

PACS numbers: 44.10.+i, 62.23.Pq, 64.70.P-, 65.40.De, 68.37.Lp, 83.60.Np

Структура и термомеханические свойства нанокompозитов на основе пектина, полиэтиленimina и наночастиц меди, сформированных под действием постоянных магнитного или электрического полей

В. Л. Демченко, В. И. Штомпель, Л. А. Гончаренко

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48,
02160 Киев, Украина*

Методами широкоуглової рентгенографії та термомеханічного аналізу досліджено вплив постійних магнетного й електричного полів на структуру та властивості нанокompозитів на основі пектину, поліетиленіміну та наночастинок міді. Встановлено, що хімічне відновлення катіонів Cu^{2+} у потрійних поліелектроліт-металевих комплексах (ТПК) під дією постійних магнетного й електричного полів відбувається з утворенням нанокompозиту на основі поліелектролітного комплексу (ПЕК) і наночастинок тільки металеві фази міді, тоді як у вихідному стані (без дії поля) формуються нанокompозити ПЕК–Cu/Cu₂O. Методом термомеханічного аналізу показано, що під дією постійних фізичних полів формуються нанокompозити ПЕК–Cu із більш високими значеннями температури структурного склування.

Методами ширококутової рентгенографії та термомеханічної аналізу досліджено вплив постійних магнетного й електричного полів на структуру та властивості нанокompозитів на основі пектину, поліетиленіміну та наночастинок міді. Встановлено, що хімічне відновлення катіонів Cu^{2+} у потрійних поліелектроліт-металевих комплексах під дією постійних магнетного й електричного полів відбувається з утворенням нанокompозиту на основі поліелектролітного комплексу (ПЕК) і наночастинок тільки металеві фази міді, тоді як у вихідному стані (без дії поля) формуються нанокompозити ПЕК–Cu/Cu₂O. Методом термомеханічної аналізу показано, що під дією постійних фізичних полів формуються нанокompозити ПЕК–Cu із більш високими значеннями температури структурного склування.

The methods of wide-angle X-ray diffraction and thermal mechanical analysis are used to study the effect of constant magnetic and electric

fields on the structure and properties of nanocomposites based on pectin, polyethylene and copper nanoparticles. As revealed, the chemical reduction of Cu^{2+} cations in the ternary polyelectrolyte–metal complexes (TPMC) under constant magnetic and electric fields occurs with formation of a nanocomposite based on the polyelectrolyte complex (PEC) and nanoparticles of only metallic phase of copper, whereas in the initial state (no action of the field), the PEC–Cu/Cu₂O nanocomposites are formed. The method of thermomechanical analysis shows that, under the influence of constant physical fields, the PEC–Cu nanocomposites with higher glass-transition temperature are formed.

Ключевые слова: полиэлектролитный комплекс, тройной полиэлектролит-металлический комплекс, нанокompозит, структура, термомеханические свойства, физическое поле.

Ключові слова: поліелектролітний комплекс, потрійний поліелектроліт-металевий комплекс, нанокompозит, структура, термомеханічні властивості, фізичне поле.

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

(Получено 24 сентября 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Способность функциональных групп полиэлектролитов связывать ионы металлов позволяет использовать их в качестве сорбентов, ионообменных материалов и прекурсоров для получения полимер-неорганических нанокompозитов путём восстановления или осаждения ионов металлов. Последовательность солевых связей противоположно заряженных полиэлектролитов может служить шаблоном для связывания ионов металлов с высокой селективностью благодаря процессам комплексообразования. Это делает возможным создание современных функциональных материалов на основе интерполиэлектролитных комплексов. Наночастицы некоторых металлов обладают уникальными физическими и химическими свойствами, например для наночастиц меди характерны интересные оптические свойства, высокая каталитическая, антибактериальная и фунгицидная активность. Это обуславливает интерес к получению металл-полимерных композитов с контролируемой структурой и размерами наночастиц [1–6].

Новым и перспективным методом получения нанокompозитов является восстановление ионов металлов (Me^{n+}) в тройных полиэлектролит-металлических комплексах (ТПМК). Это позволяет получать нанокompозиты с заданным размером наночастиц и

равномерным распределением их в полимерной матрице [7–10].

В частности, в работах [1, 3] исследованы структура, электрофизические и магнитные свойства исходного стехиометрического полиэлектролитного комплекса (ПЭК) полиакриловая кислота–полиэтиленимин, ТПМК типа ПЭК– Cu^{2+} и ПЭК– Ni^{2+} и нанокomпозитов ПЭК– Cu_2O и ПЭК– Ni^0 . В результате химического восстановления с помощью NaBH_4 катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в ТПМК образуется нанокomпозит со средним размером наночастиц Cu_2O и Ni^0 3–5 нм. Установлено, что электропроводность при постоянном токе ТПМК ПЭК– Cu^{2+} и ПЭК– Cu_2O составляет $6 \cdot 10^{-7}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ См/см соответственно.

Несмотря на опубликованный ряд работ, посвящённых исследованию ТПМК и полученных из них нанокomпозитов, до сих пор нет данных об исследовании влияния постоянных магнитного и электрического полей на процессы сорбции катионов металлов Me^{n+} полиэлектролитными комплексами из водных растворов солей и восстановления катионов металлов в ТПМК с последующим формированием нанокomпозитов.

В связи с этим в настоящей работе ставилась цель исследовать влияние постоянных магнитного или электрического полей на особенности структуры, морфологии и на термомеханические свойства тройных полиэлектролит–металлических комплексов, полученных на основе противоположно заряженных полиэлектролитов (пектин–ПЭИ) и соли CuSO_4 , а также сформированных из них нанокomпозитов в результате химического восстановления катионов Cu^{2+} в объёме ТПМК.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ПЭК использовали слабые полиэлектролиты: анионный полиэлектролит–пектин цитрусовый производства ‘Cargill Deutschland GmbH’ (Германия), $M = 3 \cdot 10^4$; катионный полиэлектролит–полиэтиленимин (ПЭИ) разветвлённого строения (безводный) производства фирмы ‘Aldrich’, $M_n = 1 \cdot 10^4$, $M_w = 2,5 \cdot 10^4$.

Плётки ПЭК формировали смешиванием 5%-х водных растворов пектина и ПЭИ, взятых в мольном соотношении 1:1, при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Полученные таким образом стехиометрические ПЭК выливали на пластины из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сушили при этой же температуре до постоянной массы. Сухие плётки ПЭК промывали в дистиллированной воде до достижения нейтрального pH и снова сушили при этой же температуре до постоянной массы. Толщина плёнок ПЭК составляла 100 мкм.

Образцы ТПМК получали, погружая плётки ПЭК в водный раствор соли CuSO_4 с концентрацией 0,1 моль/л. При этом бесцветные плётки ПЭК приобретали тёмно-синюю окраску.

Химическое восстановление катионов Cu^{2+} в объёме ТПМК выполняли с помощью NaBH_4 (мольное соотношение (МС) $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6$) в щелочной среде при рН 10,8 в смеси растворителей вода–изопропанол (4:1 об.%) при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 ч (до прекращения выделения пузырьков газа). Концентрация NaBH_4 в водно-спиртовом растворе — 0,1 моль/л. При восстановлении катионов Cu^{2+} плёнки ТПМК меняли цвет с синего на тёмно-коричневый, что свидетельствует об образовании наночастиц Cu_2O в полимерной матрице [1]. Аналогичным образом получали порошок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$.

Восстановление катионов Cu^{2+} в объёме ТПМК проводили как в исходном состоянии, так и под действием постоянного магнитного поля (ПМП) в течение 3 ч между полюсами электромагнита ($B = 0,2$ Тл) или под действием постоянного электрического поля (ПЭП) в течение 3 ч между пластинами плоского конденсатора ($E = 1 \cdot 10^6$ В/м); при этом плоскость плёнки ориентировали перпендикулярно направлению силовых линий поля ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Сорбционную ёмкость (A , ммоль/г) плёнок рассчитывали по формуле [11]:

$$A = (C_H - C_P)V/m,$$

где m — навеска сорбента; V — объём раствора; C_H и C_P — начальная и равновесная концентрации ионов меди. Данные по сорбционной ёмкости приведены в табл. 1.

Особенности аморфной и аморфно-кристаллической структуры ПЭК (пектин–ПЭИ), ТПМК (пектин– Cu^{2+} –полиэтиленимин) и нанокмозитов ПЭК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ или Cu изучали методом широкоугольной рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена «на прохождение» первичного пучка излучения сквозь исследуемый образец.

Рентгеноструктурные исследования проводили в CuK_α -излучении, монохроматизированном Ni-фильтром, при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Размер наночастиц $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ и их распределение в полимерной матрице исследовали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа JEM-1230 ('JEOL', Япония) с разрешением 0,2 нм.

Термомеханические исследования полимерных систем выполняли методом пенетрации в режиме одноосной постоянной

ТАБЛИЦА 1. Сорбционная ёмкость исследуемых плёнок.¹

A, ммоль/г				
ПЭИ– Cu^{2+} МС $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{звено ПЭ}] = 5$	Пектин– Cu^{2+}	ТПМК	ТПМК (ПМП)	ТПМК (ПЭП)
	4,7	1,3	2,9	3,1

нагрузки ($\sigma = 0,5$ МПа) на установке УИП-70М. Линейный нагрев образцов осуществляли со скоростью $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале от 0 до 350°C .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрический ПЭК, образованный эквимольными количествами анионного и катионного полиэлектролитов (ПЭ), характеризуется ближним упорядочением при трансляции в пространстве фрагментов противоположно заряженных макромолекулярных цепей полиэлектролитов, входящих в его состав. На это указывает проявление на рентгеновской дифрактограмме образца ПЭК одного дифракционного максимума диффузного типа при $2\theta_m \approx 20,8^\circ$ (рис. 1, кривая 1). Средняя величина периода d ближнего упорядочения фрагментов комплементарных макромолекулярных цепей противоположно заряженных ПЭ в объеме ПЭК (среднее брэгговское расстояние между макромолекулярными цепями анионного и катионного ПЭ в объеме ПЭК), согласно уравнению Брэгга:

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

где λ — длина волны характеристического рентгеновского излучения ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ для CuK_α -излучения), составляет $4,3 \text{ \AA}$.

При образовании ТПК дифракционная картина меняется. Появляется интенсивный дифракционный максимум диффузного

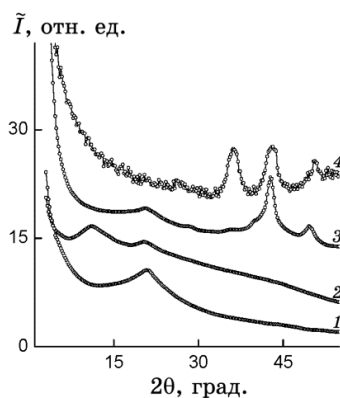


Рис. 1. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы ПЭК (1), ТПК (2), нанокompозита ПЭК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, полученного в результате химического восстановления катионов Cu^{2+} в ТПК (3), и порошка $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, полученного в результате химического восстановления катионов Cu^{2+} из водно-спиртового раствора CuSO_4 (4) при $\text{MC} [\text{BH}_4^-]/[\text{Cu}^{2+}] = 6$.²

типа при $2\theta_m \approx 11,2^\circ$ (кривая 2) на фоне малоинтенсивного аморфного гало, которое, в отличие от исходного ПЭК, имеет угловое положение $2\theta_m \approx 20,4^\circ$ ($d \approx 4,3 \text{ \AA}$). Этот дифракционный максимум, по данным работы [12], характеризует существование полиэлектrolит-металлических комплексов между центральными ионами Cu^{2+} и лигандами, в роли которых, вероятно, выступают атомы азота аминогрупп ПЭИ и карбонильные атомы кислорода анионного ПЭ. Судя по угловому положению этого дифракционного максимума на рентгеновской дифрактограмме ТПМК, среднее брэгговское расстояние d между макромолекулярными цепями ПЭ, координированными катионами Cu^{2+} , составляет $7,9 \text{ \AA}$.

Ранее в работе [8] методом широкоугольной рентгенографии нами было установлено, что оптимальным для восстановления борогидридом натрия катионов Cu^{2+} в объеме ТПМК с последующим формированием наноконпозитов ПЭК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ является МС $[\text{BH}_4^-]/[\text{Cu}^{2+}] = 6$. На дифрактограмме таких образцов (кривая 3) исчезает интенсивный дифракционный максимум при $2\theta_m \approx 11,2^\circ$, характеризующий существование указанных полиэлектrolит-металлических комплексов, появляются два малоинтенсивных дифракционных максимума при $2\theta_m \approx 35,6^\circ$ и 40° , что, по данным работы [13], свидетельствует об образовании наночастиц Cu_2O в объеме ПЭК, и два интенсивных максимума при $2\theta_m \approx 42,8^\circ$ и $49,6^\circ$, идентифицирующие структуру металлической меди.

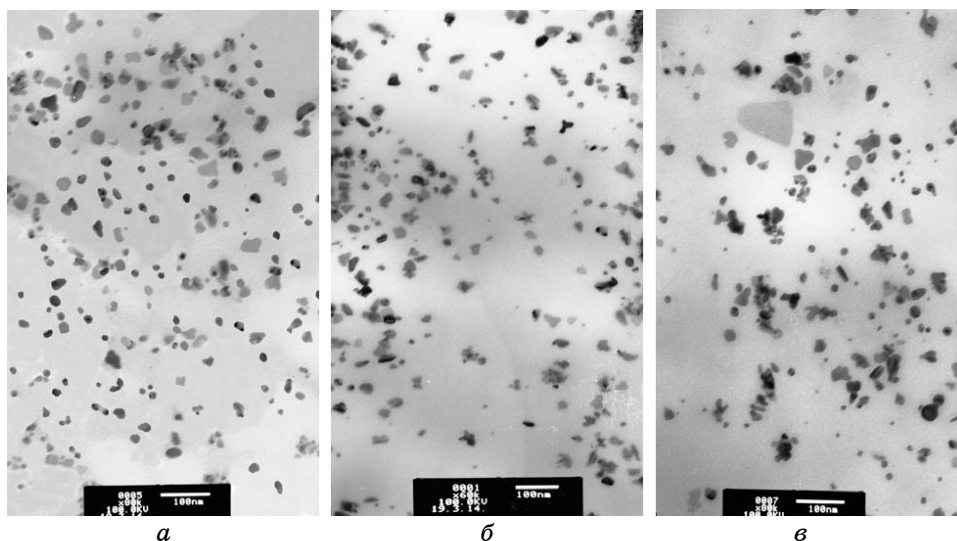


Рис. 2. Микрофотографии ТЭМ наноконпозита ПЭК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, полученного при химическом восстановлении катионов Cu^{2+} в ТПМК при МС $[\text{BH}_4^-]/[\text{Cu}^{2+}] = 6$.³

Анализ широкоугольной рентгеновской дифрактограммы порошка $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (кривая 4) показал наличие трёх дифракционных максимумов при $2\theta_m \approx 36,2, 43,0$ и $50,7^\circ$, которые идентифицируют структуру частиц $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. При сравнении дифрактограмм нанокompозита ПЭК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ и порошка $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (кривые 3, 4), полученных при оптимальном МС $[\text{ВН}_4^-]/[\text{Cu}^{2+}] = 6$, видно, что интенсивность дифракционного максимума при $2\theta_m \approx 35,6^\circ$, который идентифицирует структуру наночастиц Cu_2O в нанокompозитах, значительно меньше по сравнению с его интенсивностью в исходном порошке $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Это говорит об уменьшении содержания кристаллической фазы Cu_2O в объёме ПЭК при восстановлении катионов Cu^{2+} в объёме ТПМК по сравнению с исходным порошком.

Преобразование ТПМК в нанокompозиты, содержащие наночастицы $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, подтверждается также данными трансмиссионной электронной микроскопии (рис. 2). Анализ микрофотографий показал, что средний размер наночастиц $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ составляет 10 нм, и они статистически распределены в объёме ПЭК.

В связи с выявленными особенностями восстановления катионов Cu^{2+} в объёме ТПМК и образованием нанокompозитов вышеуказанного типа следовало также установить влияние постоянных магнитного или электрического полей на уровень восстановления катионов Cu^{2+} в объёме ТПМК и на структурную организацию полученных нанокompозитов.

Проведённый анализ широкоугольных рентгеновских дифрактограмм исходного и сформированных под действием ПМП или ПЭП нанокompозитов обнаружил, что в результате химического восстановления катионов Cu^{2+} в объёме ТПМК (МС $[\text{ВН}_4^-]/[\text{Cu}^{2+}] = 6$) под

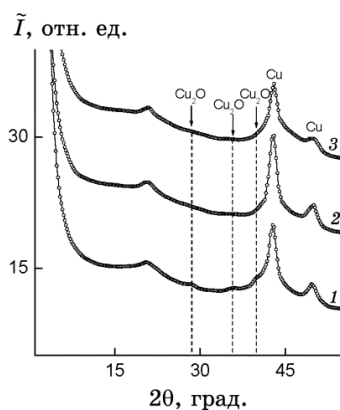


Рис. 3. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы исходного образца нанокompозита ПЭК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (1) и нанокompозитов ПЭК– Cu , сформированных в ПМП (2) и ПЭП (3).⁴

действием постоянных магнитного или электрического полей образуется наноккомпозит на основе ПЭК и наночастиц металлической меди. Об этом свидетельствует проявление двух дифракционных максимумов диффузного типа при $2\theta_m \approx 43$ и 50° и отсутствие двух дифракционных максимумов при $2\theta_m \approx 35,6$ и 40° , указывающих на наличие наночастиц Cu_2O в объеме ПЭК (рис. 3, кривые 1–3).

Одновременно с исследованием влияния постоянных физических полей на структурную организацию ПЭК, ТПМК и наноккомпозитов ПЭК–Cu/Cu₂O было изучено их термомеханическое поведение.

На термомеханической кривой образца ПЭК (рис. 4, кривая 1) видно, что в областях температур 25–145°C и 265–350°C наблю-

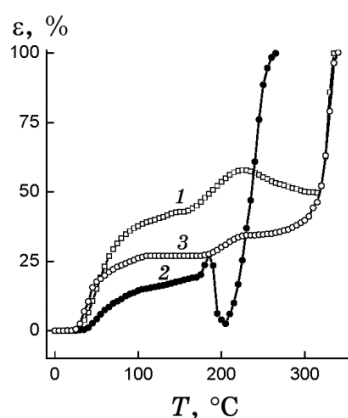


Рис. 4. Термомеханические кривые ПЭК (1), ТПМК (2) и наноккомпозита ПЭК–Cu/Cu₂O (3).⁵

ТАБЛИЦА 2. Температурные переходы стеклования и вязкого течения исследуемых полимерных систем.⁶

Образец	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$
ПЭК	53	319
ПЭК (ПМП)	50	314
ПЭК (ПЭП)	56	319
ТПМК	57	205
ТПМК (ПМП)	53	215
ТПМК (ПЭП)	50	215
ПЭК–Cu ₂ O	44	317
ПЭК–Cu (ПМП)	49	321
ПЭК–Cu (ПЭП)	52	317

даются температурные переходы, связанные с температурой структурного стеклования и текучести соответственно. Кроме того, в интервале температур 80–245°C существует температурный переход, связанный с плавлением в объеме ПЭК кристаллитов, которые относятся к анионному ПЭ, присутствующему в их составе [14]. Образование ТПМК сопровождается появлением на термомеханической кривой температурного перехода при 205°C, связанного, очевидно, с плавлением соли CuSO_4 в объеме ТПМК, что приводит к переходу полимера в вязкотекучее состояние (кривая 2). Анализ термомеханических кривых образцов ПЭК, ТПМК и нанокompозита ПЭК–Cu/Cu₂O (рис. 4) показал, что при переходе от ПЭК к ТПМК температура структурного стеклования T_g повышается, а при переходе от ТПМК к нанокompозитам ПЭК–Cu/Cu₂O — существенно снижается (табл. 2). Одновременно с величиной T_g наблюдается снижение температуры перехода в вязкотекучее состояние (T_f) в ряду $T_{f(\text{ПЭК})} > T_{f(\text{ПЭК-Cu/Cu}_2\text{O})} > T_{f(\text{ТПМК})}$.

Анализ термомеханических кривых образцов ПЭК, ТПМК и нанокompозитов, полученных как в исходном состоянии, так и под действием ПМП и ПЭП (рис. 5), показал, что нанокompозиты ПЭК–Cu, сформированные под действием постоянных магнитного и электрического полей, характеризуются более высокими значениями величины T_g , тогда как для ТПМК, подвергнутого действию магнитного или электрического полей, характерно снижение этой величины, а также рост температуры перехода в вязкотекучее состояние (T_f) (табл. 2).

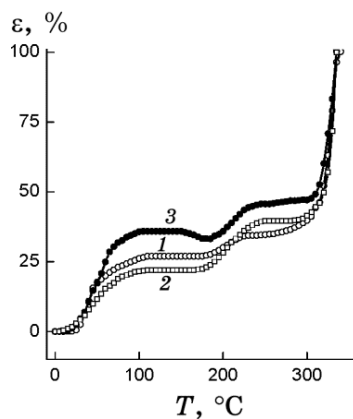


Рис. 5. Термомеханические кривые нанокompозитов, полученных при химическом восстановлении катионов Cu^{2+} в ТПМК при $\text{MC} [\text{BH}_4^-]/[\text{Cu}^{2+}] = 6$ в исходном состоянии на основе ПЭК и Cu/Cu₂O (1) и под действием постоянных магнитного (2) и электрического полей (3) на основе ПЭК и Cu.⁷

4. ВЫВОДЫ

Проведённые исследования методом широкоугольной рентгенографии показали, что переход от ПЭК к ТПМК вызывает проявление на рентгеновской дифрактограмме дифракционного максимума диффузного типа при $2\theta_m \approx 11,2^\circ$, характеризующего существование полиэлектролит-металлических комплексов между центральными ионами Cu^{2+} и лигандами, в роли которых, вероятно, выступают атомы азота аминогрупп ПЭИ и карбонильные атомы кислорода анионного ПЭ. Показано, что химическое восстановление катионов Cu^{2+} в ТПМК непосредственно в постоянном магнитном или электрическом поле происходит с образованием нанокompозита на основе ПЭК и наночастиц только металлической меди, тогда как в исходном состоянии (без действия поля) формируется нанокompозит ПЭК–Cu/Cu₂O.

С помощью термомеханического анализа показано, что для образцов нанокompозитов ПЭК–Cu, сформированных под действием ПМП или ПЭП, характерно повышение величины T_g , тогда как для ТПМК — её снижение.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, С. П. Валуева и др., *Рос. нанотехнологии*, **1**, № 1: 191 (2006); A. B. Zezin, V. B. Rogacheva, S. P. Valueva et al., *Ros. Nanotekhnologii*, **1**, No. 1: 191 (2006) (in Russian).
2. R. Prucek, L. Kvitek, A. Panacek et al., *J. Mater. Chem.*, **19**: 8463 (2009).
3. A. B. Zezin, V. B. Rogacheva, V. Feldman et al., *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **158**, Nos. 1–2: 84 (2010).
4. Y. Wang and T. Asefa, *Langmuir*, **26**, No. 10: 7469 (2010).
5. A. Bakar, V. V. De, A. A. Zezin et al., *Mendeleev Commun.*, **22**: 211 (2012).
6. R. Kaur, C. Giordano, M. Gradzielski et al., *Chem. Asian J.*, **9**: 189 (2014).
7. P. Ruiz, J. Macanas, M. Munoz et al., *Nanoscale. Res. Lett.*, **6**: 343 (2011).
8. В. Л. Демченко, В. И. Штомпель, *Высокомолек. соед. Б*, **56**, № 6: 584 (2014); V. L. Demchenko, V. I. Shtompel', *Vysokomolek. Soed. B*, **56**, No. 6: 584 (2014) (in Russian).
9. А. А. Зезин, В. И. Фельдман, С. С. Абрамчук и др., *Высокомолек. соед. С*, **53**, № 7: 1231 (2011); A. A. Zezin, V. I. Fel'dman, S. S. Abramchuk et al., *Vysokomolek. Soed. B*, **53**, No. 7: 1231 (2011) (in Russian).
10. D. V. Pergushov, A. A. Zezin, A. B. Zezin et al., *Adv. Polym. Sci.*, **255**: 173 (2014).
11. 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) (in Ukrainian).
12. В. И. Штомпель, Ю. Ю. Керча, *Структура линейных полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 2008); V. I. Shtompel', Yu. Yu. Kercha, *Structure of Linear Polyurethanes* (Kiev: Naukova Dumka: 2008) (in Russian).
13. T. Kou, C. Jin, C. Zhang et al., *RSC Adv.*, **2**: 12636 (2012).

14. Л. В. Донченко, Г. Г. Фирсов, *Пектин: основные свойства, производство и применение* (Москва: ДеЛи принт: 2007); L. V. Donchenko and G. G. Firsov, *Pectin: Basic Properties, FAbrication and Application* (Moscow: DeLi Print: 2007) (in Russian).

*Institute of High-Molecular Compound Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
Kharkiv Roadway, 48,
02160 Kyiv-160, Ukraine*

¹ **TABLE 1.** The sorption capacity of investigated films.

² **Fig. 1.** WAXS patterns of (1) PEC, (2) TPMC, (3) PEC–Cu/Cu₂O nanocomposite obtained via the chemical reduction of Cu²⁺ cations in the TPMC, and (4) Cu/Cu₂O powder product of the chemical reduction of Cu²⁺ cations from a CuSO₄ water–alcohol solution at the molar ratio [BH₄⁻]:[Cu²⁺]=6.

³ **Fig. 2.** TEM micrograph of the PEC–Cu/Cu₂O nanocomposite obtained via the chemical reduction of Cu²⁺ cations in the TPMC at the molar ratio [BH₄⁻]:[Cu²⁺]=6.

⁴ **Fig. 3.** Wide-angle X-ray diffractograms of nanocomposites obtained in the initial state (1) on the base of both PEC and Cu/Cu₂O and on the base of both PEC and Cu under (2) constant magnetic field and (3) constant electric field.

⁵ **Fig. 4.** Thermomechanical curves of (1) PEC, (2) TPMC, (3) PEC–Cu/Cu₂O nanocomposite obtained via the chemical reduction of Cu²⁺ cations in the TPMC at a molar ratio [BH₄⁻]:[Cu²⁺]=6.

⁶ **TABLE 2.** Temperature transitions for the investigated polymer systems.

⁷ **Fig. 5.** Thermomechanical curves of nanocomposites obtained via the chemical reduction of Cu²⁺ cations in the TPMC at a molar ratio [BH₄⁻]:[Cu²⁺]=6 in the initial state (1) on the base of both PEC and Cu/Cu₂O and on the base of both PEC and Cu under (2) constant magnetic field and (3) constant electric field.