміну розгалуженої будови (безводний) (виробництва фірми 'Aldrich', $M_n = 1 \cdot 10^4$, $M_w = 2,5 \cdot 10^4$) соляною кислотою.

Поліелектролітні комплекси формували шляхом змішування 5%-них водних розчинів Na-КМЦ і ПЕІ-СІ у еквімольному співвідношенні при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

При змішуванні водних розчинів аніонного й катіонного поліелектролітів практично миттєво відбувалось утворення згустків як прояв перебігу процесів молекулярного «впізнання» і самозбирання протилежно заряджених макромолекул поліелектролітів [6]. Одержані згустки, які являли собою поліелектролітні комплекси, формували у вигляді тонких плівок на політетрафторетиленових 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 ПМК одержували, занурюючи плівки ПЕК у водний розчин солі CuSO_4 з концентрацією 0,1 моль/л. При цьому прозорі безбарвні плівки ПЕК набували темно-синього кольору.

Хімічне відновлення катіонів Cu^{2+} в об'ємі ПМК виконували за допомогою NaBH_4 (мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 4$) 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 NaBH_4 у водно-спиртовому розчині — 0,1 моль/л. У результаті відновлення плівки ПЕК, які містили CuSO_4 , змінювали колір на темно-коричневий з металічним блиском.

Хімічне відновлення Cu^{2+} в об'ємі ПМК з подальшим формуванням наноконкомпозитів здійснювали як за відсутності, так і під дією постійного електричного поля між пластинами плоского конденсатора. Поле напруженістю $E = 10^6$ В/м діяло протягом 3 год., при цьому площину плівки орієнтували перпендикулярно напрямкові силових ліній поля, температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Сорбційну ємність (A , ммоль/г) плівок обчислювали за формулою [7]:

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

де m — наважка сорбенту, V — об'єм розчину, $C_{\text{п}}$ і $C_{\text{р}}$ — початкова та рівноважна концентрації йонів металу. $A(\text{CuSO}_4) = 1,92$ ммоль/г.

Особливості аморфної та аморфно-кристалічної структури ПЕК, ПМК і нанокompatитів вивчали методом ширококутової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптичну схему якого виконано «на проходження» первинного пучка випромінення крізь досліджуваний зразок.

Гетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) зазначених полімерних систем досліджували методом малокутового розсіяння Рентгенових променів за допомогою камери КРМ-1, оснащеної щілинним коліматором первинного пучка випромінення, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняють умові нескінченної висоти первинного пучка [8]. Профілі інтенсивності нормували на величину об'єму розсіяння Рентгенових променів і фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком.

Всі рентгеноструктурні дослідження проводили при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в CuK_α -випроміненні, монохроматизованому Ni-фільтром.

Термомеханічні дослідження полімерних систем виконували методом penetрації в режимі одновісного постійного навантаження ($\sigma = 0,5$ МПа) на установці УИП-70М. Лінійний нагрів зразків здійснювали зі швидкістю $2,5^\circ\text{C}/\text{хв}$ у температурному інтервалі від 0 до $+350^\circ\text{C}$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм досліджуваних полімерних систем (рис. 1) виявлено, що як вихідні аніонний (Na-КМЦ) і катіонний (ПЕІ) поліелектроліти, так і одержані на їх основі поліелектролітні комплекси КМЦ–ПЕІ характеризуються ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів їх макроланцюгів, тобто мають аморфну структуру. Зокрема, прояв на рентгенівській дифрактограмі Na-КМЦ (крива 1) двох асиметричних дифракційних максимумів дифузного (судячи по значній його кутовій напівширині) типу (аморфних гало) різної інтенсивності із кутовим положенням ($2\theta_{\text{max}}$) близько $8,5^\circ$ і $20,0^\circ$ вказує на існування ближнього порядку при розміщенні у просторі фрагментів як основних макроланцюгів цього полімеру, що складаються із глюкозидних циклів, так і їх бокових відгалужень. На рентгенівській дифрактограмі ПЕІ (крива 3) спостерігається один дифракційний максимум дифузного типу, кутове положення ($2\theta_m$) якого становить близько $19,2^\circ$. З урахуванням кутового положення аморфного гало і згідно з Бреґговим рівнянням:

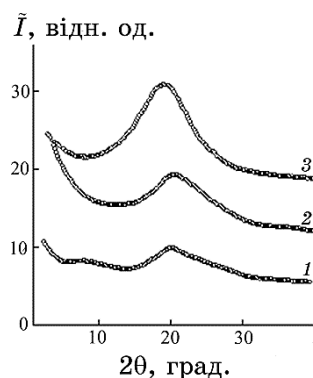


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми Na-КМЦ (1), ПЕК КМЦ–ПЕІ (2) та ПЕІ (3).¹

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

де λ — довжина хвилі характеристичного Рентгенового випромінювання ($\lambda = 0,154$ нм для CuK_α -випромінювання), період d близького упорядкування фрагментів основних макроланцюгів Na-КМЦ становить $4,4$ Å, а їх бокових відгалужень — $10,4$ Å. Середня величина періоду d близького упорядкування фрагментів макроланцюгів ПЕІ при розміщенні їх у просторі (в об'ємі ПЕК) становить $4,6$ Å.

Поліелектролітний комплекс, утворений еквімольною кількістю КМЦ і ПЕІ, 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 ПЕК дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \cong 20,6^\circ$ (рис. 1, крива 2). Середня величина періоду близького упорядкування фрагментів макроланцюгів поліелектролітів в об'ємі ПЕК (середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного та катіонного поліелектролітів в об'ємі ПЕК) становить $4,3$ Å.

При формуванні ПМК дифракційна картина змінюється. Про це свідчить прояв інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 12,6^\circ$ (рис. 2, крива 2). Цей дифракційний максимум, у відповідності до роботи [9], характеризує існування поліелектроліт-металевих комплексів типу КМЦ– Cu^{2+} –ПЕІ. Виходячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі ПМК, середня бреггівська відстань d між макромолекулярними ланцюгами поліелектролітів, координуваними катіонами Cu^{2+} , становить $7,0$ Å. Крім того, зменшується інтенсивність дифракційного максимуму при

$2\theta_m \approx 20,6^\circ$, який характеризує структуру поліелектролітного комплексу КМЦ–ПЕІ, що свідчить про перетворення поліелектролітних комплексів на поліелектроліт-металеві комплекси.

Після хімічного відновлення катіонів Cu^{2+} в ПМК за допомогою борогідриду натрію (мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 4$) спостерігається утворення нанокompозиту на основі ПЕК і наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ типу ядро–оболонка [1]. На рентгенівській дифрактограмі останнього (рис. 2, крива 3) значно послаблюється дифракційний максимум, який характеризує існування поліелектроліт-металевих комплексів. Поява малоінтенсивних дифракційних максимумів при $2\theta_m \approx 30,5^\circ$ і $36,6^\circ$, що відповідають кристаліграфічним площинам Cu_2O , які характеризуються індексами (110) та (111) відповідно, підтверджує наявність Cu_2O в системі.

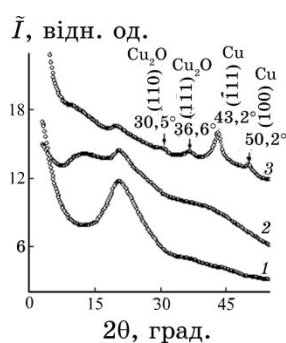


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ПЕК КМЦ–ПЕІ (1), ПМК КМЦ– Cu^{2+} –ПЕІ (2) та нанокompозиту КМЦ–ПЕІ– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (3).²

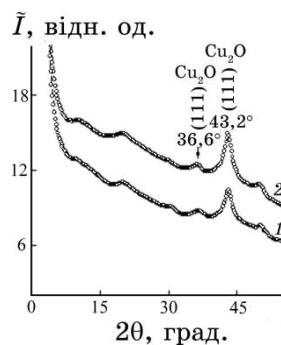


Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми нанокompозитів КМЦ–ПЕІ– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, одержаних хімічним відновленням катіонів Cu^{2+} в ПМК у вихідному стані (1) та під дією постійного електричного поля (2).³

Водночас наявність двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \approx 43,2^\circ$ та $50,2^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам металічної міді, які характеризуються індексами (111) та (200) відповідно, свідчить про вміст і металічної міді в системі.

Оцінка ефективного розміру кристалітів наночастинок Cu/Cu₂O за методом Шеррера продемонструвала, що $L \cong 4,0$ нм (для розрахунків використовували дифракційні максимуми при $2\theta_m \cong 43,2^\circ$ і $50,2^\circ$) (крива 3).

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного і сформованого під дією ПЕП наноконкомпозитів виявив, що в результаті хімічного відновлення катіонів Cu²⁺ в ПМК під дією постійного електричного поля формується наноконкомпозит із більшим вмістом металічної фази Cu (рис. 3).

Висота відповідних дифракційних максимумів Cu(111) може бути використана для порівняння вмісту фази Cu в наноконкомпозитах. Було встановлено, що вміст металічної фази Cu в наноконкомпозитах, сформованих під дією електричного поля, в 1,4 рази більший (за масою), ніж за відсутності поля.

Виявлені особливості зміни структури наноконкомпозитів ПЕК–Cu/Cu₂O, сформованих у вихідному стані та під дією ПЕП, є підставою для дослідження гетерогенного стану їх структури.

Аналізуючи профілі малокутового розсіяння Рентгенових променів досліджуваних наноконкомпозитів, одержаних у вихідному стані і під дією ПЕП, представлених у вигляді графіків як залежності \tilde{I} від q (рис. 4), так і $s^3\tilde{I}$ від s^3 , згідно з роботами [10, 11], де \tilde{I} — інтенсивність розсіяння без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$, встановлено, що ці системи характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням у їхньому

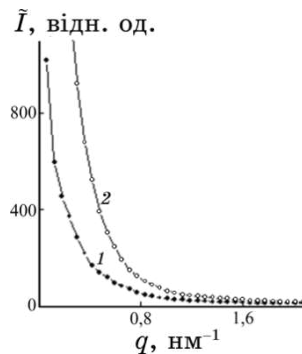


Рис. 4. Профілі інтенсивності малокутового розсіяння Рентгенових променів наноконкомпозитів КМЦ–ПЕІ–Cu/Cu₂O, одержаних хімічним відновленням катіонів Cu²⁺ в ПМК у вихідному стані (1) та під дією постійного електричного поля (2).⁴

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 означає наявність не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Примітно, що наноккомпозити типу ПЕК–Cu/Cu₂O, сформовані під дією ПЕП, мають вищу інтенсивність розсіяння, а отже, і величину $\Delta\rho$, порівняно з наноккомпозитами, сформованими у вихідному стані (криві 1, 2). Водночас відсутність прояву інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення у просторі різного типу областей гетерогенності.

Для напівкількісного оцінювання відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних полімерних систем порівнювали значення їхнього інваріанту Порода Q' [12]:

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

величина якого є незалежною (інваріантною) щодо форми областей гетерогенності та безпосередньо пов'язана із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle\Delta\rho^2\rangle$) в об'ємі двофазової системи:

ТАБЛИЦЯ. Структурні параметри та температурні переходи досліджуваних полімерних систем.⁵

Зразок	l_p , нм	Q' , відн. од.	T_g , °C	T_f , °C	ε , % ($T = 150^\circ\text{C}$)
ПЕК	—	—	60	281	48
ПМК	—	—	51	—	37
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	13	76	48	—	24
ПЕК–Cu (ПЕП)	15	186	47	—	48

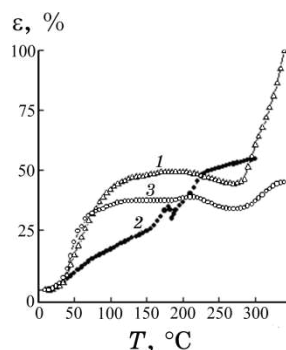


Рис. 5. Термомеханічні криві ПЕК КМЦ–ПЕІ (1), ПМК КМЦ–Cu²⁺–ПЕІ (2) та наноккомпозиту КМЦ–ПЕІ–Cu/Cu₂O (3).⁶

$$Q' \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

де $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1\varphi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$; при цьому φ_1 , φ_2 і ρ_1 , ρ_2 — об'ємні частки і електронні густини областей гетерогенності ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$) у двофазовій системі відповідно. З порівняння значень інваріанту Q' для досліджуваних полімерних систем видно, що відносний рівень гетерогенності структури істотно вищий для наноккомпозиту, сформованого у ПЕП (табл.).

Ефективний розмір (порядок величини) областей гетерогенності, існуючих в об'ємі досліджуваних наноккомпозитів, одержаних у вихідному стані і під дією ПЕП, оцінювали методом, наведеним у роботах [10, 11].

Обчислювали такий структурний параметр, як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) l_p , безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром областей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) у двофазовій системі:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle.$$

У результаті проведеного розрахунку параметра l_p встановлено, що для наноккомпозитів, сформованих у ПЕП, утворюються дещо більші області гетерогенності порівняно з їх вихідними аналогами (табл.).

Поряд із дослідженням структурної організації досліджуваних систем вивчали їхню термомеханічну поведінку. Аналіз термомеханічної кривої поліелектролітного комплексу на основі КМЦ і ПЕІ (рис. 5, крива 1) показав, що в області температур від 25 до 115°C і від 220 до 340°C наявні температурні переходи, пов'язані з температурою склування і плинності відповідно. При переході від КМЦ-ПЕІ до КМЦ-Cu²⁺-ПЕІ на термомеханічній кривій останнього з'являється температурний перехід при $T = 185^\circ\text{C}$, спричинений топленням солі CuSO₄ в об'ємі ПЕК (крива 2) [13]. Тобто можна зробити висновок, що в інтервалі температур 155–185°C послідовно відбуваються процеси руйнування поліелектроліт-металевих комплексів, перехід солі з йонної форми в кристалічну CuSO₄ та її топлення. З аналізу термомеханічних кривих досліджуваних полімерних систем (рис. 5) встановлено, що при переході від ПЕК до ПМК і наноккомпозиту ПЕК-Cu/Cu₂O знижується температура склування T_g (табл.). Також визначено середньоінтервальні значення температури склування, температуру плинності й відносну деформацію у високоеластичному стані при $T = 150^\circ\text{C}$ (табл.). Встановлено, що для наноккомпозитів, сформованих під дією постійного електричного поля, характерне зниження величини відносної деформації у високоеластичному стані (рис. 6).

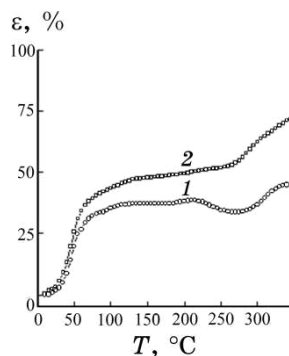


Рис. 6. Термомеханічні криві нанокompозитів КМЦ–ПЕІ–Cu/Cu₂O, одержаних хімічним відновленням катіонів Cu²⁺ в ПМК у вихідному стані (1) та під дією постійного електричного поля (2).⁷

4. ВИСНОВКИ

Дослідження методом ширококутової рентгенографії показало, що при переході від КМЦ–ПЕІ до КМЦ–Cu²⁺–ПЕІ на рентгеновській дифрактограмі останнього з'являється дифракційний максимум дифузного типу при $2\theta_m \approx 12,6^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металевих комплексів. Встановлено, що внаслідок хімічного відновлення катіонів Cu²⁺ в ПМК за допомогою борогідриду натрію ($\text{BH}_4^-/\text{Cu}^{2+} = 4$) утворюється нанокompозит типу КМЦ–ПЕІ–Cu/Cu₂O. Показано, що хімічне відновлення катіонів Cu²⁺ в ПМК у постійному електричному полі збільшує вміст у композиті металічної фази міді.

Встановлено, що нанокompозити КМЦ–ПЕІ–Cu/Cu₂O, сформовані під дією постійного електричного поля, характеризуються значно вищим рівнем гетерогенності структури, зростанням розміру областей гетерогенності з 13 до 15 нм та зниженням відносної деформації з 48 до 37%.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. V. Demchenko, V. Shtompel, and S. Riabov, *European Polymer Journal*, **75**: 310 (2016).
2. V. L. Demchenko, V. I. Shtompel', and S. V. Riabov, *Polym. Sci.*, **A57**, No. 5: 635 (2015).
3. V. L. Demchenko and V. I. Shtompel' *Polym. Sci.*, **B56**, No. 6: 927 (2014).
4. H. Palza, *Int. J. Mol. Sci.*, **16**: 2099 (2015).
5. A. A. Zezin, *Polym. Sci.*, **C58**, No. 1: 118 (2016).
6. В. І. Штомпель, Б. С. Саса, С. В. Рябов та ін., *Полімер. журн.*, **32**, № 3: 204 (2010); V. I. Shtompel, B. S. Sasa, S. V. Riabov et al., *Polimer. Zhurn.*, **32**, No. 3: 204 (2010).

7. С. М. Кобилінський, С. В. Рябов, Ю. Ю. Керча, *Вопр. химии и хим. технологии*, № 5: 28 (2008); S. M. Kobylinskyi, S. V. Riabov, and Yu. Yu. Kercha, *Vopr. Khimii i Khim. Tekhnologii*, No. 5: 28 (2008).
8. O. Kratky, I. Pilz, and P. J. Schmitz, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, No. 1: 24 (1966).
9. В. Л. Демченко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **14**, вип. 1: 157 (2016); V. L. Demchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **14**, No. 1: 157 (2016).
10. W. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, **4**, No. 1: 70 (1971).
11. R. Perret and W. Ruland, *Kolloid Z.—Z. Polymere*, **247**: 835 (1971).
12. G. Porod, *Small-Angle X-Ray Scattering* (London: Acad. Press: 1982).
13. Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева, *Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов* (Москва: Химия: 1996); R. A. Lidin, V. A. Molochko, and L. L. Andreeva, *Khimicheskie Svoistva Neorganicheskikh Veshchestv: Tutorial for Univ.* (Moscow: Khimiya: 1996).

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

- ¹ Fig. 1. Wide-angle X-ray diffractograms for (1) Na-CMC, (2) PEC CMC-PEI, and (3) PEI.
- ² Fig. 2. Wide-angle X-ray diffractograms for (1) PEC CMC-PEI, (2) PMC CMC-Cu²⁺-PEI, and (3) CMC-PEI-Cu/Cu₂O nanocomposites.
- ³ Fig. 3. Wide-angle X-ray diffractograms for the CMC-PEI-Cu/Cu₂O nanocomposites obtained via the chemical reduction of Cu²⁺ cations in the PMC (1) in the initial state and (2) under a constant electric field.
- ⁴ Fig. 4. SAXS-intensity profiles for the CMC-PEI-Cu/Cu₂O nanocomposites obtained via the chemical reduction of Cu²⁺ cations in the PMC (1) in the initial state and (2) under a constant electric field.
- ⁵ TABLE. Structural parameters and temperature transitions for the investigated polymer systems.
- ⁶ Fig. 5. Thermomechanical curves for (1) PEC CMC-PEI, (2) PMC CMC-Cu²⁺-PEI, and (3) CMC-PEI-Cu/Cu₂O nanocomposites.
- ⁷ Fig. 6. Thermomechanical curves of the CMC-PEI-Cu/Cu₂O nanocomposites obtained via the chemical reduction of Cu²⁺ cations in the PMC (1) in the initial state and (2) under a constant electric field.