

Інститут хімії високомолекулярних сполук
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Демченко Валерій Леонідович

УДК 541(49+64):539.2

ДИСЕРТАЦІЯ

**НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПЛЕКСІВ
ПОЛІСАХАРИДІВ І НАНОЧАСТИНОК МІДІ ТА СРІБЛА**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук
хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання
ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело _____ В.Л. Демченко

Київ – 2021

Анотація

Демченко В.Л. Нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів і наночастинок міді та срібла. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню структури, морфології та властивостей мідь- і срібловмісних нанокompозитів на основі поліелектролітних комплексів (ПЕК) різного складу (аніонний полісахарид (а-полісахарид)–катионний полісахарид (к-полісахарид) і а-полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт), синтезованих методами термохімічного та хімічного відновлення іонів металів у потрійних поліелектроліт-металічних комплексах.

За допомогою методу ІЧ-спектроскопії підтверджено утворення поліелектролітних комплексів на основі протилежно заряджених поліелектролітів різного складу; про це свідчать прояви смуги деформаційних коливань $\delta(\text{NH}^+_n)$ у діапазоні $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ та смуги валентних коливань $\nu(\text{NH}^+_n)$ в області $2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, які характеризують позитивно заряджені аміногрупи, а також дві інтенсивні смуги в області $1417\text{--}1423\text{ см}^{-1}$ та $1616\text{--}1623\text{ см}^{-1}$, які можуть бути віднесені до симетричних $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ і асиметричних $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ валентних коливань іонізованих карбоксильних груп.

Зафіксовано позитивне відхилення кривої концентраційної залежності експериментальних значень температури склування поліелектролітних комплексів ($T_{c(\text{ПЕК})}$) на основі аніонного і катионного поліелектролітів різного складу від кривої відповідних значень $T_{c(\text{ПЕК})}^*$, обчислених за адитивним принципом, що є доказом утворення ПЕК. Встановлено, що температура склування $T_{c(\text{ПЕК})}$ поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт стехіометричного складу вища, ніж у нестехіометричних ПЕК, причому ця різниця більша в ПЕК, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі (Na-КМЦ і ПЕІ гідрохлорид) порівняно з ПЕК, сформованих на основі

поліелектролітів у кислотно-основній формі (пектин–ПЕІ). Методом ширококутової рентгенографії виявлено, що структура ПЕК а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт стехіометричного складу, сформованого на основі поліелектролітів у сольовій формі (Na-пектин–П4ВП гідрохлорид і Na-КМЦ – ПЕІ гідрохлорид) змінюється більш суттєво (зокрема величина періоду ближнього впорядкування протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів), ніж структура ПЕК, сформованих із поліелектролітів у кислотно-основній формі (пектин–ПЕІ), порівняно з ПЕК нестехіометричного складу.

Встановлено, що на всіх дифрактограмах полімерних систем поліаніон– Cu^{2+} –полікатион, поліаніон– Ag^+ –полікатион в області кутів розсіювання рентгенівських променів $2\theta_m \sim 10\text{--}13^\circ$ присутній дифракційний максимум дифузного типу, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів (ПМК) між центральними іонами Cu^{2+} або Ag^+ й лігандами протилежно заряджених поліелектролітів.

Встановлено, що в поліелектролітних матрицях типу а-полісахарид–к-полісахарид, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі (Na-пектин–хітозан гідрохлорид, Na-пектин–катионний крохмаль хлорид та Na-КМЦ–катионний β -ЦД хлорид) у процесі термохімічного відновлення іонів Ag^+ формуються менші наночастинки срібла, середній розмір яких становить 4,7, 5,3 та 6,3 нм відповідно, тоді як у поліелектролітних матрицях, сформованих на основі поліелектролітів у змішаній кислотно-сольовій формі (аніонний крохмаль–катионний крохмаль хлорид) утворюються значно більші наночастинки срібла із середнім розміром 9 нм, що корелює з розмірами кристалітів срібла. Встановлено зв'язок антимікробної активності наноконкомпозитів щодо штамів *S. aureus* і *E. coli* з розміром наночастинок срібла.

Досліджено особливості термохімічного відновлення іонів срібла в полімерних системах а-полісахарид – к-полісахарид: пектин– Ag^+ –хітозан, пектин– Ag^+ –катионний крохмаль, КМЦ– Ag^+ –катионний β -ЦД, аніонний крохмаль– Ag^+ –катионний крохмаль; термохімічне відновлення іонів Ag^+ до металічних наночастинок срібла в таких

системах відбувається за рахунок процесів перетворення гідроксильних груп глюкопіранозних ланок до кетонних та альдегідних.

Методами рентгеноструктурного та термомеханічного аналізу встановлено оптимальну температуру та тривалість термохімічного відновлення іонів металів в ПМК а-полісахарид- M^{n+} -к-синтетичний поліелектроліт, за яких повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді або срібла: для пектин- Cu^{2+} -ПЕІ ($T = 170\text{ }^{\circ}C$, $t = 30\text{ хв}$), а для пектин- Ag^{+} -ПЕІ ($T = 150\text{ }^{\circ}C$, $t = 30\text{ хв}$), при цьому середній розмір наночастинок Cu становив 3,8 нм, а Ag – 4,1 нм.

За допомогою методів рентгеноструктурного, термогравіметричного аналізу та піролітичної мас-спектрометрії досліджено особливості термохімічного відновлення іонів міді або срібла в полімерних системах пектин- Cu^{2+} -ПЕІ та пектин- Ag^{+} -ПЕІ; термохімічне відновлення в таких системах відбувається за рахунок перенесення електронів від атомів азоту аміногруп ПЕІ до іонів Cu^{2+} або Ag^{+} в процесі нагрівання і руйнування ПМК.

Встановлено, що при термохімічному відновленні іонів срібла в ПМК пектин- Ag^{+} -ПЕІ за вищої температури $T = 150\text{ }^{\circ}C$ формуються менші наночастинок із середнім розміром 4,1 нм і більш рівномірним їх розподілом, ніж, наприклад, за температури $T = 120\text{ }^{\circ}C$ – із середнім розміром 5,8 нм, що корелює з величиною ефективного розміру областей гетерогенності l_p та антимікробною активністю нанокompозитів. Такий ефект обумовлений тим, що за вищої температури швидше формуються центри зародкоутворення наночастинок срібла, що сприяє утворенню менших за розміром наночастинок із більш рівномірним їх розподілом у полімерній матриці.

Встановлено оптимальні умови формування нанокompозитів на основі біополімеру – полілактиду і поліелектролітів природного (хітозан) чи синтетичного (ПЕІ) походження, за яких ініціюється процес термохімічного відновлення ($T = 160\text{ }^{\circ}C$ і тривалість відновлення $t = 5\text{ хв}$). Показано, що середній розмір наночастинок срібла в полімерній матриці при застосуванні хітозану як відновника і стабілізатора становить 4,2 нм, натомість при

застосуванні поліетиленіміну формуються наночастинки із середнім розміром 6,7 нм і ширшим розподілом за розмірами. Встановлено кореляцію розміру наночастинок срібла в нанокompозитах з антимікробними властивостями.

Досліджено вплив мольного співвідношення (МС) $[\text{NaBH}_4] : [\text{M}^{n+}]$ та вплив типу відновника (NaBH_4 , N_2H_4 , (аскорбінова кислота) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах α -полісахарид- M^{n+} - κ -синтетичний поліелектроліт на структуру та властивості мідь- та срібловмісних нанокompозитів. Методом ширококутової рентгенографії встановлено оптимальні умови формування нанокompозитів, за яких повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді або срібла: для пектин- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ -ПЕІ мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалість відновлення $t \geq 120$ хв, для пектин- Ag -ПЕІ МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$ і тривалість відновлення $t \geq 120$ хв. Залежно від МС $[\text{NaBH}_4] : [\text{Cu}^{2+}]$ та тривалості відновлення іонів міді в ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ було виявлено збільшення вмісту металічної фази Cu та зменшення вмісту Cu_2O (мас.%) в нанокompозитах із наночастинками $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Встановлено залежність розміру наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ від тривалості відновлення іонів міді в ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ: протягом 40 хв формуються нанокompозити з середнім розміром наночастинок 4,1 нм, а 180 хв – 12,4 нм, що повністю корелює з ефективним розміром областей гетерогенності l_p , електропровідністю та теплопровідністю нанокompозитів.

Методами термомеханічного аналізу та диференціальної сканувальної калориметрії показано, що при переході від ПЕК пектин-ПЕІ до ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ температура склування T_c підвищується, а при переході від ПМК до нанокompозитів пектин- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ -ПЕІ – знижується. Виявлено, що при збільшенні кількості відновника чи тривалості відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ в ПМК на основі пектину і ПЕІ температура склування нанокompозитів зростає, а потім виходить на незмінний рівень, підвищується температура переходу у в'язкотекучий стан T_m і зменшується відносна деформація нанокompозитів.

Встановлено, що при використанні відновників NaBH_4 та $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

формуються наноккомпозити на основі пектину і ПЕІ з наночастинками $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ типу ядро-оболонка, тоді як при використанні N_2H_4 формуються наноккомпозити з наночастинками лише металічної міді. Показано, що середній розмір наночастинок Ag у наноккомпозитах пектин– Ag –ПЕІ зростає зі зменшенням від’ємного значення редокс-потенціалу відновника (E_0) і становить 3,8 нм ($E_{0\text{NaBH}_4} = -1,24 \text{ V}$), 4,3 нм ($E_{0\text{N}_2\text{H}_4} = -1,15 \text{ V}$) та 15,8 нм ($E_{0\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = -0,35 \text{ V}$).

Встановлено, що провідність (σ_{ac}) срібловмісних наноккомпозитів збільшується на 2–4 порядки за $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ при переході від ПЕК пектин–ПЕІ до наноккомпозитів пектин– Ag –ПЕІ, сформованих з використанням різних відновників, що обумовлено різними розмірами і концентрацією наночастинок срібла в полімерній матриці.

Срібловмісні наноккомпозити пектин– Ag –ПЕІ, сформовані з використанням борогідриду натрію та гідразину, мають вищу антимікробну активність щодо штамів умовно-патогенних бактерій *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli* (як модель грам-позитивних та грам-негативних бактерій) порівняно з наноккомпозитами, сформованими за участю аскорбінової кислоти, що пояснюється розміром наночастинок срібла в полімерних матрицях.

Встановлено, що в поліелектроліт-металічних комплексах, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі (Na -солі пектину–П4ВП гідрохлориду та Na -КМЦ–ПЕІ гідрохлориду) хімічне відновлення іонів міді з подальшим формуванням мідьвмісних наноккомпозитів відбувається повільніше порівняно з ПМК на основі поліелектролітів у кислотно-основній формі (пектин–ПЕІ).

Досліджено структуру та властивості мідь- та срібловмісних наноккомпозитів на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид– κ -синтетичний поліелектроліт, сформованих хімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах за допомогою NaBH_4 під дією постійних магнітного та електричного полів. Методом ширококутової рентгенографії встановлено, що слабе магнітне поле ($B = 0,2 \text{ Тл}$) сприяє відновленню іонів Cu^{2+} у ПМК і утворенню

нанокомпозиту з більшим вмістом металічної фази Cu; натомість сильне поле ($B = 1$ Тл) сповільнює процес відновлення, що призводить до збільшення вмісту Cu_2O в нанокомпозиті.

Виявлено, що магнітне й електричне поля сильніше впливають на процес хімічного відновлення іонів міді та срібла у поліелектроліт-металічних комплексах, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі, ніж сформованих на основі поліелектролітів у кислотно-основній формі. Показано, що при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} або Ag^+ в ПМК, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі (Na-КМЦ–ПЕІ гідрохлорид та Na-пектин–П4ВП гідрохлорид) у постійному магнітному або електричному полях швидше збільшується вміст у нанокомпозитах металічної фази міді або срібла, ніж за відсутності поля. Встановлено, що при відновленні іонів срібла в ПМК, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі (Na-пектин–П4ВП гідрохлорид) під дією магнітного або електричного полів формуються нанокомпозити з меншим розміром областей гетерогенності l_p порівняно з вихідними аналогами.

Виявлено, що нанокомпозити пектин–Ag–ПЕІ, сформовані під дією сильного постійного електричного поля ($\text{ПЕП} \perp 10^6 \text{ В/м}$) мають удвічі більшу розривну міцність і на порядок вищу електричну провідність, ніж за його відсутності.

Встановлено, що антимікробна активність мідь- та срібловмісних нанокомпозитів щодо референтних штамів досліджуваних мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* зростає зі зменшення розмірів наночастинок. Виявлено вищу антимікробну активність нанокомпозитів, сформованих термохімічним відновленням, порівняно з нанокомпозитами, створеними хімічним відновленням, що обумовлено особливостями стабілізації наночастинок у цих ПЕК. Дослідження показали, що при збільшенні концентрації наночастинок Ag у полімерній матриці пектин–ПЕІ при термохімічному відновленні іонів Ag^+ від 0,1 до 20 мас.% антимікробна активність нанокомпозитів послідовно зростає.

Ключові слова: поліелектролітні комплекси, поліелектроліт-металічні комплекси, мідьвмісні нанокомпозити, срібловмісні нанокомпозити, структура,

морфологія, властивості.

Summary

Demchenko V.L. Nanocomposites based on polyelectrolyte complexes of polysaccharides and nanoparticles of copper and silver. – Manuscript.

Thesis for doctor of chemical sciences degree by specialty 02.00.06 – macromolecular chemistry. – Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the study of structure, morphology and properties of copper and silver-containing nanocomposites on the basis of polyelectrolyte complexes (PEC) of different composition (anionic polysaccharide (a-polysaccharide)–cationic polysaccharide (c-polysaccharide) and a-polysaccharide–c-synthetic polyelectrolyte) synthesized by methods of thermochemical and chemical reduction of metal ions in triple polyelectrolyte metal complexes.

Using the IR spectroscopy method, the formation of polyelectrolyte complexes based on oppositely charged polyelectrolyte of different composition was confirmed; this is evidenced by the manifestation of the strain oscillation band $\delta(\text{NH}^+_n)$ in the range of 2100–2200 cm^{-1} and the valence oscillation band $\nu(\text{NH}^+_n)$ in the region of 2500–2700 cm^{-1} , which characterize positively charged amino groups, as well as two intense bands in the region of 1417–1423 cm^{-1} and 1616–1623 cm^{-1} , which can be attributed to symmetric $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ and asymmetric $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ valence vibrations of ionized carboxyl groups.

A positive deviation of the concentration dependence curve of the experimental values of the glass transition temperature of polyelectrolyte complexes ($T_{g(\text{PEC})}$) based on anionic and cationic polyelectrolytes of different composition from the curve of the corresponding values of $T_{g(\text{PEC})}^*$ calculated on the additive principle is recorded, which is proof of the formation of PEC. It is established that the glass transition temperature of $T_{g(\text{PEC})}$ of polyelectrolyte complexes a-polysaccharide – c-synthetic polyelectrolyte of stoichiometric composition is higher than that of non-stoichiometric PEC, and this difference is greater in PEC formed on the basis of polyelectrolyte in

salt form (Na-CMC and PEI hydrochloride) compared to PEC formed on the basis of polyelectrolyte in acid–base form (pectin–PEI). Using wide-angle X-ray scattering, it was found that the structure of PEC a-polysaccharide–c-synthetic polyelectrolyte of stoichiometric composition formed on the basis of polyelectrolyte in salt form (Na-pectin–P4VP hydrochloride and Na-CMC–PEI hydrochloride) changes more significantly (in particular, the value of the period of close ordering of oppositely charged macromolecular chains) than the structure of PEC formed from polyelectrolyte in acid–base form (pectin–PEI), in comparison with PEC of non-stoichiometric composition.

It was found that all diffractograms of polymer systems polyanion– Cu^{2+} –polycation, polyanion– Ag^+ –polycation in the region of X-ray scattering angles $2\theta_m \sim 10\text{--}13^\circ$ present diffraction maximum of diffuse type, which characterizes the existence of polyelectrolyte-metal complexes (PMCs) between the central ions (Cu^{2+} or Ag^+) and ligands of oppositely charged polyelectrolytes.

It was found that in polyelectrolyte matrices of type a-polysaccharide–c-polysaccharide formed on the basis of polyelectrolyte in salt form (Na-pectin–chitosan hydrochloride, Na-pectin–cationic starch chloride and Na-CMC–cationic β -CD chloride), smaller silver nanoparticles are formed during the thermochemical reduction ions Ag^+ , the average size of which is 4.7, 5.3 and 6.3 nm, respectively. Whereas in polyelectrolyte matrices based, formed on the basis of polyelectrolytes in a mixed acid-salt form (anionic starch–cationic starch chloride) significantly larger silver nanoparticles are formed with the average size of 9 nm, which correlates with the size of silver crystallites. The antimicrobial activity of nanocomposites in relation to *S. aureus* and *E. coli* strains is associated with the size of silver nanoparticles.

The peculiarities of thermochemical reduction of silver ions in polymer systems a-polysaccharide–c-polysaccharide: pectin– Ag^+ –chitosan, pectin– Ag^+ –cationic starch, CMC– Ag^+ –cationic β -CD, anionic starch– Ag^+ –cationic starch is studied; thermochemical reduction of Ag^+ ions to metallic nanoparticles of silver in such

systems occurs due to the processes of conversion of hydroxyl groups of glucopyranose units to ketone and aldehyde ones.

Using X-ray diffraction and thermomechanical analysis, the optimal temperature and duration of thermochemical reduction of metal ions in PMCs a-polysaccharide- M^{n+} -c-synthetic polyelectrolyte, at which the structural manifestation of the metallic phase of copper or silver is fully realized: for pectin- Cu^{2+} -PEI ($T = 170\text{ }^{\circ}C$, $t = 30\text{ min}$), and for pectin- Ag^{+} -PEI ($T = 150\text{ }^{\circ}C$, $t = 30\text{ min}$), the average size of Cu nanoparticles was 3.8 nm, and Ag – 4.1 nm.

The thermochemical reduction of copper or silver ions in pectin- Cu^{2+} -PEI and pectin- Ag^{+} -PEI polymer systems, which consists in the transfer of electrons from nitrogen atoms of PEI amino groups to Cu^{2+} or Ag^{+} ions in the process of heating and destruction of PMCs, is studied using X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and pyrolytic mass spectrometry.

It was found that the thermochemical reduction of silver ions in pectin- Ag^{+} -PEI PMC due to the higher temperature ($T = 150\text{ }^{\circ}C$) smaller nanoparticles forms with an average size of 4.1 nm and a more uniform distribution than, for example, at $T = 120\text{ }^{\circ}C$ – with the average size of 5.8 nm, which correlates with the value of the effective size of the heterogeneity regions (l_p) and the antimicrobial activity of nanocomposites. This effect is due to the fact that at a higher temperature, the nucleation centers of silver nanoparticles are formed faster, which contributes to the formation of smaller nanoparticles with a more uniform distribution in the polymer matrix.

Optimal conditions for the formation of nanocomposites based on a biopolymer – polylactide and polyelectrolytes of natural (chitosan) or synthetic (PEI) origin, in which the thermochemical reduction process is initiated ($T = 160\text{ }^{\circ}C$ and the reduction time $t = 5\text{ min}$).

It is shown that the average size of silver nanoparticles in the polymer matrix when using chitosan as a reducing agent and stabilizer is 4.2 nm, but when using polyethylene, nanoparticles with an average size of 6.7 nm and a wider size

distribution are formed. The correlation of the size of silver nanoparticles in nanocomposites with antimicrobial properties was established.

The influence of the molar ratio (MR) $[\text{NaBH}_4] : [\text{M}^{n+}]$ and the type of reducing agent (NaBH_4 , N_2H_4 , (ascorbic acid) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) of Cu^{2+} and Ag^+ ions in polyelectrolyte-metal complexes a-polysaccharide- M^{n+} -c-synthetic polyelectrolyte on the structure and properties of copper- and silver-containing nanocomposites were studied. Using wide-angle X-ray scattering it has been established the optimal conditions for the formation of nanocomposites, in which the structural manifestation of the metallic phase of copper or silver is fully realized: for pectin-Cu/ Cu_2O -PEI molar ratio $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6.0$ and the reduction time $t \geq 120$ min, for pectin-Ag-PEI MR $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2.0$ and the reduction time $t \geq 120$ min. Depending on the MR $[\text{NaBH}_4] : [\text{Cu}^{2+}]$ and the duration of reduction of copper ions in pectin- Cu^{2+} -PEI, an increase in the content of the Cu metal phase and a decrease in the Cu_2O content (mass.%) in nanocomposites with Cu/ Cu_2O nanoparticles. The dependence of the size of Cu/ Cu_2O nanoparticles on the duration of reduction of copper ions in pectin- Cu^{2+} -PEI PMC is established: within 40 min, nanocomposites with an average size of 4.1 nm are formed, and 180 min – 12.4 nm, which is fully consistent with the effective size of the heterogeneity regions (l_p), electrical and thermal conductivity of nanocomposites.

Using thermomechanical analysis and differential scanning calorimetry, it is shown that the transition from PEC pectin-PEI to pectin- Cu^{2+} -PEI glass transition temperature increases, and the transition from PMC to pectin-Cu/ Cu_2O -PEI nanocomposites significantly decreases. It was found that with an increase in the amount of reducing agent or the duration of reduction of Cu^{2+} or Ag^+ ions in PMC on based pectin and PEI, the glass transition temperature of nanocomposites is increasing, and then reaches a constant level, the transition temperature to the viscous state of T_f increases, and the relative deformation of nanocomposites decreases.

It was found that when using NaBH_4 and $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ reducing agents, nanocomposites based on pectin and PEI are formed with Cu/ Cu_2O core-shell

nanoparticles, whereas when using N_2H_4 , nanocomposites with only metallic copper nanoparticles are formed. It is shown that the average size of Ag nanoparticles in pectin–Ag–PEI nanocomposites increases with decreasing negative redox potential of the reducing agent (E_0) and is equal to 3.8 nm ($E_{0NaBH_4} = -1.24$ V), 4.3 nm ($E_{0N_2H_4} = -1.15$ V) and 15.8 nm ($E_{0C_6H_8O_6} = -0.35$ V).

It was found that the conductivity (σ_{ac}) of silver-containing nanocomposites increases by 2–4 orders of magnitude at $T = 20 \pm 2$ °C during the transition from the PEC pectin–PEI to the pectin–Ag–PEI nanocomposites formed using various reducing agents, due to different sizes and concentrations of silver nanoparticles in the polymer matrix.

Silver-containing pectin–Ag–PEI nanocomposites formed using sodium borohydride and hydrazine have higher antimicrobial activity against strains of opportunistic pathogenic bacteria *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* is explained by the size of silver nanoparticles in polymer matrices.

It was found that in polyelectrolyte-metal complexes formed on the basis of polyelectrolyte in salt form (Na-pectin–hydrochloride P4VP and Na-CMC–hydrochloride PEI), the chemical reduction of copper ions with the subsequent formation of copper-containing nanocomposites slower in comparison with PMC based on polyelectrolytes in acid–base form (pectin and PEI).

The structure and properties of copper- and silver-containing nanocomposites based on strong and weak oppositely charged polyelectrolytes formed by the chemical reduction of metal ions in polyelectrolyte-metal complexes using $NaBH_4$ under the effect of a constant magnetic and electric fields are studied. Wide-angle X-ray scattering has shown that the weak magnetic field ($B = 0.2$ T) contributes to the reduction of Cu^{2+} ions in the PMC and the formation of nanocomposite with a high content of the Cu metal phase; but the strong field ($B = 1$ T) slows down the reduction process, which leads to an increase in the content of Cu_2O in the nanocomposite.

It was found that the magnetic and electric fields have a stronger effect on the process of chemical reduction of copper and silver ions in polyelectrolyte-metal complexes formed on the basis of polyelectrolyte in salt form than formed on the basis of polyelectrolyte in acid-base form. It is shown that the chemical reduction of Cu^{2+} or Ag^+ ions in PMCs based on the strong polyelectrolytes Na-CMC-PEI hydrochloride and Na-pectin-P4VP hydrochloride in the constant magnetic or electric fields increases rather the content of metallic phase of copper or silver in the nanocomposites than in the absence of a field. It was found that when reducing silver ions in PMCs formed on the basis of polyelectrolytes in salt form (Na-pectin-hydrochloride P4VP) under the action of magnetic or electric fields, nanocomposites with a smaller size of l_p heterogeneity regions are formed compared to their original counterparts.

It was found that pectin-Ag-PEI nanocomposites formed under the action of strong constant electric field ($\text{CEF} \perp 10^6 \text{ V/m}$) have twice the breaking strength and an order of magnitude higher electrical conductivity than in its absence.

It was found that the antimicrobial activity of copper and silver-containing nanocomposites against the reference strains of the studied microorganisms *S. aureus* and *E. coli* increased with decreasing nanoparticle sizes. Higher antimicrobial activity of nanocomposites formed by the thermochemical reduction was found in comparison with nanocomposites created by the chemical reduction, which is due to the peculiarities of nanoparticles stabilization in these PECs. The studies have shown that with increasing the concentration of Ag nanoparticles in the polymeric matrix of pectin-PEI with thermochemical reduction of Ag^+ ions from 0.1 to 20 wt.% antimicrobial activity of nanocomposites consistently increases.

Keywords: polyelectrolyte complexes, polyelectrolyte-metal complexes, copper-containing nanocomposites, silver-containing nanocomposites, structure, morphology, properties.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Demchenko V., Riabov S., Sinelnikov S., Radchenko O., Kobylinskyi S., Rybalchenko N. Novel approach to synthesis of silver nanoparticles in interpolyelectrolyte complexes based on pectin, chitosan, starch and their derivatives. *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 242. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116431>.
2. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex and Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles: Structure, thermomechanical and electric properties. *European Polymer Journal*. 2016. Vol. 75. 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.004>.
3. Demchenko V.L., Kobylinskyi S.M., Riabov S.V., Shtompel V.I., Iurzhenko M.V., Rybalchenko N.P. Novel approach to formation of silver-containing nanocomposites by thermochemical reduction of Ag⁺ ions in interpolyelectrolyte-metal complexes. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10, No 12. P. 5409–5419. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01368-0>.
4. Demchenko V., Riabov S., Shtompel' V. X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 235–240. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1967-2>.
5. Demchenko V.L., Shtompel' V.I. Structuring, morphology, and thermomechanical properties of nanocomposites formed from ternary polyelectrolyte–metal complexes based on pectin, polyethyleneimine, and CuSO₄. *Polymer Science*. 2014. Vol. 56, No 6. P. 927–934. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060049>.
6. Demchenko V., Riabov S., Kobylinskyi S., Goncharenko L., Rybalchenko N., Kruk A., Moskalenko O., Shut M. Effect of the type of reducing agents of silver ions in interpolyelectrolyte-metal complexes on the structure, morphology and properties of silver-containing nanocomposites. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, No 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64079-0>.
7. Demchenko V., Riabov S., Rybalchenko N., Goncharenko L., Kobylinskyi S.,

- Shtompel' V. X-ray study of structural formation, thermomechanical and antimicrobial properties of copper-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method. *European Polymer Journal*. 2017. Vol. 96. P. 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.057>.
8. Demchenko V.L., Shtompel V.I., Riabov S.V., Goncharenko L.A., Kobylinskyi S.M., Iurzhenko M.V. Preparation and characterization of Cu/Cu₂O-containing nanocomposites based on interpolyelectrolyte complexes of pectin–polyethyleneimine. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10, No 12. P. 5479–5488. <https://DOI: 10.1007/s13204-020-01395-x>.
 9. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S., Lysenkov E. Constant electric and magnetic fields effect on the structuring and thermomechanical and thermophysical properties of nanocomposites formed from pectin–Cu²⁺–polyethyleneimine interpolyelectrolyte–metal complexes. *Nanoscale Research Letters*. 2015. Vol. 10. P. 479–485. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1181-z>.
 10. Demchenko V.L., Shtompel' V.I., Riabov S.V. DC field effect on the structuring and thermomechanical and electric properties of nanocomposites formed from pectin–Cu²⁺–polyethyleneimine ternary polyelectrolyte–metal complexes. *Polymer Science*. 2015. Vol. 57, No 5. P. 635–643. <https://doi.org/10.1134/S0965545X15050065>.
 11. Demchenko V.L., Riabov S.V., Shtompel V.I., Kobylinskyi S.M., Goncharenko L.A. Effect of the type of reducing agents of copper ions in interpolyelectrolyte–metal complexes on the structure and properties of copper-containing nanocomposites. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, No 2. P. 322–328. <https://doi.org/10.15407/fm27.02.322>.
 12. Demchenko V.L. Specific features of the structural organization and thermomechanical properties of pectin–Ag⁰–P4VP nanocomposites formed under the action of constant magnetic field. *Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 444–452. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0093-3>.
 13. Demchenko V., Riabov S., Iurzhenko M., Rybalchenko N. A novel method for the formation of silver-containing nanocomposites – thermochemical reduction

- of Ag^+ ions in polymer films. *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019), Springer Proceedings in Physics* / Ed. A.D. Pogrebnjak and O. Bondar. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020. Vol. 240. P. 187–193. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_17.
14. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Поліщук Т.А. Структурна організація, термомеханічні та електричні властивості поліелектролітних комплексів на основі пектину та поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2015. Т. 37, № 4. С. 347–353.
 15. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Гончаренко Л.А. Структура та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів на основі карбоксиметилцелюлози та поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39, № 1. С. 39–43.
 16. Демченко В.Л. Формування срібловмісних полімерних нанокомпозитів відновленням йонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах під дією електричного поля. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. Т. 55, № 6. С. 57–61.
 17. Демченко В.Л. Поліелектролітні комплекси на основі пектину та полі(4-вінілпіридину): структура та термомеханічні властивості. *Полімерний журнал*. 2016. Т. 38, № 1. С. 34–39.
 18. Демченко В.Л. Структура та властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів, підданих дії постійного магнітного поля. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2013. Т. 11, № 3. С. 595–604.
 19. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Рябов С.В. Вплив постійного електричного поля на структуру та термомеханічні властивості поліелектролітного комплексу на основі полістиролсульфонату і полі(діалілдиметиламіно) хлориду. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39, № 4. С. 227–231.
 20. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Кобилінський С.М., Керча Ю.Ю. Мікрогетерогенна структура та термомеханічні властивості потрійних полімер–металевих систем. *Доповіді НАН України*. 2013. № 4. С. 116–122.

21. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Сінельников С.І., Радченко О.А., Рябов С.В. Особливості структури та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів і сформованих із них металовмісних нанокompatитів на основі функціоналізованих крохмалів і поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2019. Т. 41, № 1. С. 34–40.
22. Штомпель В.И., Демченко В.Л., Мужев В.В., Керча Ю.Ю. Структура и свойства полиэлектролитных комплексов на основе Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и поли-4-винилпиридинхлорида. *Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение*. 2015. № 21. С. 58–63.
23. Демченко В.Л. Структурна організація і термомеханічні властивості нанокompatитів, сформованих з інтерполіелектроліт-металічних комплексів пектин–Cu²⁺–П4ВП. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, № 1. С. 157–167.
24. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Овсянкіна В.О., Рябов С.В. Рентгенографічне дослідження впливу іонної сили катіонного поліелектроліту на структуру поліелектролітних комплексів. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40, № 2. С. 121–127.
25. Демченко В.Л. Особливості структурної організації та термомеханічні властивості нанокompatитів на основі карбоксиметилцеллюлози, поліетиленіміну та наночастинок Cu/Cu₂O. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15, № 1. С. 163–173.
26. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Гончаренко Л.А. Особливості структурної організації та антимікробна активність нанокompatитів пектин–Ag–поліетиленімін, отриманих хімічним і термохімічним відновленням іонів срібла. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40, № 1. С. 31–35.
27. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Синельников С.І., Радченко О.А., Рябов С.В. Структура та термомеханічні властивості нанокompatитів типу полімер-метал на основі поліелектролітного комплексу (хітозан–карбоксильований β-циклодекстрин) та наночастинок Cu/Cu₂O і Ag⁰. *Полімерний журнал*. 2020. Т. 42, № 1. С.55–62.

28. Демченко В.Л. Структура потрійних полімер-металічних комплексів і наноккомпозитів на їх основі. *VII відкрита Українська конференція молодих вчених з високо-молекулярних сполук „ВМС–2012“*: тези доповідей (м. Київ, Україна, 15–18 жовтня 2012 р). Київ, 2012. С. 23.
29. Демченко В.Л. Структура и свойства систем на основе полиэлектролитных комплексов и солей CuSO_4 , NiSO_4 или CoSO_4 , подверженных действию постоянного магнитного поля. *IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС–2013)*: тезисы (г. Киев, Украина, 19–22 ноября 2013 г). Киев, 2013. С. 98.
30. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Поліщук Т.А., Керча Ю.Ю. Вплив хімічної будови аніонного поліелектроліту на структуру поліелектролітних комплексів. *XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук „ВМС–2013“*: тези доповідей (м. Київ, Україна, 7–10 жовтня 2013 р). Київ, 2013. С. 349–350.
31. Demchenko V.L., Shtompel V.I. Structural organization and properties of nanocomposites formed from triple polyelectrolyte-metal complexes pectin– Cu(II) –polyethyleneimine. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2014)*: book of abstract (Lviv, Ukraine, August 27–30 2014). Lviv, 2014. P. 136.
32. Demchenko V.L., Shtompel V.I. Thermomechanical and electrical properties of triple polyelectrolyte-metal complexes of pectin–polyethyleneimine– Cu^{2+} and nanocomposites based on them. *VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications»*: abstracts of reports (Ivano-Frankivsk region, Bukovel, Ukraine, October 1–4 2014). Bukovel, 2014. P. 35.
33. Demchenko V.L. An innovative method of nanocomposites' formation under the action of a constant electric field. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials «NANO–2015»*: book of abstract (Lviv, Ukraine, August 26–29 2015). Lviv, 2015. P. 51.
34. Demchenko V.L., Riabov S.V., Shtompel V.I. Structuring, thermomechanical and electrical properties of nanocomposites based on pectin, polyethyleneimine

- and Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles. *The 3rd CEEP Workshop on Polymer Science: Proceedings* (Iasi, Romania, September 23–26 2015). Iasi, Romania, 2015. P. 102–106.
35. Demchenko V.L. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex poly(4-vinylpyridine) –pectin and Ag⁰ nanoparticles formed under the effect of magnetic or electric field: structure and thermomechanical properties. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2016): book of abstract* (Lviv, Ukraine, August 24–27 2016). Lviv, 2016. P. 58.
 36. Демченко В.Л., Рябов С.В., Штомпель В.І., Рибальченко Н.П. Структурна організація та антимікробна активність нанокомпозитів на основі пектину, поліетиленіміну та наночастинок міді чи срібла. *VIII відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС–2016“: тези доповідей* (м. Київ, Україна, 20–21 жовтня 2016 р). Київ, 2016. С. 44–45.
 37. Демченко В.Л., Рябов С.В., Рибальченко Н.П., Гончаренко Л.А. Нанокомпозити пектин–Ag⁰–поліетиленімін: структурна організація, термомеханічні властивості та антимікробна активність. *VI Міжнародна наукова конференція НАНСИС–2016: тези* (м. Київ, Україна, 1–2 грудня 2016 р). Київ, 2016. С. 55.
 38. Demchenko V.L., Riabov S.V. X-ray study of structural formation of Silver-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2017): book of abstract* (Chernivtsi, Ukraine, August 23–26 2017). Chernivtsi, 2017. P. 166.
 39. Demchenko V., Riabov S., Lobko Ye. Structure and antimicrobial properties of nanocomposites based on pectin/PEI/Ag. *2017 IEEE 7th International conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2017): proceedings* (Zatoka, Ukraine, September 10–15 2017). Zatoka, 2017. P. 11.1–11.4.
 40. Demchenko V.L., Riabov S.V. Silver-containing polymer nanocomposites obtained by the chemical and thermochemical reduction methods. *International research and*

- practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2018): book of abstract (Kyiv, Ukraine, August 27–30 2017). Kviv, 2018. P. 291.*
41. Demchenko V., Riabov S., Kobylinskyi S. Silver-containing polymer nanocomposites. *2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2018): proceedings (Zatoka, Ukraine, September 9–14 2018). Zatoka, 2018. P. 03TFNMC20-1–4.*
 42. Демченко В.Л., Рябов С.В., Орел Л.А. Структура та термомеханічні властивості нанокомпозитів на основі карбоксиметилцелюлози, поліетиленіміну та наночастинок Cu/Cu₂O. *XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук „ВМС–2018“: тези доповідей (Київ, Україна, 15–18 жовтня 2018 р). Київ, 2018. С. 88.*
 43. Демченко В.Л., Рябов С.В., Крук А.С., Москаленко О.В., Кобилінський С.М. Структура та антимікробні властивості срібловмісних нанокомпозитів пектин–Ag–хітозан. *Конференція молодих вчених „Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології“ (СМФХТ–2019): матеріали конференції (Ужгород, Україна, 27–31 травня 2019 р). Ужгород, 2019. С. 152–153.*
 44. Демченко В.Л., Юрженко М.В., Кобилінський С.М., Рябов С.В. Полімерні нанокомпозити на основі полілактиду та наночастинок срібла. *Сьома Міжнародна конференція «Космічні технології: сучасне та майбутнє»: тезиси докладов (м. Дніпро, Україна, ДП «КБ «Південне», 21–24 травня 2019 р). Дніпро, 2019. С.75.*
 45. Пат. на корисну модель № 98259 Україна, МПК (2015.01) C08J 3/00, C08J 3/28 (2006.1). Спосіб отримання метал-полімерних нанокомпозитів / Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Гончаренко Л.А.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201411323; заявл. 17.10.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. № 8.
 46. Пат. на корисну модель № 98286 Україна, МПК (2015.01) C08J 3/00, C08J 3/28 (2006.1). Спосіб отримання метал-полімерних нанокомпозитних матеріалів / Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Гончаренко Л.А.;

- заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201411617; заявл. 27.10.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. № 8.
47. Пат. на корисну модель № 109532 Україна, МПК (2016.01) C08J 3/00. Спосіб отримання металовмісних полімерних нанокомпозитів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Штомпель В.І., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201602239; заявл. 09.03.2016; опубл. 25.08.2016; Бюл. № 16.
48. Пат. на винахід № 114386 Україна, МПК (2006) C08J 3/00 B82Y 30/00, B82B 3/00. Спосіб одержання металонаповнених полімерних нанокомпозитів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Штомпель В.І., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № a201607725; заявл. 13.07.2016; опубл. 25.05.2017; Бюл. № 10.
49. Пат. на винахід № 116751 Україна, МПК (2006) C08J 3/00 C08J 3/20 (2006.01), B82B 3/00, B82Y 30/00. Спосіб одержання металонаповнених полімерних нанокомпозитних матеріалів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № a201706665; заявл. 27.06.2017; опубл. 25.04.2018; Бюл. № 8.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць	
вимірювання, скорочень.....	25
Вступ.....	26
Розділ 1. Синтез, структура та властивості металовмісних	
полімерних нанокомпозитів.....	37
1.1. Полімерні електроліти.....	37
1.2. Синтез та особливості структури поліелектролітних комплексів.....	39
1.3. Особливості формування та структура поліелектроліт-металічних комплексів.....	45
1.4. Особливості структури, морфологія та властивості полімерних нанокомпозитів, синтезованих відновленням іонів металів у полімерних матрицях.....	51
1.4.1. Основні методи формування полімерних металовмісних нанокомпозитів.....	51
1.4.2. Особливості формування та стабілізація наночастинок металів у полімерних матрицях.....	57
1.4.3. Хімічне відновлення.....	62
1.4.4. Термохімічне відновлення.....	70
Висновки до розділу 1.....	74
Обґрунтування вибору подальшого напрямку досліджень.....	75
Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження.....	78
2.1. Характеристика об'єктів дослідження.....	78
2.2. Формування поліелектролітних комплексів	81
2.3. Формування поліелектроліт-металічних комплексів.....	84
2.4. Синтез мідь- та срібловмісних нанокомпозитів.....	86
2.4.1. Термохімічне відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах.....	86

2.4.2. Хімічне відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах.....	86
2.4.3. Хімічне відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ під дією фізичних полів.....	87
2.5. Методи дослідження.....	88
2.5.1. ІЧ-спектроскопія.....	88
2.5.2. Ширококутове розсіювання рентгенівських променів.....	89
2.5.3. Малокутове розсіювання рентгенівських променів.....	90
2.5.4. Електронна мікроскопія	92
2.5.5. Піролітична мас-спектрометрія.....	92
2.5.6. Теплофізичні методи дослідження.....	92
2.5.7. Термомеханічні дослідження.....	93
2.5.8. Фізико-механічні дослідження.....	94
2.5.9. Дослідження електропровідності.....	94
2.5.10. Дослідження антимікробної активності.....	94
Висновки до розділу 2.....	96
Розділ 3. Особливості структури та властивості поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів.....	97
3.1. Поліелектролітні комплекси.....	97
3.2. Поліелектроліт-металічні комплекси.....	129
Висновки до розділу 3.....	132
Розділ. 4. Структура, морфологія та властивості металовмісних нанокompозитів, синтезованих термохімічним відновленням іонів металів.....	134
4.1. Срібловмісні нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-полісахарид.....	134
4.2. Мідь- та срібловмісні нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт, сформовані за різної температури та тривалості відновлення.....	145
4.3. Нанокompозити полілактид–Ag–хітозан та полілактид–Ag–PEI,	

сформовані за різної температури.....	189
Висновки до розділу 4.....	199
Розділ 5. Особливості структури, морфологія та властивості металовмісних нанокompозитів, сформованих хімічним відновленням іонів металів.....	202
5.1. Мідьвмісні нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт, сформовані за різного мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$, різної тривалості відновлення та при використанні різних хімічних відновників іонів міді.....	202
5.2. Срібловмісні нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт, сформовані за різного мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+]$ та при використанні різних хімічних відновників.....	237
Висновки до розділу 5.....	249
Розділ 6. Структура, морфологія та властивості металовмісних нанокompозитів, сформованих хімічним відновленням іонів металів під дією фізичних полів.....	251
6.1. Мідь- та срібловмісні нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт, сформовані хімічним відновленням під дією магнітного поля.....	251
6.2. Нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт і наночастинок міді і срібла, сформовані хімічним відновленням під дією електричного поля.....	265
Висновки до розділу 6.....	283
Загальні висновки.....	285
Список використаних джерел.....	289
Додаток.....	316

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ ВИМІРЮВАННЯ, СКОРОЧЕНЬ

а-полісахарид	аніонний полісахарид
ІФ	іонний фрагмент
к-полісахарид	катіонний полісахарид
МС	мольне співвідношення
П4ВП	полі(4-вінілпіридин)
ПЕ	поліелектроліт
ПЕІ	поліетиленімін
ПЕК	поліелектролітні комплекси
ПЛА	полілактид
ПМК	поліелектроліт-металічні комплекси
ПМП $\perp$, ПЕП $\perp$	поперечне постійне магнітне поле, поперечне постійне електричне поле
ПМП $\parallel$, ПЕП $\parallel$	поздовжнє постійне магнітне поле, поздовжнє постійне електричне поле
ТГА	термогравіметричний аналіз
ТЕМ	трансмисійна електронна мікроскопія
ТМА	термомеханічний аналіз
C ₆ H ₈ O ₆	аскорбінова кислота
N ₂ H ₄	гідразин
Na-КМЦ	натрієва сіль карбоксиметилцелюлози
NaNH ₄	борогідрид натрію
β -ЦД	β -циклодекстрин
X _{кр}	відносний рівень кристалічності
L	ефективний розмір кристалітів
Q'	інваріант Порода
l _p	ефективний розмір областей гетерогенності
T _c	температура склування
T _m	температура переходу у в'язко-текучий стан
ε	відносна деформація
λ_T	коефіцієнт теплопровідності
σ_{ac}	електропровідність при змінному струмі

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. В останні два десятиліття стрімко зростає інтерес до синтезу та вивчення структурної організації і властивостей полімерних нанокомпозитів, зокрема наповнених нанорозмірними частинками металів або їх оксидів, що відкриває широкі можливості для їх використання у таких високотехнологічних областях, як біомедицина, каталіз, оптика, мікроелектроніка та ін.

Одним з основних завдань при синтезі металовмісних нанокомпозитів є вивчення закономірностей процесу формування наночастинок металів, вирішення проблеми їх стабілізації та рівномірного розподілу в полімерній матриці. Серед методів отримання полімерних нанокомпозитів можна виділити диспергувальні методи (подрібнення частинок металів або їх оксидів із подальшим введенням у полімерну матрицю) і методи відновлення іонів металів у полімерній матриці. Як свідчить аналіз літератури, відновлення іонів металів у полімерній матриці є одним з перспективних напрямів отримання металовмісних полімерних нанокомпозитів, що дає змогу контролювати розміри й морфологію наночастинок наповнювача. Як полімерні матриці в цьому методі використовують сполуки, в ланцюгах яких містяться замісники, здатні виконувати роль лігандів, а в окремих випадках і роль відновника. До типових макромолекулярних лігандів належать поліелектроліти (ПЕ), ланцюги яких містять карбоксильні, фосфонові, сульфонові й аміногрупи, а також їх солі. На їх основі формують поліелектроліт-металічні комплекси двох типів для подальшого синтезу нанокомпозитів шляхом відновлення іонів металів. Перший тип – подвійні системи типу поліаніон– M^{n+} або полікатион– M^{n+} , а другий – потрійні системи поліаніон– M^{n+} –полікатион, які базуються на введенні іонів металів у поліелектролітні комплекси. Більш перспективною є друга система (поліаніон– M^{n+} –полікатион). Різноманітне поєднання макромолекул аніонного й катіонного поліелектролітів, здатних до самоорганізації в поліелектролітні комплекси (ПЕК), які не розчиняються у воді чи у водно-органічних середовищах через взаємне блокування іоногенних груп, дає змогу

включати іони металів з високою селективністю і налаштовувати взаємодію функціональних груп поліелектролітів з поверхнею наночастинок для контролю їх розмірів і розподілу. Стабілізація наночастинок металів у поліелектролітних матрицях запобігає окисненню й агрегації і забезпечує контроль швидкості їх росту. В системах першого типу використовують переважно синтетичні поліелектроліти: ПАК, Na-поліакрилат, полі(діалілдиметиламоній хлорид), полі(4-стиролсульфонат натрію), кротонову кислоту – полі-1-вініл-1,2,4-тріазол, ПЕІ, поліаліламін, полі-L-лізин та вводять іони металів Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} з наступним формуванням нанокомпозитів хімічним, термохімічним чи радіаційно-хімічним відновленням. В системах другого типу як полімерну матрицю використовують поліелектролітні комплекси, що включають синтетичні поліелектроліти: поліакрилову кислоту (ПАК), полістиролсульфонат, поліетиленімін (ПЕІ), поліаліламін та іони Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{3+} з наступним створенням нанокомпозитів хімічним чи радіаційно-хімічним відновленням. Визначальним фактором, який дає змогу регулювати розмір і розподіл наночастинок у полімерній матриці, є ефективна взаємодія макромолекул аніонного і катіонного поліелектролітів з поверхнею металу.

На наше переконання значний потенціал для створення поліелектролітних комплексів мають поліелектроліти природного походження, а саме полісахариди. По-перше, з погляду хімічної будови це жорстколанцюгові полімери, для яких, окрім наявності іоногенних груп, властива також висока концентрація реакційноздатних ОН-груп, що відкриває можливість їх подальшої спрямованої функціоналізації, а також груп і фрагментів, здатних до донорно-акцепторної взаємодії і утворення водневих зв'язків. По-друге, вони відзначаються високою біологічною активністю і при цьому є нетоксичними, біосумісними і біодеградабельними речовинами. Зазначимо, що поліелектроліти природного походження в попередніх дослідженнях застосовували тільки в системах першого типу (поліаніон– M^{n+} або полікатион– M^{n+}). Відомі Cu-, Ag- та Au-вмісні

нанокомпозити на основі пектину, Na-карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), хітозану, нефункціоналізованого крохмалю, створені при хімічному, термохімічному чи радіаційно-хімічному відновленні.

У зв'язку з цим відкривається новий напрям використання поліелектролітів природного походження (полісахаридів) для отримання поліелектролітних комплексів у варіантах аніонний полісахарид (а-полісахарид) – катіонний полісахарид (к-полісахарид) і а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт, отримання потрійних поліелектроліт-металічних комплексів (ПМК) з іонами металів і формування нанокомпозитів на їх основі з використанням різних методів відновлення. Наночастинки міді та срібла мають цінні оптичні властивості, високу каталітичну й антимікробну активність. При наповненні ними поліелектролітні матриці набувають нових надзвичайно цінних властивостей і мають потенційне застосування в мікроелектроніці, оптиці, біодіагностиці, каталізі, оптоелектроніці, нанофотоніці, а також як ефективні антибактеріальні та противірусні препарати у медицині, фармакології, біохімії. Наразі найбільш поширеними методами отримання наночастинок міді та срібла є хімічне, радіаційно-хімічне й термохімічне відновлення іонів металів у присутності полімерних стабілізаторів. Особливо перспективним є термохімічний метод, коли функціональні групи полімеру слугують відновником і стабілізатором наночастинок металів без використання додаткових хімічних відновників. Залучення постійних фізичних полів (магнітного й електричного) шляхом їх впливу на процес хімічного відновлення іонів металу в потрійних поліелектроліт-металічних комплексах, на нашу думку, відкриває нові можливості спрямованої зміни активності хімічних відновників і регулювання вмісту й розмірів частинок нанонаповнювача в полімерній матриці, що формує новий напрям у створенні металовмісних нанокомпозитів на основі поліелектролітних комплексів.

Таким чином, вивчення закономірностей синтезу мідь- і срібловмісних нанокомпозитів на основі поліелектролітних комплексів за участю полісахаридів є важливим і актуальним завданням, вирішення якого дасть змогу встановити

особливості регулювання розміру наночастинок металів, вирішити проблеми їх стабілізації і забезпечення вузькодисперсного рівномірного розподілу в полімерній матриці, а також встановити зв'язок між структурою, морфологією і властивостями нанокомпозитів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі модифікації полімерів ІХВС НАН України згідно з планами науково-дослідних програм, зокрема: „Наукові засади модифікації оліго- і полісахаридів і створення функціональних полімерних систем на їх основі та інших природновідновлювальних сполук“ (2009–2013 рр., номер державної реєстрації 0108U010722), „Розвиток знань про деградабельні та інші полімерні системи на основі модифікованих природновідновлювальних сполук“ (2014–2017 рр., номер державної реєстрації 0113U007941), „Формування нанокомпозитів на основі поліелектролітних комплексів і наночастинок Ag та Cu з ефективною антимікробною дією“ (2017–2018 рр., номер державної реєстрації 0117U006171), „Наукові засади створення функціоналізованих полімерів і нанокомпозитів на основі природних сполук“ (2018–2021 рр., номер державної реєстрації 0118U002054), „Створення мультифункціональних полімерних систем з антимікробними та біодеградабельними властивостями“ (2017–2021 рр., номер державної реєстрації 0117U004028).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є розроблення методів синтезу поліелектролітних комплексів а-полісахарид–к-полісахарид і а-полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт, потрібних координаційних комплексів з іонами Cu^{2+} та Ag^+ та мідь- і срібловмісних нанокомпозитів на їх основі шляхом термохімічного й хімічного відновлення іонів металів, встановлення зв'язку між складом синтезованих комплексів і способом відновлення іонів металів зі структурою, морфологією і властивостями одержаних нанокомпозитів.

Основні завдання дослідження:

1. Розробити методи синтезу поліелектролітних комплексів складу а-полісахарид–к-полісахарид і а-полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт, потрібних

поліелектроліт-металічних комплексів з іонами міді і срібла та мідь- і срібловмісних наноконкомпозитів шляхом термохімічного та хімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у ПМК.

2. Дослідити вплив складу поліелектролітних комплексів на структуру, морфологію та властивості мідь- та срібловмісних наноконкомпозитів, сформованих термохімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах.
3. Дослідити особливості термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах різного складу.
4. Дослідити вплив мольного співвідношення [відновник] : [іон металу] та тривалості хімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах а-полісахарид- M^{n+} -к-синтетичний поліелектроліт на особливості структури, морфологію та властивості металовмісних наноконкомпозитів.
5. Вивчити вплив активності (окисно-відновного потенціалу) відновників NaBH_4 , N_2H_4 , аскорбінової кислоти ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) у процесах хімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах а-полісахарид- M^{n+} -к-синтетичний поліелектроліт на структуру, морфологію та властивості мідь- та срібло-вмісних наноконкомпозитів.
6. Дослідити вплив постійних фізичних полів (магнітного й електричного) у процесі хімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах а-полісахарид- M^{n+} -к-синтетичний поліелектроліт з подальшим формуванням металовмісних наноконкомпозитів на їх структуру та властивості.
7. Встановити зв'язок складу синтезованих комплексів і способу відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у ПМК зі структурою, морфологією та властивостями мідь- і срібловмісних наноконкомпозитів та визначити області їх можливого використання.

Об'єкт дослідження – процеси синтезу і закономірності формування мідь- і срібловмісних наноконкомпозитів відновленням іонів металів у потрібних

поліелектроліт-металічних комплексах на основі полісахаридів.

Предмет дослідження – мідь- та срібловмісні наноккомпозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид–к-полісахарид і а-полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт, сформовані шляхом відновлення іонів металів різними способами.

Методи дослідження. Для контролю синтезу окремих катіонних та аніонних поліелектролітів та дослідження взаємодій між протилежно зарядженими поліелектролітами використовували метод ІЧ-спектроскопії; структуру поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів, а також створених на їх основі мідь- та срібловмісних наноккомпозитів вивчали методами широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів; морфологію наноккомпозитів (розмір, форму та розподіл наночастинок міді та срібла в поліелектролітних матрицях) досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії; особливості термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ вивчали за допомогою піролітичної мас-спектрометрії; теплофізичні та термомеханічні властивості зразків вивчали методами диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), термогравіметричного та термомеханічного аналізу; електропровідність досліджуваних полімерних систем вивчали методом діелектричної спектроскопії; антимікробні властивості вивчали шляхом тестування мідь- та срібловмісних наноккомпозитів на антимікробну активність.

Наукова новизна отриманих результатів. Започатковано новий напрям у хімії іонвмісних полімерів – розроблення методів синтезу поліелектролітних комплексів на основі іонвмісних полісахаридів і формування на їх основі полімерних металовмісних наноккомпозитів, а також встановлення особливостей структури, морфології і властивостей одержаних наноккомпозитів, що дає змогу регулювати розмір наночастинок металу залежно від кінцевого призначення полімерного наноккомпозиту.

Вперше розроблено методи синтезу поліелектролітних комплексів на основі іонвмісних полісахаридів, які включають системи аніонний полісахарид

– катіонний полісахарид і аніонний полісахарид – катіонний гнучколанцюговий полімерний електроліт синтетичного походження, та встановлено особливості їх структури і властивостей.

Розроблено методи синтезу потрібних координаційних комплексів, які містять іони Cu^{2+} і Ag^+ (системи а-полісахарид– M^{n+} –к-полісахарид і а-полісахарид– M^{n+} –к-синтетичний поліелектроліт), виявлено особливості їх структури і властивостей.

Встановлено особливості структури й морфології мідь- і срібловмісних наноккомпозитів при термохімічному відновленні іонів Cu^{2+} чи Ag^+ у потрібних поліелектроліт-металічних комплексах різного складу залежно від температури і тривалості відновлення.

Виявлено особливості процесів термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ у потрібних поліелектроліт-металічних комплексах різного складу.

Встановлено вплив мольного співвідношення [відновник] : [іон металу], тривалості процесу хімічного відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах а-полісахарид– M^{n+} –к-синтетичний поліелектроліт та активності відновника (окисно-відновного потенціалу) на структуру, морфологію і властивості наноккомпозитів.

Встановлено характер впливу постійних магнітного та електричного полів у процесі хімічного відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах а-полісахарид– M^{n+} –к-синтетичний поліелектроліт з подальшим формуванням наноккомпозитів на їх структуру та властивості.

Виявлено антимікробну активність синтезованих Cu- та Ag-вмісних наноккомпозитів щодо референтних штамів деяких мікроорганізмів і встановлено залежність ефективності їх дії від складу і структури наноккомпозиту.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблені способи синтезу мідь- і срібловмісних наноккомпозитів можуть бути основою для створення швидкої й ефективної технології виготовлення наноккомпозитних матеріалів з антимікробною дією, які можуть використовуватися в різних галузях медицини та

харчової промисловості, перш за все як пакувальні, гігієнічні та перев'язувальні матеріали.

Встановлено кореляцію між складом полімерної матриці на основі аніонного та катіонного поліелектролітів, способом відновлення іонів Cu^{2+} чи Ag^+ і комплексом структура – морфологія – властивості мідь- і срібловмісних нанокompозитів, що може бути використано для проєктування та виробництва фотонних приладів та елементів мікроелектроніки.

Встановлені закономірності синтезу срібловмісних нанокompозитів на основі біополімеру полілактиду, який є одним з найперспективніших матеріалів у технології адитивного виробництва, можуть бути основою для створення технології 3D-друку нанокompозитними матеріалами з ефективною антимікробною дією.

Особистий внесок здобувача полягає у виборі теми, формулюванні загальної проблеми та постановці завдань дослідження, обґрунтуванні методологічних підходів, плануванні та організації експерименту, участі в експериментальних та теоретичних дослідженнях, інтерпретації та узагальненні результатів, підготовці та написанні публікацій, формулюванні висновків дисертаційної роботи.

Спільно з д.х.н., проф. Рябовим С.В. та д.х.н. Штомпелем В.І. проводили планування основних етапів дослідження, вибір об'єктів дослідження та обговорення результатів. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації результатів брали участь співробітники ІХВС НАН України: д.х.н. Штомпель В.І. (рентгенографічні дослідження), к.х.н. Кобилінський С.М. (синтез зразків та інтерпретація результатів досліджень за окремими етапами), к.х.н. Сінельников С.І., к.х.н. Радченко О.А. (синтез та ідентифікація катіонних і аніонних крохмалів та β -циклодекстринів), провідний інженер Бортницький В.І. (мас-спектрометричні дослідження), провідний інженер Гончаренко Л.А. (діелектричні, термомеханічні та механічні дослідження, синтез зразків та обговорення результатів за окремими етапами), д.т.н. Юрженко М.В. (термогравіметричний аналіз), а також д.ф.-м.н. Лисенков Е.А. (Чорноморський національний університет імені Петра Могили) (диференціальна сканувальна калориметрія, дослідження теплопровідності),

к.б.н. Рибальченко Н.П. (Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України) (дослідження антимікробних властивостей нанокмполітів) та член-кор. НАН України, проф. Шевченко В.В. (обговорення, консультації та цінні рекомендації).

У роботах [1–15, 17, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 29–49] особистий внесок здобувача полягав у постановці завдань, плануванні і проведенні експериментів, дослідженні структури і термомеханічних властивостей, обробці експериментальних даних, в участі у обговоренні результатів та написанні статей. У роботах [19, 21, 27] автор проводив дослідження термомеханічних властивостей, аналізував результати і брав участь у написанні статей. У працях [22, 24, 30] автор брав участь в обробці експериментальних даних та обговоренні результатів досліджень.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені на міжнародних та вітчизняних конференціях, зокрема: VII відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС–2012“, 15–18 жовтня 2012, Київ, Україна; IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС-2013), 19–22 ноября 2013, Киев, Украина; XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук „ВМС–2013“, 7–10 жовтня 2013, Київ, Україна; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2014), August 27–30 2014, Lviv, Ukraine; VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications», October 1–4 2014, Ivano-Frankivsk region, Bukovel, Ukraine; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials «NANO–2015», August 26–29 2015, Lviv, Ukraine; The 3rd CEEPW Workshop on Polymer Science, September 23–26 2015, Iasi, Romania; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2016), August 24–27 2016, Lviv, Ukraine; VIII відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС–2016“, 20–21 жовтня 2016, Київ, Україна; VI Міжнародна наукова конференція НАНСИС–2016, 1–2 грудня 2016, Київ, Україна; International research and practice conference: Nanotechnology and

nanomaterials (NANO–2017), August 23–26 2017, Chernivtsi, Ukraine; 2017 IEEE 7th International conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2017), September 10–15 2017, Zatoka, Ukraine; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2018), August 27–30 2017, Kyiv, Ukraine; 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2018), September 9–14 2018, Zatoka, Ukraine; XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук „ВМС-2018“, 15–18 жовтня 2018, Київ, Україна; Конференція молодих вчених „Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології“ (СМФХТ–2019), 27–31 травня 2019, Ужгород, Україна; Сьома Міжнародна конференція «Космічні технології: сучасне та майбутнє», 21–24 травня 2019, Дніпро, Україна, ДП «КБ «Південне».

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено в 49 наукових працях, які включають 27 статей (12 статей у провідних зарубіжних журналах), 17 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових і науково-практичних конференціях та 5 патентів України (2 патенти на винахід).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг роботи становить 323 сторінки і містить 144 рисунки, 48 таблиць і список з 234 використаних літературних джерел.

Перш ніж перейти до викладу основного тексту дисертації, автор висловлює щиро подяку за цінну допомогу у плануванні написання дисертаційної роботи – член-кореспонденту НАН України, доктору хімічних наук, професору **Керчі Юрію Юрійовичу**.

Автор щиро вдячний завідувачу відділу модифікації полімерів, доктору хімічних наук, професору **Рябову Сергію Володимировичу** та доктору хімічних наук, провідному науковому співробітнику ІХВС НАН України **Штомпелю Володимиру Івановичу** та за допомогу в обговоренні результатів досліджень, консультації та наукову підтримку.

Автор висловлює подяку член-кореспонденту НАН України, доктору хімічних наук, професору **Шевченко Валерію Васильовичу** за обговорення результатів досліджень, консультації та цінні рекомендації.

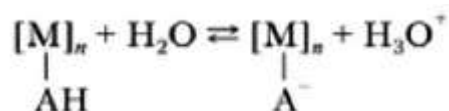
Автор вдячний за цінну допомогу в роботі над дисертацією, зокрема в проведенні експериментальних досліджень та їх обговоренні: к.х.н. **Коблінському Сергію Миколайовичу**, провідному інженеру **Гончаренко Людмилі Андріївні**, к.х.н. **Сінельникову Сергію Ігоровичу**, к.х.н. **Радченко Олені Анатоліївні**, провідному інженеру **Бортницькому Володимиру Івановичу** та всім співробітникам Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, які брали участь у підтримці роботи.

РОЗДІЛ 1

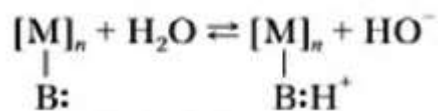
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

1.1. Полімерні електроліти

Поліелектроліти – це полімери макромолекули яких містять іоногенні функціональні групи, здатні до електролітичної дисоціації. При дисоціації макромолекули поліелектролітів розпадаються на макроіони і низькомолекулярні протиіони. Поліелектроліти за ступенем дисоціації поділяються на *слабкі*, в яких дисоціює лише частина іоногенних ланок і *сильні*, які дисоціюють практично повністю. За характером продуктів, утворюваних при дисоціації поліелектроліти класифікують на *полікислоти*, *поліоснови*, *полісолі* і *поліамфоліти*. До *полікислот* відносять поліелектроліти, що дисоціюють з утворенням негативно зарядженого поліаніону і іонів H^+ (H_3O^+) [1]:



Поліоснови – поліелектроліти, здатні приймати протон утворюючи при цьому позитивно заряджені полікатіони. Якщо поліоснова приймає протон від води, то при цьому в воді залишаються гідроксил іони HO^- :

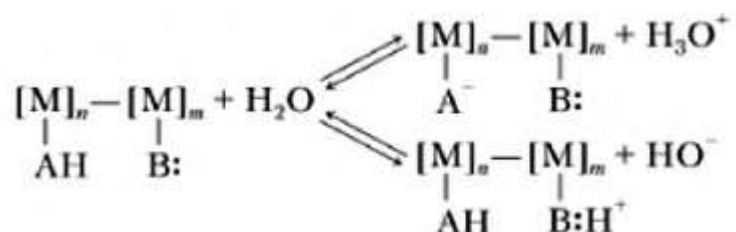


До поліоснов належать, зокрема різні заміщені аміни. Первинні, вторинні і третинні поліаміни поведуться як слабкі поліоснови. Аміносполуки, які містять в основному ланцюзі чи в бічній групі четвертинний атом азоту і гідроксил протиіони належать до сильних поліоснов.

Полісолі – це поліелектроліти, що дисоціюють на поліаніони або полікатіони і низькомолекулярні протиіони, відмінні від іонів (H_3O^+) і HO^- . До полісолей

відносять нейтралізовані низькомолекулярними лугами полікислоти або нейтралізовані низькомолекулярними кислотами поліоснови. Всі полісолі є сильними поліелектролітами.

Поліамфоліти – це поліелектроліти, здатні як відщеплювати так і приєднувати протони H^+ у водному розчині. Поліамфоліти являють собою кополімери, складені із кислотних ($-AH$) і основних ($-B:$) ланок:



Властивості поліелектролітів визначаються поєднанням властивостей високомолекулярної сполуки і електроліту, причому це не просте сумування електролітних і полімерних властивостей, а новий якісний стан, який має низку специфічних особливостей.

В розчині полімерний ланцюг несе на собі заряджені групи, а в оточуючому середовищі присутні низькомолекулярні іони протилежного знаку – протиіони. В розчинах нейтральних полімерів стан полімерного ланцюга визначається переважно ентропійним фактором. Чим більша ентропія розчинення полімеру, тим більша термодинамічна ймовірність різних способів розташування макромолекули, тим легше відбувається перехід із одного стану в інший. У поліелектролітах стан полімерного ланцюга визначається ще й енергією електростатичної взаємодії заряджених груп.

Наявність сил електростатичного відштовхування між однойменно зарядженими групами приводить до різкої зміни просторового розміщення полімерного ланцюга, зміни конформації макромолекулярного клубка. Зі збільшенням ступня дисоціації ці зміни можуть бути суттєвими.

Водночас розчин поліелектроліту відрізняється від розчину звичайних низькомолекулярних електролітів. Розчин поліелектроліту являє собою дискретну систему; в ній мікрооб'єми обмежені розміром макромолекулярних

клубків, де зосереджено заряд певного знаку. Локальне скупчення заряду створює навколо макроіона сильне електростатичне поле. Внаслідок цього значна частина протиіонів утримується поблизу макроіона силами електростатичного притягування. Електростатичний потенціал макро іона, який виникає при цьому, визначає специфічні властивості поліелектроліту. Ці властивості залежать від характеру і ступеня взаємодії заряджених груп в межах одного ланцюга і полііонів загалом між собою і з оточуючими їх низькомолекулярними протиіонами.

З погляду молекулярної архітектури поліелектроліти можуть бути *лінійними, розгалуженими і сітчастими (ковалентно зшитими)* [2].

У воді іоногенні групи зшитого поліелектроліту дисоціюють з утворенням позитивно або негативно зарядженого макромолекулярного каркаса і рухомих малих протиіонів, які можуть обмінюватись на еквівалентну кількість інших рухомих іонів того самого знаку із розчину. Залежно від знаку взаємозамінних іонів розрізняють катіоніти і аніоніти [1].

Катіоніти – це іоніти, які містять кислотні групи ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{H}$ та ін.) і здатні до обміну катіонами. Аніоніти містять основні групи ($-\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ та ін.) і здатні до обміну аніонами. Існують також амфотерні іоніти в яких може здійснюватися одночасно і катіонний і аніонний обмін.

Іоніти – тверді нерозчинні речовини, здатні обмінювати свої іони на іони із оточуючого їх розчину.

Також поліелектроліти розділяють за походженням на *природні, синтетичні, хімічно модифіковані* та за складом на *гомополімери, кополімери* [2].

1.2. Синтез та особливості структури поліелектролітних комплексів

В останні два десятиліття одним із основних напрямів дослідження полімерів є вивчення особливостей формування, структури і фізико-хімічних властивостей полімер–полімерних або інтерполімерних комплексів (ІПК), утворених

на основі двох комплементарних (доповнюючих один одного) полімерів як синтетичного, так і природного походження (рис. 1.1). Між полярними групами макромолекул чи окремих їх блоків існують кооперативні взаємодії [3, 4].

Фізико-хімічні, фізико-механічні та інші властивості ІПК суттєво відрізняються від властивостей їх полімерних складових [4], оскільки ІПК являють собою полімерні суміші максимально сумісних компонентів [5].

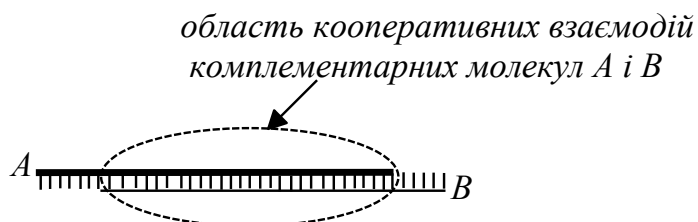


Рис. 1.1. Схема утворення полімер-полімерних комплексів.

Процес утворення ІПК при змішуванні двох полімерів (полімер 1 і полімер 2) відбувається лише за виконання таких умов:

$$E_{11} < E_{12} > E_{22},$$

де E_{11} , E_{22} і E_{12} – енергія парних взаємодій однойменних і різнойменних макромолекул [4, 5].

Залежно від типу домінуючих інтермолекулярних взаємодій між комплементарними полярними групами ІПК класифікують за типами [6, 7]:

- ІПК, утворені Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями;
- ІПК, утворені водневими зв'язками;
- ІПК, утворені взаємодією іонних груп протилежно заряджених поліелектролітів – поліелектролітні комплекси;
- ІПК стеричної відповідності (типу „ключ – замок“) – стереокомплекси;
- ІПК з перенесенням заряду;
- трикомпонентні ІПК – комплекси з низькомолекулярним посередником.

Найбільший масив наукових публікацій присвячений вивченню поліелектролітних комплексів (ПЕК), оскільки інтерполіелектролітні реакції являють собою прості моделі процесів молекулярного розпізнавання, самозбирання і

самоорганізації, що відбуваються в біологічних об'єктах, а змішування протилежно заряджених поліелектролітів (ПЕ) є найпростішим способом модифікації іоновмісних полімерів з метою отримання нових полімерних матеріалів [8–11].

Для реакції утворення поліелектролітних комплексів притаманний кооперативний характер взаємодії. Вважається, що при формуванні ПЕК головною рушійною силою є виграш у ентропії, який пов'язаний із виділенням у реакційний розчин низькомолекулярних протиіонів. При цьому можлива наявність диполь-дипольних або гідрофобних взаємодій та утворення в системі водневих зв'язків, що може відігравати суттєву роль у формуванні кінцевої структури ПЕК [12].

Найпростішим способом формування стехіометричних ПЕК є змішування малоконцентрованих водних розчинів протилежно заряджених поліелектролітів, що у відповідності з роботою [13] можна схематично зобразити у вигляді як показано на рис. 1.2.

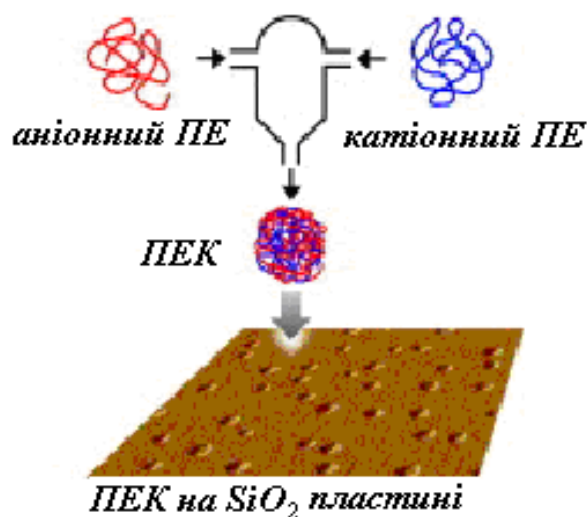


Рис. 1.2. Формування поліелектролітних комплексів.

При цьому спонтанно відбувається комплексоутворення, що здебільшого проявляється як практично миттєве формування агрегатів у вигляді згустків, які з часом утворюють осад, як результат перебігу процесів молекулярного

розпізнавання і самозбирання протилежно заряджених макромолекул внаслідок електростатичної (кулонівської) кооперативної взаємодії між комплементарними (протилежно зарядженими) поліелектролітами [3, 7, 8, 10, 14–16]:

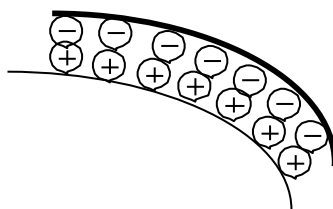
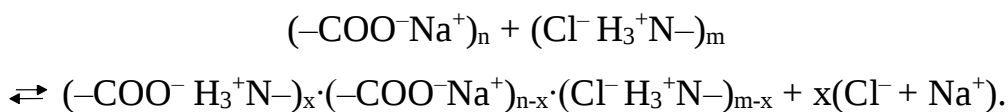


Рис. 1.3. Схема кооперативної взаємодії протилежно заряджених поліелектролітів.

Такі агрегати наразі відомі як поліелектролітні чи інтерполіелектролітні комплекси, для яких у ранніх роботах використовували терміни *флокулятивні комплекси* або *коацервативні комплекси* [15]. Зокрема з використанням динаміки Ланжевена в роботі [17] проведено моделювання впливу густини заряду і молекулярної маси полікатиону та поліаніону, що перебувають у хорошому розчиннику, на процес формування коацервативного комплексу. В роботі [18] змодельовано систему з двох гнучких протилежно заряджених полімерних макроланцюгів із використанням молекулярної динаміки; показано, що ці макроланцюги агрегують у щільно упаковані структури, при цьому універсальні властивості комплексів є функцією довжини проміжка між іонними групами й сили інtermолекулярної взаємодії. Вплив ланцюга між іонними групами поліелектролітів на структуру ПЕК також моделюється в роботі [19] за допомогою методу броунівської динаміки.

В термодинамічному аспекті взаємодія між аніонним і катіонним поліелектролітами при змішуванні їх малоконцентрованих водних розчинів обумовлена переважно факторами ентопійної природи, зокрема приростом конфігураційної (поступальної) ентропії (ΔS) при вивільненні низькомолекулярних

протиіонів, локалізованих поблизу поліелектролітних клубків, в результаті іонного обміну в процесі формуванні, наприклад, стехіометричних ПЕК [10]:



Іншим способом формування ПЕК є полімеризація іонних мономерів на протилежно зарядженій полііонній матриці [20]. У цьому разі зміна вільної енергії ΔG складається з двох компонентів:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2,$$

де ΔG_1 – вільна енергія полімеризації за відсутності матриці, а від’ємне значення ΔG_2 є термодинамічним фактором, що сприяє перетворенню мономерів у полімері, при цьому у відповідності з роботою [4] значення компонентів вільної енергії може бути інтерпретовано таким чином:

$$\Delta G_2 = -T\Delta S_2,$$

де ΔS_2 – зміна конфігураційної ентропії системи при утворенні ПЕК по мірі росту довжини макроланцюгів у процесі полімеризації іонних мономерів на протилежно зарядженій поліелектролітній матриці. В свою чергу значення ΔG_1 може бути представлено у вигляді:

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1,$$

де ΔH_1 – зміна ентальпії при полімеризації мономерів за відсутності матриці, а ΔS_1 – зміна ентропії, обумовлена зміною числа конформаційних ступенів свободи в процесі полімеризації іонних мономерів і росту макроланцюгів поліелектроліту.

Наступним способом формування ПЕК є виготовлення тонких плівок, які складаються по чергово з нанотовщинних мультишарів катіонного і аніонного ПЕ [10, 21–23].

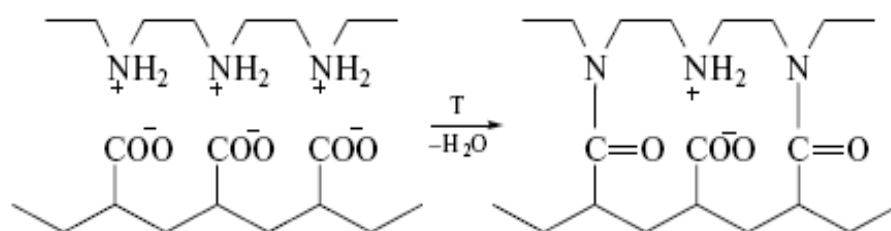
Ще один спосіб формування міцелярних ПЕК шляхом взаємодії у водних розчинах аніонного амфіфільного диблок-кополімеру з катіонним ПЕ [24] або катіонного амфіфільного диблок-кополімеру з аніонним ПЕ [9, 25] чи аніонного й катіонного амфіфільних диблок-кополімерів разом з ідентичним

гідрофобним блоком [26]. Моделювання процесу міцелоутворення в розбавлених водних розчинах диблок-кополімерів з поліелектролітним і гідрофільним блоками та протилежно зарядженими полііонами було проведене за допомогою теорії середнього поля в роботах [27, 28], при цьому міцелярне ядро утворювали ПЕК, а корону – гідрофільні блоки диблок-кополімеру, причому ПЕК як полімерну глобулу описували в рамках глобулярної теорії Ліфшица [29]. За допомогою методу Монте–Карло в роботі [30] також моделювали стехіометричні ПЕК як гребенеподібні кополімери, з аналізом поведінки колапсу основних макроланцюгів у розчиннику.

Для отримання поліелектролітних комплексів використовують поєднання поліелектролітів різного походження (синтетичні, природні, хімічно модифіковані). Зокрема, поліаніонів (пектин, поліакрилова кислота, полістиролсульфонатна кислота, гіалуронова кислота, гумінова кислота) і полікатионів (хітозан, поліетиленімін, полідіалілдиметиламоній хлорид, поліаліламін гідрохлорид) [31–44].

Детально було вивчено поліелектролітні комплекси на основі поліакрилової кислоти (ПАК) й поліетиленіміну (ПЕІ) [45, 46].

Комплекси ПАК–ПЕІ, утворені слабкими поліелектролітами, здатні до дисоціації на індивідуальні поліелектроліти як у кислих ($\text{pH} < 3$), так і в лужних ($\text{pH} > 11,5$) середовищах, а також у розчинах солей при концентрації понад 0,5 моль/л, тобто при зміні іонної сили розчину. Здатність сольових зв'язків комплексів ПАК–ПЕІ утворювати ковалентні амідні зв'язки між макромолекулами за температури вище 150 °С суттєво підвищує стійкість ПЕК щодо дії солей та іонів H^+ і OH^- . Тобто утворюються зшиті ПЕК [46]:



Властивості поліелектролітних комплексів залежать від різних факторів, зокрема хімічного складу протилежно заряджених поліелектролітів (молекулярної маси, природи іоногенних груп, гнучкості ланцюга, густини заряду) та умов їх отримання (концентрації аніонного і катіонного поліелектролітів перед змішуванням, рН, температури реакційного середовища, співвідношення та порядку змішування протилежно заряджених компонентів). В залежності від зазначених факторів можуть утворюватися три типи ПЕК: розчинні, колоїдно-стабільні, коацерватні. В залежності від мольного співвідношення катіонного і аніонного поліелектролітів поліелектролітні комплекси поділяються на стехіометричні і нестехіометричні [47].

Значна увага вчених до ПЕК обумовлена передусім практичним аспектом, оскільки ці полімерні системи широко застосовуються на практиці, зокрема для синтезу нанокомпозитів. Широке використання поліелектролітних комплексів для синтезу металовмісних полімерних нанокомпозитів пов'язано з тим, що полімерна матриця повинна в якості прекурсора зв'язувати іони металів, і в подальшому забезпечувати стабілізацію наночастинок [46].

1.3. Особливості формування та структура поліелектроліт-металічних комплексів

Функціональні групи ПЕК у багатьох випадках є лігандами для перехідних і благородних металів і дають змогу отримати поліелектроліт-металічні комплекси з високою концентрацією іонів металів. Залежно від концентрації функціональних груп протилежно заряджених ПЕ, на основі яких формують ПЕК, можна регулювати вміст іонів металів у полімерній матриці [46].

Сорбція іонів металів з водних розчинів завдяки простоті процедури виявилася найпоширенішим методом отримання поліелектроліт-металічних комплексів. Сорбція іонів металів часто супроводжується забарвлюванням ПЕК, що є якісним свідченням утворення поліелектроліт-металічних комплексів [46].

Відомо, що полімерні поліелектроліти утворюють координаційні комплекси з іонами перехідних металів [48]. Зокрема іони Cu^{2+} утворюють водорозчинні комплекси з поліакриловою або поліметакриловою кислотами (ПМАК) в широкому інтервалі рН. При додаванні поліоснови (поліетиленіміну) до одного з таких комплексів формується нерозчинний комплекс, який містить полікислоту, іон металу і поліоснову [49].

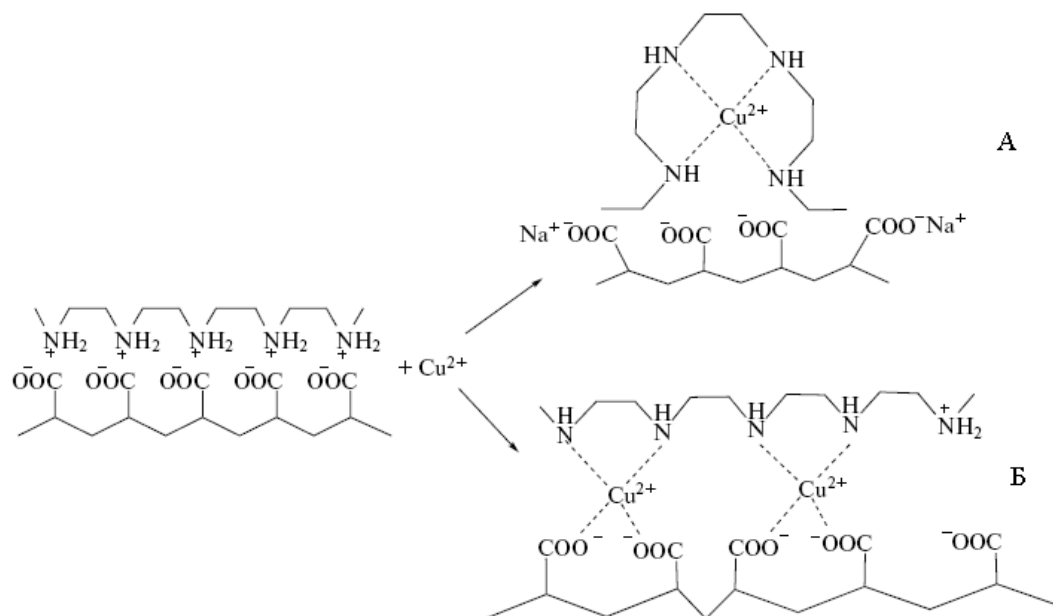
Поліелектролітні комплекси ПМАК кислоти і ПЕІ були використані в електрохімічних процесах для поглинання іонів двохвалентних металів, зокрема міді [50].

Також потрібні поліелектроліт-металічні комплекси (ППМК) можуть бути отримані шляхом додавання іонів міді в систему ПЕК–ПЕІ [45]. Введення іонів металів може руйнувати поліелектролітні комплекси через конкуренцію низькомолекулярних іонів з полімерними реагентами. При цьому неподільна пара електронів на атомі азоту ПЕІ здатна утворювати донорний зв'язок з координаційно насиченими металами. В роботах [45, 51] показано, що ПАК і ПЕІ можуть утворювати координаційні комплекси з Cu^{2+} , які є стійкими в нейтральних і лужних середовищах. Встановлено, що поряд із конкуруючим впливом можливе і проникнення іонів Cu^{2+} в протилежно заряджені поліелектроліти (при змішуванні розчинів поліелектролітних комплексів і солі міді) з утворенням потрібного поліелектроліт-металічного комплексу, при цьому в його стабілізації беруть участь сольові і координаційні зв'язки. ППМК також можна отримати реакцією полікатіону зі слабкою кислотою шляхом змішування розчинів PEI-Cu^{2+} і ПАК [49].

Потрібні поліелектроліт-металічні комплекси залежно від умов їх формування можуть мати різну структуру. Найбільш детально вивчені ППМК на основі лінійного поліетиленіміну, поліакрилату натрію (ПА-Na) та іонів Cu^{2+} [51–53].

Було показано, що утворені ППМК на основі стехіометричного ПЕК (ПЕІ

–ПА-Na) можуть бути як водорозчинними нестехіометричними (структура А), так і стехіометричними (структура Б), або взаємно перетворюватися:

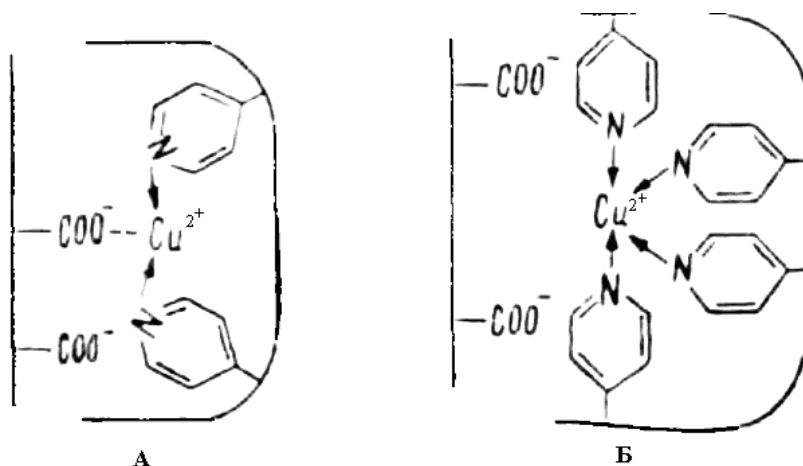


Встановлено, що при МС $[N] : [Cu] > 2,0$ комплекс розчиняється в лужному середовищі через надлишок іонізованих карбоксильних груп, які не беруть участі в процесі комплексоутворення (структура А). При МС $[N] : [Cu] = 2,0$ комплекс стає нерозчинним у широкій області рН (структура Б). При рН=4 ППМК руйнується через конкуруючий вплив протонів у реакціях утворення комплексів ПАК–ПЕІ і $ПЕІ-Cu^{2+}$.

Перехід від структури А до структури Б спостерігається при зміні рН середовища. При високих значеннях рН (>10) аміногрупи ПЕІ непротоновані й утворюються переважно структури типу А, при зниженні рН ($7 < \text{pH} < 9$) атоми азоту протонуються і частка структури А зменшується, а структури Б – зростає. Також встановлено, що збільшення вмісту солі міді в системі веде до перебудови ППМК; це пояснюється зменшенням числа аміногруп, координуваних біля одного іона міді, і приводить до формування комплексів зі структурою Б.

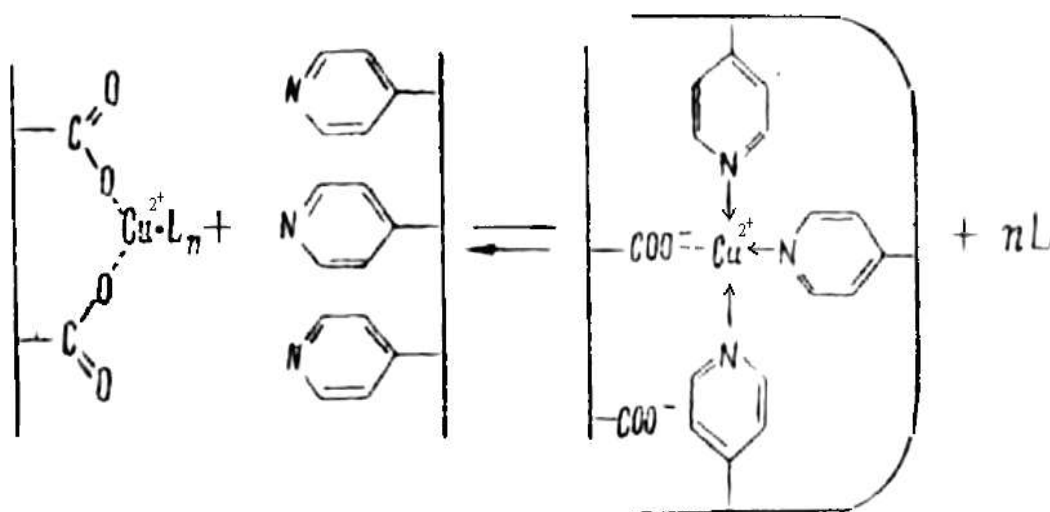
При дослідженні комплексоутворення в системі ПАК– Cu^{2+} –полі-4-вінілпіридин за різного значення рН автори робіт [52, 53] виявили одночасне існування

поліелектроліт-металічних комплексів різної будови:



Спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) ППМК, зняті в кислому середовищі за сталої кількості міді і полі(4-вінілпіридину) (П4ВП) та змінної кількості ПАК, показали участь однієї карбоксильної групи ПАК в утворенні координаційної сфери, а друга карбоксильна група не входить в координаційну сферу іону міді і утворює з ним сольовий зв'язок (схема А). Поряд зі структурою А виявлено існування ППМК типу Б, де протиіонами комплексу з чотирма піридиновими групами є карбоксильні групи полікислоти.

Автори [53] вивчали особливості рівноваги реакції утворення ППМК ПАК–Cu²⁺–П4ВП. З урахуванням більшої стабільності комплексу ПАК–Cu²⁺ порівняно з П4ВП–Cu²⁺ у лужному середовищі запропонована наступна схема реакції утворення координаційних зв'язків (L – низькомолекулярний ліганд (вода, гідроксил-іон)):



Збільшення концентрації конкуруючого ліганду зміщує рівновагу ліворуч, тобто руйнує ППМК. Реакція йде у вузькому інтервалі рН, що вказує на кооперативний механізм утворення і руйнування міжмолекулярних зв'язків. У кислому середовищі, навпаки, П4ВП зв'язує мідь міцніше, ніж ПАК. Такі комплекси є стійкими в широкому інтервалі рН і руйнуються за кооперативним механізмом у кислих середовищах, що пояснюється протонуванням поліоснови. Залежно від наявності в розчинах гідроксил-іонів, здатних конкурувати з П4ВП за місця в координаційній сфері металу, зв'язаного з ПАК, або протонів, які конкурують за місця на матриці поліакрилата, ППМК руйнується або по координаційних, або по сольових зв'язках.

За допомогою методу ЕПР-дослідження мультишарових покриттів полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДАДМАХ)–ПАК, ПЕІ – полістиролсульфонова кислота (ПССК) і ПЕІ–ПАК з варійованою кількістю шарів поліаніон–полікатион показано вплив структури комплексу на механізм сорбції іонів металів у ПЕК. В отриманих покриттях зовнішнім шаром наносили полікатиони. В комплексах ПДАДМАХ–ПАК іони Cu^{2+} можуть формувати комплекси тільки з карбоксильними групами ПАК, при цьому сорбція іонів міді в ПЕК була відсутня, оскільки зовнішній шар ПДАДМАХ екранував іони міді від проникнення їх у багатошарові покриття. В комплексах ПЕІ–ПССК спостерігалось включення іонів міді, але через неможливість комплексоутворення іонів Cu^{2+} з функціональними групами ПССК локалізація сорбції іонів проходила селективно на зовнішньому шарі ПЕІ в покриттях з кількістю шарів 1–5. Для покриттів ПАК–ПЕІ на спектрах ЕПР спостерігалось зростання інтенсивності сигналу іонів міді зі збільшенням кількості поліелектролітних шарів від 1 до 11 [39].

Отже, можуть існувати кілька типів структури ППМК, які відрізняються кількістю функціональних груп полікислоти й поліоснови в координаційній сфері іона металу. Кількість функціональних груп полімерів у координаційній сфері іона металу залежить від їх відносної здатності до зв'язування з іонами металів, а також від конформаційних особливостей металовмісних систем [49].

Показано [54, 55], що гідроліз парафінових естерів, каталізований поліакриловою кислотою, посилюється за наявності іонів срібла. Цей ефект сильніший для естерів з довгими алкільними групами, що підтверджує наявність гідрофобної взаємодії між субстратом і комплексом ПАК– Ag^+ . Показано, що прискорення гідролізу в присутності іонів Ag^+ не спостерігається для поліметакрилової кислоти.

Потенціометричним і дилатометричним методами було досліджено взаємодію іонів срібла Ag^+ з ПАК, гідролізованими кополімерами малеїнового ангідриду з етиленом і малеїнового ангідриду з метилвініловим ефіром [49]. Кооперативне зв'язування іонів Ag^+ карбоксилвмісними полімерами супроводжується лінійним ростом зміни молярного об'єму системи з підвищенням Θ_{Ag} . Крива $\Theta_{\text{Ag}}-[\text{Ag}^+]_{\text{зв}}$ має виражений s-подібний характер (Θ_{Ag} – кількість молів зв'язаного Ag^+ еквівалентом тетраметиламонійної солі ПАК, $[\text{Ag}^+]_{\text{зв}}$ – концентрація зв'язаних іонів срібла).

Досліджено фазове розділення в розчинах ПАК при додаванні нітрату срібла. Розділення відбувається за стехіометричного МС $[\text{Ag}^+] : [\text{COOH}] = 1$ [49].

У роботі [56] методом кондуктометричного титрування досліджено взаємодію іонів Ag^+ з слабкими та сильними поліелектролітами ПАК, ПМАК, ПЕІ, полістиролсульфонат- Na (ПСС- Na). Встановлено, що слабкі поліелектроліти ПАК, ПМАК, ПЕІ взаємодіють з іонами Ag^+ , а сильний поліелектроліт ПСС- Na у водних розчинах не вступає у взаємодію. Показано, що в умовах комплексоутворення макромолекул ПЕ з іонами Ag^+ у водних розчинах іони срібла взаємодіють з продисоційованими функціональними групами слабких полікислот і непротонованими функціональними групами ПЕІ. На процес комплексоутворення суттєво впливає рН середовища, що дає змогу змінювати склад комплексів ПЕ– Ag^+ в широкому інтервалі мольного співвідношення реагентів.

Альтернативний метод отримання поліелектроліт-металічних комплексів полягає у пошаровому нанесенні макромолекул, які містять іони металів: було

використано циклічне нанесення поліелектроліт-металічних катіонів PEI-Ag^+ і поліаніонів ПАК [41].

1.4. Особливості структури, морфологія та властивості полімерних нанокомпозитів, синтезованих відновленням іонів металів у полімерних матрицях

1.4.1. Основні методи формування полімерних металовмісних нанокомпозитів

Виділяють два основних підходи отримання металовмісних нанорозмірних наночастинок – конденсаційний і диспергувальний. Перший полягає у „збиранні“ наночастинок з окремих атомів металу, що стають зародками нової фази через перехідний стан при досягненні певного розміру і появи різко вираженої фізичної поверхні розділу при фазовому перетворенні, а другий – у подрібненні грубодисперсних частинок до нанорозміру (колоїдні млини, ультразвукове, високочастотне і дугове подрібнення). Конденсаційні способи у свою чергу можна розділити на фізичні й хімічні. Фізичні методи отримання металовмісних частинок базуються на фазових перетвореннях першого роду без хімічних реакцій [57].

Таблиця 1.1

Методи отримання металовмісних нанорозмірних частинок

Фізичні методи	Хімічні методи
Молекулярні пучки	Відновлення в розчині
Катодне розпилення	Хімічне „збирання“
Ударні хвилі	Кріохімічний синтез
Аерозольний метод	Електрохімічний синтез
Низькотемпературна плазма	Термоліз
Лазерна абляція	
Диспергування	

Методи отримання металовмісних нанокompозитів детально описані у монографіях [57, 58]:

- *метод молекулярних пучків*. Суть методу молекулярних пучків полягає у випромінюванні джерелом, нагрітим до високої температури у вакуумі, неперервних потоків нейтральних частинок (атомів або їх кластерів), які конденсуються на підложці. Зазвичай речовину поміщають у нагрівальну камеру з діафрагмою, крізь неї випаровувані частинки потрапляють у вакуум, де відбувається формування молекулярного пучка, частинки якого рухаються практично прямолінійно.

- *метод катодного розпилення*. Суть методу полягає в руйнуванні негативного електрода (катода) в газовому розряді під дією бомбардування позитивними іонами. На аноді розміщують підложки для осадження атомів металу, які випарувалися з катода.

- *метод ударних хвиль*. Кластери формуються внаслідок перенасичення пари металу, яка утворюється при високотемпературному розпаді металовмісних сполук в ударній трубі – газогідродинамічному пристрої для отримання хвиль великої інтенсивності в лабораторних умовах.

- *аерозольний метод (газове випаровування)*. Суть даного методу полягає у випаровуванні металу в розрідженій атмосфері інертного газу за зниженої температури (нижче кімнатної) з подальшою конденсацією пари в реакторі.

- *метод низькотемпературної плазми*. Плазму, в якій середня енергія електронів та іонів значно менша за ефективну енергію іонізації частинок плазмотвірного газу, прийнято вважати низькотемпературною (3000–10000 К, ≥ 10 кПа). За таких умов суттєво зростає швидкість хімічних перетворень.

- *метод лазерної абляції* – метод випаровування з поверхні речовини під дією лазерного імпульсу.

- *метод диспергування*. Дисперсні металовмісні системи отримують шляхом механічного або акустичного (ультразвукового) подрібнення.

Найпоширенішими *хімічними методами* синтезу наночастинок є відновлення сполук металів за участю полімерних стабілізаторів [59]. Як відновники використовують борогідриди, гіпофосфіти, формальдегід, солі щавлевої та винної кислот, СО, NO, часто водень і водневмісні сполуки (аміак, гідразин і його похідні, H_2O_2). На формування наночастинок впливають склад системи окисник–відновник, середовище відновлення, температура, концентрація реагентів, рН середовища, дифузійні та сорбційні характеристики реагуючих частинок, в тому числі і стабілізуючих речовин (наприклад ПАВ, функціональних полімерів тощо).

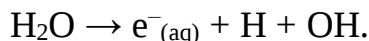
Метод *хімічного „збирання“* металічних наночастинок – це синтез гігантських кластерів, захищених лігандною оболонкою, які містять кілька сотень атомів зі зв’язком метал–метал [57].

Метод формування наночастинок у реакціях, *ініційованих високоенергетичним випромінюванням*. Під дією різного виду випромінювання в системах генеруються нові високореакційноздатні частинки, які є сильними відновниками (електрони, атоми, радикали, нестабільні збуджені частинки) за відносно невисокої температури. За типом дії енергетичного випромінювання на хімічну систему методи отримання металічних наночастинок можна поділити на фотохімічні (фотоліз, <60 еВ), радіаційно-хімічні (радіоліз, $60\text{--}10^4$ еВ), опромінення потоком швидких електронів ($>10^4$ еВ), а також плазмохімічні методи [57]. Їх перевагою є можливість синтезу наночастинок у різних середовищах і в твердому фазовому стані, а також отримання кінцевого продукту в чистому вигляді (на відміну від хімічних методів).

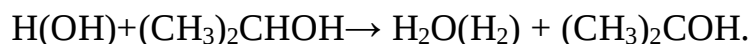
Суть методу *фотолізу* полягає в фотоперенесенні електрона безпосередньо в акті поглинання фотона при збудженні квантами світла смуги перенесення заряду комплексів донорно-акцепторного типу [60]. Для ініціювання хімічних реакцій довжина хвилі даного випромінювання може лежати у видимій і ближній УФ-області, також перспективним є застосування лазерного випромінювання [61, 62].

Метод *фотохімічного відновлення в розчинах* (вода, спирт, органічні розчинники) часто застосовують для синтезу наночастинок благородних металів.

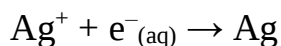
Під дією світла утворюються активні частинки [58]:



При взаємодії зі спиртами атом водню і радикал гідроксил ініціюють спиртові радикали:



Сольватований електрон при взаємодії, наприклад, з іоном срібла відновлює його до металічного стану:

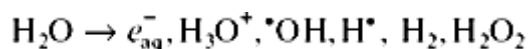


Фотовідновлення AgNO_3 за участю карбонових кислот дало змогу розробити способи керування формою і розміром наночастинок. Були отримані сферичні та стрижнеподібні частинки срібла [63].

Автори робіт [63, 64] виявили утворення сферичних і циліндричних наночастинок срібла в процесі фотохімічного відновлення іонів Ag^+ за участю поліакрилової кислоти. Методами електронної спектроскопії і седиментаційного аналізу встановлено, що при фотовідновленні іонів срібла в поліелектроліт-металічних комплексах з поліакриловою кислотою утворюються сферичні наночастинки срібла розміром 1–2 нм. В присутності модифікованої кислоти (декарбоксильованої) поряд зі сферичними наночастинок утворюються нанострижні завдовжки до 80 нм. Це обумовлено тим, що декарбоксилування порушує кооперативність процесу зв'язування кислоти з іонами срібла, зменшує ефективність стабілізації сферичних частинок і полегшує ріст нанострижнів.

Радіаційно-хімічні методи відновлення. У цих методах зазвичай використовують γ -випромінювання, наприклад при дії кобальтової пушки ^{60}Co , як у рідкому, так і в твердому стані [65]. Найчастіше металічні наночастинки формуються при опроміненні водних розчинів солей металів.

Утворення активних частинок при радіолізі води може бути представлене такою схемою [66]:



Продуктами радіолізу води є відновник – гідратований електрон з високим відновним потенціалом (–2,9 В) і окисник – радикал $\cdot\text{OH}$.

При радіаційно-хімічному відновленні на початкових етапах утворюються атоми й невеликі кластери металів, які в подальшому перетворюються на наночастинки. Імпульсний гамма-радіоліз, поєднаний із спектрофотометрією, дав змогу дослідити початкові стадії утворення частинок металу, які являють собою найпростіші заряджені кластери типу Ag_2^+ , Ag_4^+ ; взаємодіючи, вони утворюють наночастинки [58].

Радіаційно-хімічний ефект для кожної системи залежить від багатьох хімічних і фізичних факторів (тривалість реакції та кількість поглиненої енергії, концентрація реагуючих речовин, температура, масоперенесення, рН середовища тощо), які змінюються при опроміненні. В загальному випадку радіаційний вихід – це кількість активних (які виникли, розпалися, перегрупувалися) частинок (молекул, іонів, радикалів та ін.) на 100 еВ поглиненої об'єктом енергії – це функція поглиненої дози випромінювання. При формуванні металовмісних наночастинок γ -радіоліз може здійснюватись як при постійному потоці випромінювання, так і при імпульсному [67].

При радіолізі на відміну від фотолізу розподіл отриманих проміжних частинок відбувається більш рівномірно і сприяє синтезу більш вузько дисперсних за розмірами наночастинок [58].

Автори робіт [68, 69] отримали наночастинки срібла в мікроемульсіях способом радіаційно-хімічного відновлення. При обміні речовини між краплями мікроемульсії розподіл наночастинок за розміром звужується.

Опромінення потоком швидких електронів. У цьому методі швидкість генерування високореакційноздатних частинок (електронів, вільних радикалів) майже в 10^6 разів вища, ніж при γ -опроміненні, тому цей метод є малодоступним.

Кріохімічний синтез. Суть методу полягає в отриманні металовмісних наночастинок із застосуванням низької температури. Його загальний фізичний

принцип— конденсація атомів металів у матричну систему. Активні атоми практично всіх елементів періодичної системи вдалося стабілізувати за низької (77 K) і наднизької (4–10 K) температури методом матричної ізоляції [70]. Особливістю методу є застосування інертних газів (аргон, ксенон) за наднизької температури. Пара металу конденсується з великим надлишком інертного газу на поверхні, охолодженій до 4–12 K [70].

Електрохімічний синтез наночастинок металів є експериментально доступним методом з можливістю контролю і керування процесом формування наночастинок. Використання окисно-відновних реакцій дає змогу створювати гальванічні елементи, які складаються з електродів відновлюваного металу, поміщених в електролітичний розчин, який містить відновлювані іони й відновник [71, 72]. При замиканні такого ланцюга відбувається відновлення металу на одному з електродів, на іншому – окиснення відновника.

Автори робіт [73, 74] для керування формою і розміром наночастинок срібла застосовували метод імпульсної соноелектрохімії, який базується на використанні ультразвуку в електрохімії. Ультразвуком можна очищувати і дегазувати поверхню електродів, пришвидшувати масоперенесення і збільшувати швидкість реакції. За допомогою електролізу водних розчинів AgNO_3 за наявності $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ були отримані частинки срібла у вигляді сфер, стрижнів і дендритів. Частинки були охарактеризовані методом електронної мікроскопії, електронної спектроскопії та рентгенографії. Виявлено, що їх форма залежить від тривалості імпульсу ультразвуку й концентрації реагентів. Сферичні наночастинки мали середній діаметр 20 нм, а стрижні 10–20 нм.

Термоліз металовмісних прекурсорів – простих і комплексних катіонів металів, солей неорганічних і органічних кислот, металоорганічних сполук – використовується для отримання металічних наночастинок або їх оксидів як в індивідуальному стані, так і в складі нанокompatитів [57] у рідкому, твердому та газоподібному стані.

Відновлення воднем і газоподібними водневмісними сполуками може

здійснюватись як у газовій, так і в конденсованій, зокрема у твердій, фазах. Зазвичай такий метод потребує багато часу; його застосовують за підвищеної температури (десятки, а іноді й сотні градусів). Метод ефективний для отримання наночастинок благородних і деяких перехідних і важких металів [75].

1.4.2. Особливості формування та стабілізація наночастинок металів у полімерних матрицях

Наночастинки можуть формуватися способом гомогенної або гетерогенної нуклеації. При гомогенній нуклеації на початковому етапі відновлення іонів металів утворюються короткоживучі заряджені кластери [76, 77]. Далі процеси росту й коагуляції кластерів сприяють формуванню більших систем (8–15 атомів) [78, 79], які забезпечують формування межі поділу фаз для сорбції іонів металів і виступають як зародки росту металічної фази [76]. Гомогенна нуклеація включає етапи утворення нейтральних атомів з іонів і подальшої агрегації атомів і іонів у кластерах [76]. Коалесценція і ріст кластерів при сорбції іонів металів та їх подальшому відновленні приводить до збільшення кластерів і зрештою до формування наночастинок. На початкових стадіях через високу концентрацію заряджених частинок переважно відбувається коалесценція заряджених кластерів з утворенням кластерів певної структури. Згодом, коли відновлення іонів завершується, головним процесом стає об'єднання нейтральних кластерів і формування наночастинок з широким розподілом за розмірами. При гетерогенній нуклеації утворення наночастинок відбувається з уже існуючих зародків. Синтез наночастинок благородних металів може бути здійснений за механізмом гомогенної нуклеації через відносно низький потенціал відновлення проміжних форм їх іонів. Для перехідних металів збирання наночастинок може відбуватися через механізм гетерогенного зародкоутворення.

Формування металічних наночастинок може відбуватися як у газовій, так і в конденсованій фазах. Загалом перехід від одного атома металу в нуль-валентному стані M_1^0 до металу M_∞ здійснюється через утворення проміжних

ансамблів (кластерів, комплексів, агрегатів), які складаються з j атомів Mj ($1 < j < \infty$), і може бути представлено рівнянням [57]:

$$nM_1^0 \rightarrow \lim \Sigma f(j, L)Mj,$$

де $f(j, L)$ – функція розподілу ансамблів атомів за розміром (кількість атомів в ансамблі) і в просторі (у разі утворення нової фази в конденсованій матриці).

Тобто ансамбль з атомів металу „дифундує“ вздовж осі розмірів з утворенням агрегатів, фізичні й хімічні властивості яких стають незалежними від кількості атомів, які входять до їх складу. З атомно-молекулярного погляду по мірі зростання кількості атомів в ансамблі виникає такий стійкий стан, коли середня частота приєднання атомів до ансамбля зрівнюється з середньою частотою відриву, і подальше приєднання атомів до нього не сприяє його прогресивному росту. Такий ансамбль розглядається як критичний зародок нової фази [57].

У термодинаміці виникнення нової фази є фазовим переходом першого роду, за якого густина й термодинамічні функції (енергія E , енергія Гіббса G , ентальпія H , ентропія S), крім термодинамічного потенціала Φ , в точці переходу змінюються стрибкоподібно.

Найбільш загальною кінетичною закономірністю формування наночастинок є поєднання високої швидкості зародкоутворення металовмісної фази з малою швидкістю її росту.

З термодинамічного погляду поведінка металічної частинки в розчині визначається різницею ΔE величин її рівноважного потенціалу E і окисно-відновного потенціалу E_{redox} розчину: $\Delta E = E - E_{\text{redox}}$. За умови, що $\Delta E > 0$ частинка зростає, при $\Delta E < 0$ розчиняється, а при $\Delta E \approx 0$ спостерігається стан нестійкої термодинамічної рівноваги. Редокс-потенціал невеликих кластерів більш від’ємний, ніж масивного металу [80]. Розрахунки показали $E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -1,8$ В), $E_0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = -2,7$ В), тоді як для $E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{мет}}) = +0,799$ В), $E_0(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{мет}}) = +0,52$ В). Зі збільшенням кількості атомів у частинці E_0 спочатку

(при малому вмісті атомів) швидко зростає, а потім ріст сповільнюється. Стабільність кластерів зростає зі збільшенням кількості атомів у них і при досягненні розміру 1–5 нм частинки металу (Ag) стабілізуються в реакційному середовищі [81, 82]. Прийнято вважати, що після закінчення індукційного періоду, який пов'язаний з початковими стадіями реакції хімічного відновлення, припиняється утворення металічних кластерів (зародків), і далі відновлення триває за сталої кількості частинок і дедалі більшої їх маси.

Без урахування адсорбційно-десорбційних і дифузійних етапів перетворення хімічне відновлення в розчині можна представити двома механізмами, які доповнюють один одного [81]. За першим механізмом електрони від молекул відновника передаються до іонів металу через утворення проміжного комплексу. При цьому поверхня зростаючої металічної частинки каталізує цю взаємодію і знижує енергетичний бар'єр проміжного комплексу щодо перенесення електронів. За другим механізмом електрони від молекул (іонів) відновника передаються до іонів металу за участю атомів поверхневого шару зростаючої частинки (каталізатора), який виконує функцію перенесення електронів. Тобто систему відновник – відновлюваний іон – зростаюча металічна частинка можна уявити як мікрогальванічний елемент (електрохімічний механізм) [81]. Металічна частинка виконує роль зростаючого мікроелектрода, який може здійснювати як анодне окиснення молекул (або іонів) відновника з переходом електронів на зростаючу частинку металу, так і катодне відновлення іонів металу за рахунок перенесення на них накопичених при попередній взаємодії електронів. При збільшенні дрібних частинок реакції окиснення–відновлення чергуються. При цьому частинки металу можуть набувати надлишкового негативного заряду в проміжку між актами окиснення–відновлення з подальшою його втратою внаслідок передавання електронів відновлюваним іонам металу. Наприклад наночастинки срібла можуть локалізувати на собі кілька надлишкових електронів від речовин, які окиснюються [82].

Розвинена міжфазна поверхня, надлишкова енергія поверхні атомів наночастинок пояснюють високу хімічну активність таких частинок, тому вони здатні до сильної взаємодії з компонентами середовища, в якому формуються [58].

Взаємодія полімеру з нанорозмірними частинками може здійснюватися двома способами. Перший – це взаємодія макромолекул з поверхнею наночастинок, наприклад шляхом фізичної адсорбції. Під фізичною адсорбцією розуміють процеси, обумовлені силами Ван-дер-Ваальса, дипольною взаємодією або слабкими, схильними до руйнування водневими зв'язками. Очевидно, що на стабілізацію впливають природа полімеру, його функціональні групи тощо [83–85]. Інший спосіб базується на хемосорбції макромолекул з розчину, при цьому їх взаємодія з наночастинками визначається кількістю полярних груп адсорбованого полімеру на одиницю поверхні; при цьому важливо, щоб ці групи вступали в інтенсивну взаємодію з поверхневими атомами металу, наприклад виконували роль донорів електронів. Полімерні ланцюги при хемосорбції можуть утворювати ковалентні, іонні чи координаційні зв'язки з атомами поверхневого шару металу [86]. Поліелектроліти мають виражену тенденцію до асоціації іонних груп, які утворюють іонні області у вигляді мікрофаз у полімері. Внаслідок появи додаткової (електростатичної) взаємодії адсорбція поліелектролітів на поверхні наночастинок складніша порівняно з неполярними полімерами. Вона залежить не тільки від факторів, характерних для адсорбції неіонних полімерів (від енергії адсорбції елементарної ланки, концентрації полімеру, його молекулярної маси і т.д.), але й від густини зарядів на поверхні макроіона, ступеня екранування зарядів поліелектролітів тощо. Причому в адсорбції поліелектролітів здебільшого переважає електростатичний фактор. Адсорбція високомолекулярних сполук на поверхні наночастинок металів різко змінює структуру подвійного електричного шару. На ці зміни впливають характеристики адсорбційного полімерного шару (його густина, товщина, розподіл в ньому ланок макромолекули), а також хімічна природа і заряд молекул стабілізуючого агента. Слід відзначити, що полімерна матриця

зазвичай не залишається індиферентною до взаємодії з наночастинками. Формування наночастинок у розчинах полімерів за багатьма ознаками (наприклад кооперативний характер взаємодії макромолекули з поверхнею зростаючої частинки) подібне до матричної полімеризації, що стало підставою для побудови моделі псевдоматричного контролю за процесом росту наночастинок [87, 88]. Вважається, що макромолекули здатні захоплювати і стабілізувати зародки наночастинок в результаті кооперативної взаємодії ділянок ланцюгів за механізмом розпізнавання матриці зростаючим полімерним ланцюгом при матричній полімеризації [89]. Схему утворення комплексу між макроланцюгом і наночастинками металу можна представити як показано на рис. 1.4 [90].

При відновленні іонів металів радіаційно-хімічним способом у розчинах поліакрилату натрію було виявлено формування кластерів із декількох атомів срібла [91, 92] і відсутність їх коалесценції за малих доз опромінення.

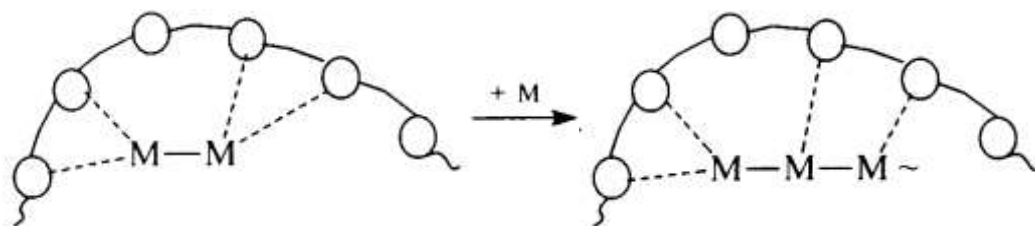


Рис. 1.4. Утворення комплексу між полімерним ланцюгом і наночастинками металу.

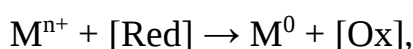
Аналіз цих результатів дав змогу припустити [76, 92], що взаємодія кластерів з карбоксилатними групами подібна до сильної координаційної взаємодії. Імобілізація поліелектролітів на поверхні наночастинок перешкоджає їх коалесценції на ранній стадії і забезпечує контроль розміру наночастинок [76, 93–97]. У стабілізації наночастинок беруть участь не тільки електростатична взаємодія, а й кооперативна нековалентна взаємодія макромолекул з металічною поверхнею наночастинок [87, 93, 95, 97]. Збільшення мольного співвідношення [ланка макромолекули] : [іон металу] в більшості випадків забезпечує кращий контроль розміру наночастинок завдяки зменшенню стеричних обмежень при

взаємодії макромолекул з наночастинками, які обумовлені недостатньою гнучкістю ланцюга [93].

1.4.3. Хімічне відновлення

Формування наночастинок металів при хімічних реакціях у водних і неводних середовищах як правило пов'язане з перебігом окисно-відновних процесів.

В загальному вигляді рівняння реакції хімічного відновлення іонів металів можна представити у вигляді:



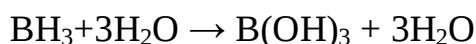
де M^{n+} – іон металу, $[Red]$ – відновник, M^0 – нульвалентний метал, $[Ox]$ – продукт окиснення відновника.

Формування наночастинок металів відбувається тоді, коли різниця ΔE між редокс-потенціалами відновника й відновлюваного металу достатньо велика, що забезпечує високу швидкість відновлення і створення сприятливих умов для формування численних зародків нової фази вже на ранніх етапах отримання продукту.

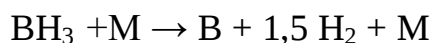
Великий вплив на дисперсність сформованих при відновленні наночастинок мають кінетичні характеристики, обумовлені природою і концентрацією відновника, співвідношенням відновника й кількості іонів металу, температурою, рН середовища та ін. [81].

Найпоширенішими і найсильнішими відновниками є тетрагідроборати лужних металів MBH_4 . Вони проявляють відновлювальну дію в різних водних середовищах – кислих, нейтральних і лужних. При цьому редокс-потенціал MBH_4 змінюється від $-1,24$ В у лужному середовищі до $-0,48$ В у кислому [98]. Відновлювальна активність тетрагідроборатів зростає з підвищенням кислотності розчинів [98, 99], що обумовлено прискоренням реакції гідролізу тетрагідроборат-аніона і утворення як молекулярних (B_2H_6 , BH_2OH , $BH(OH)_2$), так і іонних проміжних продуктів (BH_3OH^- , $BH_2(OH)_2^-$, $BH(OH)_3^-$), які є ще

сильнішими відновниками порівняно з аніоном BH_4^- . Окисно-відновні реакції з використанням NaBH_4 відбуваються, якщо стандартний редокс-потенціал E^0 відновлюваного простого чи комплексного іона металу знаходиться в інтервалі $-0,5 \text{ В} \leq E \leq -1,0 \text{ В}$. При відновленні простих і комплексних іонів металів ML_m^{z+} за допомогою борогідриду натрію утворюються активні комплекси з містковими зв'язками $\text{M} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ з подальшим перенесенням атомів водню, розривом місткового зв'язку, окисно-відновною реакцією і розривом $\text{M}-\text{H}$ зв'язку. При цьому утворюється боран BH_3 , який в подальшому гідролізується:



або каталітично розкладається на поверхні частинок металів до елементарного бору [99]:

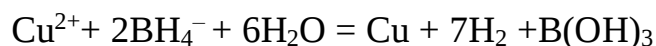


Гідразин та його похідні належать до сильних відновників і дають змогу отримувати хімічно чисті кінцеві продукти. Редокс-потенціал гідразину залежно від рН середовища змінюється в межах від $-0,5 \text{ В}$ ($\text{pH} \approx 3$) до $-1,15 \text{ В}$ ($\text{pH} \approx 14$).

Окисно-відновний потенціал аскорбінової кислоти за $\text{pH} = 7$ і температури 21°C дорівнює $+0,185 \text{ В}$. За різної кислотності середовища він змінюється від $-0,012 \text{ В}$ при $\text{pH} = 8,7$ до $+0,326 \text{ В}$ при $\text{pH} = 1,05$ [100].

Наночастинки міді викликають широкий інтерес дослідників завдяки їхнім оптичним, антибактеріальним і фунгіцидним властивостям [31, 101, 102], каталітичній та електрокаталітичній активності [103–106]. Для синтезу наночастинок міді різного розміру використовують різні підходи, зокрема хімічне [46] та електрохімічне [107, 108] відновлення, сонохімічний спосіб [109], γ -опромінення [40].

В загальному вигляді відновлення іонів міді борогідридом натрію у водному розчині проходить згідно з рівнянням [110]:



Формування металовмісних нанокompозитів шляхом відновлення іонів металів є універсальним методом контрольованого синтезу наночастинок у полімерних матрицях завдяки можливості варіювання термодинамічних і кінетичних параметрів синтезу [94].

Структура та властивості полімерних нанокompозитів визначається розміром, формою та розподілом наночастинок у полімерній матриці [111]. Взаємодія макромолекул з поверхнею наночастинок є важливою умовою для формування їх розмірів [94].

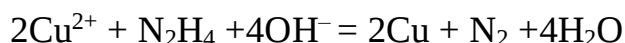
Для формування металовмісних полімерних нанокompозитів використовують індивідуальні поліелектроліти та полімери синтетичного чи природного походження.

Синтез наночастинок міді є прикладом формування металічних наноструктур за гомогенним чи гетерогенним механізмом. Авторами роботи [112] були отримані наночастинки міді з розміром 4 нм шляхом опромінення комплексів ПЕІ–Cu²⁺ у водно-спиртових розчинах.

Зміна рН у розчинах ПАК спричинює інший механізм збирання наночастинок [113–116]. При рН 2,8–3,0 наночастинки міді формуються з аквакомплексів іонів Cu²⁺ за механізмом гомогенної нуклеації. Підвищення рН до 9 [115] або до 4,3 [113] забезпечує зв'язування іонів Cu²⁺ карбоксильними групами ПАК, при цьому відбувається проміжна стадія формування наночастинок CuOH або Cu₂O, з яких у подальшому формуються наночастинки металічної міді.

Були синтезовані стабільні наночастинки міді розміром до 50 нм у матриці поліаліламіну з використанням відновлювального агента – гідразину [101]. Показано, що на першій стадії хімічного процесу утворюються зародки Cu₂O, які згодом перетворюються на металічні наночастинки.

Окисно-відновна реакція між Cu²⁺ і N₂H₄ може бути описана таким чином [117]:



При відновленні іонів міді в розчинах поліаліламіну визначеної концентрації за допомогою гідразину поряд з наночастинками ізотропної форми утворювалися нанострижні [101].

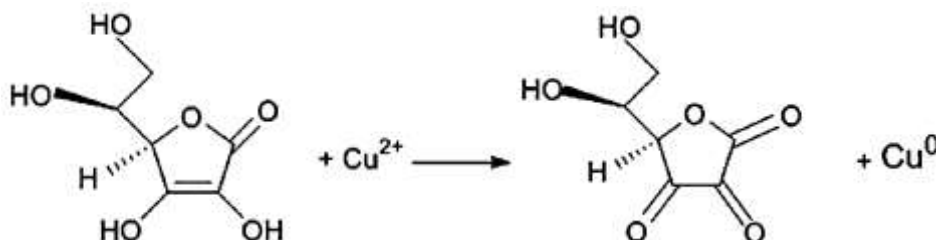
Автори роботи [118] досліджували наночастинки Cu розміром 35–75 нм, відновлені гідрaziном і стабілізовані хітозаною матрицею. Методом ІЧ-спектроскопії виявлено взаємодію гідроксильних груп і аміногруп хітозану з поверхнею наночастинок Cu.

За допомогою гідразину синтезовано наночастинки міді з використанням індивідуальних полімерів. За участі поліаліламіну [101] отримано досить великі (40–50 нм) наночастинки міді сферичної та стрижнеподібної форми, а за участі полі(N-вінілпіролідону) – розміром 15–30 нм [119].

Процес відновлення іонів міді за допомогою аскорбінової кислоти у водному розчині можна представити такою реакцією [120]:



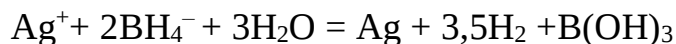
або [121]:



Наночастинки до 2 нм були синтезовані за допомогою аскорбінової кислоти, яка також виступала як відновник [121].

Срібловмісні наноккомпозити є перспективними для розробки каталітичних систем, застосовуються в оптоелектроніці і нанофотоніці [122, 123]. Наноккомпозитні матеріали [124, 125], які містять наночастинки срібла, широко використовуються як ефективні антибактеріальні та противірусні препарати. Як і для інших металічних наночастинок, морфологія, розмір і розподіл за розміром наночастинок срібла, а також їхня стабільність залежить від природи стабілізуючої полімерної матриці, мольного співвідношення [іон срібла] : [ланка макромолекули] і умов відновлення (температура, тривалість, рН тощо) [126–129].

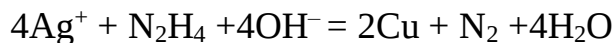
Реакцію відновлення іонів срібла у водних розчинах за допомогою борогідриду натрію можна представити у вигляді [130]:



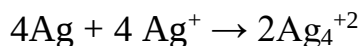
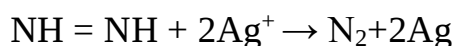
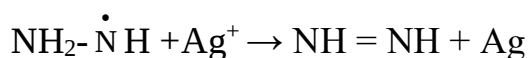
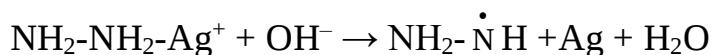
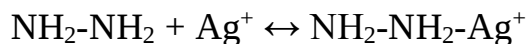
При синтезі наночастинок срібла за допомогою борогідриду натрію використовували стабілізуючі агенти додецилсульфат натрію [131] та полі-1-вініл-1,2,4-тріазол [124]. Методом ТЕМ було показано, що ступінь агрегації наночастинок залежав від МС $[\text{NaBH}_4] : [\text{AgNO}_3]$. При використанні невеликої кількості борогідриду натрію МС $[\text{NaBH}_4] : [\text{AgNO}_3] = 2,0$ спостерігалось агрегування наночастинок срібла, а зі збільшенням концентрації NaBH_4 агрегація зменшувалася, а ступінь дисперсності значно покращувався [131]. В роботі [132] для синтезу за допомогою NaBH_4 та стабілізації наночастинок срібла різноманітної форми та розмірів було використано 24 полімери катіонного, аніонного та нейтрального типу.

У роботі [133] вивчали вплив типу відновника (борогідриду натрію, гідразину, аскорбінової кислоти, глюкози та цитрату натрію) іонів срібла із застосування стабілізуючого агента – полівінілового спирту. При використанні слабого відновника – аскорбінової кислоти – отримували наночастинок розміром 20 нм сферичної форми, а при використанні сильних відновників – борогідриду та гідразину – утворювались наночастинок значно більшого розміру, при чому при використанні N_2H_4 – найбільші (близько 40 нм).

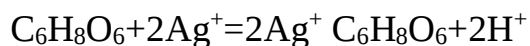
Реакція відновлення іонів срібла у водних розчинах за допомогою гідразину [117]:



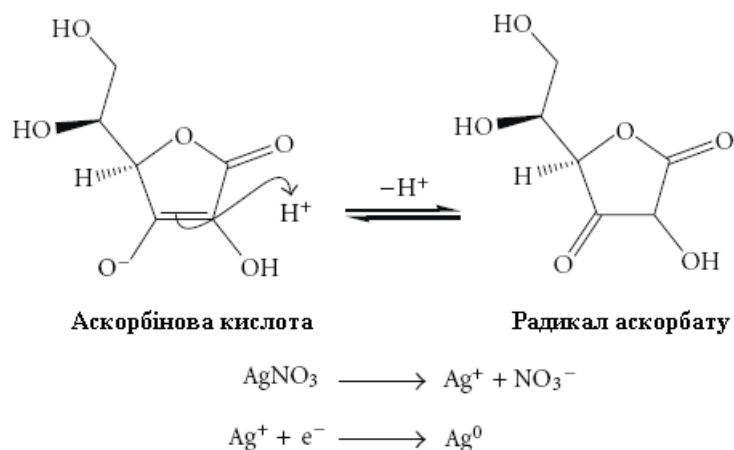
Механізм формування наночастинок срібла за допомогою гідразину можна представити у вигляді [134]:



Відновлення іонів срібла за допомогою аскорбінової кислоти у розчинах відбувається такою реакцією [135]:



або [136]:



За допомогою глюкози й диметилсульфоксиду були синтезовані наночастинки срібла розміром 2–26 нм та 2–8 нм відповідно в матриці полі-1-вініл-1,2,4-тріазолу з ефективною антимікробною дією [127].

Автори роботи [137] при формуванні срібловмісних нанокompозитів на основі полівінілового спирту з використанням різних відновлювальних агентів, зокрема боргідриду натрію та гідразину, встановили, що розмір наночастинок Ag менший при використанні борогідриду порівняно з гідрaziном. У роботі [138] також середній розмір наночастинок Ag виявився найменшим при застосуванні NaBH_4 , що пояснюється більшим відновлювальним потенціалом цього відновника; але це залежить ще й від інших факторів, а саме молярного відношення срібла до відновлювального та стабілізуючого агентів, pH, температури тощо.

Для контролю форми наночастинок срібла як полімерну матрицю використовували полівініпіролідон [139–144]. Спектроскопічні дослідження вказують на те, що взаємодія полівінілпіролідон–метал відбувається через карбонільну групу кільця піролідону.

Автори роботи [145] запропонували цікавий спосіб синтезу наночастинок Ag розміром 10–30 нм шляхом відновлення AgNO_3 аніліном у розведених

водних розчинах, що містить цетилтриметиламмоній бромід (рис. 1.5).

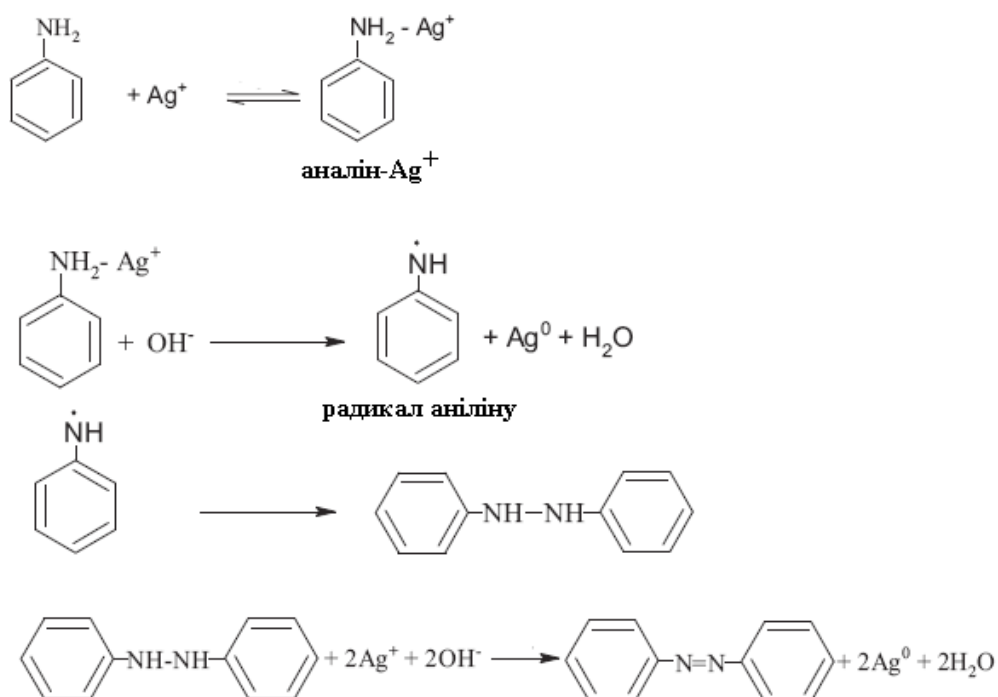
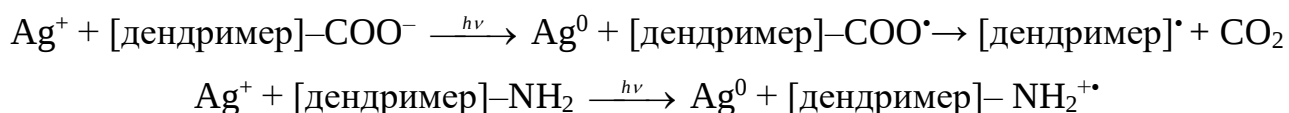


Рис. 1.5. Механізм відновлення іонів Ag^+ аніліном.

У процесі хімічного відновлення і УФ-опромінення часто збільшення швидкості відновлення сприяє утворенню дрібніших наночастинок [93, 146, 147]. Цей ефект можна пояснити тим, що за таких умов зростає швидкість зародкоутворення.

Автори роботи [148] фотохімічним відновленням іонів Ag^+ за участі дендримерів з кінцевими аміно- і карбоксилатними групами синтезували наночастинок срібла з середнім розміром 7 нм. Запропоновано такий механізм відновлення:



Дендримери являють собою сильно розгалужені макромолекули, які включають центральне ядро, проміжні повторювані одиниці й кінцеві функціональні групи [149].

Швидке утворення і ефективна стабілізація наночастинок срібла було досягнуто в концентрованих неполярних розчинах амфіфільних оборотних

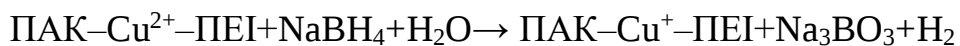
поліестерів на основі полі(етиленоксиду) (ПЕО) і аліфатичних дикарбонових кислот [150]. Фрагменти ПЕО поліестерів можуть зв'язувати іони металів. Відновлення іонів срібла відбувається шляхом окиснення фрагментів поліоксіетилену та не потребує хімічних відновників. Поліестери діють одночасно як ефективний відновник і стабілізатор.

Поряд із стабілізацією наночастинок Cu, Ag, Au індивідуальними аніонним або катіонним поліелектролітами природного чи синтетичного походження [66, 147] перспективним напрямом досліджень є синтез наночастинок Cu, Cu₂O, Ni, Pd, Pt, Fe₂O₃, Ag, Au в поліелектролітних комплексах на основі протилежно заряджених поліелектролітів поліаніон–полікатион [66]. Для створення металовмісних полімерних нанокомпозитів використовують протилежно заряджені поліелектроліти синтетичного походження: ПАК–ПЕІ [46], ПАК–поліаліламін [37], полідіалілдиметиламоній хлорид–ПАК [32, 39], полістиролсульфонат–ПЕІ [39].

Формування наночастинок при хімічному відновленні іонів міді в розчині суміші двох полімерів, здатних утворювати нестехіометричні розчинні поліелектролітні комплекси, забезпечує кращий контроль розміру наночастинок порівняно з розчинами індивідуальних полімерів [151, 152, 114]. Зокрема виявлено, що в полімерних системах ПЕГ–Cu²⁺–ПАК формуються наночастинки міді розміром 3–4 нм, тоді як у системах ПЕГ–Cu²⁺ – 10 нм [152]. Завдяки лабільності структури ПЕК вони можуть бути здатними до самопідлаштування до нанометрових об'єктів [151, 152, 114].

Було виявлено, що при радіаційно-хімічному відновленні іонів Cu²⁺ в поліелектроліт-металічних комплексах ПАК–Cu²⁺–поліаліламін (доза опромінення 140 кГр, час опромінення 120 хв) формуються наночастинки міді розміром 2–4 нм, а в індивідуальному поліелектроліті поліаліламіні – наночастинки з широким розподілом за розмірами, в тому числі більше 100 нм [37].

Автори робіт [46] встановили, що при хімічному відновленні іонів Cu²⁺ за допомогою борогідриду натрію МС [NaBH₄] : [Cu²⁺] = 2,0 приводить до формування наночастинок Cu₂O розміром близько 10 нм:



При хімічному відновленні утворюється комплекс ПАК–Cu⁺–PEI, який в лужному середовищі перетворюється в наноккомпозит наповнений наночастинками Cu₂O.

Отримання наночастинок металічної міді в полімерних системах через проміжне утворення Cu₂O було показано в роботах [113, 153]. У роботі [39] при радіаційно-хімічному відновленні іонів Cu²⁺ (доза опромінення 695 Гр/с, час опромінення 60 хв) у поліелектролітних комплексах ПАК–PEI формувалися наночастинки Cu/Cu₂O розміром 2–30 нм.

При відновленні іонів Ag⁺ за допомогою борогідриду натрію (МС [NaBH₄]/[Ag⁺]=10:1, тривалість відновлення 1 год) в поліелектролітних комплексах ПАК–PEI формувалися наночастинки розміром 8 нм [41]. Наноккомпозити на основі покриттів ПАК–PEI, отримані шляхом відновлення іонів срібла, мали електрокаталітичну й антимікробну дію [39, 41]. У срібловмісних покриттях на основі ПАК–PEI, нанесених на текстильні матеріали, було виявлено високу антимікробну дію після п'яти циклів стирання [39].

1.4.4. Термохімічне відновлення

Останнім часом у рамках розвитку «зеленої хімії» затребуваний екозбережний синтез наночастинок металів – термохімічне відновлення іонів металів у полімерах чи індивідуальних поліелектролітах синтетичного чи природного походження шляхом нагрівання їх до заданої температури. Тобто відновлення іонів металів відбувається за участю функціональних груп полімеру. Порівняно зі звичайними методами цей спосіб набагато ефективніший – швидкий, чистий та екологічно лояльний. У роботі [154] описано синтез нанокристалів міді з використанням термічного відновлення та їх фізико-хімічна характеристика. Нанокристалічний порошок міді був приготований з використанням [біс(2-гідроксіацетофенату) міді(II)] як прекурсора. Було досліджено вплив

oleyламіну та трифенілфосфіну на морфологію наночастинок. Аналіз ТЕМ показав, що нанокристали міді мають середній розмір близько 3 нм.

Для відновлення іонів срібла використовуються природні та синтетичні полімери, такі як хітозан, крохмаль, полівініловий спирт, поліетиленімін [155–162]. У роботі [155] наноккомпозити ПЕІ–Ag синтезували термохімічним відновленням Ag^+ за різної температури, коли ПЕІ діяв як відновник та стабілізатор наночастинок срібла, при цьому автори не розглядають детально механізм відновлення. Залежно від температури відтворення утворюються наночастинки досить великого розміру – від 25 до 80 нм.

Автори роботи [157] формували срібловмісні наноккомпозити полілактид (ПЛА)–Ag–ПЕІ для медичного застосування, використовуючи ПЕІ як відновник при 140 °С, але морфологію та антимікробні властивості отриманих наноккомпозитів глибоко не досліджували. У роботі [158] досліджено структуру та властивості наноккомпозиту ПЛА–Ag–хітозан (де іони Ag^+ відновлювалися бензоксазином).

Описано синтез наночастинок срібла методом термічної обробки комплексу іонів срібла з аспартамом в інертній атмосфері [162]. Показано розщеплення естерного зв'язку ліганда аспартаму з наступною перебудовою та вивільненням молекули формальдегіду (H_2CO), яка розкладається на дві молекули з сильною відновною дією – H_2 та CO .

Наночастинки срібла готували з комплексів (срібло–2-етилгексилкарбамат) методом термічного відновлення при 85 °С без відновника в органічному розчиннику [163]. При використанні 2-етилгексиламмонію 2-етилгексилкарбамату були стабілізовані наночастинки срібла діаметром 10–30 нм. Виявлено оптимальні умови синтезу наночастинок (температура 85 °С і тривалість нагрівання <1 год). Встановлено величину опору досліджуваних матеріалів – $2,9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Наноккомпозити на основі протимікробної целюлози та наночастинок срібла отримано методом „in situ“ з використанням триетаноламіну як

відновлювального та стабілізуючого агентів. Композитні мембрани виявляли сильну антимікробну активність щодо грамнегативних та грампозитивних бактерій [164].

Автори робіт [165, 166] формували наночастинки за допомогою крохмалю, який слугував як відновник і стабілізатор. Зокрема в роботі [165] морфологія наночастинок срібла залежала від концентрації гідроксипропілкрохмалю, вмісту нітрату срібла, pH середовища, температури та тривалості реакції відновлення. Оптимальні умови для приготування колоїдів Ag з вузьким розподілом за розміром у межах 6–8 нм були такі: 0,9 г гідроксипропілкрохмалю, 0,078 г AgNO_3 , pH = 12, температура 70 °C, тривалість відновлення 15 хв. Такий колоїдний розчин наночастинок Ag з концентрацією 500 ppm був агрегативно стабільним понад півроку.

Значна кількість робіт присвячена синтезу наночастинок срібла за участі хітозану, який слугує відновником і стабілізатором [156, 164, 167, 168]. Зокрема для синтезу наночастинок срібла був розроблений простий метод, використовуючи в якості відновлюючого і стабілізуючого засобу діальдегіду хітозану (рис. 1.6) [168]:

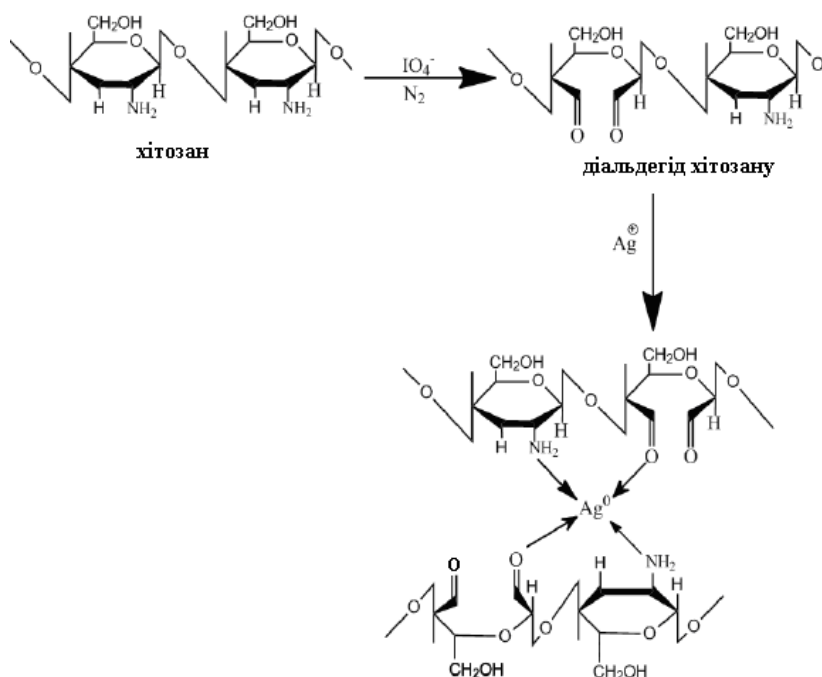


Рис. 1.6. Схема відновлення іонів Ag^+ діальдегідом хітозану.

Було встановлено, що розподіл розмірів наночастинок Ag змінюється залежно від вмісту діальдегіду і значення рН реакційного розчину. ІЧ-спектри показали, що в цій системі альдегідні групи та аміногрупи – це основні стабілізуючі агенти. За результатами сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) встановлено, що частинки наносрібла розміром від 30 до 40 нм були гомогенно дисперговані в розчині і залишалися стабільними понад три місяці.

При термохімічному відновленні іонів Ag^+ (температура 150 °С, тривалість відновлення 2 год) в поліелектролітних комплексах ПАК–ПЕІ формувалися наночастинки срібла розміром 26 нм [41].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Одним з основних завдань при синтезі металовмісних нанокомпозитів є вивчення закономірностей формування наночастинок металів, вирішення проблеми їх стабілізації і рівномірного розподілу в полімерній матриці. Ефективна взаємодія макромолекул полімеру з поверхнею наночастинок має визначальний вплив на їх розміри, що визначається умовами формування нанокомпозитів.
2. Загальними підходами, які дають змогу контролювати нуклеацію і ріст наночастинок у поліелектролітних матрицях, є варіювання рН середовища, температурних режимів, концентрації реагентів, модифікування хімічної будови функціональних груп.
3. Контроль за морфологією наночастинок металів можна значно підвищити при використанні поліелектролітних комплексів, які здатні до більш ефективної стабілізації наночастинок металів за рахунок обмеження процесів їх агрегації та окиснення. У поліелектролітних комплексах стабілізація наночастинок відбувається не лише за допомогою кооперативної нековалентної взаємодії макромолекул з металічною поверхнею наночастинок, а й завдяки електростатичній взаємодії катіонного і аніонного поліелектролітів.
4. Наукові основи синтезу металовмісних нанокомпозитів шляхом відновлення іонів металів в поліелектролітних матрицях заклав член-кореспондент РАН **Олександр Борисович Зезін**, далі продовжив доктор хімічних наук **Олексій Олександрович Зезін**. Науковим напрямом їхніх досліджень є хімічне (за допомогою NaBH_4) та радіаційно-хімічне відновлення іонів металів в поліелектролітних матрицях, зокрема на основі поліелектролітів синтетичного походження – поліакрилової кислоти та поліетиленіміну.

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ПОДАЛЬШОГО НАПРЯМУ ДОСЛІДЖЕНЬ

Як свідчить наведений огляд літератури, відновлення іонів металів у полімерній матриці є одним з перспективних напрямів отримання металовмісних полімерних нанокомпозитів, що дає змогу контролювати розміри й морфологію наночастинок наповнювача.

Як полімерні матриці в цьому методі використовують сполуки, в ланцюгах яких містяться замісники, здатні виконувати роль лігандів, а в окремих випадках і роль відновника. До типових макромолекулярних лігандів належать поліелектроліти, ланцюги яких містять карбоксильні, фосфонові, сульфонові й аміногрупи, а також їх солі. На їх основі створено відправні системи двох типів для наступного відновлення.

Перша включає подвійні системи, що складаються з поліелектроліту та іона металу. Друга базується на введенні іонів металів у поліелектролітні комплекси з утворенням потрійних комплексів. Більш перспективною вважається саме ця система. Поєднання хімічної природи обраного полімерного ліганду, природи іона металу зі способом і умовами відновлення дає змогу в широких межах впливати на процес формування металовмісного полімерного нанокомпозиту, на його структуру і властивості.

Як поліелектроліти в системах першого типу використовували переважно синтетичні поліелектроліти: ПАК, На-поліакрилат, полі(діалілдиметиламоній хлорид), полі(4-стиролсульфонат натрію), кротонова кислота – полі-1-вініл-1,2,4-тріазол, ПЕІ, поліаліламін, полі-L-лізин. Іонами металів слугували Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} з їх наступним хімічним, термохімічним чи радіаційно-хімічним відновленням.

В системах другого типу як полімерну складову використовували поліелектролітні комплекси, що включають синтетичні поліелектроліти ПАК,

полістиролсульфонат, ПЕІ, поліаліламін. Використовували іони Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{3+} з їх наступним хімічним чи радіаційно-хімічним відновленням.

На нашу думку значний потенціал для використання в поліелектролітних комплексах мають поліелектроліти природного походження, а саме полісахариди. По-перше, з погляду хімічної будови це жорстколанцюгові полімери, для яких окрім наявності кислотних і основних груп властива також висока концентрація реакційноздатних груп, що відкриває можливість їх подальшої спрямованої функціоналізації, а також груп і фрагментів, здатних до донорно-акцепторної взаємодії і утворення водневих зв'язків. По-друге, вони відзначаються високою біологічною активністю і при цьому є нетоксичними, біосумісними і біодеградабельними речовинами.

Зазначимо, що поліелектроліти природного походження застосовували тільки в системах першого типу. Це пектин, Na-КМЦ, хітозан, нефункціоналізований крохмаль, використані для створення Cu-, Ag-, Au-вмісних нанокomпозитів при хімічному, термохімічному чи радіаційно-хімічному відновленні.

Дана робота започатковує новий напрям використання поліелектролітів природного походження (полісахаридів), а саме отримання поліелектролітних комплексів у варіантах а-полісахарид – к-полісахарид і а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт, отриманням поліелектролітних координаційних комплексів з іонами металів і з подальшим формуванням нанокomпозитів на їх основі з використанням різних методів відновлення.

Наночастинки міді та срібла мають цінні оптичні властивості, високу каталітичну й антимікробну активність. При наповненні поліелектролітних матриць наночастинками міді або срібла вони набувають нових надзвичайно цінних властивостей і мають потенційне застосування в мікроелектроніці, оптиці, біодіагностиці, каталізі, оптоелектроніці, нанофотоніці, а також як ефективні антибактеріальні та противірусні препарати у медицині, фармакології, біохімії.

Наразі найбільш поширеними методами отримання наночастинок міді та

срібла є хімічне, радіаційно-хімічне й термохімічне відновлення іонів металів у присутності полімерних стабілізаторів. Особливо перспективним є термохімічний метод, коли функціональні групи полімеру слугують відновником і стабілізатором наночастинок металів без використання додаткових хімічних відновників. З нашої точки зору залучення постійних фізичних полів (магнітного й електричного) на процес хімічного відновлення іонів металу в потрібних комплексах відкриває нові можливості спрямованої зміни активності хімічних відновників і регулювання вмісту і розмірів нанонаповнювача в полімерній матриці, що становить новий напрямок в створенні металвмісних нанокompозитів на основі поліелектролітних комплексів.

Отже, подальшим суттєвим прогресом в даній області є синтез нового типу поліелектролітних комплексів полісахарид-полісахарид і полісахарид-синтетичний поліелектроліт, синтез з їх використанням потрібних координаційних комплексів з іонами міді і срібла та розробка на їх основі способів синтезу мідь- і срібловмісних нанокompозитів шляхом термохімічного й хімічного відновлення іонів металів в комбінації з впливом фізичних полів, встановлення зв'язку між складом синтезованих комплексів, способом відновлення іонів металів зі структурою, морфологією і властивостями одержаних нанокompозитів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика об'єктів дослідження

Для отримання поліелектролітних комплексів (ПЕК) та поліелектроліт-металічних комплексів (ПМК) з подальшим формуванням нанокompозитів використовували такі реагенти. Катионні поліелектроліти: поліетиленімін розгалуженої будови (безводний) виробництва фірми “Aldrich”, $M_n = 10000$, $M_w = 25000$; полі-4-вінілпіридин (П4ВП) (Aldrich), $M_w=60000$; хітозан низької молекулярної маси (Aldrich), ступінь деацетилювання $\sim 85\%$, $M_w \sim 50000$ – 190000 ; синтезований катионний крохмаль із середньою молекулярною масою $M_n \sim 1200000$ на основі крохмалю воскової кукурудзи типу Waxu виробництва фірми ДКПК (Україна); синтезований катионний β -циклодекстрин із $M_n \approx 1290$ на основі β -ЦД виробництва фірми “Cyclolab”. Аніонні поліелектроліти: пектин цитрусовий виробництва “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), $M_n \sim 30000$ використовували у вихідній формі і в омилений; Na-сіль карбоксиметилцелюлози виробництва фірми “Merck”, $M_w \sim 90000$; катионний крохмаль із середньою молекулярною масою $M_n \sim 800000$ на основі крохмалю воскової кукурудзи типу Waxu виробництва фірми ДКПК (Україна); синтезований аніонний β -циклодекстрин із $M_n \approx 1190$ на основі β -ЦД виробництва фірми “Cyclolab”.

Для стабілізації наночастинок також використовували біополімер – полілактид (MonoFilament, Україна) із середньою молекулярною масою $M_w = 274000$.

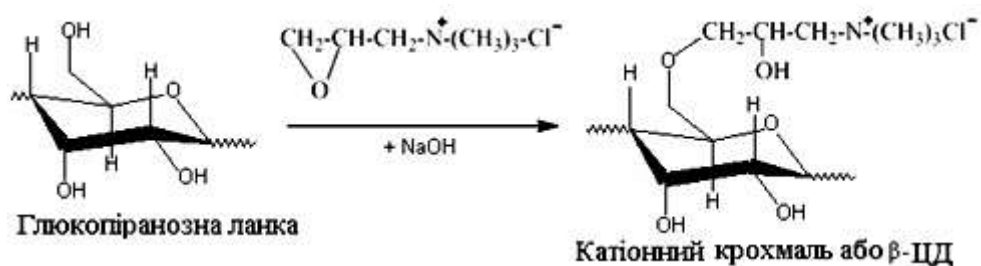
Для наповнення плівок поліелектролітних комплексів використовували наступні солі металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , AgNO_3 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$.

Синтез поліелектролітів на основі крохмалю та β -ЦД

Катионний крохмаль або β -ЦД одержували за реакцією алкілювання крохмалю

(або β -ЦД) гліцидилтриметиламонійхлоридом (ГТМАХ) за такою методикою: до суспензії 1 моля крохмалю (або β -ЦД) в ізопропіловому спирті додавали краплями 30%-ий водний розчин NaOH (0,06 моль) та перемішували 20 хв. На наступному етапі до реакційної суміші додавали 1,2 моля ГТМАХ у 90%-му водному розчині з подальшим перемішуванням протягом 20 хв за кімнатної температури та протягом 48 год при 50 °С. Потім суспензію охолоджували до кімнатної температури, додавали краплями водний розчин соляної кислоти (0,06 моль) і перемішували ще 20 хв. Отриманий продукт відфільтровували і 5 разів промивали 100 мл суміші вода-етанол, взятих в об'ємному співвідношенні 1:3. Очищений продукт сушили при 50 °С до сталої маси.

Схема отримання аміновмісного крохмалю або β -ЦД є такою:



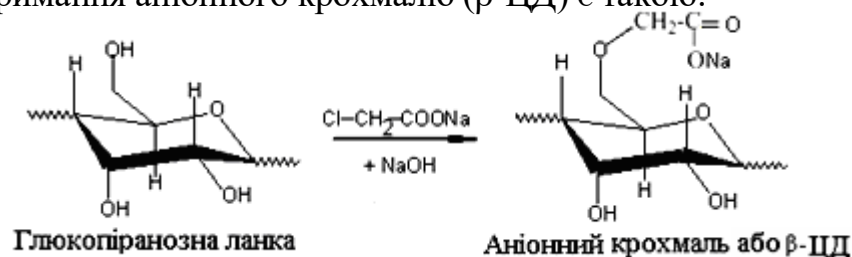
Для ідентифікації катіонного крохмалю та β -ЦД їх із сольової форми переводили в основну шляхом витримування з надлишком NaOH у водно-спиртовому середовищі.

Ступінь заміщення, визначений за даними кислотно-основного титрування, для катіонного крохмалю дорівнював 1,02, а катіонного β -ЦД – 1,09.

Аніонний крохмаль або β -ЦД. Синтез аніонного крохмалю (β -ЦД) проводили за реакцією алкілування натрієвою сіллю монохлороцтової кислоти (NaMXOK) у водно-спиртовій суміші (β -ЦД у воді) в такий спосіб: 1 моль крохмалю (β -ЦД) суспензували в ізопропіловому спирті та перемішували протягом 10 хв, після чого до отриманої суспензії протягом 2 хв краплями додавали 50 %-ий водний розчин NaOH (7 молів) з подальшим перемішуванням протягом 20 хв. На наступному етапі до реакційної суміші додавали 7 молів NaMXOK з подальшим перемішуванням протягом 20 хв за кімнатної температури та протягом 2 год при 78 °С. Отриманий

продукт відфільтровували і 5 разів промивали 100 мл суміші вода-етанол, взятих в об'ємному співвідношенні 1:3. Очищений продукт сушили при 50 °С до сталої маси.

Схема отримання аніонного крохмалю (β -ЦД) є такою:



Для ідентифікації аніонного крохмалю та β -ЦД їх із сольової форми переводили в кислотну шляхом обробки надлишком HCl у водно-спиртовому середовищі.

Ступінь заміщення, визначений за даними кислотно-основного титрування для аніонного крохмалю дорівнював 1.0, а аніонного β -ЦД – 0.4.

На рисунку 2.1 представлені спектри нативних β -ЦД та крохмалю, а також отриманих на їх основі катіонних зразків.

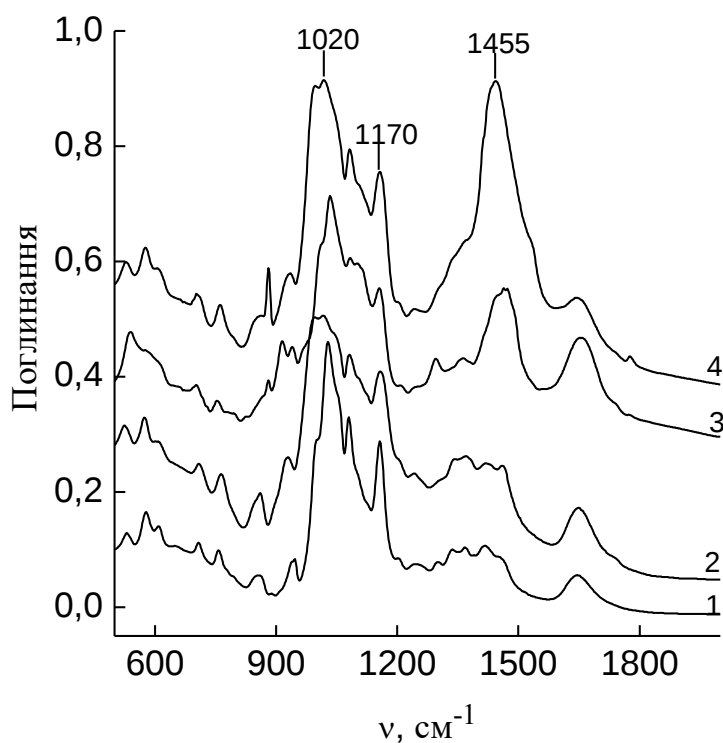


Рис. 2.1. ІЧ-спектри β -ЦД (1), крохмалю (2), катіонного β -ЦД (3) та катіонного крохмалю (4).

На всіх кривих наявні характерні смуги поглинання в області $\nu = 1020$ – 1170 см^{-1} , що відносяться як до коливань С–О груп глюкозидних фрагментів. На спектрах синтезованих зразків з'являється смуга поглинання $\nu = 1455 \text{ см}^{-1}$, яку можна віднести до деформаційних коливань $-\text{CH}_2-$ груп, що вказує на те, що заміщення відбулося.

На спектрах нативних β -ЦД та крохмалю, а також отриманих аніонних зразків (рис. 2.2) наявні характерні смуги поглинання в області $\nu = 1020$ – 1170 см^{-1} , що відносяться до коливань С–О-груп глюкозидних фрагментів. У спектрах синтезованих зразків з'являється смуга поглинання $\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ см}^{-1}$, що характеризує наявність карбоксильних груп.

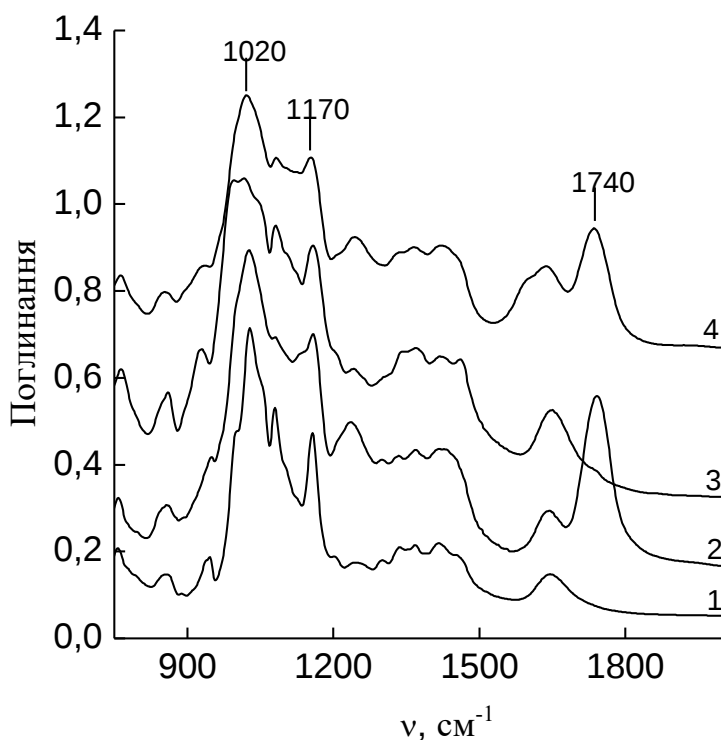


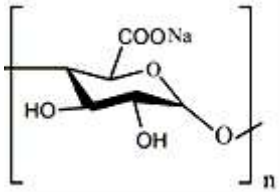
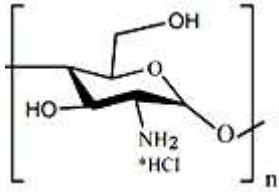
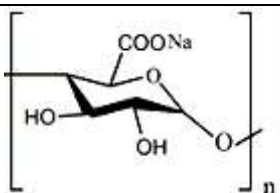
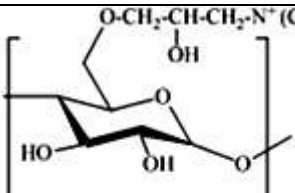
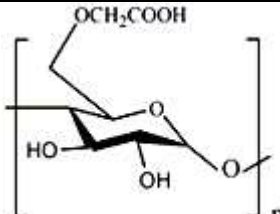
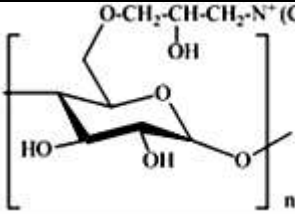
Рис. 2.2. ІЧ-спектри зразків β -ЦД (1), аніонного β -ЦД (2), крохмалю (3) та аніонного крохмалю (4).

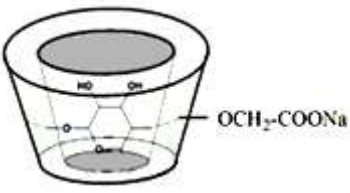
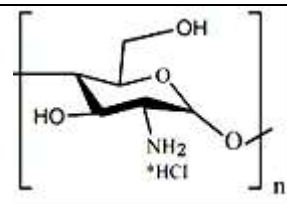
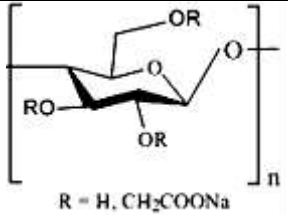
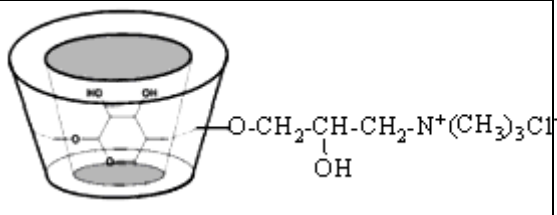
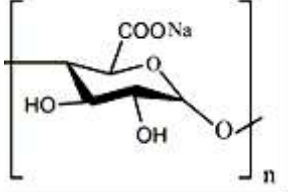
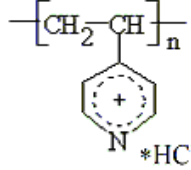
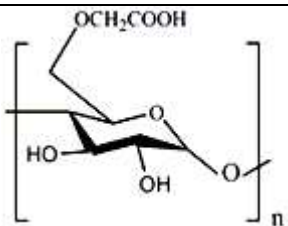
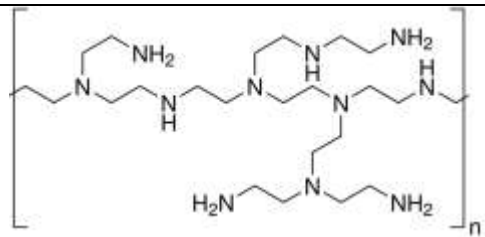
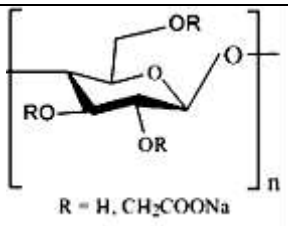
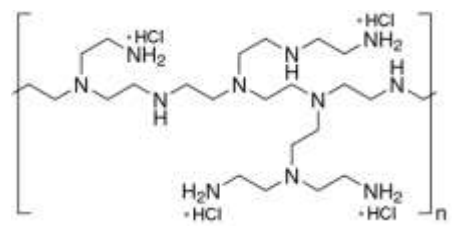
2.2. Формування поліелектролітних комплексів

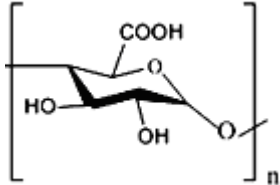
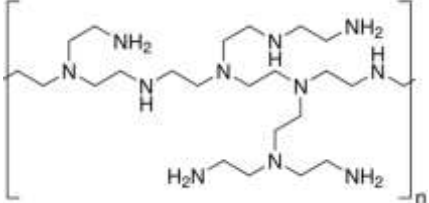
Було сформовано два типи поліелектролітних комплексів: а-полісахарид – к-полісахарид та а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт. Плівки ПЕК формували шляхом змішування водних розчинів катіонного та аніонного поліелектролітів різного складу: пектину і ПЕІ, аніонного крохмалю і ПЕІ,

аніонного крохмалю та катіонного крохмалю хлориду, натрієвої солі пектину і катіонного крохмалю хлориду, натрієвої солі пектину і хітозану гідрохлориду, натрієвої солі аніонного β -циклодекстрину і хітозану гідрохлориду, натрієвої солі пектину і П4ВП гідрохлориду, натрієвої солі карбоксиметилцелюлози і ПЕІ гідрохлориду, натрієвої солі карбоксиметилцелюлози і катіонного β -циклодекстрину хлориду, взятих у мольному співвідношенні (МС) функціональних груп 1:1 у відповідному ваговому співвідношенні (ВС), при $T = 20 \pm 2$ °С. Отримані таким чином стехіометричні ПЕК виливали на політетрафторетиленові (ПТФЕ) пластини і сушили при тій же температурі до сталої маси. Сухі плівки ПЕК промивали в дистильованій воді до досягнення нейтрального рН і потім вакумували і сушили за при $T = 20 \pm 2$ °С до сталої маси. Товщина плівок ПЕК становила 100 мкм.

Хімічну будову протилежно заряджених поліелектролітів, на основі яких формували ПЕК, а також концентрацію функціональних груп наведено нижче:

<i>α-полісахарид – κ-полісахарид</i>	
Na-пектин ($C_{COONa} = 2,9$ ммоль/г)	Хітозан гідрохлорид ($C_{N^+H_3} = 4,5$ ммоль/г)
ВС Na-Пек/Хіт-Cl – 1/0,644, г/г	
	
Na-пектин ($C_{COONa} = 2,9$ ммоль/г)	Катіонний крохмаль ($C_{N^+} = 3,2$ ммоль/г)
ВС Na-Пек/ κ -Кр – 1/0,906, г/г	
	
Аніонний крохмаль ($C_{COOH} = 4,55$ ммоль/г)	Катіонний крохмаль ($C_{N^+} = 3,2$ ммоль/г)
ВС α -Кр/ κ -Кр – 1/1,422, г/г	
	

Аніонний β -ЦД-Na ($C_{COONa} = 1,78$ ммоль/г)	Хітозан гідрохлорид ($C_{N^+H_3} = 4,5$ ммоль/г)
BC α - β -ЦД-Na/Xit-Cl – 1/0,395, г/г	
	
Na-КМЦ ($C_{COONa} = 3,3$ ммоль/г)	Катіонний β -ЦД ($C_{N^+} = 3,3$ ммоль/г)
BC Na-КМЦ/ κ - β -ЦД – 1/1, г/г	
	
<i>α-полісахарид – κ-синтетичний поліелектроліт</i>	
Na-пектин ($C_{COONa} = 2,9$ ммоль/г)	полі(4-вінілпіридин) гідрохлорид ($C_{N^+} = 9,52$ ммоль/г)
BC Na-Пек/П4ВП-Cl – 1/0,304, г/г	
	
Аніонний крохмаль ($C_{COOH} = 4,55$ ммоль/г)	ПЕІ ($C_{NH_2} = 8,5$ ммоль/г)
BC α -Кр/ПЕІ – 1/0,535, г/г	
	
Na-карбоксиметилцелюлоза ($C_{COONa} = 3,3$ ммоль/г)	ПЕІ гідрохлорид ($C_{N^+H_3} = 7,2$ ммоль/г)
BC Na-КМЦ/ПЕІ-Cl – 1/0,458, г/г	
	

Пектин ($C_{COOH} = 3,11$ ммоль/г)	Поліетиленімін ($C_{NH_2} = 8,5$ ммоль/г)
ВС Пек/ПЕІ – 1/0,366, г/г	
	

2.3. Формування поліелектроліт-металічних комплексів

Зразки поліелектроліт-металічних комплексів (ПМК) отримували, занурюючи плівки ПЕК у водні розчини солей $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $AgNO_3$ з концентрацією 0,1 моль/л.

Таблиця 2.1

Сорбційна ємність досліджуваних плівок

Поліелектролітний комплекс	А, ммоль/г	
	Cu^{2+}	Ag^+
а-β-ЦД-хітозан	0,825	1,8
пектин-хітозан	2,45	3,8
а-крохмаль-к-крохмаль	1,0	2,5
пектин-к-крохмаль	1,26	3,15
КМЦ-к-β-ЦД	1,63	3,25
пектин-П4ВП	0,37	2,2
КМЦ-ПЕІ	1,92	3,5
пектин-ПЕІ	2,9	5

При цьому плівки ПЕК набували темно-синього кольору у разі комплексоутворення з Cu^{2+} та темно-червоного кольору у разі комплексоутворення з Ag^+ .

Концентрацію іонів міді до та після сорбції визначали трилонометрично 0,1 н розчином Трилону Б, фіксуючи точку еквівалентності за допомогою індикатору мурексиду за зміною кольору з червоно-помаранчевого на фіолетово-синій. Концентрацію іонів срібла визначали з допомогою кондуктометричного титрування 0,1 н розчином KCl , фіксуючи різку зміну питомої електропровідності суспензії.

Концентрацію функціональних груп ПЕ визначали рН або кондуктометричним кислотно-основним титруванням 0,1 н розчином HCl або NaOH. Концентрацію кислотних та естерних груп пектину визначали двома етапами. Спочатку визначали вміст COOH груп титруючи розчин пектину 0,1 н NaOH з фенолфталеїном. Точку еквівалентності фіксували при незмінності фіолетового забарвлення упродовж 60 с. Після чого додавали 25 мл 0,1 н розчину NaOH та залишали на ніч для повного омилення естерних груп. Після додавання 25 мл 0,1 н розчину HCl для нейтралізації надлишку NaOH та сольових груп, знову проводили титрування 0,1 н розчином NaOH з фенолфталеїном. Загальний об'єм NaOH відповідав концентрації естерних та карбоксильних груп.

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

$$A = (C_{II} - C_P)V/m,$$

де m – наважка сорбенту; V – об'єм розчину; C_{II} і C_P – початкова й рівноважна концентрація іонів срібла. Сорбційна ємність досліджуваних плівок наведена в таблиці 2.1.

Полімерні системи ПЛА–CH₃(CH₂)₁₄COOAg–ПЕІ. До розчину ПЛА в хлороформі при інтенсивному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки додавали задану кількість CH₃(CH₂)₁₄COOAg. Після чого температуру підвищували до 60 °C та додавали невеликими порціями розчин ПЕІ в хлороформі. Суміш продовжували перемішувати за температури 60 °C упродовж 30 хв та виливали на тефлонову поверхню. Після висушування від розчинника за кімнатної температури одержано плівки червоно-коричневого забарвлення.

Полімерні системи ПЛА–CH₃(CH₂)₁₄COOAg–хітозан. До розчину ПЛА в хлороформі при інтенсивному перемішуванні додавали задану кількість CH₃(CH₂)₁₄COOAg. Після чого температуру підвищували до 60 °C та додавали 2% водний розчин хітозану в оцтовій кислоті. Суміш продовжували перемішувати за температури 60 °C упродовж 30 хв та виливали на тефлонову поверхню. Після висушування від розчинника за кімнатної температури одержано білі непрозорі плівки.

2.4. Синтез мідь- та срібловмісних нанокompозитів

2.4.1. Термохімічне відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах

Термохімічне відновлення іонів металів в об'ємі ПМК здійснювали шляхом нагрівання плівок поліелектроліт-металічних комплексів у діапазоні температур 100–160 °C для комплексів з Ag^+ і 120–190 °C – з Cu^{2+} за тривалості відновлення 5–30 хвилин.

Термохімічне відновлення іонів Ag^+ в об'ємі полімерних плівок на основі ПЛА і ПЕІ або хітозану здійснювали шляхом їх витримування у діапазоні температур 100–170 °C протягом 5 хв. В результаті термохімічного відновлення плівки набували сріблястого кольору, вміст Ag в об'ємі плівок змінювався від 1 до 4 мас. %, а їх товщина складала 110 мкм.

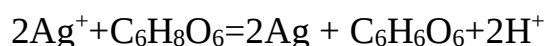
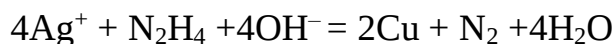
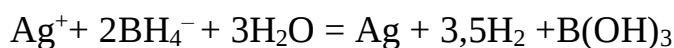
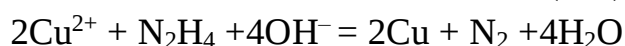
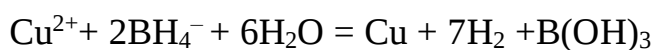
Всі зразки нагрівали в пічці, температуру контролювали за допомогою високоточного терморегулятора VRT-3. Точність вимірювання температури $\pm 0,5$ °C.

2.4.2. Хімічне відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах

Хімічне відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ в об'ємі ПМК виконували за допомогою таких відновників: борогідрид натрію NaBH_4 , гідразин N_2H_4 та аскорбінова кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Відновлення іонів металів за допомогою NaBH_4 досліджували в широкому діапазоні мольних співвідношень відновник : іон металу ($\text{MC} [\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 0,5\text{--}10,0$; $\text{MC} [\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 1,0\text{--}3,0$) у суміші розчинників вода-ізопропанол (4:1 об.%) та в водному середовищі за тривалості відновлення 40–180 хв при $T = 20 \pm 2$ °C і $T = 60 \pm 2$ °C (до припинення виділення бульбашок газу). Відновлення іонів металів за допомогою N_2H_4 ($\text{MC} [\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0\text{--}6,0$; $\text{MC} [\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{Ag}^+] = 3,0$) проводили в водному середовищі ($\text{MC} [\text{NaOH}] : [\text{N}_2\text{H}_4] = 1,0\text{--}2,0$) протягом 3 год при $T = 60 \pm 2$ °C. Відновлення іонів металів за допомогою аскорбінової кислоти ($\text{MC} [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0\text{--}6,0$; MC

$[C_6H_8O_6] : [Ag^+] = 3,0$) виконували водному середовищі протягом 3 год при $T = 60 \pm 2$ °С. рН середовища змінювали в межах від 10,8 до 13,5. Концентрація відновників у водних розчинах становила 0,1 моль/л. У результаті відновлення плівки ПЕК, які містили сіль міді, змінювали колір з темно-синього на коричневий з металічним блиском, а сіль срібла – з темно-червоного на сріблястий. Всі зразки після відновлення промивали спиртом і сушили за кімнатної температури до сталої маси.

Типові реакції хімічного відновлення іонів міді та срібла у розчинах наведено нижче:



2.4.3. Хімічне відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ під дією фізичних полів

Відновлення іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах проводили як у вихідному стані, так і безпосередньо під дією постійних магнітного та електричного полів.

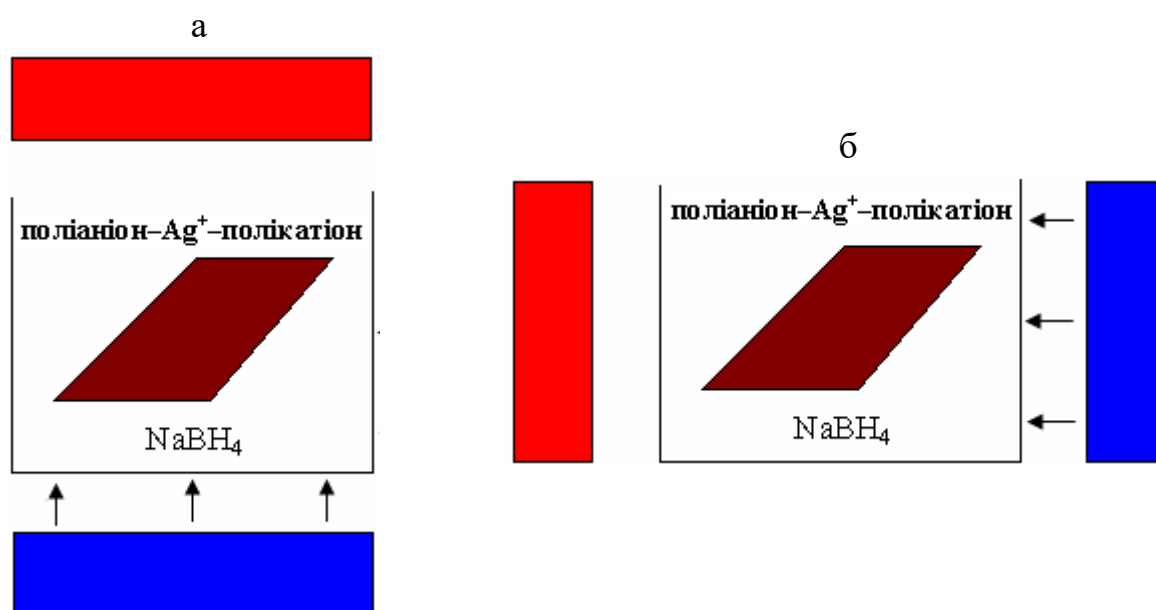


Рис. 2.3. Поперечне (а) та поздовжнє (б) магнітне поле

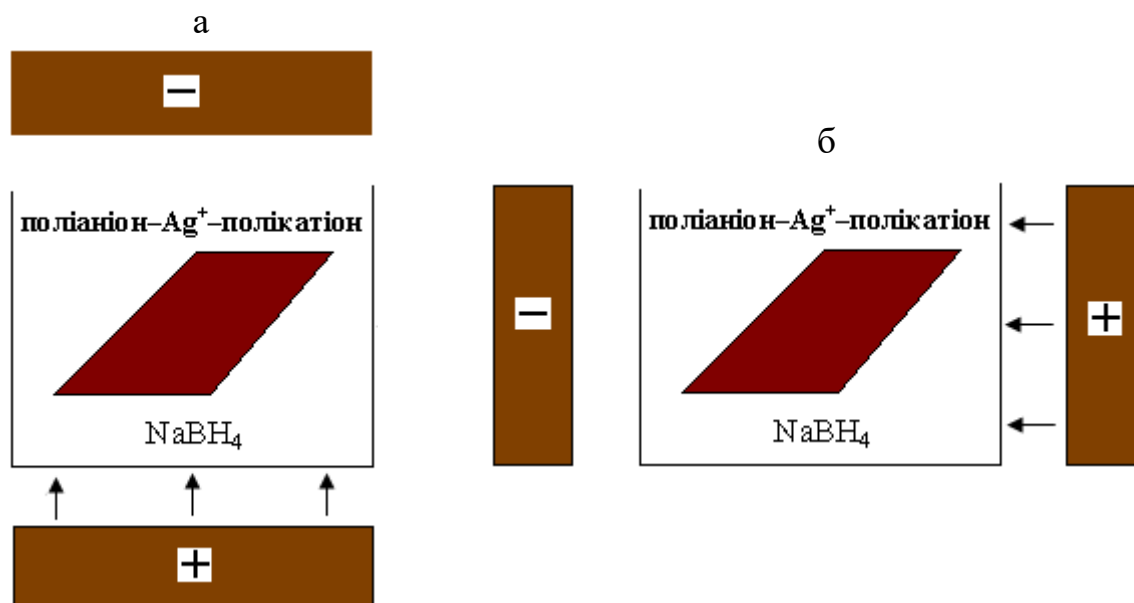


Рис. 2.4. Поперечне (а) та поздовжнє (б) електричне поле

Хімічне відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у плівках ПМК виконували у водно-спиртовому розчині за допомогою NaBH_4 аналогічно як у розділі 2.4.2, тільки під дією постійних фізичних полів.

Для створення ефекту поперечного постійного магнітного або електричного поля (ПМП $_{\perp}$, ПЕП $_{\perp}$) площину зразка орієнтували перпендикулярно напрямку силових ліній поля, для поздовжнього (ПМП $_{\parallel}$, ПЕП $_{\parallel}$) – площину зразка орієнтували паралельно напрямку силових ліній поля (рис. 2.3 і 2.4).

Індукцію магнітного поля змінювали в діапазоні $B = 0,2 - 1,0$ Тл, напруженість електричного поля змінювали в межах $E = 10^4 - 10^6$ В/м.

2.5. Методи дослідження

2.5.1. ІЧ-спектроскопія

Взаємодію компонентів у досліджуваних системах ідентифікували методом FTIR-спектроскопії на просвіт [169] на спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням „Tensor-37“ фірми BRUKER, Німеччина, в інтервалі частот $\nu = 500 \div 4000$ cm^{-1} .

2.5.2. Ширококутове розсіювання рентгенівських променів

Дослідження проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шеррера на проходження первинного пучка через досліджуваний зразок, з використанням CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), монохроматизованного Ni-фільтром. Як джерело характеристичного рентгенівського випромінювання використовували рентгенівську трубку БСВ27Cu, яка працювала в режимі $U = 30 \text{ кВ}$, $I = 30 \text{ мА}$. Дослідження виконували методом автоматичного покрокового сканування в інтервалі кутів розсіювання (2θ) від 3 до 55 градусів, час експозиції становив 5 с. Температура проведення досліджень становила $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Визначення міжплощинних відстаней (d_{hkl}) у кристалітах аморфно-кристалічних полімерів та середньої відстані між макромолекулярними ланцюгами в аморфних полімерах виконували згідно з рівнянням Вульфа–Брегга [170]:

$$d_{hkl} = n\lambda(2\sin \theta_m)^{-1}, \quad (2.1)$$

де n – порядковий номер дифракційного максимуму (в дослідженнях усіх типів полімерів дорівнює одиниці, оскільки структура високомолекулярних сполук має релаксаційний характер);

$2\theta_m$ – кутове положення дифракційного максимуму на профілі розсіювання.

Ефективний розмір кристалітів (L) у наночастинках та аморфно-кристалічних полімерах оцінювали згідно з рівнянням Шеррера [170]:

$$L = k\lambda(\beta \cos \theta_m)^{-1}, \quad (2.2)$$

де β – кутове розширення дифракційного максимуму, величину якого визначали на половині висоти (напівширині) дифракційного максимуму після попереднього вирахування внесків фонового розсіювання колімаційної системи та дифузного розсіювання аморфними областями („аморфного гало“), якщо воно знаходиться під дифракційним максимумом при $2\theta_m$ [171];

k – коефіцієнт, величина якого залежить від форми кристалітів (для

досліджуваних полімерів $k = 0,9$).

Величину L визначали по кількох дифракційних лініях (максимумах) з подальшим усередненням отриманих значень [170, 171].

Відносний рівень кристалічності ($X_{кр}$) аморфно-кристалічних полімерів оцінювали за методом Метьюза [172]:

$$X_{кр} = Q_{кр}(Q_{кр} + Q_{ам})^{-1} \times 100, \quad (2.3)$$

де $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру;

$Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1 \div 2\theta_2$), в якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру.

2.5.3. Малокутове розсіювання рентгенівських променів

Гетерогенну структуру нанокомпозитів досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП). Дослідження проводили за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1 з використанням щільної колімації первинного пучка за методом Краткі [173], при цьому рентгенооптична схема камери задовольняла умову нескінченної висоти колімаційної щілини. Геометрія камери: висота гомогенної частини первинного пучка, який падає на зразок композиту – 0,03 м, висота приймальної щілини – 0,013 м, ширина – 0,00005 м, відстань зразок – площина реєстрації (детектор) – 0,275 м. Дослідження виконували в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), монохроматизованому Ni-фільтром. Як джерело характеристичного рентгенівського випромінювання використовували рентгенівську трубку БСВ22Cu, яка працює в режимі $U = 30 \text{ кВ}$, $I = 30 \text{ мА}$. Розсіяне випромінювання реєстрували за допомогою сцинтиляційного детектора з наступною амплітудною дискримінацією імпульсів. Режим дослідження – автоматичне покрокове сканування в інтервалі кутів $(2\theta) 5' \div 6^\circ$, тривалість експозиції в точці – 40 с. Отримані експериментальні профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів нормували на значення фактора послаблення первинного

пучка досліджуваними зразками композитів та їх розсіювального об'єму. Процедуру внесення колімаційної поправки (приведення нормованих профілів інтенсивності до точкової колімації) виконували за методом Шмідта [174].

Тривимірна кореляційна функція $\gamma_3(r)$ розподілу електронної густини в реальному просторі, яка описується вектором r і має прямий зв'язок з експериментальною функцією інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів $I(q)$, заданою в просторі зворотною ґраткою і описується вектором розсіювання q :

$$\gamma_3 = \frac{1}{Q'} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq,$$

де $I(q)$ – інтенсивність розсіювання з поправкою на колімаційну похибку;

$q = (4\pi / \lambda) \sin \theta$ – величина вектора розсіювання;

2θ – кут розсіювання;

λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання.

Параметр Q' – інваріант розсіювання:

$$Q' = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq, \quad (2.4)$$

що має прямий зв'язок із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини у двофазній системі $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \phi(1-\phi)(\rho_1 - \rho_2)^2$:

$$Q' = 2\pi^2 I_e V \langle \Delta \rho^2 \rangle.$$

Завдяки пропорційності Q' та $\langle \Delta \rho^2 \rangle$ інваріант розсіювання використовували для напівкількісної характеристики рівня гетерогенності досліджуваних систем.

Розмір елементів гетерогенної структури досліджуваних систем оцінювали шляхом визначення діапазону гетерогенності l_p з аналізу графіка Руланда $s^3 \tilde{I}$ від s^3 , де $s = (2/\lambda) \sin \theta = q/2\pi$ – величина вектора розсіювання (s і q – пряме й наведене значення одиничного вектора в просторі зворотної ґратки), $\tilde{I}(s)$ – інтенсивність МКРРП з щільною колімацією первинного рентгенівського променя. Якщо в об'ємі досліджуваної системи існує мікрофазова структура, то

апроксимація лінійної частини графіка (при $s \rightarrow \infty$) даної функції перетинає вісь ординат у точці x_0 , при цьому величину діапазону гетерогенності l_p визначали зі співвідношення:

$$l_p = k^* / x_0 \quad (2.5)$$

$$\text{де } k^* = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} I(s) s ds.$$

2.5.4. Електронна мікроскопія

Морфологію нанокомпозитів (розмір, форму та розподіл наночастинок у полімерній матриці) досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 (“JEOL”, Японія). Зразки готували шляхом подрібнення та полімеризації у зразок епоксидної смоли на його край, який має конусоподібну форму. Потім за допомогою ультрамікротому LKB 8800 робили тонкі зрізи завтовшки ~ 50 нм, переносили їх на спеціальні сітки, поміщали їх в електронний мікроскоп і проводили дослідження.

2.5.5. Піролітична мас-спектрометрія

Леткі продукти, які виділялися з нанокомпозитів у процесі термохімічного відновлення, досліджували за допомогою методу піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який дає змогу оцінювати хімічні перетворення в органічних речовинах за складом продуктів їх термодеструкції. Дослідження проводили на мас-спектрометрі MX-1321, що забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1 – 4000, в атмосфері сухого повітря в температурному інтервалі від 20 до 400 °C з лінійною швидкістю нагрівання 6 °C/хв.

2.5.6. Теплофізичні методи дослідження

Диференціальна сканувальна калориметрія

Питому теплоємність досліджуваних зразків вивчали з використанням диференціального сканувального калориметра Perkin Elmer DSC-2, модифікованого і

оснащеного пакетом прикладних програм фірми IFA GmbH. Вимірювання проводили в сухому повітряному середовищі в діапазоні температур від 20 до 330 °С. Швидкість нагрівання становила 2 °С/хв. Результати досліджень отримували у вигляді графіків залежності $C_p = f(T)$, де C_p – питома теплоємність зразків; T – температура.

Термогравіметричний аналіз

Термічну стабільність і термоокиснювальну деструкцію нанокмполімерів вивчали за допомогою приладу TGA Q50 виробництва компанії TA Instruments (США) в атмосфері сухого повітря в температурному діапазоні від 20 до 700 °С з лінійною швидкістю нагрівання 20 °С/хв.

Вимірювання теплопровідності

Теплопровідність досліджуваних зразків вимірювали методом динамічної калориметрії, використовуючи прилад ИТ-λ-400 (вимірювач теплопровідності) з удосконаленою коміркою [175]. Прилад калібрували шляхом визначення теплопровідності еталонних зразків кварцу й міді. Вимірювання проводили в режимі монотонного нагрівання. Теплопровідність досліджуваних зразків обчислювали за формулою:

$$\lambda = \frac{h}{R_s}, \quad (2.6)$$

де λ – теплопровідність; h – товщина зразка; R_s – тепловий опір.

Для підвищення точності визначення коефіцієнта теплопровідності кожен зразок досліджували тричі з подальшим усередненням результатів. Похибка вимірювання становила 4–5 %.

2.5.7. Термомеханічні дослідження

Термомеханічні дослідження полімерних систем здійснювали методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження ($\sigma=0,5$ МПа) за допомогою установки УИП-70М у температурному інтервалі від –100 до +350 °С. Лінійне нагрівання зразків виконували зі швидкістю 2,5 град/хв. Результати

досліджень отримували у вигляді графіків залежності $\varepsilon = f(T)$, де ε – відносна деформація зразків за одночасної дії на полімери силового і температурного полів; T – температура.

2.5.8. Фізико-механічні дослідження

Міцність на розрив досліджуваних полімерних систем вимірювали згідно з вимогами [176] на розривній машині Р-50 з максимальним навантаженням 0,5 кН. Швидкість розтягування становила 10 мм/хв. Для зниження похибки кожен зразок досліджували п'ять разів з подальшим усередненням результатів. Міцність на розрив (σ) визначали за формулою:

$$\sigma = \frac{F}{S}, \quad (2.7)$$

де F – сила при розриві; S – площа поперечного перерізу.

Відносна похибка методу не перевищувала 5%.

2.5.9. Дослідження електропровідності

Частотну залежність дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ полімерних систем при змінному струмі визначали методом діелектричної спектроскопії, реалізованої на базі моста змінного струму Р5083 [177]. Величину $\sigma_{ac}(f)$ знаходили зі співвідношення:

$$\sigma_{ac}(f) = 2\pi f \varepsilon'(f) \operatorname{tg} \delta \varepsilon_0, \quad (2.8)$$

де f – частота; $\varepsilon'(f) = C(f)/C_0$ – частотна залежність діелектричної проникності полімеру; C – ємність вимірювального конденсатора зі зразком; C_0 – ємність конденсатора, заповненого повітрям; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична стала.

Вимірювання виконували в частотному діапазоні 10^2 – 10^5 Гц при $T = 20 \pm 2$ °С. Вимірювання проводили на трьох зразках одного полімеру з подальшим усередненням отриманих результатів.

2.5.10. Дослідження антимікробної активності

Антимікробну активність наноккомпозитів з наночастинками срібла та

міді, отриманих методом термохімічного та хімічного відновлення іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах, щодо референтних штамів умовно-патогенних мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 та *Escherichia coli* ATCC 35218, які використовували як модельні грампозитивні й грамнегативні бактерії, досліджували в Інституті мікробіології і вірусології НАН України.

Антимікробну активність нанокompозитів вивчали методом дифузії в агар на твердому поживному середовищі LB (Luria-Bertani) [178]. Чашки Петрі з поживним середовищем LB засівали 10 μ L інокуляту тест-мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* з розрахунку $2 \cdot 10^5$ КУО/мл. Попередньо виготовлені зразки нанокompозитів з наночастинками срібла та міді розрізали на диски діаметром 10 мм та поміщали на поверхню поживного середовища, засіяного тест-мікроорганізмами. Чашки інкубували 24 год за температури 37 °C. Показником антимікробної активності була наявність чіткої вільної від мікроорганізмів зони навколо диска нанокompозиту з наночастинками срібла чи міді. Чим більша зона навколо диска, тим вища інгібувальна ефективність зразка. Контролем слугував диск нанокompозиту без наночастинок срібла та міді. Дослід повторювали тричі. Достовірність результатів оцінювали за t-критерієм Стьюдента.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Для досліджень було обрано модельні об'єкти – мідь- та срібловмісні наноккомпозити, формування яких шляхом відновлення іонів металів і стабілізації наночастинок за допомогою індивідуальних поліелектролітів та полімерів природного чи синтетичного походження переважно в розчинах докладно описано в науковій літературі. Відновлення солей міді та срібла у плівках поліелектроліт-металічних комплексів з утворенням наночастинок дає змогу більш ефективно стабілізувати ці наночастинок з заданою структурою, морфологією та розподілом за розмірами.
2. Розроблено методики синтезу зразків поліелектролітних комплексів, поліелектроліт-металічних комплексів і мідь- та срібловмісних наноккомпозитів шляхом відновлення іонів металів (з використанням хімічних відновників борогідриду натрію, гідразину та аскорбінової кислоти), термохімічного відновлення (при цьому полімерна матриця виконує функцію відновника та стабілізатора наночастинок) і хімічного відновлення під дією постійних магнітного та електричного полів.
3. Для дослідження залучено набір сучасних експериментальних методів: рентгенографія (методи широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів), трансмісійна електронна мікроскопія, ІЧ-спектроскопія, теплофізичні, термомеханічні, електрофізичні, фізико-механічні методи, дослідження антимікробних властивостей та інше, що дало змогу об'єктивно і всебічно вивчити структуру та властивості обраних мідь- та срібловмісних наноккомпозитів.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛЕЛЕКТРОЛІТНИХ ТА ПОЛЕЛЕКТРОЛІТ-МЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ

3.1. Поліелектролітні комплекси

Особливості структури та властивості поліелектролітних комплексів

Для досліджуваного ряду ПЕК доказом наявності позитивно заряджених аміногруп є смуга деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_n^+)$ у діапазоні $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ та смуга валентних коливань $\nu(\text{NH}_n^+)$ в області $2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.1).

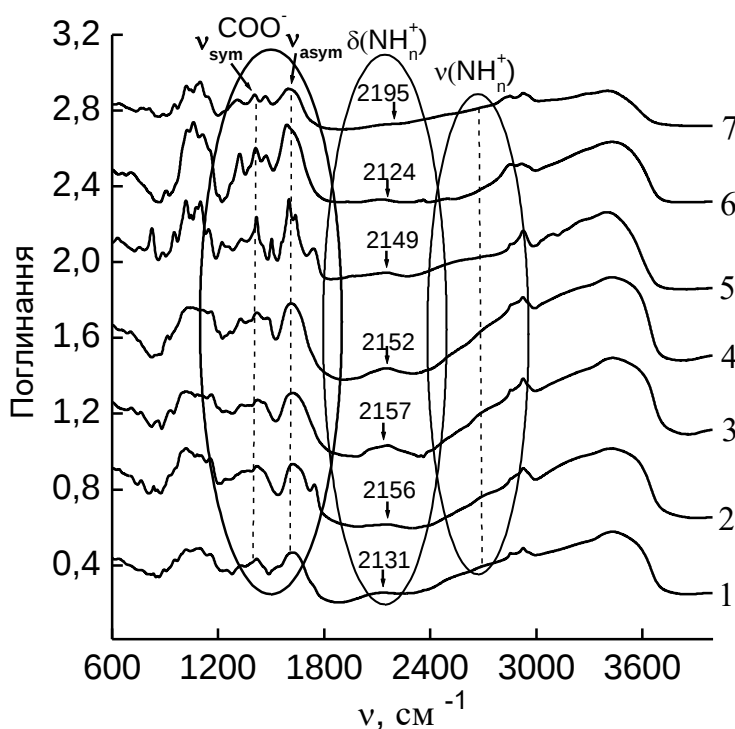


Рис. 3.1. ІЧ-Фур'є-спектри поліелектролітних комплексів пектин-хітозан (1), пектин-аніонний крохмаль (2), аніонний крохмаль-катіонний крохмаль (3), КМЦ-катіонний β -ЦД (4), пектин-П4ВП (5), КМЦ-ПЕІ (6), пектин-ПЕІ (7).

На всіх спектрах ПЕК дві інтенсивні смуги в області $1417\text{--}1423\text{ см}^{-1}$ та $1616\text{--}1623\text{ см}^{-1}$ можуть бути віднесені до симетричних $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ і асиметричних

$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ валентних коливань іонізованих карбоксильних груп, що підтверджує утворення поліелектролітних комплексів [179].

На рис. 3.2, а–г наведено ІЧ-спектри індивідуальних поліелектролітів різної хімічної будови та поліелектролітних комплексів на їх основі.

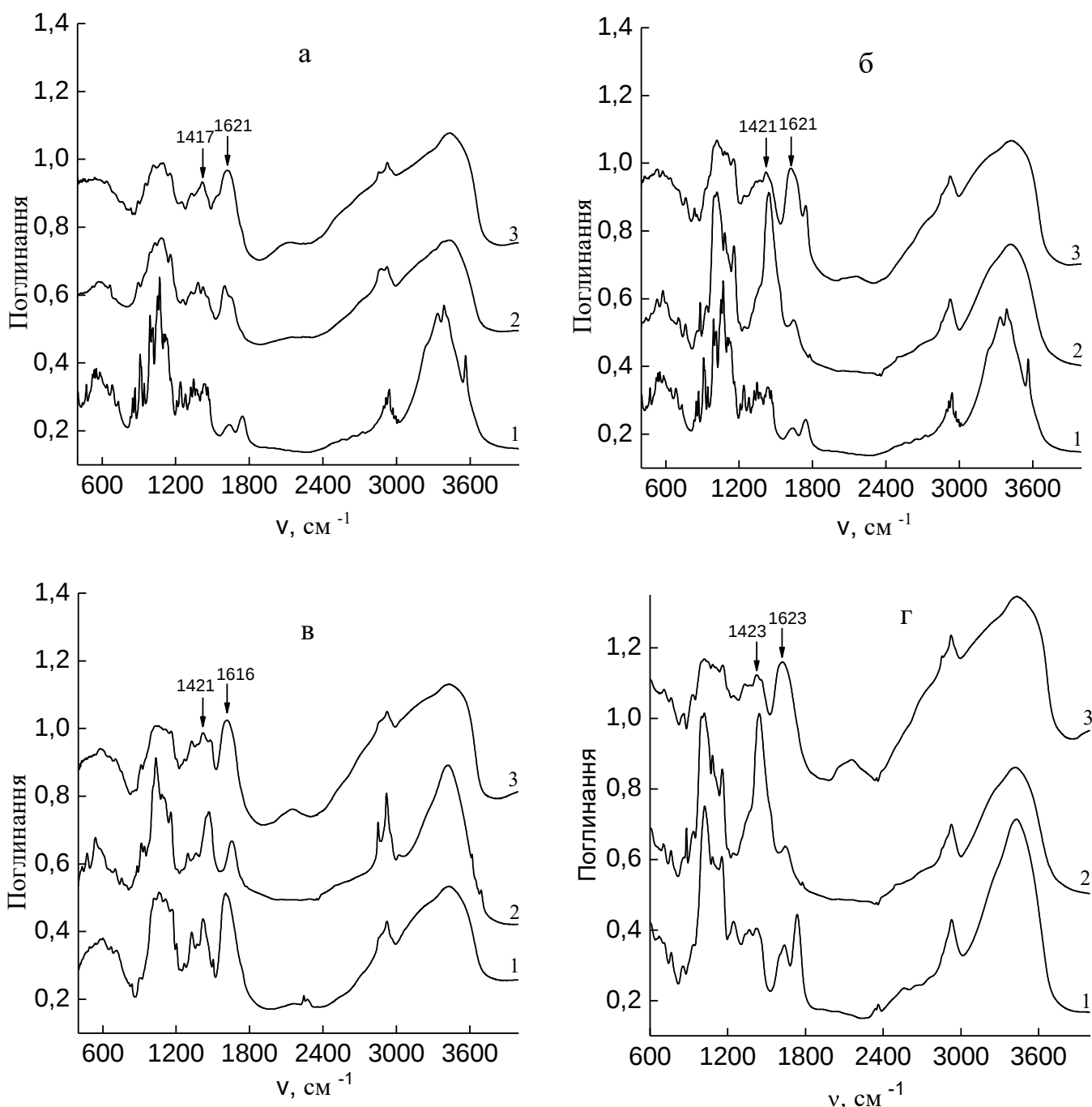


Рис. 3.2. ІЧ-спектри зразків а) пектин (1), хітозан (2) пектин–хітозан (3); б) пектин (1), катіонний крохмаль (2) пектин–катіонний крохмаль (3); в) Na-КМЦ (1), катіонний β -ЦД (2) КМЦ–катіонний β -ЦД (3); г) аніонний крохмаль (1), катіонний крохмаль (2), аніонний крохмаль–катіонний крохмаль (3).

На спектрах аніонних зразків пектину, Na-КМЦ і карбоксиметилкрохмалю та катіонних зразків β -ЦД і крохмалю є характерні смуги поглинання в області від 1020 до 1170 см^{-1} , які відносяться до коливань C–O-груп глюкопіранозних фрагментів. В інтервалі від 2700 до 3700 см^{-1} спостерігаються смуги поглинання, які відповідають коливанням –OH- і –CH-груп, а також коливанням внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. У спектрах пектину і синтезованого карбоксиметилкрохмалю спостерігаються смуги поглинання груп C=O з піком 1730 см^{-1} , які відносяться до карбоксильних груп, а в спектрах отриманих катіонних β -ЦД і крохмалю – смуги поглинання $\nu = 1445 \text{ см}^{-1}$, які можна віднести до деформаційних коливань C–H метиленової і метальної груп. У спектрі зразка Na-КМЦ зафіксовано широку смугу з піком 1600 см^{-1} , яка відповідає COO^- -групам. У спектрі зразка хітозану є смуга при 1650 см^{-1} , віднесена до коливань C=O амідної групи (амід I), розташованої в ацетильованих ланках хітозану. Смуга при 1600 см^{-1} є результатом NH коливань аміно- і амідної груп (амід II).

На всіх спектрах ПЕК дві інтенсивні смуги в області 1417–1423 см^{-1} та 1616–1623 см^{-1} можуть бути віднесені до симетричних і асиметричних валентних коливань іонізованих карбоксильних груп, що підтверджує утворення катіон-аніонних комплексів.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм досліджуваних зразків показав, що ПЕК на основі аніонного та катіонного полісахаридів мають аморфно-кристалічну структуру (рис. 3.3, криві 1–4) [180–182], тоді як ПЕК на основі аніонної складової (полісахариду) й катіонної складової синтетичного походження (ПЕІ, П4ВП) мають аморфну структуру (криві 5–7). Встановлено, що структура ПЕК відрізняється від структури індивідуальних аніонного та катіонного поліелектролітів, що є доказом утворення поліелектролітних комплексів. Середня величина періоду d ближнього впорядкування фрагментів макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ПЕК (середня брегтівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного й

катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК), згідно з рівнянням (2.1), для зразків пектин-хітозан є найменшою і становить 4,1 Å, а для зразків КМЦ-катіонний β -ЦД є найбільшою і становить 4,6 Å, що пов'язано з хімічною будовою та особливостями взаємодії протилежно заряджених поліелектролітів (табл. 3.1).

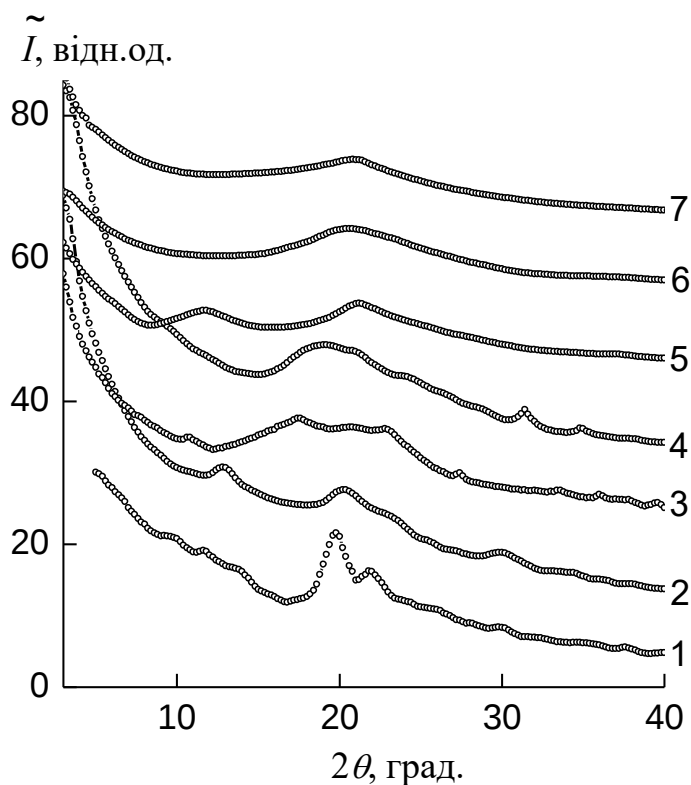


Рис. 3.3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми поліелектролітних комплексів пектин-хітозан (1), пектин-аніонний крохмаль (2), аніонний крохмаль-катіонний крохмаль (3), КМЦ-катіонний β -ЦД (4), пектин-П4ВП (5), КМЦ-ПЕІ (6), пектин-ПЕІ (7).

Проведена оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) поліелектролітних комплексів з аморфно-кристалічною структурою за методом Метьюза, згідно рівняння (2.3) показала, що він найвищий для зразків пектин-хітозан та пектин – катіонний крохмаль (табл. 3.1), що обумовлено високим рівнем кристалічності індивідуальних полісахаридів. Термічну поведінку поліелектролітних комплексів вивчали методом термогравіметричного аналізу. З аналізу кривих ТГА поліелектролітних комплексів пектин-хітозан, пектин – катіонний крохмаль, аніонний крохмаль-катіонний крохмаль, КМЦ – катіонний β -ЦД, пектин-ПЕІ було встановлено, що в інтервалі температур від 30 до 200 °C випаровується вода, яка

міститься в поліелектролітних комплексах.

Таблиця 3.1

Структурні та фізико-хімічні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	d , Å (ШРКРРП)	$X_{кр}$, % (ШРКРРП)	w_{H_2O} , мас % (ТГА)	$T_{n.д. (ПЕК)}$, °C (ТГА)	$T_{с(ПЕК)}$, °C (ТМА)	ε , % ($T=120^\circ\text{C}$) (ТМА)
пектин– хітозан	4,1	72,7	6,6	217	52	14,4
пектин– катіонний крохмаль	4,4	75,0	1,1	146	51	6,7
аніонний крохмаль– катіонний крохмаль	4,4	42,0	10,8	275	70	20,0
КМЦ– катіонний β -ЦД	4,6	52,2	11,3	274	58	18,0
пектин– П4ВП	4,2	—	—	—	63	22,6
КМЦ–ПЕІ	4,3	—	—	—	60	45,0
пектин–ПЕІ	4,3	—	1,3	181	53	40,0

Виявлено, що поліелектролітні комплекси аніонний крохмаль–катіонний крохмаль та КМЦ – катіонний β -ЦД містять найбільшу кількість води (табл. 3.1). Термічна деструкція вихідних полімерів пектин, хітозан, крохмаль, Na-КМЦ, β -ЦД і ПЕІ починається за температури 220 °C, 244 °C, 287 °C, 273 °C, 322 °C і 301 °C відповідно [183–186]. Було виявлено, що для досліджуваних зразків на основі протилежно заряджених поліелектролітів температура початку деструкції становить 217 °C (пектин–хітозан), 146 °C (пектин – катіонний крохмаль), 275 °C (аніонний крохмаль – катіонний крохмаль), 274 °C (КМЦ – катіонний β -ЦД) та 181 °C (пектин–ПЕІ) (табл. 3.1). У загальному випадку термічна стабільність отриманих ПЕК визначається термічною стабільністю індивідуальних компонентів. Нижча температура початку руйнування

пектинових комплексів спричинена меншою термічною стабільністю самого пектину.

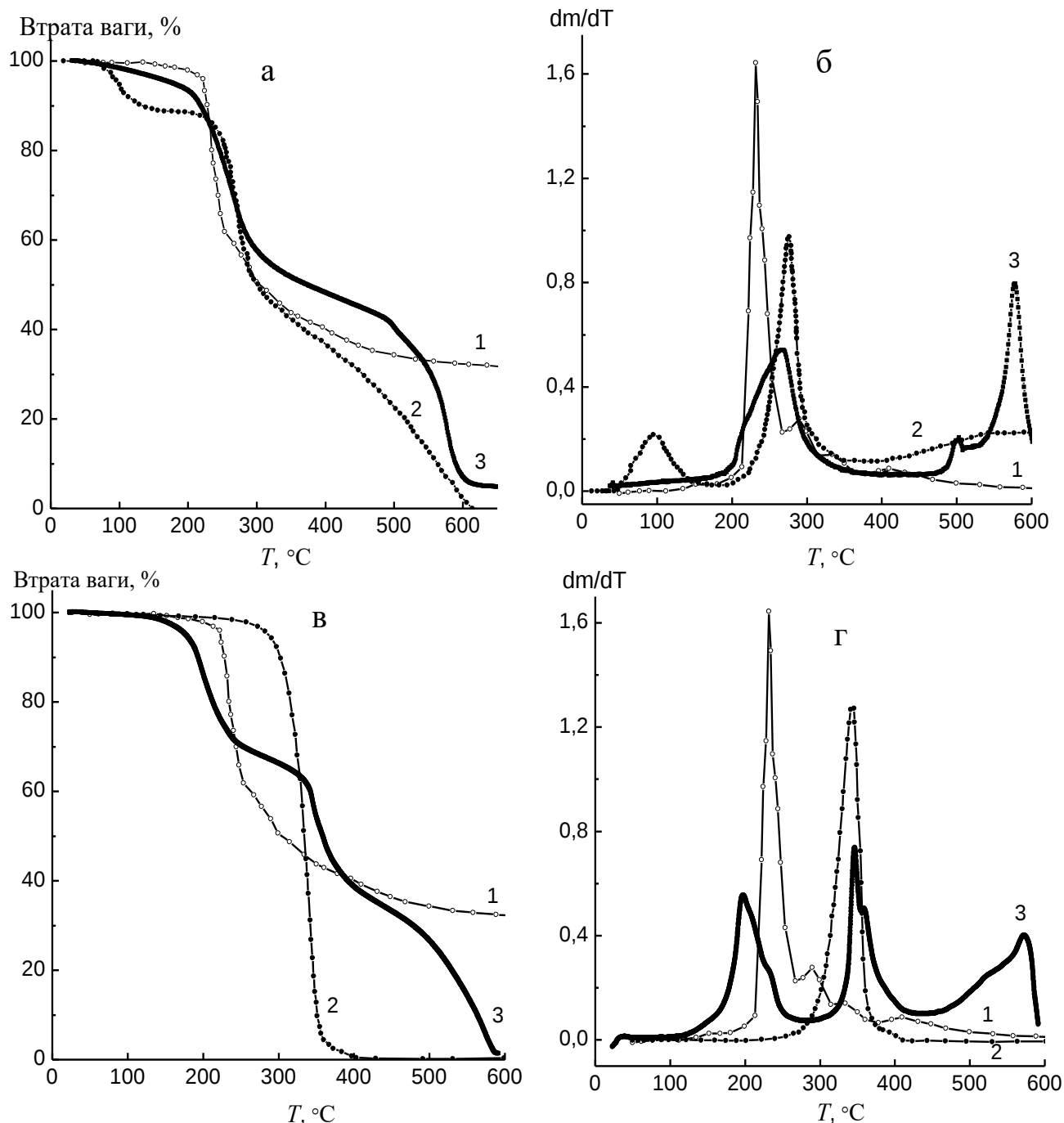


Рис. 3.4. Криві ТГА (а, в) та ДТГА (б, г) пектину (1, а, б), хітозану (2, а, б), пектин-хітозан (3, а, б) та пектину (1, в, г), ПЕІ (2, в, г), пектин-ПЕІ (3, в, г).

ПЕК на основі модифікованих крохмалів більш термостійкі, ніж поліелектролітні комплекси з пектином, що зумовлено вищою термостабільністю крохмалю. Примітно, що розкладання ПЕК на різних стадіях є відмінним від

деструкції індивідуальних поліелектролітів, що підтверджує утворення ПЕК типу а-полісахарид–к-полісахарид та а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт (рис. 3.4).

Дослідження термомеханічної поведінки полімерних систем а-полісахарид–к-полісахарид та а-полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт показали, що для поліелектролітних комплексів пектин–хітозан та пектин–ПЕІ зафіксовано спільну температуру склування, яка становить 51,5 °С та 53 °С відповідно і є відмінною від T_c окремих поліелектролітів, що є доказом утворення ПЕК (рис. 3.5).

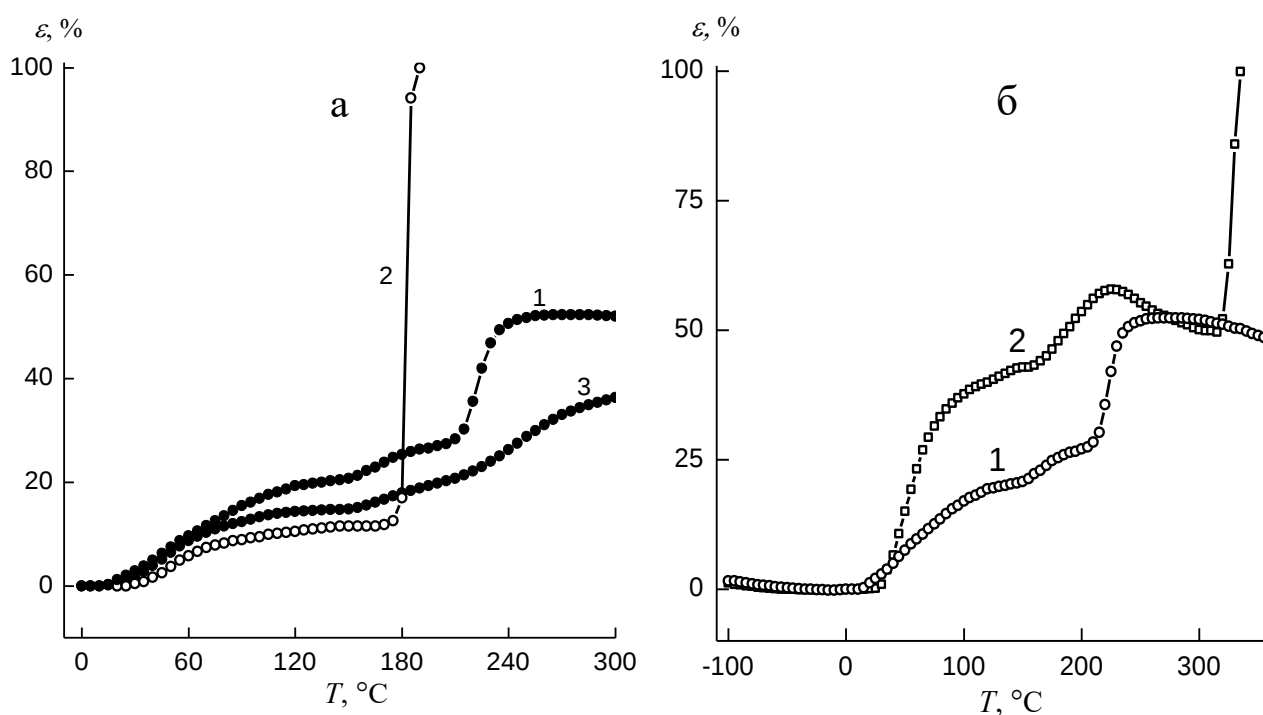


Рис. 3.5. Термомеханічні криві поліелектролітів поліелектролітних комплексів на їх основі (а) пектин (1), хітозан (2), пектин–хітозан (3); (б) пектин (1), пектин–ПЕІ (2).

Іншим доказом утворення поліелектролітних комплексів на основі протилежно заряджених поліелектролітів є результати аналізу концентраційної залежності експериментальної ($T_{c(ПЕК)}$) (табл. 3.1) та обчисленої за рівняннями Вуда $T_{c(ПЕК)}^* = w_1 T_{C1} + w_2 T_{C2}$ чи Фокса $T_{c(ПЕК)}^{*-1} = w_1 T_{C1}^{-1} + w_2 T_{C2}^{-1}$ (w_1 і w_2 – мольні частки компонентів (протилежно заряджених ПЕ) ПЕК ($w_1 + w_2 = 1$), а T_{C1} і T_{C2} –

температура склування складових ПЕК) спільної температури склування аніонного й катіонного поліелектролітів $T_{c(ПЕК)}^*$ [187–189].

Встановлено, що обидва типи досліджуваних ПЕК пектин–хітозан та пектин–ПЕІ демонструють позитивне відхилення кривої концентраційної залежності експериментальних значень $T_{c(ПЕК)}$ від графіка відповідних значень $T_{c(ПЕК)}^*$, обчислених за рівняннями Вуда чи Фокса виходячи зі значень T_c вихідних поліелектролітів, що є свідченням утворення поліелектролітних комплексів (рис. 3.6).

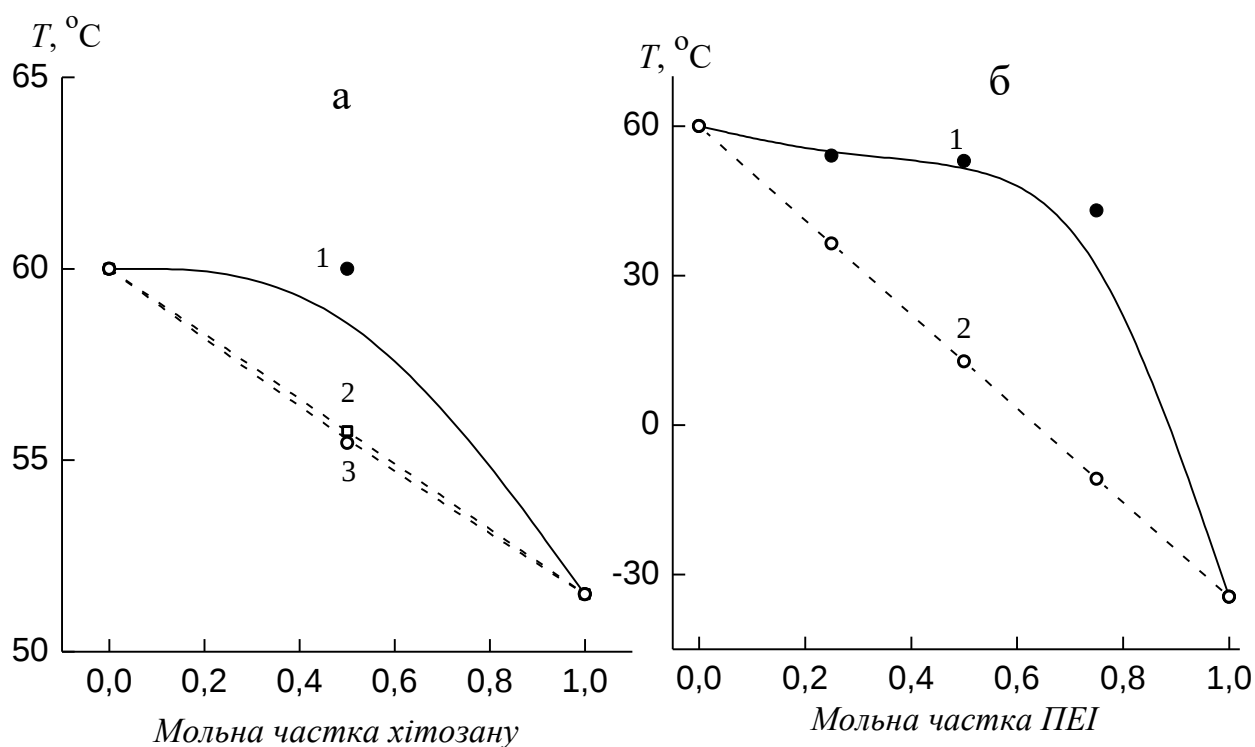


Рис. 3.6. Концентраційна залежність експериментальних значень $T_{c(ПЕК)}$ (1) і розрахованих із рівнянь Вуда (2) чи Фокса (3) значень $T_{c(ПЕК)}^*$ для поліелектролітних комплексів пектин–хітозан (а) та пектин–ПЕІ (б).

Поліелектролітні комплекси на основі пектину і ПЕІ [187]

При порівнянні ширококутових рентгенівських дифрактограм катіонного та аніонного поліелектролітів, на основі яких формували ПЕК (рис. 3.7), виявили, що ПЕІ характеризується лише ближнім упорядкуванням при трансляції в просторі фрагментів його макромолекулярних ланцюгів, тоді як пектин має

аморфно-кристалічну структуру (рис. 3.7). Про це свідчить прояв на дифрактограмі ПЕІ (крива 1) одного дифракційного максимуму дифузного типу, судячи з кутової напівширини – аморфного гало, кутове положення ($2\theta_m$) якого становить близько $19,2^\circ$. Середня величина періоду d ближнього упорядкування фрагментів макроланцюгів ПЕІ при розміщенні їх у просторі (в об'ємі ПЕК), згідно з рівнянням Брегга (2.1), становить $4,6 \text{ \AA}$. На рентгенівській дифрактограмі порошку пектину (рис. 3.7, крива 2) присутня велика кількість синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_m \sim 16,8^\circ$, які вказують на аморфно-кристалічну структуру цього полісахариду. Проведена оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) пектину за методом Метьюза (2.3) показала, що він становить близько 65%.

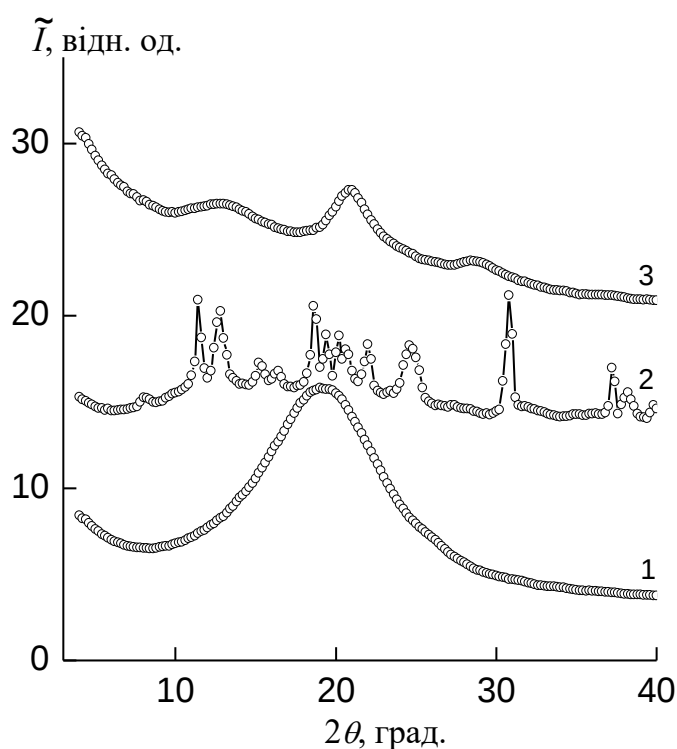


Рис. 3.7. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕІ (1) порошкоподібного зразка пектину (2) і плівки пектину (3).

Середній ефективний розмір кристалітів (L) пектину, оцінений методом Шеррера (2.2), становить $L \sim 17,5 \text{ нм}$ (для розрахунків використовували синглетні

дифракційні максимуми при $2\theta_m = 18,7$ і $30,8^\circ$). Однак рентгенівська дифрактограма зразка пектину у вигляді плівки, отриманої з 5%-го водного розчину, як і при формуванні ПЕК, має лише контури основних за інтенсивністю груп дифракційних максимумів, присутніх на дифрактограмі порошкоподібного зразка пектину (криві 2 і 3), що свідчить про низьку швидкість кристалізації пектину, а також про релаксаційний характер процесів структуроутворення, загалом властивий усім високомолекулярним сполукам. Поліелектролітні комплекси, утворені за різного мольного співвідношення аніонного і катіонного поліелектролітів, характеризуються ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах зразків ПЕК стехіометричного складу (1:1) та збагачених пектином (3:1) одного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$, а для зразка ПЕК, збагаченого ПЕІ (1:3) – при $2\theta_m \sim 20,4^\circ$ (рис. 3.8, криві 1–3). Відповідно до цього середня величина періоду ближнього впорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених поліелектролітів у ПЕК (брегівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного й катіонного поліелектролітів в об'ємі ПЕК) становить 4,3 та 4,4 Å відповідно.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК із різним мольним співвідношенням аніонного (пектину) і катіонного (ПЕІ) поліелектролітів показав існування інтермолекулярної взаємодії їх протилежно заряджених компонентів (рис. 3.8).

Підтвердженням цього висновку є порівняння експериментальних рентгенівських дифрактограм ПЕК із розрахунковими в припущенні адитивних внесків компонентів ПЕК у дифракційну картину, тобто за відсутності взаємодії протилежно заряджених поліелектролітів, які утворюють ПЕК:

$$I_{ad} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де: w_1 , w_2 – мольні частки пектину та ПЕІ у складі ПЕК відповідно, а I_1 , I_2

— експериментальні значення інтенсивності ширококутового розсіювання рентгенівських променів.

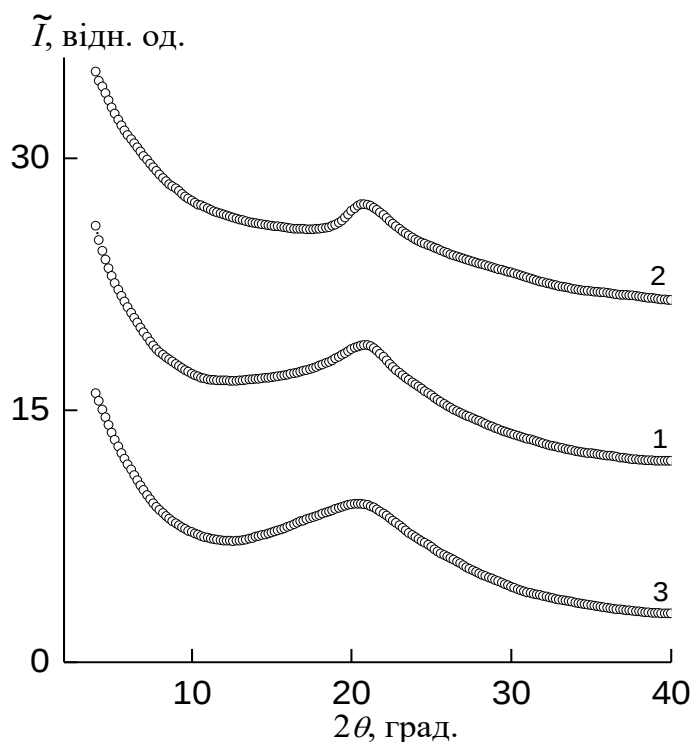


Рис. 3.8. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК, у яких МС [пектин]:[ПЕІ] = 1:1 (1), 3:1 (2), 1:3 (3).

Як видно, експериментальна рентгенівська дифрактограма ПЕК стехіометричного складу (рис. 3.9, крива 2) істотно відрізняється від відповідної дифрактограми, розрахованої за вказаною вище адитивною схемою (крива 2'). Це проявляється в наявності на розрахунковій дифрактограмі максимумів при $2\theta_m \sim 13,0^\circ$ і $28,5^\circ$, які характеризують структуру пектину в складі ПЕК (криві 1, 2'), і дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 19,2^\circ$, який характеризує структуру ПЕІ (криві 2', 3). Виявлена значна відмінність експериментальної рентгенівської дифрактограми ПЕК стехіометричного складу від відповідної дифрактограми, розрахованої за адитивним принципом, є доказом існування інтенсивної інтермолекулярної взаємодії в об'ємі сумішей пектину і ПЕІ.

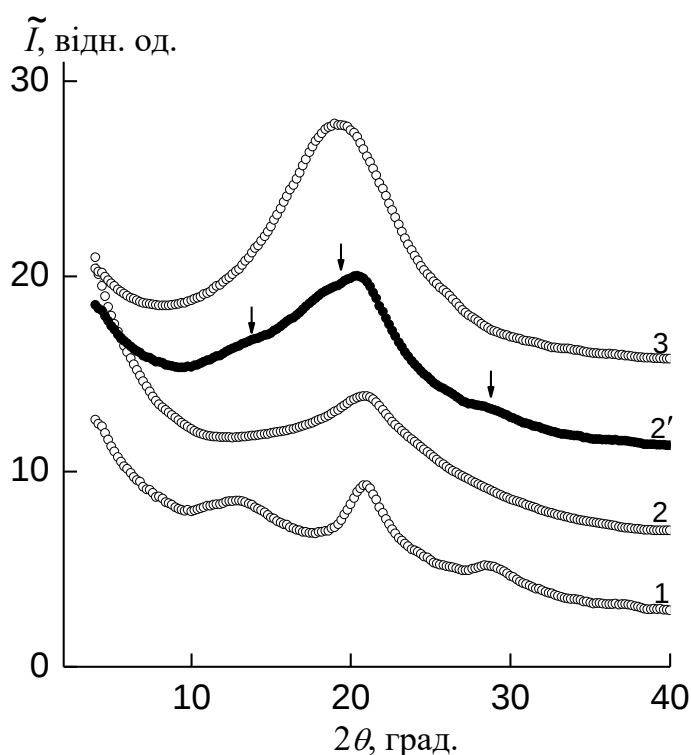


Рис. 3.9. Ширококутові рентгенівські дифрактограми плівки пектину (1), ПЕІ (3) та експериментальна (2) й адитивна дифрактограми (2') стехіометричних ПЕК на основі пектину і ПЕІ.

Для виявлення впливу температури на структуру ПЕК виконано відповідне температурне дослідження. З порівняння ширококутових рентгенівських дифрактограм ПЕК стехіометричного складу, досліджених за температури $T = 20 \pm 2$ °C і $T = 170 \pm 2$ °C (за даними термомеханічного аналізу 170 °C – температура плавлення аніонного ПЕ у складі ПЕК), та порошкоподібного зразка пектину (рис. 3.10, криві 1–3) можна зробити висновок, що при нагріванні у зразку ПЕК послідовно відбуваються процеси руйнування поліелектролітних комплексів і кристалізації пектину у складі ПЕК. Це супроводжується значним зміщенням дифракційного максимуму, який характеризує ближнім упорядкуванням фрагментів макромолекулярних ланцюгів аніонного й катіонного поліелектролітів у складі ПЕК, в область менших кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ) з $20,8^\circ$ до $17,4^\circ$ і, відповідно, збільшенням середньої величини брегтівської відстані між

макромолекулярними ланцюгами з 4,3 Å до 5,1 Å (криві 1, 2).

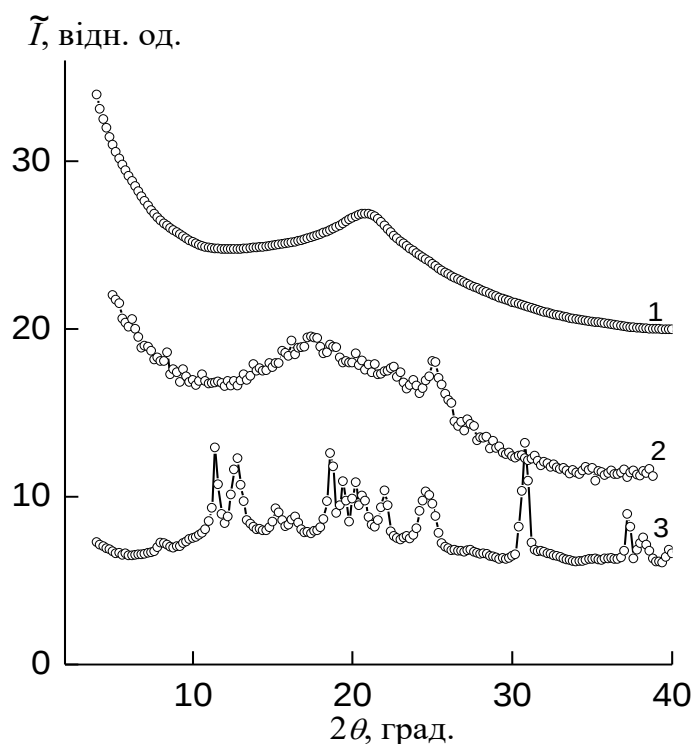


Рис. 3.10. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК стехіометричного складу на основі пектину і ПЕІ, досліджених при $T = 20 \pm 2$ °C (1) і $T = 170 \pm 2$ °C (2), та порошкоподібного зразка пектину (3).

При проведенні аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних систем, представлених у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 3.11), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$, встановлено, що зразки ПЕК, збагачених пектином та ПЕІ (3:1, 1:3 відповідно), характеризуються гетерогенністю структури, тобто існуванням в їх об'ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини). Це означає, що в їх об'ємі присутні не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Водночас відсутність інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на неупорядковане розміщення в просторі областей гетерогенності різного типу.

З аналізу значень інваріанта Q' , розрахованого за рівнянням (2.4), для

досліджуваних полімерних систем (табл. 3.2) видно, що відносний рівень гетерогенності структури зразка ПЕК, збагаченого ПЕІ (1:3) вищий порівняно зі зразками ПЕК стехіометричного складу та збагачених пектином (1:1, 3:1 відповідно).

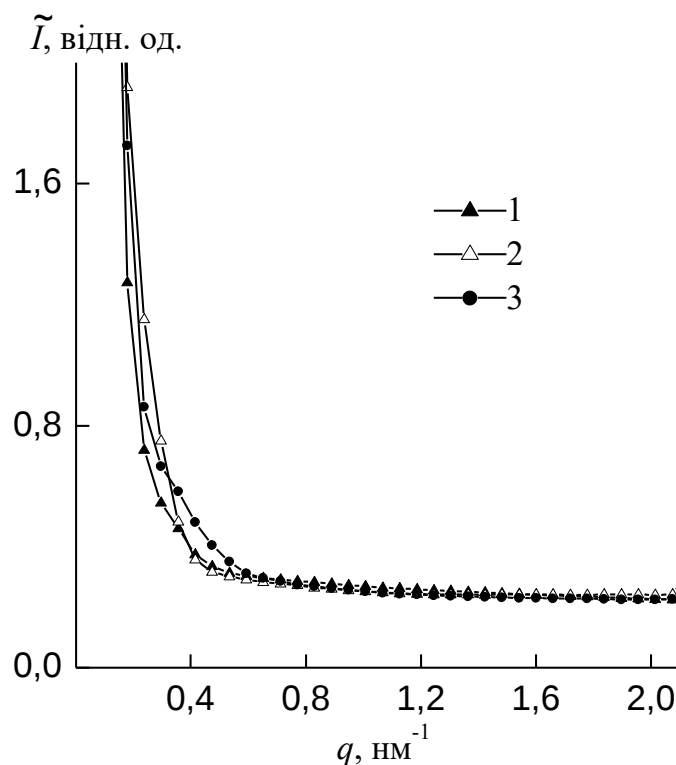


Рис. 3.11. Профілі інтенсивності (при щільній колімації) малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків ПЕК, у яких МС [пектин]:[ПЕІ] = 1:3 (1), 1:1 (2), 3:1 (3).

В результаті проведеного розрахунку параметра l_p за рівнянням (2.5) встановлено, що зразки ПЕК, збагачені пектином чи ПЕІ (3:1, 1:3 відповідно), характеризуються гетерогенною структурою, тоді як зразки ПЕК стехіометричного складу (1:1) є структурно гомогенними (табл. 3.2).

Поведінку зразків ПЕК при нагріванні вивчали методом термомеханічного аналізу. Аналіз термомеханічних кривих ПЕК стехіометричного складу (1:1) та збагачених пектином (3:1) (рис. 3.12, криві 2, 3) показав, що в області температур від 25 до 115 °С і від 270 до 370 °С відбуваються температурні переходи, пов'язані з температурою структурного склування і текучості відповідно.

Таблиця 3.2

Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок ПЕК МС [пектин]:[ПЕІ]	l_p , нм	Q' , відн.од.	$T_{c(ПЕК)}$, °C	$T_{m(ПЕК)}$, °C
1:3	12	7,8	43	330
1:1	—	6,2	53	319
3:1	38	6,1	54	319

Крім цього, в області температур від 80 до 245 °C існує температурний перехід, пов'язаний з плавленням кристалітів пектину в об'ємі ПЕК, що спричинює стрибок деформації (криві 1–3). Це підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.10).

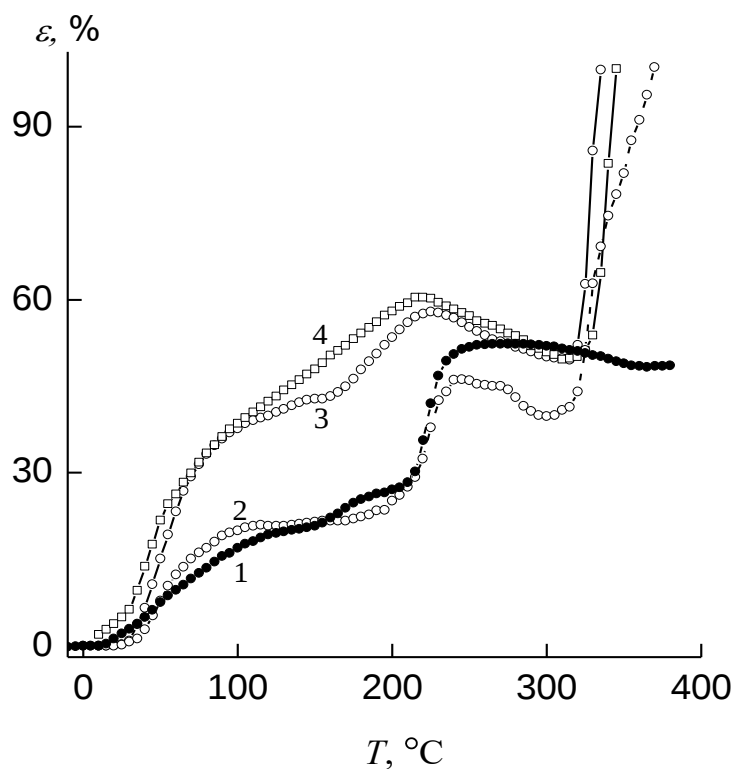


Рис. 3.12. Термомеханічні криві пектину (1) та зразків ПЕК на основі пектину та ПЕІ, в яких МС [пектин]:[ПЕІ] = 3:1 (2), 1:1 (3), 1:3 (4).

Термомеханічна поведінка ПЕК, збагачених ПЕІ (1:3), відзначається відсутністю стрибкоподібного росту деформації (крива 4); вони характеризуються значно нижчою температурою структурного склування T_c та вищою температурою переходу у в'язкотекучий стан (T_m) порівняно з іншими зразками ПЕК (табл. 3.2).

У перспективі подальших досліджень необхідно було вивчити електричні властивості досліджуваних зразків ПЕК. Як показали результати, усі вони є діелектриками (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Електрична провідність досліджуваних поліелектролітних комплексів

Зразок ПЕК МС [пектин]:[ПЕІ]	σ_{dc} , См/см
1:3	$0,26 \times 10^{-10}$
1:1	$0,8 \times 10^{-11}$
3:1	$0,49 \times 10^{-11}$

Поліелектролітні комплекси на основі Na-солі пектину і П4ВП гідрохлориду [190, 191]

При порівнянні ширококутових рентгенівських дифрактограм катіонного та аніонного поліелектролітів, на основі яких формували ПЕК (рис. 3.13), виявили, що катіонний ПЕ характеризується ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі як основних макромолекулярних ланцюгів, так і їхніх бічних відгалужень – піридинових циклів (рис. 3.13, крива 1), тоді як пектин має аморфно-кристалічну структуру (рис. 3.14, криві 1–3). Аналіз атомного складу макромолекул П4ВП показав, що малоінтенсивний максимум при $2\theta_{max} \approx 10,6^\circ$ характеризує ближнє упорядкування основних макроланцюгів, а при $2\theta_{max} \approx 19,7^\circ$ – їхніх бічних відгалужень (піридинових циклів) (рис. 3.13, крива 1).

Привертає увагу той факт, що протонування піридинових циклів соляною кислотою суттєво змінює кутове положення (практично без зміни інтенсивності) як основного (з $19,7^\circ$ до $22,7^\circ$), так і вторинного (з $10,6^\circ$ до $9,4^\circ$) за інтенсивністю дифракційних максимумів при переході від П4ВП до П4ВП гідрохлориду (рис. 3.13). Така зміна дифракційної картини є результатом електростатичної взаємодії піридинових циклів. При цьому середня відстань (d) між основними макроланцюгами, згідно з рівнянням (2.1), зростає з $8,3 \text{ \AA}$ до $9,4 \text{ \AA}$, тоді як бреггівський період чергування у просторі піридинових циклів зменшується з $4,5 \text{ \AA}$ до $3,9 \text{ \AA}$.

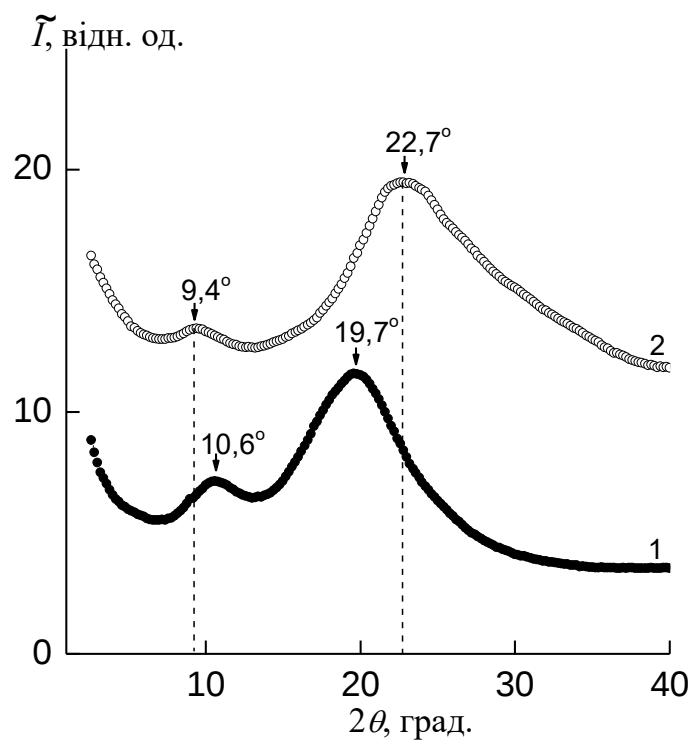


Рис. 3.13. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків П4ВП (1) та П4ВП гідрохлориду (2).

Як було зазначено вище, для порошку пектину характерна аморфно-кристалічна структура (рис. 3.14, крива 1).

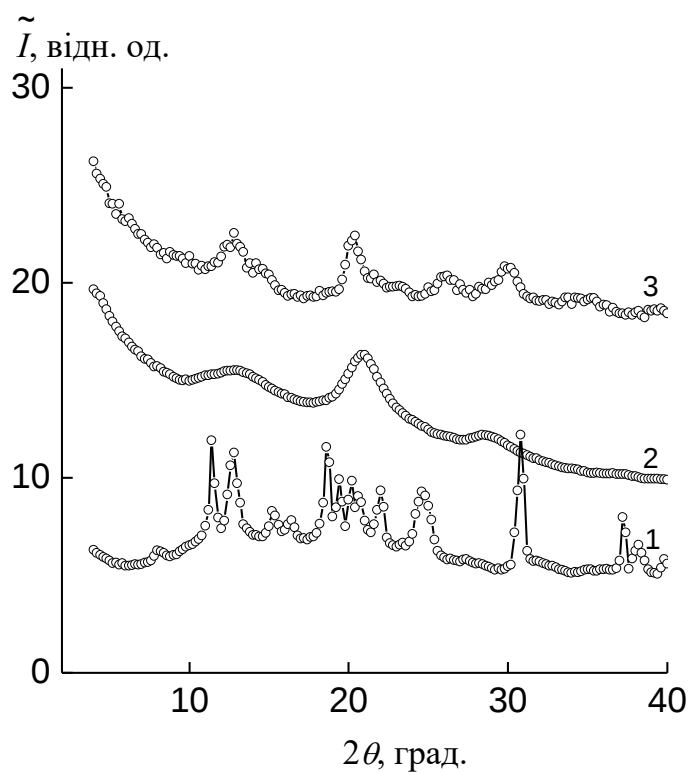


Рис. 3.14. Ширококутові рентгенівські дифрактограми порошкоподібного зразка пектину (1), плівки пектину (2) та Na-пектину (3).

Однак рентгенівська дифрактограма зразка пектину у вигляді плівки, сформованої з 5%-го водного розчину, як і при формуванні ПЕК, містить лише контури основних за інтенсивністю груп дифракційних максимумів, присутніх на дифрактограмі порошкоподібного зразка пектину (криві 1 і 2), що свідчить про низьку швидкість кристалізації пектину. Аналіз дифрактограми натрієвої солі пектину (Na-пектину) показав, що вона характеризується аморфно-кристалічною структурою (крива 3). При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК, утворених різною кількістю аніонного та катіонного ПЕ, виявлено, що вони характеризуються аморфною та аморфно-кристалічною структурою (рис. 3.15).

Стехіометричний ПЕК, утворений еквімольною кількістю пектину і П4ВП, характеризується ближнім 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 $2\theta_m \sim 21,2^\circ$ (крива 4).

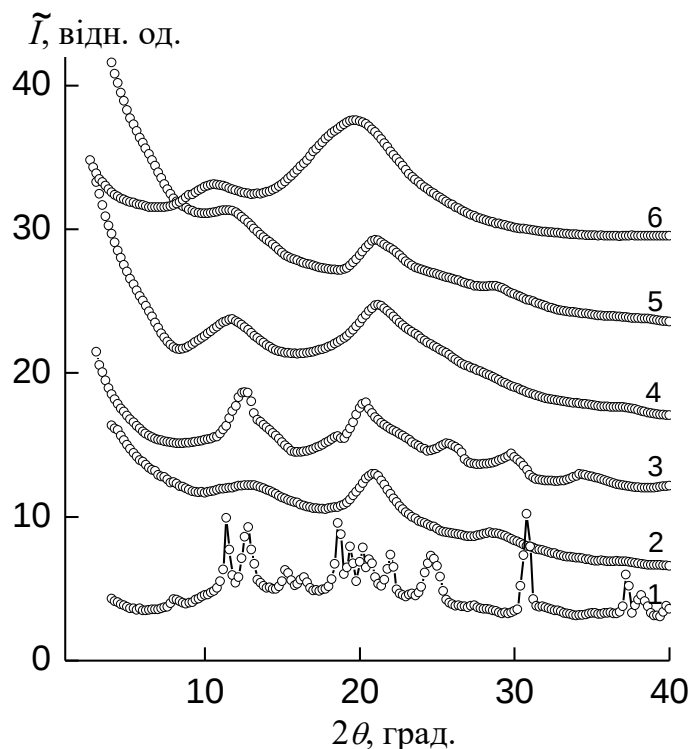


Рис. 3.15. Ширококутові рентгенівські дифрактограми порошкоподібного зразка пектину (1), плівки пектину (2), ПЕК, у яких МС [пектин]:[П4ВП] = 3:1 (3), 1:1 (4), 1:3 (5), П4ВП (6).

Середня величина періоду ближнього впорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ПЕК (середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного і катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК), розрахована за рівнянням (2.1), становить 4,2 Å. Варто зазначити, що на дифрактограмі ПЕК стехіометричного складу змінюється кутове положення вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму (з 10,6° до 11,8°) порівняно з чистим П4ВП (криві 4, 6). При цьому середня відстань (d) між основними макроланцюгами П4ВП у складі ПЕК зменшується з 8,3 Å до 7,5 Å. Поліелектролітні комплекси, збагачені пектином чи П4ВП, характеризуються структурним проявом відповідної складової (рис. 3.15, криві 1–3 та 5, 6).

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК із різним мольним співвідношенням аніонного (пектину) і катіонного (П4ВП) поліелектролітів показав існування інtermолекулярної взаємодії протилежно заряджених компонентів (рис. 3.15). Підтвердженням цього висновку є порівняння експериментальних рентгенівських дифрактограм ПЕК із розрахунковими в припущенні адитивних внесків компонентів ПЕК у дифракційну картину, тобто за відсутності взаємодії між протилежно зарядженими поліелектролітами:

$$I_{ad} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де: w_1 , w_2 – мольні частки пектину та П4ВП у складі ПЕК відповідно, а I_1 , I_2 – експериментальні значення інтенсивності ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Як видно, експериментальна рентгенівська дифрактограма ПЕК стехіометричного складу (рис. 3.16, крива 2) істотно відрізняється від відповідної дифрактограми, розрахованої за вказаною вище адитивною схемою (крива 2'). Це проявляється у наявності на розрахунковій дифрактограмі максимумів при $2\theta_m \sim 13,0^\circ$, $20,7^\circ$ і $28,5^\circ$, які характеризують структуру пектину у складі ПЕК (криві 1, 2'), і дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 10,6^\circ$ та $19,7^\circ$, які характеризують структуру П4ВП (криві 2', 3). Виявлена значна відмінність експериментальної рентгенівської дифрактограми ПЕК стехіометричного складу

від відповідної дифрактограми, розрахованої за адитивним принципом, є доказом існування інтенсивної інтермолекулярної взаємодії в об'ємі сумішей пектину і П4ВП.

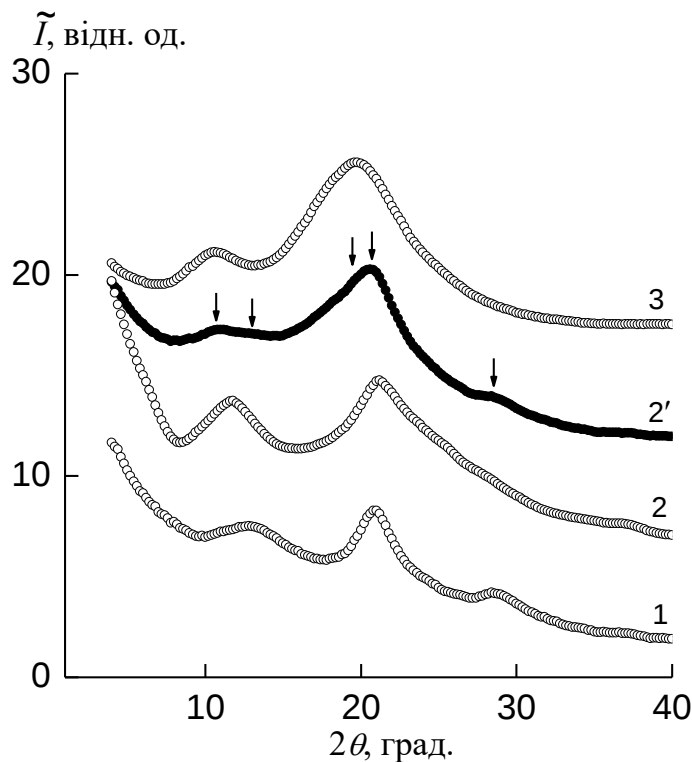


Рис. 3.16. Ширококутові рентгенівські дифрактограми плівки пектину (1), П4ВП (3) та експериментальна й адитивна дифрактограми стехіометричного ПЕК на основі пектину та П4ВП (2, 2').

Поряд із дослідженням структурної організації ПЕК було вивчено їх термомеханічну поведінку. Аналіз термомеханічної кривої пектину (рис. 3.17, а) показав, що в області значень температури від 15 до 125 °С відбувається структурне склування пектину, а в температурному інтервалі від 150 до 250 °С існує температурний перехід, ймовірно пов'язаний з плавленням кристалітів пектину. Відповідно при плавленні кристалічної фази пектину відбувається стрибок деформації. На противагу аніонному ПЕ термомеханічна крива П4ВП має класичний вигляд із температурою склування в області від 25 до 80 °С і текучості – від 140 до 190 °С.

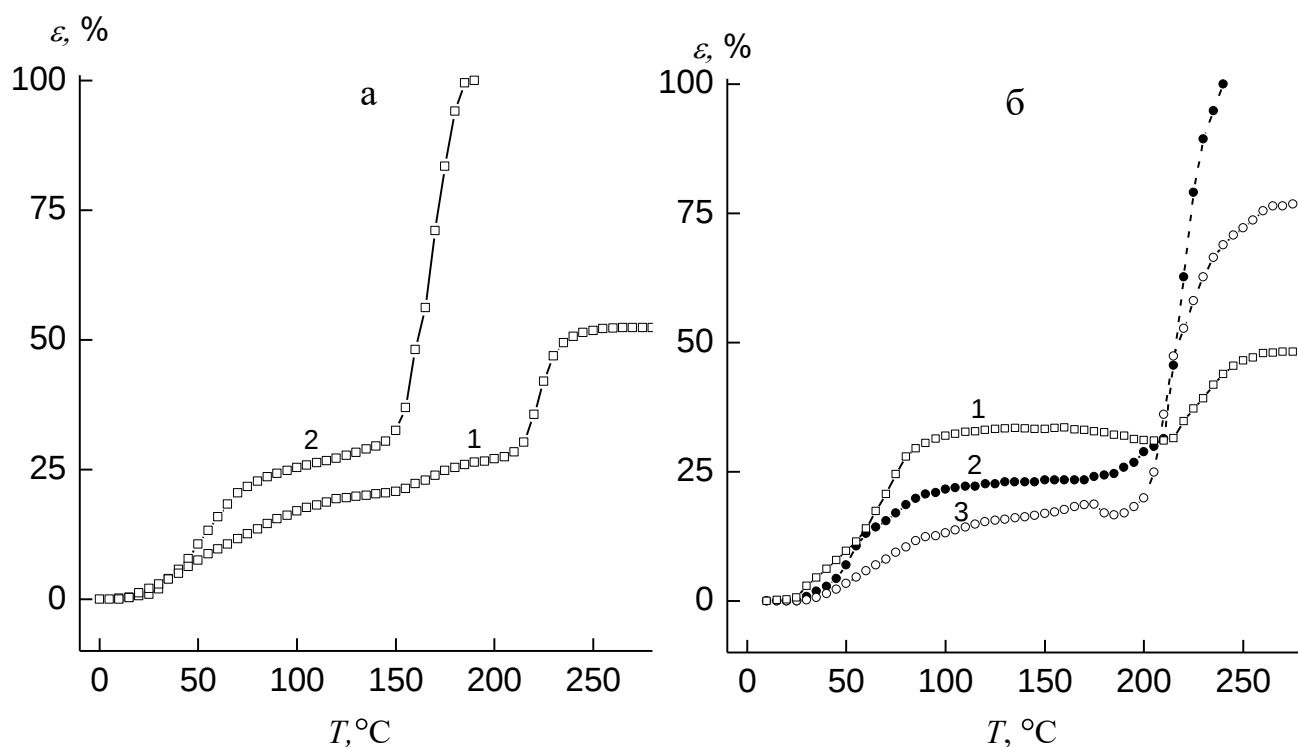


Рис. 3.17. Термомеханічні криві (а) пектину (1) та П4ВП (2); (б) ПЕК, у яких МС [пектин]:[П4ВП] = 3:1 (1), 1:1 (2), 1:3 (3).

При дослідженні термомеханічної поведінки зразків ПЕК, утворених різною кількістю аніонного та катіонного ПЕ, виявлено, що термомеханічна крива ПЕК стехіометричного складу має класичний вигляд і займає проміжне положення за рівнем деформації серед ПЕК, збагачених пектином або П4ВП (рис. 3.17, б). З аналізу термомеханічних кривих (рис. 3.17) було визначено температуру склування й текучості досліджуваних поліелектролітичних комплексів (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Температурні переходи в досліджуваних полімерних системах

Зразок ПЕК МС[пектин]:[П4ВП]	T_c , °C	T_m , °C
3:1	59	—
1:1	63	207
1:3	62	201

Поліелектролітні комплекси на основі натрієвої солі КМЦ і ПЕІ гідрохлориду [192, 193]

Як відомо [194], у вихідному стані Na-КМЦ має аморфну структуру як основних макроланцюгів, так і їх бічних (метилкарбоксильних і метилкарбоксилатних) відгалужень. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього аніонного поліелектроліту (рис. 3.18, крива 1) двох асиметричних дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало) різної інтенсивності, при цьому кутове положення ($2\theta_{max}$) основного за інтенсивністю максимуму становить $20,0^\circ$, а вторинного – $8,5^\circ$ (крива 1). Судячи з кількості атомів (електронів) у глюкозидному циклі і метилкарбоксилатному бічному відгалуженні, інтенсивніше аморфне гало ($2\theta_{max} \approx 20,0^\circ$) характеризує ближню впорядкованість при трансляції у просторі (об'ємі зразка Na-КМЦ) фрагментів основних макроланцюгів, а менш інтенсивне ($2\theta_{max} \approx 8,5^\circ$) – ближній порядок при розміщенні у просторі фрагментів метилкарбоксильних і метилкарбоксилатних бічних відгалужень. Згідно з рівнянням Брегга (2.1), середня величина періоду (d) ближнього порядку при розміщенні у просторі основних макромолекулярних ланцюгів в об'ємі Na-КМЦ становить $4,4 \text{ \AA}$, а їх бічних відгалужень – $10,4 \text{ \AA}$.

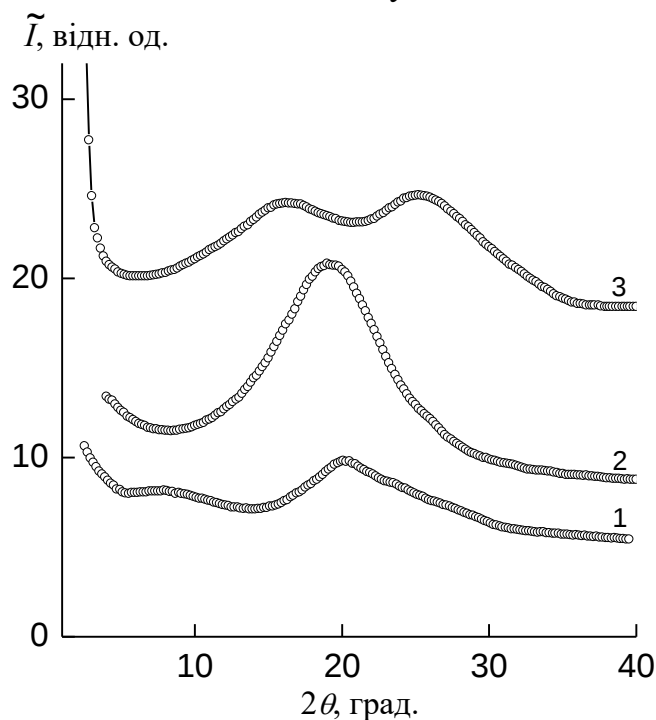


Рис. 3.18. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків Na-КМЦ (1), ПЕІ (2) та ПЕІ гідрохлориду (3).

Слід відзначити, що на дифрактограмі Na-КМЦ зафіксовано також прояв малопомітного аморфного гало при $2\theta_{max} \sim 35,6^\circ$, існування якого обумовлене ближнім упорядкуванням у просторі $-\text{ОН}$ -груп, що відгалужуються від глюкозидних циклів. На дифрактограмі ПЕІ гідрохлориду наявні два дифракційні максимуми дифузного типу при $2\theta_{max} \approx 16,2^\circ$ і $25,2^\circ$, на відміну від одного максимуму на дифрактограмі ПЕІ при $2\theta_{max} \approx 19,2^\circ$ (рис. 3.18, криві 2, 3). Прояв на рентгенівській дифрактограмі ПЕІ інтенсивного аморфного гало ($2\theta_{max} \approx 19,2^\circ$) характеризує ближній трансляційний порядок при розміщенні в просторі фрагментів його макромолекулярних ланцюгів. Середня величина періоду (d) для ПЕІ, згідно з рівнянням Брегга, становить $4,6 \text{ \AA}$.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК, утворених різною кількістю аніонного та катіонного поліелектролітів, показав, що вони мають аморфну структуру (рис. 3.19).

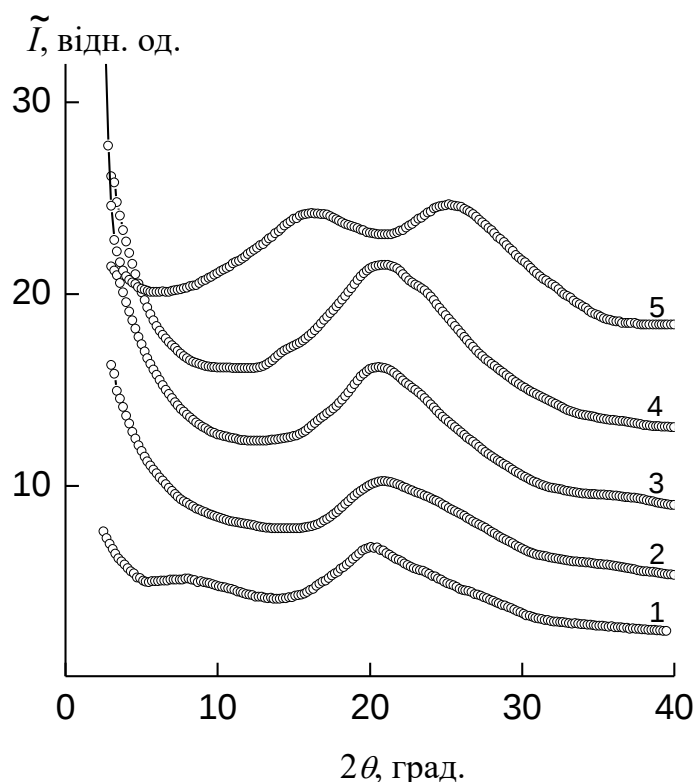


Рис. 3.19. Ширококутові рентгенівські дифрактограми Na-КМЦ (1), ПЕК, у яких МС $[\text{КМЦ}]:[\text{ПЕІ}] = 3:1$ (2), $1:1$ (3), $1:3$ (4) та ПЕІ гідрохлориду (5).

Досліджувана серія ПЕК характеризується ближнім упорядкуванням при

трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів, які входять до їх складу. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах зразків ПЕК дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ (криві 2–4). Середня величина періоду ближнього упорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених поліелектролітів в об'ємі ПЕК (середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного і катіонного поліелектролітів в об'ємі ПЕК), згідно з рівнянням Брегга (2.1), становить $4,3 \text{ \AA}$. Поряд із вивченням структурної організації ПЕК було досліджено їх термомеханічну поведінку. Аналіз термомеханічної кривої ПЕК стехіометричного складу (рис. 3.20, крива 1) показав, що в області значень температури від 20 до 120°C та від 210 до 340°C існують температурні переходи склування та текучості відповідно.

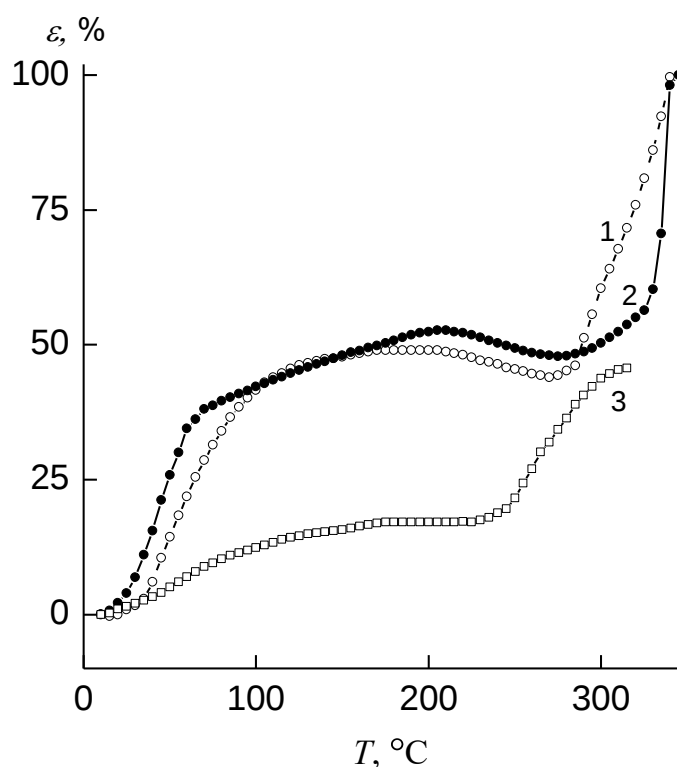


Рис. 3.20. Термомеханічні криві ПЕК, у яких МС [КМЦ]:[ПЕІ] = 3:1 (1), 1:1 (2), 1:3 (3).

При дослідженні термомеханічної поведінки зразків ПЕК, утворених різною кількістю аніонного та катіонного поліелектролітів, виявлено, що термомеханічна крива ПЕК, збагаченого ПЕІ, характеризується значно нижчою температурою склування ($T_{c(ПЕК)} = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$) на відміну від ПЕК стехіометричного складу ($T_{c(ПЕК)} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) (криві 2, 3).

Поліелектролітний комплекс, збагачений КМЦ, характеризується меншою здатністю до відносної деформації. З аналізу термомеханічних кривих (рис. 3.20) було визначено середньоінтервальні значення температури склування, температуру текучості й відносну деформацію у високоеластичному стані при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Температурні переходи й відносна деформація в досліджуваних полімерних системах

Зразок ПЕК МС [КМЦ]:[ПЕІ]	$T_{c(ПЕК)},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{m(ПЕК)},$ $^{\circ}\text{C}$	$\varepsilon, \%$ ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)
3:1	57	—	16
1:1	60	281	48
1:3	43	328	48

Поліелектролітні комплекси на основі функціоналізованих крохмалів і поліетиленіміну

При порівнянні рентгенівських дифрактограм нативного крохмалю воскової кукурудзи та функціоналізованих карбоксильними і триметиламінними групами зразків крохмалю, а також ПЕК, сформованого на їх основі (рис. 3.21), виявлено, що всі вони мають аморфно-кристалічну чи псевдокристалічну структуру. Зокрема, на рентгенівській дифрактограмі нативного крохмалю (крива 1) має прояв, на фоні уявного аморфного гало із кутовим положенням ($2\theta_m$) близько $17,5^{\circ}$, кілька дифракційних максимумів дискретного типу, які підтверджують кристалічну структуру цього природного полімеру. На відміну від рентгенівської дифрактограми нативного крохмалю, на кривій зразка крохмалю,

функціоналізованого карбоксильними групами, є кілька дифракційних максимумів дискретного типу на фоні уявного малоінтенсивного аморфного гало з вершиною при $2\theta_m \sim 20,0^\circ$, які ідентифікують висококристалічну структуру цього полімеру. Відмінність кутового положення та співвідношення інтенсивностей дискретних дифракційних максимумів на дифрактограмах нативного крохмалю і карбоксильованого крохмалю вказує, що структура їх кристалітів є різною.

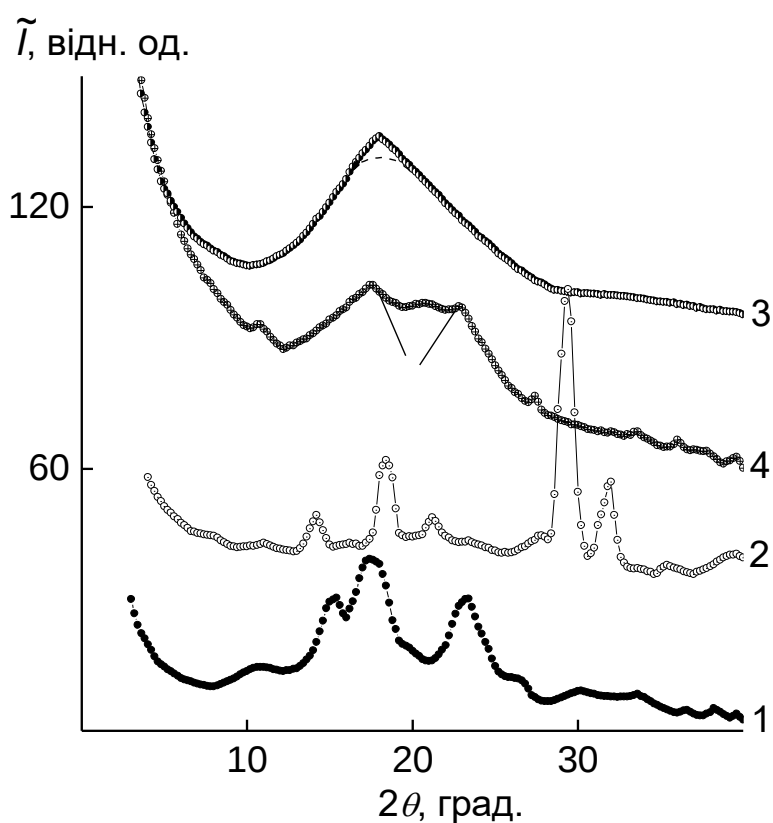


Рис. 3.21. Рентгенівські дифрактограми нативного крохмалю (1), крохмалю, функціоналізованого карбоксильними (2) і триетиламінними групами (3), ПЕК на основі аніонного і катіонного крохмалю (4).

Водночас дифрактограма зразка крохмалю, функціоналізованого триметиламінними групами, містить лише один дифузний дифракційний максимум з вершиною при $2\theta_m \approx 17,5^\circ$ (відокремленою від аморфного гало пунктирною лінією, рис. 3.21, крива 3). Проте його форма і значно більша

інтенсивність вказують на існування в об'ємі зразка аніонного крохмалю нанорозмірних областей із псевдокристалічною структурою.

Звертає на себе увагу те, що стехіометричний ПЕК, сформований на основі зразків функціоналізованого кукурудзяного крохмалю карбоксильними і триметиламініними групами, тобто на основі слабких аніонного і катіонного поліелектролітів відповідно, на рентгенівській дифрактограмі на фоні уявного аморфного гало з вершиною $2\theta_m \approx 20,0^\circ$ має два інтенсивні дискретні дифракційні максимуми, форма яких подібна до форми вершини дифузного дифракційного піка на дифрактограмі аміновмісного крохмалю (рис. 3.21, криві 3, 4). Така форма максимумів свідчить про їх мультиплетність; вони відображають кристалічну структуру цієї полімерної системи.

Оцінку відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) зразків нативного крохмалю, його функціоналізованих аналогів і сформованого на їх основі стехіометричного ПЕК провели за методом Метьюза (2.3), і виявили, що максимальну величину $X_{кр}$ має зразок катіонного крохмалю (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Параметри кристалічної структури нативного та функціоналізованих зразків кукурудзяного крохмалю і ПЕК на їх основі

Зразки полімерів	$X_{кр}$, %	L , нм
нативний крохмаль воскової кукурудзи	67	5,0
аніонний крохмаль	74	7,5
катіонний крохмаль	~3	—
ПЕК (аніонний крохмаль— катіонний крохмаль)	42	—

Розрахунки розміру (L) кристалітів у напрямку вектора s у просторі зворотної ґратки (величина $s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$) за методом Шеррера (2.2) показали, що зразок аніонного крохмалю має значно більший розмір кристалітів порівняно зі зразком нативного крохмалю (табл. 3.6), про що свідчить і візуально менша ширина дискретних дифракційних максимумів на дифрактограмі зразка

аніонного крохмалю, порівняно з відповідними максимумами на дифрактограмі нативного крохмалю (рис. 3.21, криві 1, 2).

При проведенні аналізу рентгенівської дифрактограми поліетиленіміну розгалуженої будови як слабкого катіонного поліелектроліта виявлено, що він має аморфну структуру (рис. 3.22, крива 1). На це вказує прояв на дифрактограмі ПЕІ одного симетричного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) з вершиною при $2\theta_m \approx 19,2^\circ$. Середня відстань (d) між фрагментами макроланцюгів в об'ємі ПЕІ, згідно з рівнянням Брегга (2.1), становить 4,6 Å.

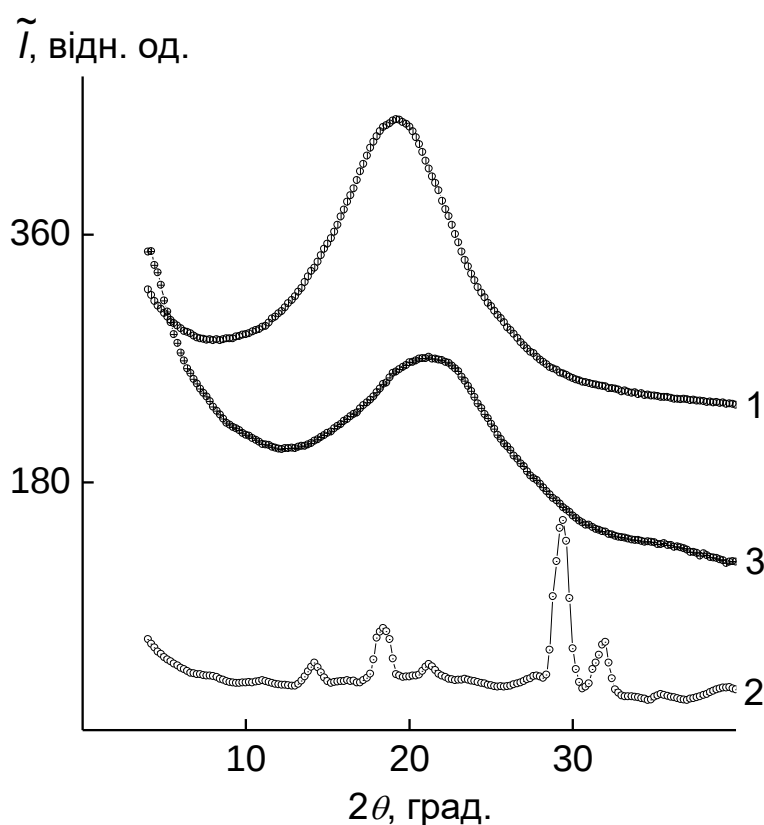


Рис. 3.22. Рентгенівські дифрактограми поліетиленіміну (1), аніонного крохмалю (2) і стехіометричного ПЕК на основі аніонного крохмалю і ПЕІ (3).

Примітно, що на рентгенівській дифрактограмі стехіометричного ПЕК (рис. 3.22, крива 3), сформованого на основі слабких катіонного і аніонного

поліелектролітів (аніонний крохмаль і ПЕІ) є лише один дифузний дифракційний максимум (аморфне гало), з вершиною при $2\theta_m \approx 21,4^\circ$. Це вказує, що в об'ємі даного ПЕК значно менша відстань між фрагментами комплементарних макроланцюгів протилежно заряджених поліелектролітів ($d = 4,1 \text{ \AA}$), ніж у ПЕІ.

При аналізі термомеханічної кривої стехіометричного ПЕК, сформованого на основі функціоналізованих зразків крохмалю (рис. 3.23), виявлено, що ця полімерна система характеризується двома температурними переходами: розскловування (T_c) в інтервалі температур від 45 до 101 $^\circ\text{C}$ і плавлення кристалічної фази при $T_{nl} = 228 \text{ }^\circ\text{C}$ з переходом у стан в'язкої течії (T_m) при 270 $^\circ\text{C}$ (крива 1).

На термомеханічній кривій зразка стехіометричного ПЕК, отриманого на основі аніонного крохмалю і ПЕІ (рис. 3.23, крива 2), температурний перехід зі склоподібного у високоеластичний стан (T_c) в інтервалі температур від 28 до 82 $^\circ\text{C}$ має більшу амплітуду за шкалою деформацій (ε), ніж аналогічний перехід на описаній вище кривій 1, що є наслідком аморфної структури цього зразка ПЕК.

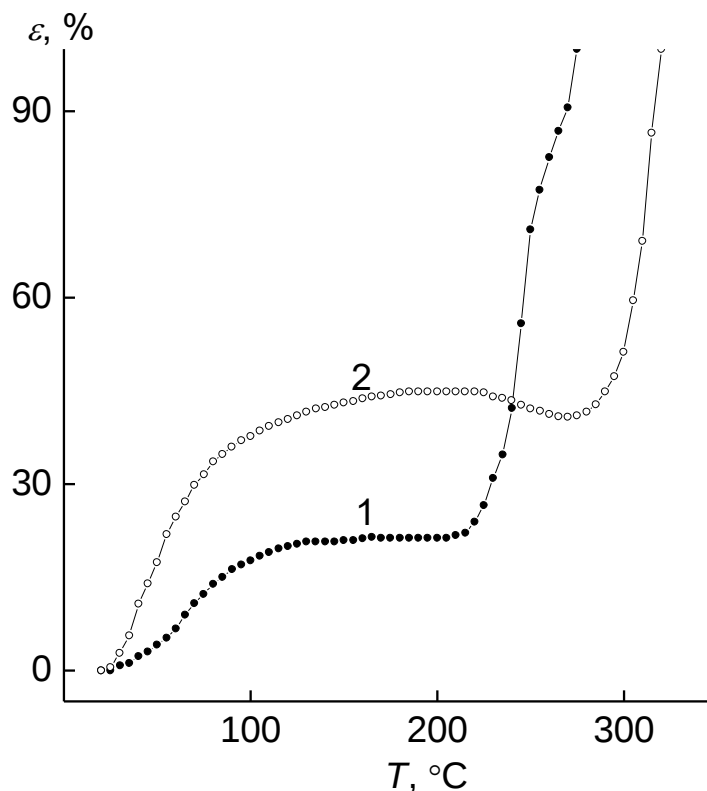


Рис. 3.23. Термомеханічні криві зразків стехіометричних ПЕК на основі аніонного і катіонного крохмалю (1) та ПЕІ і аніонного крохмалю (2).

Однак в інтервалі температур від 225 до 288 °С з максимальним проявом при 268 °С відбувається малоінтенсивний (за шкалою деформацій ε) процес кристалізації з наступним плавленням (T_m) сформованих кристалітів при 301 °С (крива 2).

*Поліелектролітні комплекси хітозан –карбоксильований
 β -циклодекстрин*

При аналізі рентгенівських дифрактограм вихідного β -ЦД, аніонного (аніонний β -ЦД) і катіонного (хітозан) поліелектролітів та сформованого з них стехіометричного ПЕК (рис. 3.24) виявлено, що всі ці полімери мають аморфно-кристалічну структуру. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах, на фоні уявного дифузного дифракційного максимуму (аморфного гало), синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів дискретного типу, що відображають кристалічну структуру досліджуваних полімерів. Кутове положення ($2\theta_m$) уявного аморфного гало на рентгенівських дифрактограмах залежить від хімічної будови досліджуваних полімерів (β -ЦД, β -ЦД-СООН і хітозану) та стехіометричного ПЕК (табл. 3.7). Привертає увагу те, що аморфно-кристалічна структура зразка β -ЦД-СООН, як і очікували, відображає основні елементи структури вихідного зразка β -ЦД. Зокрема, основні за інтенсивністю групи синглетних максимумів в області кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ) від 9,9° до 15,9° і від 15,9° до 23,2° на рентгенівській дифрактограмі β -ЦД містяться і на дифрактограмі зразка β -ЦД-СООН.

На рентгенівській дифрактограмі слабого катіонного ПЕ (хітозану) проявляється мультиплетний дифракційний максимум ($2\theta_m \approx 10,0^\circ$), а також кілька синглетних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною за $2\theta_m \approx 20,0^\circ$, серед яких є найбільш інтенсивний ($2\theta_m = 19,8^\circ$) і накладений на нього максимум значно меншої інтенсивності за $2\theta_m \approx 22,3^\circ$ (рис. 3.24, крива 3).

Стехіометричний ПЕК має зовсім іншу аморфно-кристалічну структуру порівняно зі структурою протилежно заряджених ПЕ, на основі яких він сформований. Зокрема, на рентгенівській дифрактограмі ПЕК проявляються основні за інтенсивністю дві групи дискретних дифракційних максимумів, що характеризують структуру кристалітів у його об'ємі: при $2\theta_m=11,2^\circ$ і $11,9^\circ$ та на фоні уявного аморфного гало ($2\theta_m \sim 22^\circ$) при $2\theta_m \sim 17,1^\circ$, $24,2^\circ$ і $26,4^\circ$, а також двох мультиплетних максимумів з вершинами за $2\theta_m \sim 19,5^\circ$ і $22,0^\circ$ (рис. 3.24, крива 4).

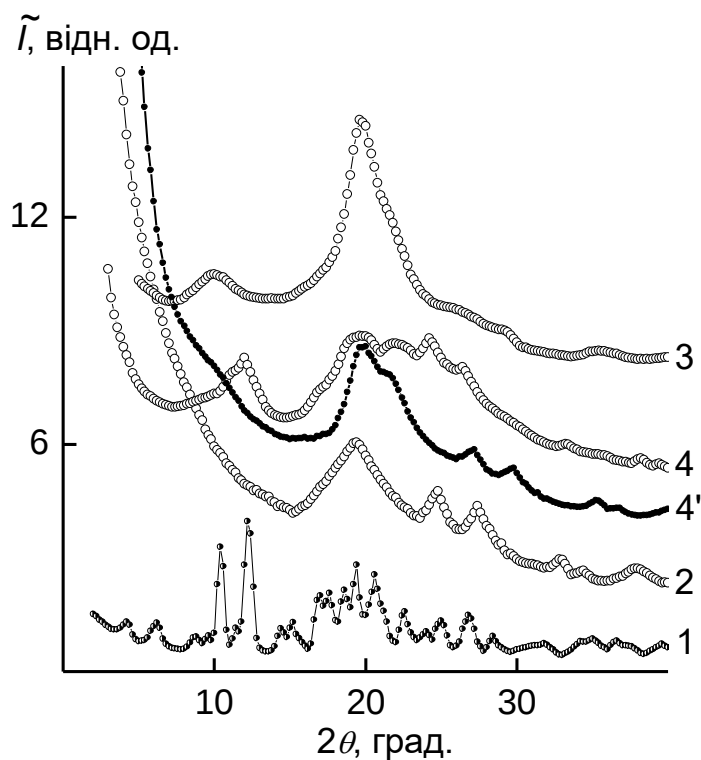


Рис. 3.24. Рентгенівські дифрактограми: 1 – β -ЦД; 2 – аніонний β -ЦД; 3 – хітозан; 4, 4' – стехіометричний ПЕК (експериментальна і розрахункова дифрактограми відповідно)

Щоб виявити відмінність рентгенівської дифрактограми цього зразка ПЕК від дифракційної кривої механічної суміші складових, порівняли експериментальну рентгенівську дифрактограму ПЕК із дифрактограмою, розрахованою за

принципом адитивних внесків протилежно заряджених ПЕ у дифракційну картину:

$$I_{add}=w_1I_1+w_2I_2,$$

де w_1 , w_2 і I_1 , I_2 – мольні частки й інтенсивність розсіювання рентгенівських променів зразками β -ЦД-СООН і хітозану ($w_1+w_2=1$). З аналізу зазначених дифрактограм (рис. 3.24, криві 4, 4') видно, що вони суттєво відрізняються внаслідок інtermолекулярної кулонівської взаємодії макроланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі стехіометричного ПЕК.

Для більш повної характеристики досліджуваних слабких аніонного і катіонного ПЕ та стехіометричного ПЕК, створеного на їх основі, визначили відносний рівень кристалічності ($X_{кр}$) їх структури за методом Метьюза (2.3). Встановлено, що функціоналізований β -ЦД (β -ЦД-СООН) має найменший рівень кристалічності, тоді як хітозан і ПЕК – однакову величину $X_{кр}$ (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Структурні параметри вихідних поліелектролітів та ПЕК

Зразки	$2\theta_m^*$, град.	$X_{кр}$, %	L , нм	$2\theta_m^{**}$, град.
β -ЦД	~19	85	8,2	26,9
β -ЦД-СООН	~19	55	6,8	25,4
Хітозан	~20	60	4,4	19,8
ПЕК	~22	60	5,8	26,4

*кутове положення вершини уявного аморфного гало.

**кутове положення синглетного дифракційного максимуму, який використовували для розрахунку L .

Ефективний розмір (порядок величини) кристалітів L слабких аніонного і катіонного ПЕ та стехіометричного ПЕК обчислили із використанням рівняння Шеррера (2.2). Як показали розрахунки, стехіометричний ПЕК має дещо менший розмір кристалітів, ніж слабкі аніонний і катіонний поліелектроліти (табл. 3.7).

3.2. Поліелектроліт-металічні комплекси

Методом ширококутової рентгенографії виявлено, що для всіх досліджуваних зразків поліаніон- Cu^{2+} -полікатион та поліаніон- Ag^+ -полікатион в області кутів розсіювання рентгенівських променів $2\theta_m \sim 10\text{--}13^\circ$ наявний дифракційний максимум дифузного типу, який характеризує існування комплексів між іонами Cu^{2+} або Ag^+ та аніонною і катіонною складовими ПЕК [195]. Зокрема для ПМК пектин- Cu^{2+} -хітозан ($2\theta_m \sim 10,5^\circ$), пектин- Ag^+ -хітозан ($2\theta_m \sim 11,8^\circ$), пектин- Cu^{2+} -ПЕІ ($2\theta_m \sim 11,2^\circ$), пектин- Ag^+ -ПЕІ ($2\theta_m \sim 11,2^\circ$) (рис. 3.25).

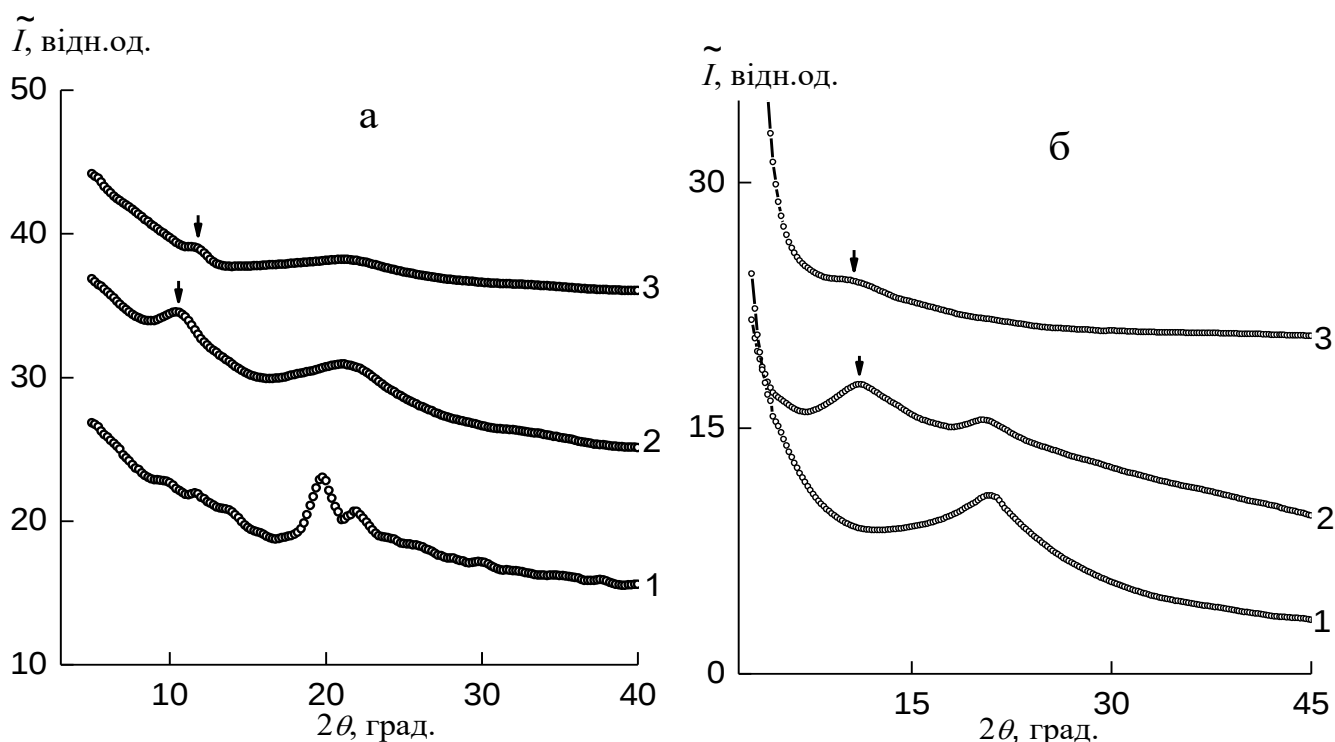


Рис. 3.25. Ширококутові рентгенівські дифрактограми поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів (а) Пек-Хіт (1), Пек- Cu^{2+} -Хіт (2) і Пек- Ag^+ -Хіт (3); (б) Пек-ПЕІ (1), Пек- Cu^{2+} -ПЕІ (2) і Пек- Ag^+ -ПЕІ (3).

За допомогою ІЧ-спектроскопії було встановлено, що при переході від ПЕК пектин-хітозан до ПМК пектин- Ag^+ -хітозан смуги при 1624 см^{-1} (ν_{asym}) та 1418 см^{-1} (ν_{sym}) іонізованої карбоксильної групи при комплексоутворенні з іонами срібла зсуваються у короткохвильову ділянку спектру та збільшується їх інтенсивність щодо смуг C-O-C ($1016\text{--}1096\text{ см}^{-1}$) глюкопіранозних ланок пектину та хітозану

(рис. 3.26, а, криві 1, 2).

Виходячи з різниці між положенням ν_{asym} та ν_{sym} тип координації карбоксильної групи при переході від ПЕК до ПМК не змінюється і є монодентатним, для якого ця різниця $\Delta\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ (криві 1, 2). Після відновлення іонів Ag^+ у ПМК з утворенням наноконкомпозитів із наночастинками металічного срібла в ІЧ спектрі смуга $\nu_{\text{asym}} (\text{COO}^-)$ проявляється у вигляді двох смуг коливання – 1538 cm^{-1} та 1618 cm^{-1} (крива 3), що, ймовірно, пов'язано з існуванням різних типів координації, а саме стабілізація наночастинок срібла карбоксильними групами з координацією іонного типу. Натомість друга смуга відповідає монодентатній координації карбоксильної групи, зв'язаної або з наночастинками срібла, або з аміногрупами хітозану.

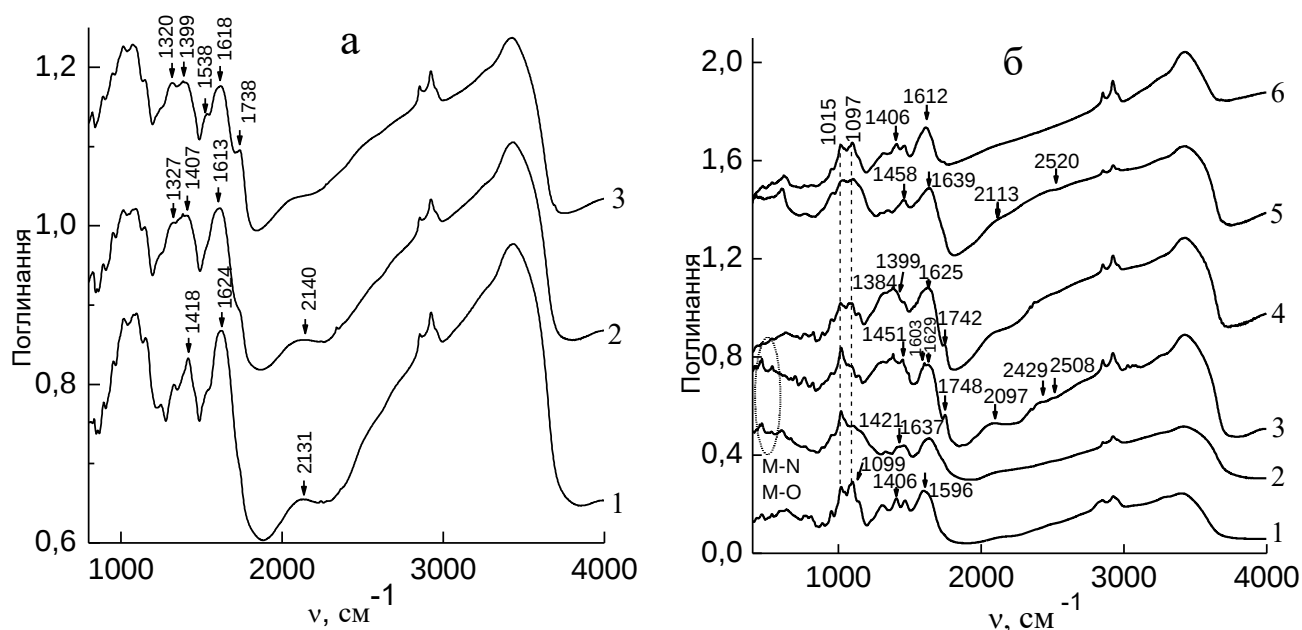


Рис. 3.26. ІЧ-Фур'є-спектри (а) – пектин–хітозан (1), пектин– Ag^+ –хітозан (2) та пектин– Ag –хітозан (3); (б) – пектин–ПЕІ (1), пектин– Cu^{2+} –ПЕІ (2), пектин– Ag^+ –ПЕІ (3), пектин– Ag –ПЕІ (150 °С, 30 хв) (4), пектин– Cu^{2+} –ПЕІ (170 °С, 30 хв) (5), пектин– Cu^{2+} –ПЕІ ($\text{BH}_4^- : \text{Cu}^{2+} = 6,0$) (6).

Зміни в ІЧ спектрах ПМК на основі пектину, ПЕІ та іонів Cu^{2+} та Ag^+ можуть свідчити про утворення металокомплексів за участю карбоксильних та гідроксильних груп пектину, оскільки відбувається зміна положення та

інтенсивності асиметричної валентної смуги $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ з 1596 см^{-1} для ПЕК пектин–ПЕІ до 1637 см^{-1} для ПМК пектин– Cu^{2+} –ПЕІ та 1603 та 1629 см^{-1} для ПМК пектин– Ag^+ –ПЕІ та незначний зсув смуги $\nu(\text{C–O–H})$ при 1099 см^{-1} в бік менших частот (рис. 3.26, б, криві 1–3). Після відновлення іонів металів у ПМК смуги $\nu(\text{C–O–C})$ (1015 см^{-1}) та $\nu(\text{C–O–H})$ (1097 см^{-1}) мають приблизно таку ж інтенсивність, як і у вихідному ПЕК (криві 1 та 4–6). В ІЧ спектрах нанокмполімерів, отриманих після відновлення іонів металів, смуга $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ інтенсивніша, ніж у вихідному ПЕК, що також вказує на зміну оточення карбоксильної групи, зокрема за рахунок участі її у стабілізації наночастинок металу, при цьому утворення вихідних поліелектролітних комплексів на основі протилежно заряджених ПЕ є менш імовірним (криві 1, 4–6). Присутність досить виражених амонійних смуг ($2000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) може бути наслідком взаємодії між аніоном солі NO_3^- або SO_4^{2-} та зарядженою аміногрупою поліетиленіміну – NH_3^+ (криві 2–5). Ці смуги відсутні при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} у ПМК з використанням борогідриду натрію (крива 6). Стабілізація карбоксильною групою відбувається за монодентатним типом.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Синтезовано два типи поліелектролітних комплексів – а-полісахарид–к-полісахарид (Na-пектин–хітозан-Cl, Na-пектин–к-крохмаль, а-крохмаль–к-крохмаль, а-β-ЦД-Na–хітозан-Cl, Na-КМЦ–к-β-ЦД), а також а-полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт (пектин–ПЕІ, а-крохмаль–ПЕІ, Na-КМЦ–ПЕІ-Cl, Na-пектин–П4ВП-Cl) і вивчено їх структуру та властивості.

1. За допомогою методу ІЧ-спектроскопії підтверджено утворення поліелектролітних комплексів на основі протилежно заряджених поліелектролітів різного складу; про це свідчать прояви смуги деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_n^+)$ у діапазоні $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ та смуги валентних коливань $\nu(\text{NH}_n^+)$ в області $2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, які характеризують позитивно заряджені аміногрупи, а також дві інтенсивні смуги в області $1417\text{--}1423\text{ см}^{-1}$ та $1616\text{--}1623\text{ см}^{-1}$, які можуть бути віднесені до симетричних $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ і асиметричних $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ валентних коливань іонізованих карбоксильних груп
2. Зафіксовано позитивне відхилення кривої концентраційної залежності експериментальних значень $T_{c(\text{ПЕК})}$ поліелектролітних комплексів на основі аніонного і катіонного поліелектролітів різного складу від кривої відповідних значень $T_{c(\text{ПЕК})}^*$, обчислених за адитивним принципом, що є доказом утворення ПЕК.
3. Встановлено, що температура склування $T_{c(\text{ПЕК})}$ поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт стехіометричного складу вища, ніж у нестехіометричних ПЕК, причому ця різниця більша в ПЕК, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі Na-КМЦ і ПЕІ гідрохлорид порівняно з ПЕК, сформованих на основі поліелектролітів у кислотно-основній формі (пектин–ПЕІ).
4. Методом ширококутової рентгенографії виявлено, що структура ПЕК а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт стехіометричного складу,

сформованого на основі поліелектролітів у сольовій формі (Na-пектин–П4ВП гідрохлорид і Na-КМЦ – ПЕІ гідрохлорид) змінюється більш суттєво (зокрема величина періоду ближнього впорядкування протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів), ніж структура ПЕК, сформованих із поліелектролітів у кислотно-основній формі (пектин–ПЕІ), порівняно з ПЕК нестехіометричного складу

5. створено поліелектроліт-металічні комплекси з іонами Cu^{2+} і Ag^+ і проведено їх ідентифікацію методами ширококутової рентгенографії та ІЧ- спектроскопії. Встановлено, що на всіх дифрактограмах полімерних систем поліаніон– Cu^{2+} –полікатіон, поліаніон– Ag^+ –полікатіон в області кутів розсіювання рентгенівських променів $2\theta_m \sim 11\text{--}13^\circ$ присутній дифракційний максимум дифузного типу, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів (ПМК) між центральними іонами Cu^{2+} або Ag^+ й лігандами протилежно заряджених поліелектролітів.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ, СИНТЕЗОВАНИХ ТЕРМОХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ІОНІВ МЕТАЛІВ

4.1. Срібловмісні наноккомпозити на основі поліелектролітних комплексів α -полісахарид – κ -полісахарид

Після термохімічного відновлення іонів Ag^+ шляхом нагрівання плівок ПМК за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв з утворенням наноккомпозитів на основі ПЕК і наночастинок Ag на рентгенівських дифрактограмах досліджуваних зразків (рис. 4.1, криві 1–4) з'являються дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 38,0^\circ$ і $44,0^\circ$, які відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, характеризуються індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічного срібла в полімерній системі [179, 196].

Оцінка ефективного розміру кристалітів L наночастинок Ag у полімерній матриці поліелектролітів для різних полімерних систем, обчисленого за рівнянням (2.2), показала, що найменші кристаліти формуються у полімерних системах, які містять крохмаль (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	$X_{\text{кр}}, \%$	$d, \text{\AA}$	Зразок	$L(\text{Ag}), \text{нм}$
пектин–хітозан	72,7	4,1	пектин–Ag–хітозан	4,5
пектин–хітозан*	72,7	4,1	пектин–Ag–хітозан*	14,7
пектин – катіонний крохмаль	75	4,4	пектин–Ag– катіонний крохмаль	2,6
КМЦ – катіонний β -ЦД	52,2	4,6	КМЦ–Ag–катіонний β -ЦД	6,6
аніонний крохмаль – катіонний крохмаль	42	4,4	аніонний крохмаль–Ag– катіонний крохмаль	2,7

* – полімерна система, отримана хімічним відновленням іонів Ag^+ за допомогою аскорбінової кислоти

Для порівняння структури і властивостей досліджуваних нанокompatитів, отриманих способом термохімічного відновлення, з аналогічними нанокompatитами, отриманими хімічним відновленням іонів Ag^+ на прикладі полімерної системи пектин– Ag^+ –хітозан як хімічний відновник іонів Ag^+ використовували аскорбінову кислоту. На рис. 4.2 наведено рентгенівські дифрактограми срібловмісних нанокompatитів пектин– Ag –хітозан, отриманих термохімічним та хімічним відновленням іонів Ag^+ (МС $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]:[\text{Ag}^+] = 3,0$). З аналізу рентгенівських дифрактограм виявлено, що в нанокompatитах, отриманих способом термохімічного відновлення, формуються значно менші кристаліти ($L \sim 4,5$ нм), ніж у нанокompatитах, сформованих відновленням іонів Ag^+ за допомогою $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($L \sim 14,7$ нм).

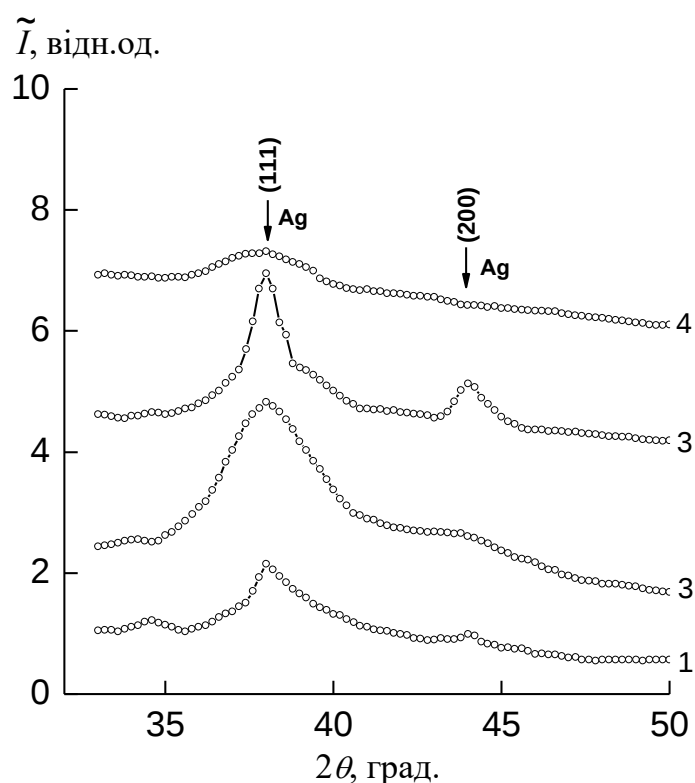


Рис. 4.1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми нанокompatитів пектин– Ag –хітозан (1), пектин– Ag – катіонний крохмаль (2), КМЦ– Ag – катіонний β -ЦД (3) і аніонний крохмаль– Ag – катіонний крохмаль (4).

Термохімічне відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах типу α -полісахарид – κ -полісахарид ($\text{COO}^- \cdots \text{Ag}^+ \cdots \text{NO}_3^- \cdots \text{N}^+ \text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ для хітозану, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$ для катіонних крохмалю і β -ЦД)) відбувається при окисненні гідроксильних груп у глюкопіранозних ланках у присутності нітрату срібла.

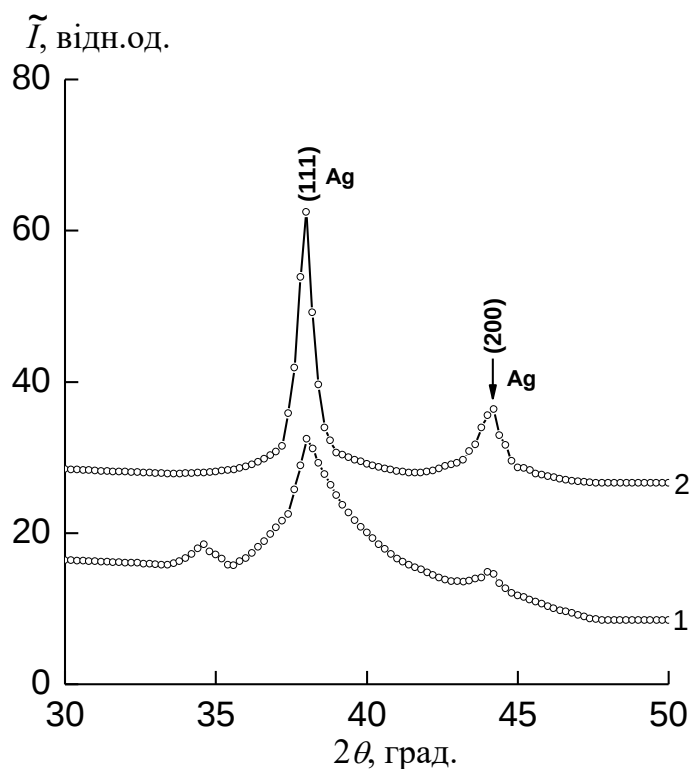


Рис. 4.2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми наноконкомпозитів пектин– Ag –хітозан, сформованих термохімічним (1) та хімічним (2) відновленням іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах.

Це було підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу на прикладі нефункціоналізованого крохмалю. На рис. 4.3 зображено ІЧ-спектри крохмалю (крива 1), його комплексу з AgNO_3 (крива 2) та наноконкомпозиту крохмаль– Ag (крива 3), одержаного термообробкою комплексу крохмаль– AgNO_3 при $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Наявність у спектрі зразка крохмаль– AgNO_3 (рис. 4.3, крива 2) смуги при 1753 см^{-1} свідчить про часткове окиснення гідроксильних груп крохмалю з одночасним відновленням іонів срібла вже за

кімнатної температури. Ймовірно схему окисно-відновного процесу в цій системі наведено на рис. 4.4. Смуга при 1753 см^{-1} , швидше за все, відноситься до коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ циклічного кетону, як зображено на рис. 4.4. Прогрівання цього зразка за температури $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв спричинює подальше окиснення вторинних гідроксильних груп до карбонільних чи альдегідних, що підтверджується появою в ІЧ-спектрі смуги при 1732 см^{-1} (рис. 4.3, крива 3 і рис. 4.4).

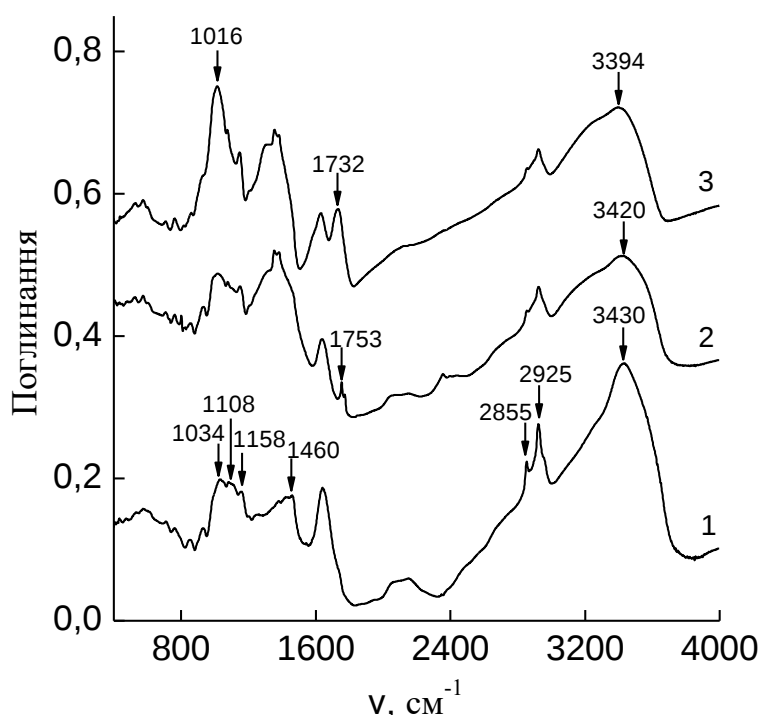


Рис. 4.3. ІЧ-спектри зразків крохмалю (1), крохмаль- AgNO_3 (2), крохмаль- Ag (3).

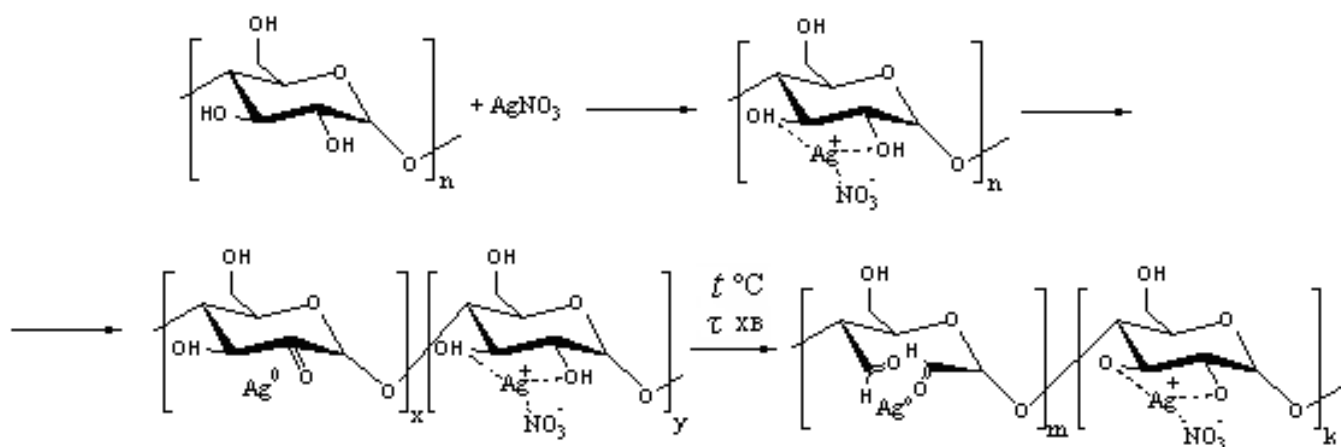


Рис. 4.4. Схематичне зображення термохімічного відновлення іонів Ag^+ у глюкопіранозній ланці крохмалю з подальшим формуванням нанокомпозитів.

Крім цього, в ІЧ-спектрі термовідновленого зразка крохмаль–Ag спостерігаються зміни, які підтверджують перебіг реакції окиснення гідроксильних груп, а саме – зменшення інтенсивності валентних коливань ОН-груп (3430 см^{-1}) з одночасним зсувом смуги у бік менших частот, зменшення інтенсивності асиметричних та симетричних валентних коливань С–Н (2925 та 2855 см^{-1}), деформаційних коливань С–Н при 1460 см^{-1} , зменшення інтенсивності смуги валентних коливань С–ОН при 1108 см^{-1} , а також зсув валентних коливань С–О–С з 1034 см^{-1} до 1016 см^{-1} .

Термохімічне відновлення іонів Ag^+ у матриці крохмалю підтверджується й методом ширококутової рентгенографії. Зокрема на дифрактограмі зразка крохмалю, наповненого AgNO_3 та підданого дії температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв, спостерігаються два дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 38,0^\circ$ і $44,2^\circ$, які відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, характеризуються індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічного срібла в полімерній системі (рис. 4.5).

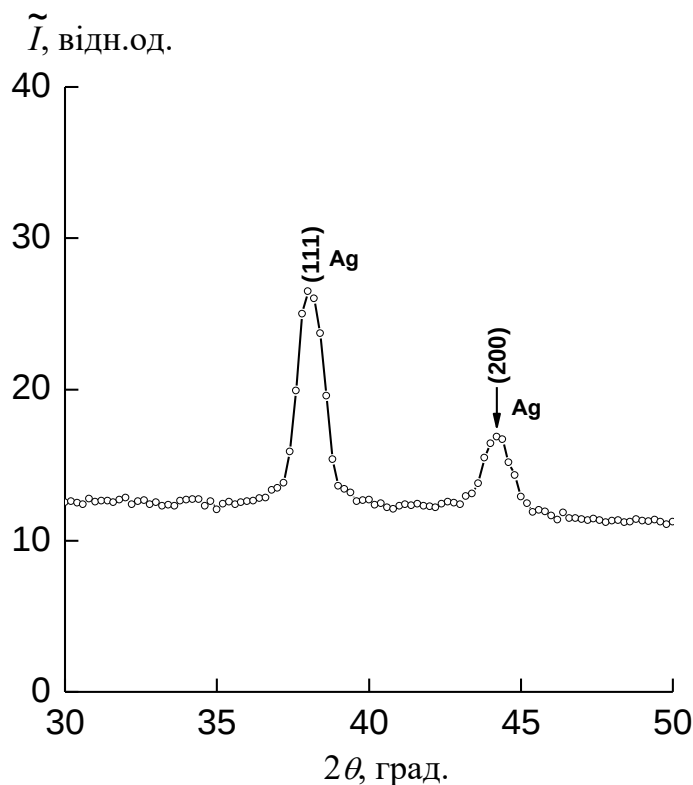


Рис. 4.5. Ширококутова рентгенівська дифрактограма зразка крохмалю, наповненого AgNO_3 та підданого дії температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв.

Перетворення поліелектроліт-металічних комплексів різного складу в срібловмісні нанокompозити підтверджується й даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 4.6).

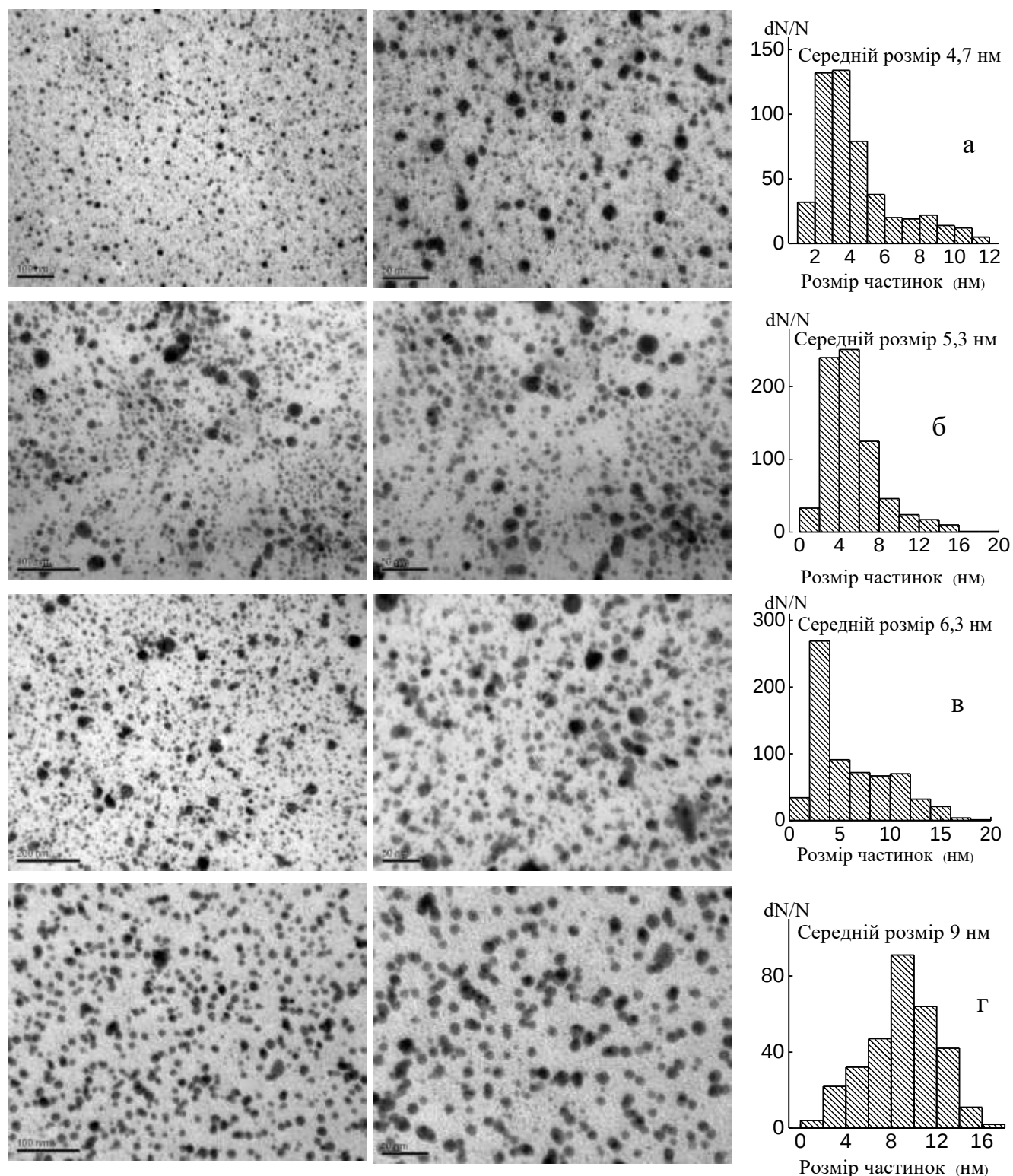


Рис. 4.6. Мікрофотографії TEM і гістограми розподілу наночастинок срібла в нанокompозитах пектин–Ag–хітозан (а), пектин–Ag–катіонний крохмаль (б), КМЦ–Ag–катіонний β-ЦД (в), аніонний крохмаль–Ag–катіонний крохмаль (г), отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК при $T = 150^\circ\text{C}$ протягом 30 хв.

Аналіз мікрофотографій показав, що середній розмір наночастинок Ag у полімерних матрицях пектин–хітозан, пектин – катіонний крохмаль, КМЦ – катіонний β -ЦД, аніонний крохмаль – катіонний крохмаль становить 4,7, 5,3, 6,3 та 9,0 нм відповідно. Детальний розподіл наночастинок за розміром представлено в табл. 4.2.

Одночасно з дослідженнями структури та морфології срібловмісних нанокompозитів було досліджено їх термомеханічну поведінку.

Таблиця 4.2

Розподіл за розміром наночастинок Ag у нанокompозитах на основі природних полімерів

Зразок	Розмір наночастинок, нм								
	0–2	2–4	4–6	6–8	8–10	10–12	12–14	14–16	>16
	Вміст наночастинок за розміром, %								
пектин–Ag–хітозан	6,1	50,5	22,2	7,4	6,8	3,2	3	0,8	0
пектин–Ag – катіонний крохмаль	4,4	32	33,5	16,7	6	3,2	2,3	1,3	0,6
КМЦ–Ag– катіонний β -ЦД	5	40	13,5	10,7	10	10,4	4,8	3,1	2,5
аніонний крохмаль–Ag– катіонний крохмаль	1,3	7	10,1	14,9	28,8	20,3	13,3	3,5	0,8

Аналіз термомеханічних кривих вихідних ПЕК різної хімічної будови та нанокompозитів на їх основі з наночастинами Ag (рис. 4.7) показав, що в області температур від 10 до 120 °C існують температурні переходи, пов'язані з температурою склування. Встановлено, що при переході від ПЕК до нанокompозитів ПЕК–Ag суттєво знижується температура склування (табл. 4.3). Також усі нанокompозити, крім КМЦ–Ag–катіонний β -ЦД, характеризуються вищими значеннями відносної деформації порівняно з ПЕК (табл. 4.3).

Розглянемо докладніше особливості термомеханічної поведінки досліджуваних полімерних систем. Для зразка ПЕК пектин–хітозан і нанокompозиту на його основі в області температур від 145 до 260 °C зафіксовано температурний перехід,

пов'язаний, ймовірно з плавленням кристалітів пектину в об'ємі ПЕК (рис. 4.7, а, криві 1, 2) [179, 197].

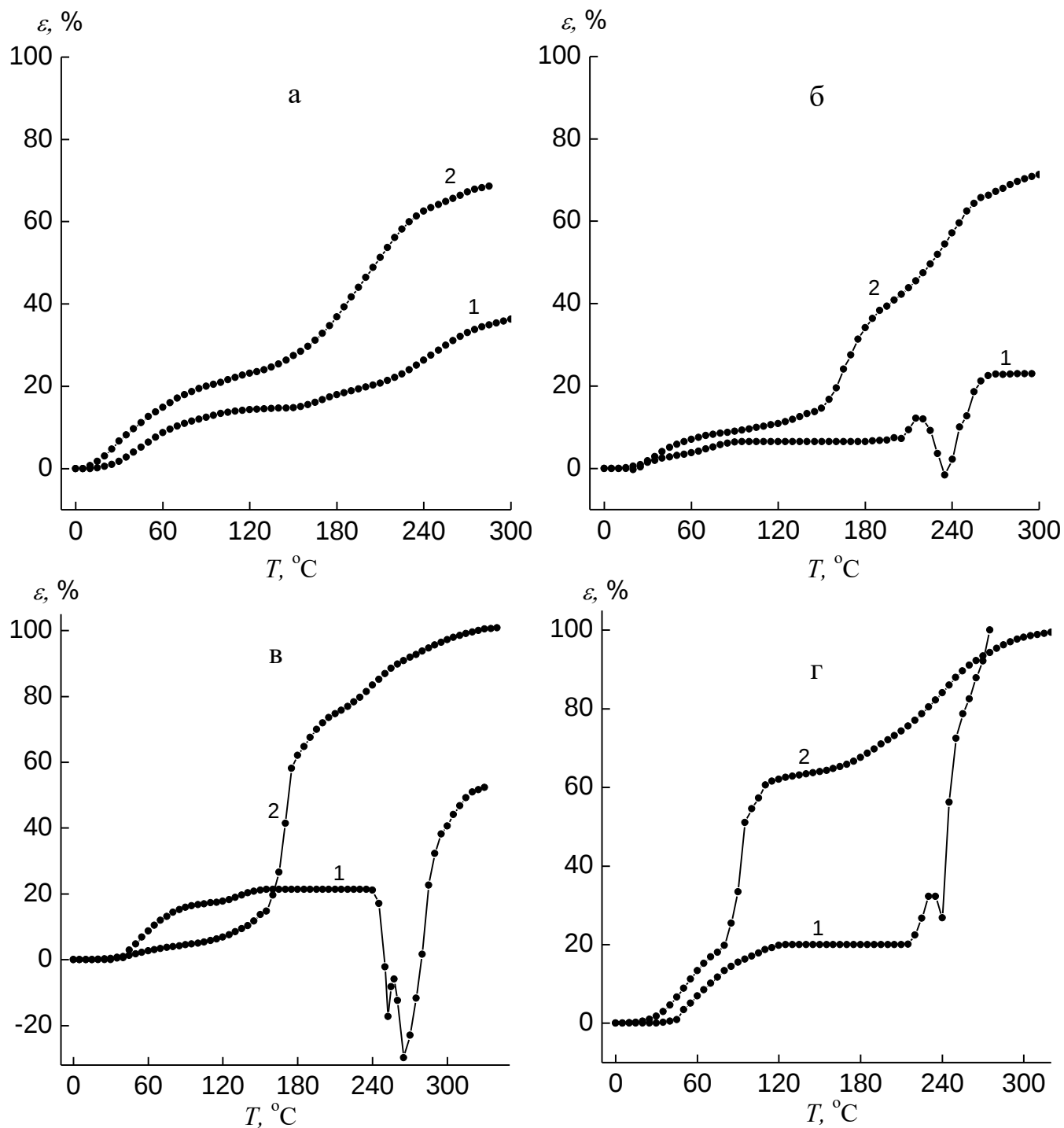


Рис. 4.7. Термомеханічні криві ПЕК (1) і срібловмісних нанокompозитів (2) систем пектин-хітозан (а); пектин – катіонний крохмаль (б); КМЦ – катіонний β-ЦД (в); аніонний крохмаль – катіонний крохмаль (г).

На термомеханічній кривій зразка пектин – катіонний крохмаль в області

температур від 205 до 235 °С існує температурний перехід, спричинений руйнуванням поліелектролітних комплексів (рис. 4.7, б, крива 1). Нанокompозиту пектин–Ag–крохмаль притаманний температурний перехід в області температур від 145 до 260 °С, де, ймовірно відбувається плавлення кристалітів пектину (рис. 4.7, б, крива 2). Для полімерної системи КМЦ – катіонний β -ЦД в температурному інтервалі від 240 до 265 °С спостерігали температурні переходи, пов'язані з руйнуванням цього ПЕК (рис. 4.7, в, крива 1). На термомеханічній кривій ПЕК аніонний крохмаль – катіонний крохмаль видно температурний перехід в області температур 215–240 °С; цей перехід теж пояснюється руйнуванням поліелектролітних комплексів, що зумовлює перехід полімеру до в'язкотекучого стану (рис. 4.7, г, крива 1).

Таблиця 4.3

Температурні переходи і відносна деформація досліджуваних полімерних систем

Полімерна система	T_c , °С	ε , % (120 °С)
пектин–хітозан	51,5	14,4
пектин–Ag–хітозан	37	23,2
пектин–катіонний крохмаль	50,7	6,7
пектин–Ag–катіонний крохмаль	37,6	11
КМЦ–катіонний β -ЦД	58,3	18
КМЦ–Ag–катіонний β -ЦД	50,1	7
аніонний крохмаль–катіонний крохмаль	69,7	20
аніонний крохмаль–Ag–катіонний крохмаль	67,2	63,3

Природне походження досліджуваних полімерних систем є свідченням їх лояльності до довкілля і до організму людини зокрема, що відкриває широкі перспективи їх застосування у біології, медицині, фармакології тощо. З огляду на це слід було вивчити антимікробні властивості цих матеріалів. Нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів різного складу і наночастинок срібла, сформовані термохімічним відновленням іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних

комплексах при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв, демонструють високу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* і *E. coli*. Після 24 год інкубування при $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігалася наявність чистої зони навколо контурів плівок, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів (рис. 4.8 і табл. 4.4). Встановлено, що антимікробна активність срібловмісних нанокompозитів залежить від розміру наночастинок, які формуються при відновленні іонів срібла (табл. 4.4 і 4.2). Зокрема нанокompозити із меншим розміром частинок проявляють вищу антимікробну активність. Для порівняння антимікробної активності срібловмісних нанокompозитів іони Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах відновлювали також хімічним відновником – аскорбіною кислотою ($\text{MC} [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] : [\text{Ag}^+] = 2,0$).

Таблиця 4.4

Антимікробна активність срібловмісних нанокompозитів, сформованих термохімічним і хімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК

Полімерна система	Діаметр зони затримки росту, мм							
	<i>Staphylococcus aureus</i>				<i>Escherichia coli</i>			
	хімічне відновлення		термохімічне відновлення		хімічне відновлення		термохімічне відновлення	
пектин–хітозан	A ₂	0	A ₂	0	B ₂	0	B ₂	0
пектин–Ag–хітозан	A ₁	15,6±0,6	A ₃	19,7±0,9	B ₁	14±0,7	B ₃	32,6 ±1,2
пектин– катіонний крохмаль	C ₂	0	C ₂	0	D ₂	0	D ₂	0
пектин–Ag– катіонний крохмаль	C ₁	12±0,6	C ₃	20±0,8	D ₁	25±1,0	D ₃	25±1,0
КМЦ– катіонний β-ЦД	A ₅	0	A ₅	0	B ₅	0	B ₅	0
КМЦ–Ag– катіонний β-ЦД	A ₄	18±0,8	A ₆	21±0,9	B ₄	14±0,8	B ₆	25±0,9
аніонний крохмаль– катіонний крохмаль	C ₅	0	C ₅	0	D ₅	0	D ₅	0
аніонний крохмаль–Ag– катіонний крохмаль	C ₄	20±0,9	C ₆	17±0,7	D ₄	22±0,9	D ₆	22,6±0,8

Встановлено, що антимікробна активність нанокompозитів, отриманих способом термохімічного відновлення, значно вища порівняно з системами, отриманими хімічним відновленням іонів Ag^+ (за винятком полімерної системи аніонний крохмаль – Ag – катіонний крохмаль) (рис. 4.8 і табл. 4.4). Для контрольних зразків (полімерних плівок без наночастинок) можна спостерігати активний ріст бактерій (рис. 4.8).

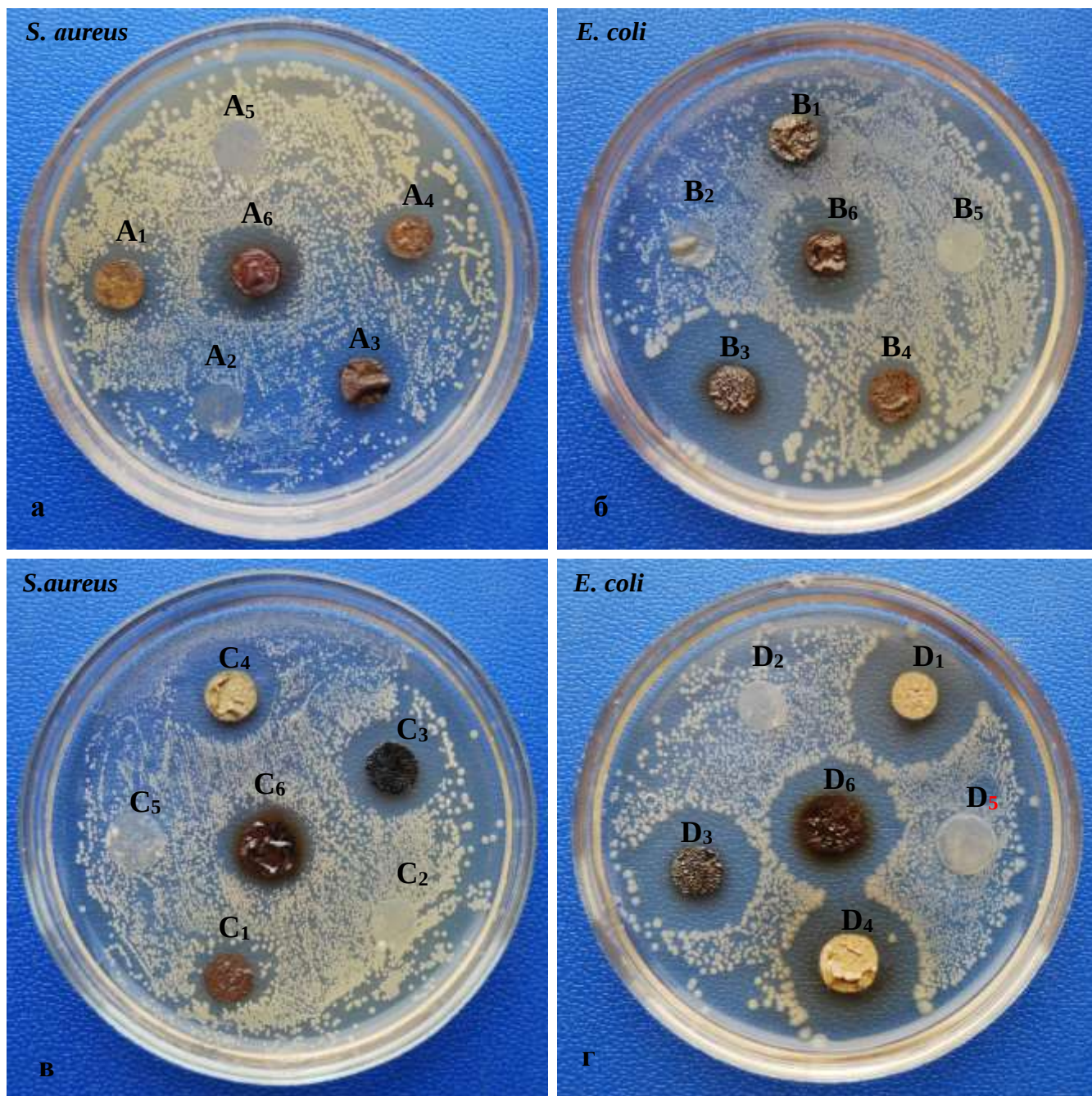


Рис. 4.8. Антимікробна активність срібловмісних нанокompозитів, отриманих відновленням іонів Ag^+ у ПМК щодо штамів *S. aureus* (а, в) і *E. coli* (б, г).

4.2. Мідь- та срібловмісні наноккомпозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт, сформовані за різної температури та тривалості відновлення

Мідьвмісні наноккомпозити на основі пектину і ПЕІ [198, 199]

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм показав, що стехіометричний ПЕК на основі пектину та ПЕІ має аморфну структуру, на що вказує один дифракційний максимум дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ (рис. 4.9, крива 1), а на кривій ПМК зафіксовано дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів пектин- Cu^{2+} -ПЕІ (крива 2).

На дифрактограмах ПМК, сформованих за різної температури в діапазоні від 120 до 160 °С протягом 30 хв (рис. 4.9, криві 3–6), видно істотне послаблення інтенсивності дифракційного максимуму, що характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів з незначним його зміщенням в область більших кутів розсіювання рентгенівського випромінювання (2θ) від $11,2^\circ$ до $13,0^\circ$ і, відповідно, зменшенням величини бреггівської відстані між макромолекулярними ланцюгами, координованими іонами Cu^{2+} , з 7,9 до 6,8 Å. Крім того, в область більших кутів розсіювання зміщується аморфне гало, яке характеризує ближній порядок фрагментів макромолекулярних ланцюгів аніонного й катіонного поліелектролітів при розміщенні їх в об'ємі ПЕК, з $2\theta_m \sim 20,5^\circ$ до $21,6^\circ$. Це вказує на тенденцію до зменшення бреггівської відстані між ланцюгами цих макромолекул з 4,3 до 4,1 Å.

На рентгенівських дифрактограмах наноккомпозитів ПЕК- Cu , отриманих при $T = 170^\circ\text{C}$ і 180°C , відсутній дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, характерний для вказаних поліелектроліт-металічних комплексів, і наявні два дифракційні максимуми при $2\theta_m = 43,0^\circ$ і $50,0^\circ$, що відповідають кристало-

графічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки міді і характеризуються індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічної міді в полімерній системі (криві 7, 8).

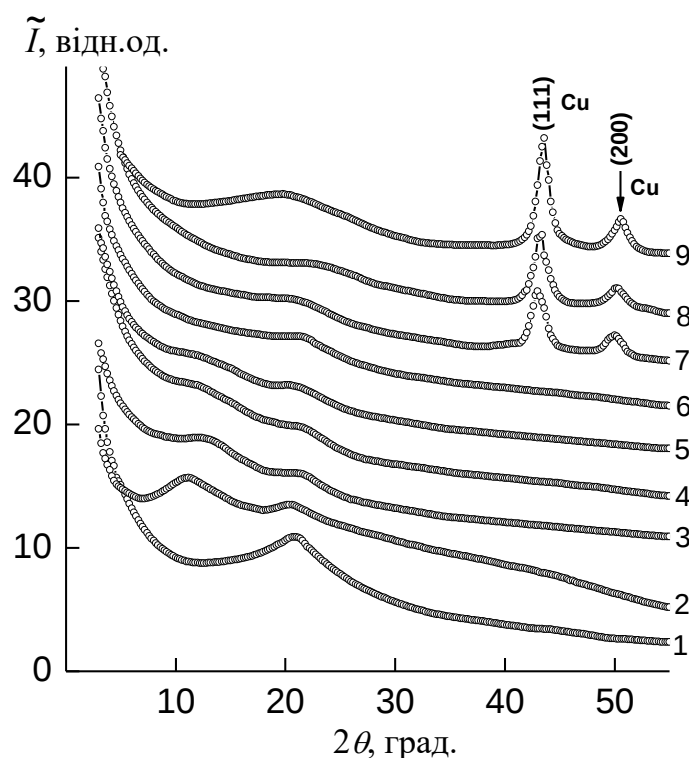


Рис. 4.9. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) і мідьвмісних нанокompозитів (3–9), отриманих методом термохімічного відновлення іонів міді протягом 30 хв за температури 120 (3), 140 (4), 150 (5), 160 (6), 170 (7), 180 (8) та 190 °С (9).

Розрахунок ефективного розміру кристалітів наночастинок Cu за рівнянням Шеррера (2.2) показав, що середнє значення L становить $\sim 4,5$ нм (для розрахунку були використані дифракційні максимуми при $2\theta_m = 43,0^\circ$ і $50,0^\circ$ відповідно) (рис. 4.9, крива 7).

Для нанокompозиту ПЕК–Cu, отриманого за температури $T = 190$ °С, спостерігається дещо інша дифракційна картина: відбувається уширення дифракційного максимуму, що характеризує ближнє упорядкування фрагментів макромолекулярних ланцюгів аніонного й катіонного поліелектролітів у складі

ПЕК і зміщення його в область менших кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ) з $21,6^\circ$ до $19,8^\circ$, а, відповідно, і збільшення середньої величини брегтівської відстані між макромолекулярними ланцюгами з $4,1 \text{ \AA}$ до $4,5 \text{ \AA}$ (криві 7, 9). Це може свідчити про руйнування поліелектроліт-металічних систем. Також на дифрактограмі цього нанокompозиту присутні дифракційні максимуми, що характеризують структуру металічної міді, але зміщені на $0,6^\circ$ в область більших кутів, що, ймовірно, свідчить про агрегацію наночастинок міді.

Отже, за даними ширококутової рентгенографії можна зробити висновок, що оптимальна температура для відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК з подальшим формуванням нанокompозиту становить 170°C [200].

Термохімічне відновлення полягає в передаванні електронів від атомів азоту аміногруп поліетиленіміну до іонів Cu^{2+} при руйнуванні поліелектроліт-металічних комплексів при $T = 170^\circ\text{C}$ і вище, як показано на рис. 4.10.

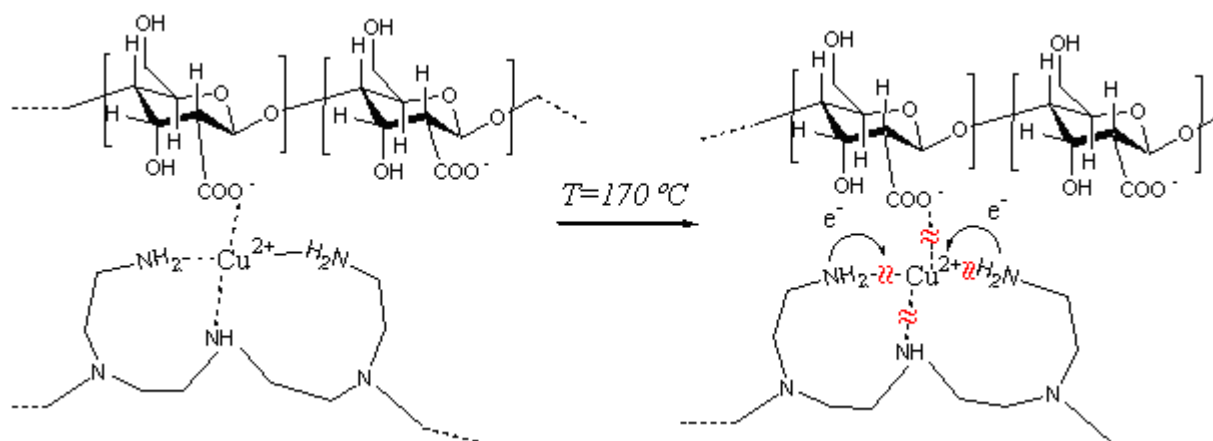


Рис. 4.10. Схематичне зображення термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК пектин– Cu^{2+} –поліетиленімін.

Це було підтверджено додатковим контрольним експериментом – аналогічно отриманню плівок поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Cu^{2+} –ПЕІ отримували полімерні системи типу пектин– Cu^{2+} і ПЕІ– Cu^{2+} .

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків пектин– Cu^{2+} і ПЕІ– Cu^{2+} , підданих дії $T = 170^\circ\text{C}$ і вище (рис. 4.11), показав, що термохімічне відновлення іонів Cu^{2+} до металічної міді відбулося при 190°C тільки в системі

ПЕІ- Cu^{2+} (рис. 4.11, криві 1–3).

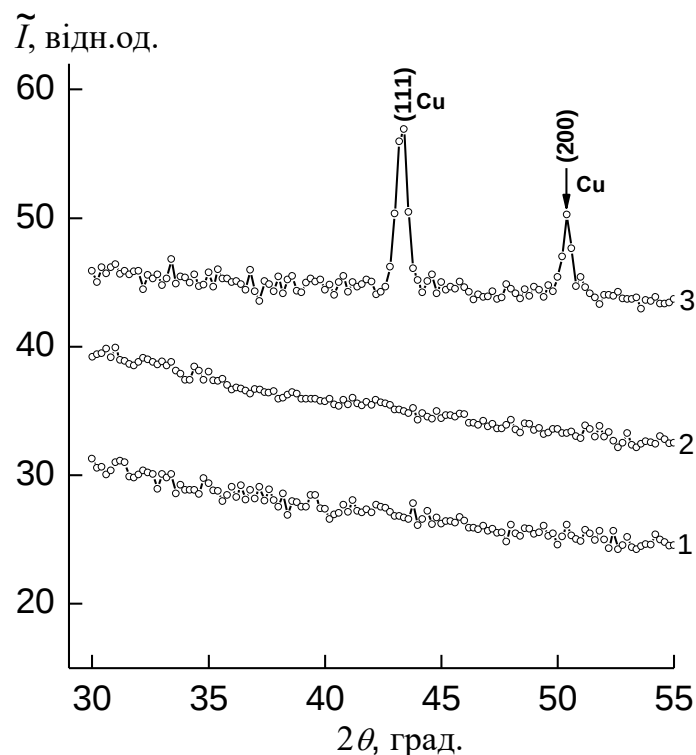


Рис. 4.11. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ПЕІ- Cu^{2+} , сформованих при температурі 170 (1), 180 (2), 190 °С (3) за тривалості відновлення 30 хв.

Про це свідчить поява двох інтенсивних максимумів при $2\theta_m = 43,0^\circ$ і $50,0^\circ$, які відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки міді з індексами (111) і (200) відповідно, що підтверджує наявність металічної міді в полімерній системі (рис. 4.11, крива 3). При нагріванні комплексів пектин- Cu^{2+} відновлення іонів міді за жодної температури не спостерігалось (рис. 4.12, криві 1, 2).

Таким чином, можна зробити висновок, що термохімічне відновлення іонів Cu^{2+} в плівках ПМК відбувається за рахунок поліетиленіміну, а саме через передавання електронів від атомів азоту аміногруп поліетиленіміну до іонів Cu^{2+} .

Для дослідження процесу термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК та змін, які відбуваються при цьому в полімерному матеріалі, використовували

методи термогравіметричного аналізу та мас-спектрометрії.

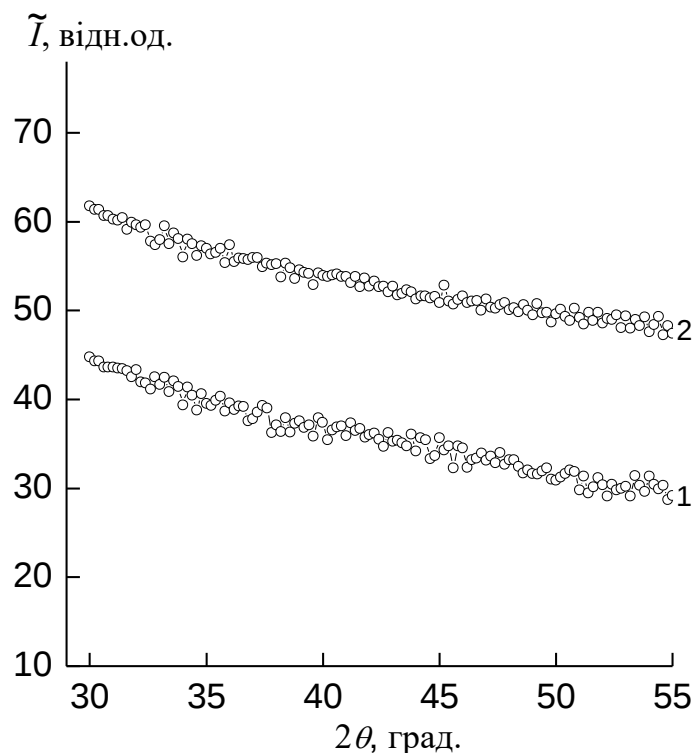


Рис. 4.12. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків пектин- Cu^{2+} , сформованих при температурі 170 (1), 190 °C (2) за тривалості відновлення 30 хв.

За допомогою термогравіметричного аналізу проводили експерименти, в яких зразок пектин- Cu^{2+} -ПЕІ нагрівали з лінійною швидкістю 20 °C/хв до температури 170 °C і витримували протягом 30 хв, після чого продовжували нагрівати з тією самою швидкістю до повної деструкції полімерного нанокompозиту. За даними ТГА при витримуванні зразка пектин- Cu^{2+} -ПЕІ за температури 170 °C протягом 30 хв втрата його ваги становила ~8,2 % (рис. 4.13). При подальшому нагріванні спостерігаються максимуми на кривій ДТГА при $T = 207,2, 267,8$ та $444,6$, пов'язані з руйнуванням пектину й ПЕІ відповідно [201]. Вихід на лінійну ділянку кривої ТГА за температури вище 500 °C (залишок маси речовини 19,1 %) пов'язаний із залишком металічної міді.

За допомогою методу мас-спектрометрії фіксували леткі продукти, які

виділялися в процесі термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} у ПМК за температури $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5 та 10 хв (рис. 4.14).

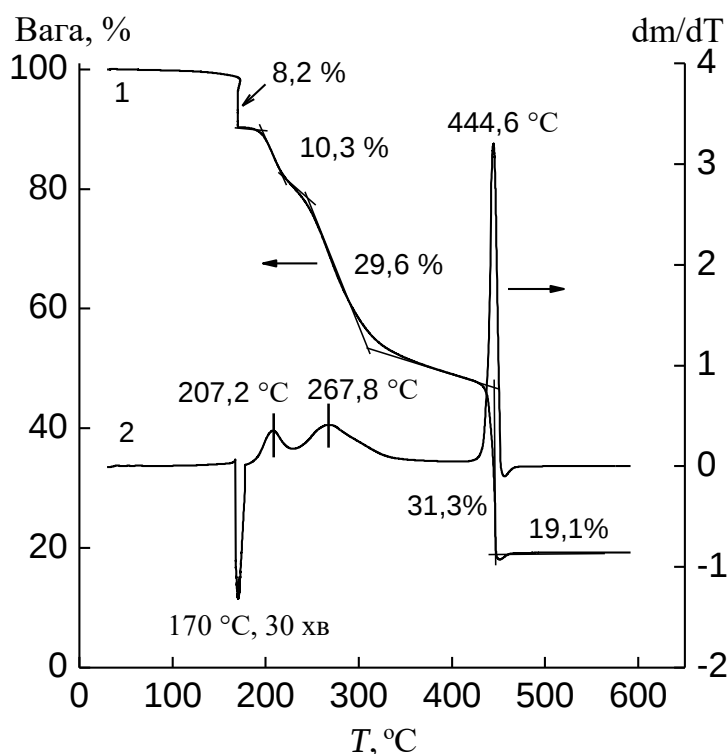


Рис. 4.13. Криві ТГА (1) та ДТГА (2) зразка пектин- Cu^{2+} -ПЕІ.

Як видно з мас-спектрів, протягом часу термохімічного відновлення 5 та 10 хв (рис. 4.14, а, б) найбільші за інтенсивністю виділялися іонні фрагменти (ІФ) з m/z 18 та 44, що може бути зумовлено десорбцією H_2O та CO_2 за цієї температури. Наявність фрагментів з m/z 28 є підтвердженням запропоновану нами гіпотезу про відновлення за рахунок переходу електрона від атома азоту до іона міді з утворенням у ланцюзі ПЕІ катіон-радикалу $[\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}_2]$ (рис. 4.15) [201]. Тобто утворення ІФ з m/z 28 може вказувати на перегрупування та розрив зв'язку $\text{C}-\text{C}$, який знаходиться між атомами азоту, що зумовлює виділення таких фрагментів як $\text{CH}_2=\text{N}^+$ (рис. 4.14, б). Слід відзначити, що ІФ з $m/z = 64$ відповідає фрагменту SO_2 , який може утворюватися унаслідок деструкції аніону солі CuSO_4 .

Загалом втрата ваги за температури відновлення $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв,

згідно з зафіксованими ІФ, може вказувати на переважну втрату присутньої води, деструкцію аніону та лише незначну деструкцію матриці.

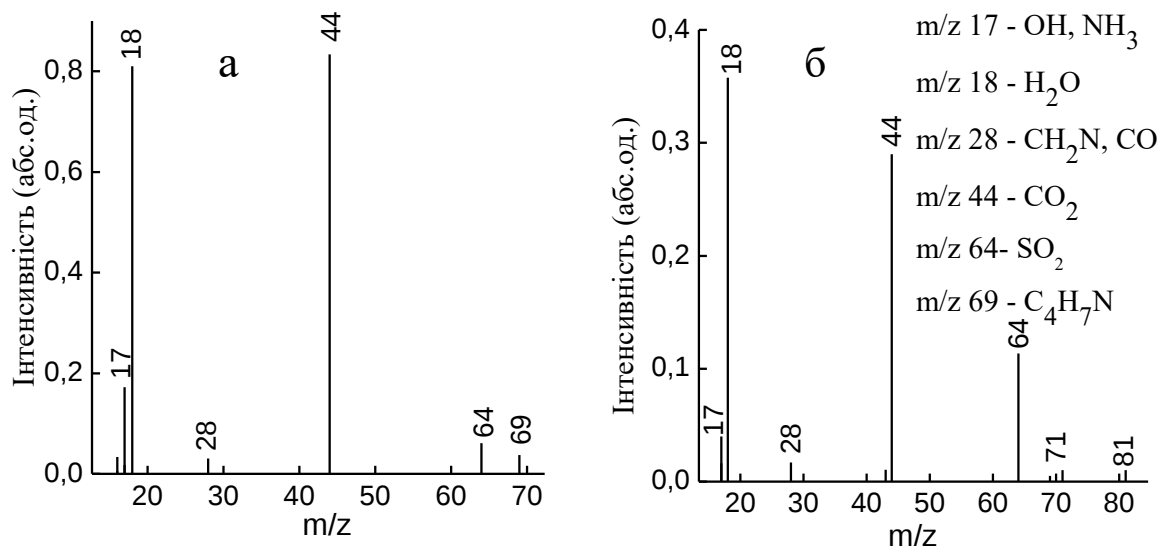


Рис. 4.14. Мас-спектри летких продуктів ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ за температури 150 °С протягом 5 хв (а) та 10 хв (б).

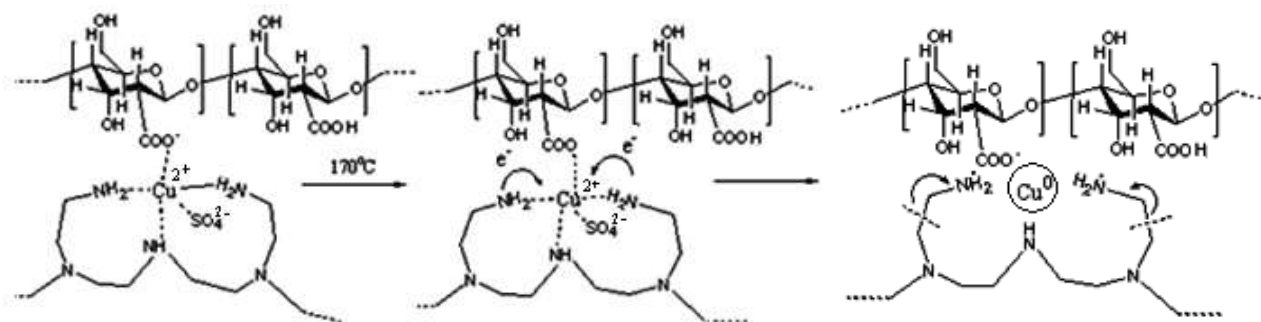


Рис. 4.15. Схематичне зображення термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК пектин- Cu^{2+} -поліетиленімін.

Перетворення поліелектроліт-металічних комплексів пектин- Cu^{2+} -ПЕІ в нанокompозити, що містять наночастинки Cu , підтверджено методом трансмісійної електронної мікроскопії. Аналіз мікрофотографій ТЕМ показав, що при термохімічному відновленні іонів Cu^{2+} в ПМК утворюються наночастинки міді середнього розміру 8,4 нм, статистично розподілені в полімерній матриці поліелектролітів (рис. 4.16).

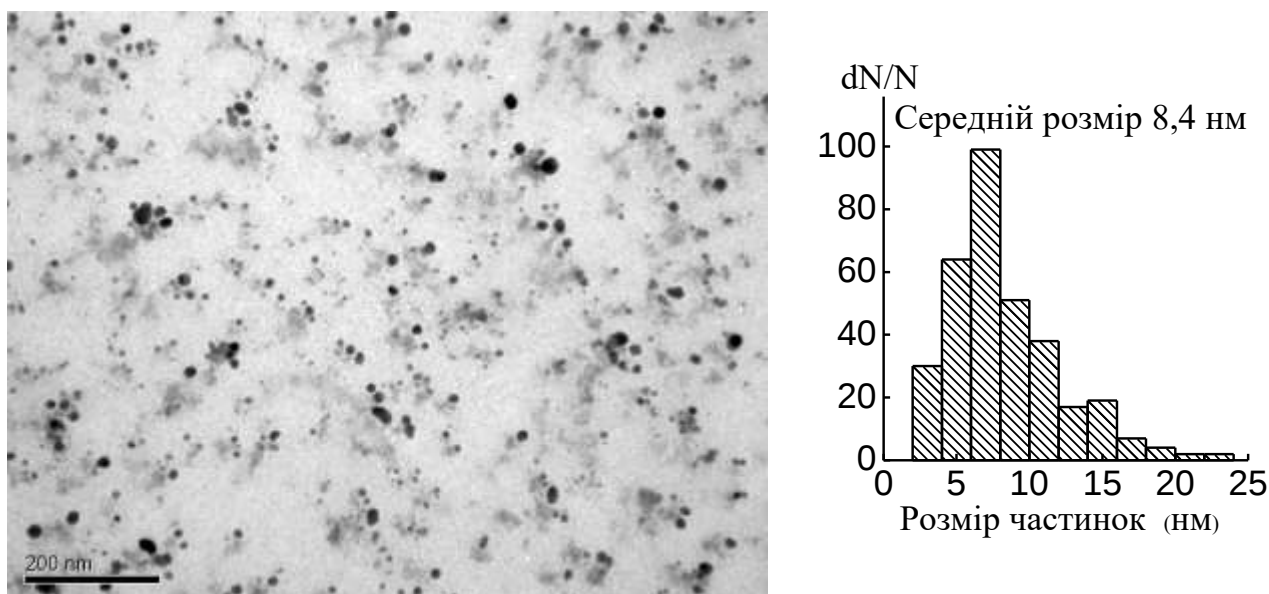


Рис. 4.16. Мікрофотографія ТЕМ і гістограма розподілу наночастинок за розміром у нанокompозиті ПЕК–Cu, отриманому термохімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК за температури $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тривалості відновлення 30 хв.

Виявлені особливості структури при переході від ПМК до нанокompозитів ПЕК–Cu є основою для вивчення гетерогенного стану їх структури.

При аналізі профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів поліелектроліт-металічних систем, отриманих термохімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК при температурі 130, 160 і $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, представлених у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 4.17), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$, встановлено, що всі ці системи характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням в їхньому об'ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини). Це означає, що в усіх досліджуваних поліелектроліт-металічних системах присутні не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ .

Нанокompозити ПЕК–Cu, отримані при $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (крива 3), мають більшу інтенсивність розсіювання і, отже, значення $\Delta\rho$ порівняно з полімерними

системами, отриманими за нижчої температури (криві 1, 2). Водночас відсутність інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на невпорядковане розміщення в просторі областей гетерогенності різного типу.

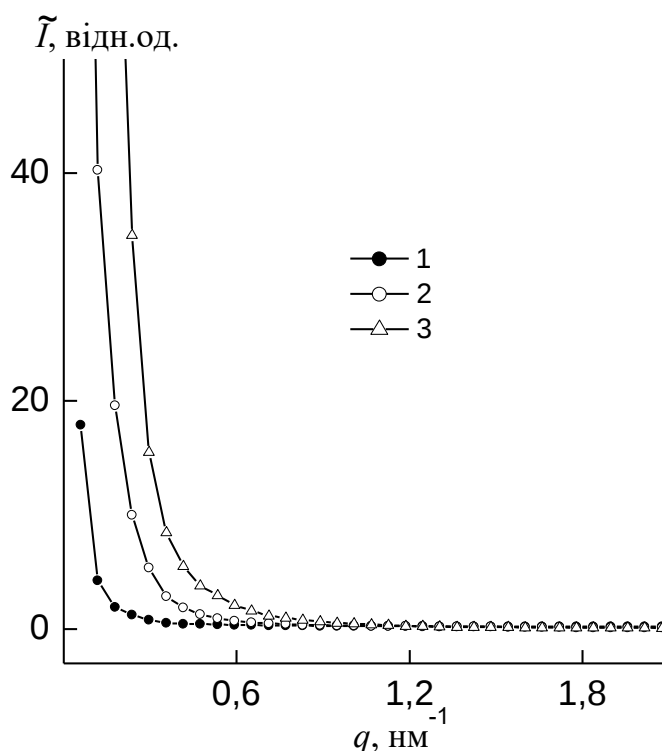


Рис. 4.17. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів ПМК і нанокомпозитів, отриманих за температури 130 (1), 160 (2), і 170 °С (3) і тривалості відновлення 30 хв.

З порівняння значень Q' , розрахованих за рівнянням (2.4) для досліджуваних поліелектроліт-металічних систем (рис. 4.18 і табл. 4.5), видно, що відносний рівень гетерогенності їх структури різко зростає при переході від ПМК до нанокомпозиту ПЕК–Cu.

Розрахунок ефективного розміру областей гетерогенності, що існують у досліджуваних полімерних системах, показав, що при збільшенні температури відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК і формуванні нанокомпозиту ПЕК–Cu величина l_p спадає (рис. 4.18, крива 2 і табл. 4.5).

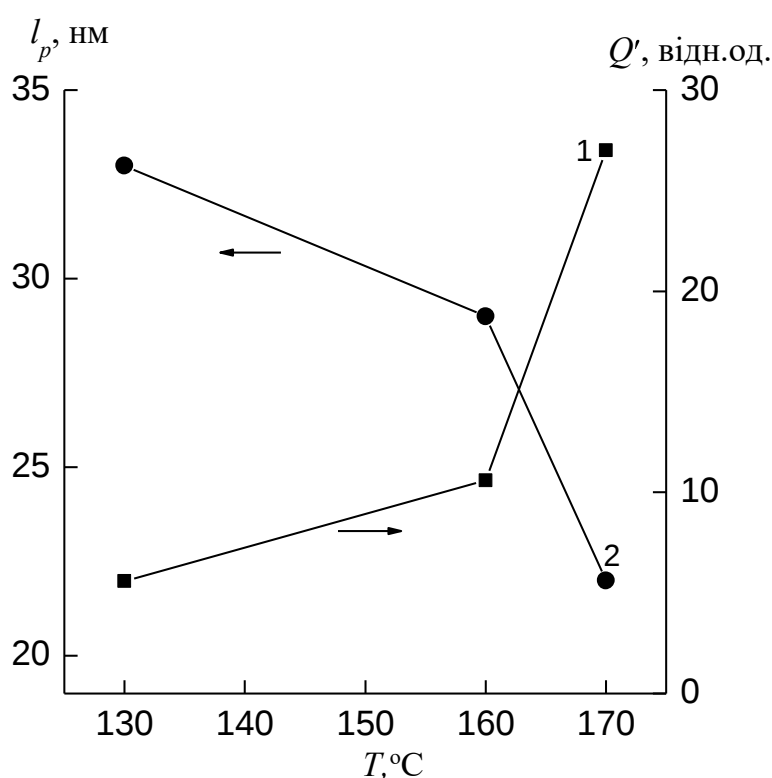


Рис. 4.18. Графічна залежність інваріанта Порода Q' (1) і ефективного розміру областей гетерогенності (2) поліелектроліт-металічних систем від температури відновлення іонів Cu^{2+} у ПМК.

Таблиця 4.5

Структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Полімерна система	Температура відновлення, $^\circ\text{C}$	Тривалість відновлення, хв	$l_p, \text{нм}$	$Q', \text{відн. од.}$
ПМК	$130 \pm 0,5$	30	33	5,6
ПМК	$160 \pm 0,5$	30	29	10,6
ПЕК–Cu	$170 \pm 0,5$	30	22	27

На термомеханічній кривій вихідного ПЕК спостерігаються три переходи в області температур 25–145, 265–335 та 150–245 $^\circ\text{C}$, пов'язані з температурою склування та текучості, а також плавленням пектинової складової у складі ПЕК (рис. 4.19, крива 1) [197].

При дослідженні термомеханічної поведінки зразків виявлено, що на

кривій ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ присутній перехід в області температур 170–205 °С, пов'язаний з руйнуванням поліелектроліт-металічних комплексів, переходом солі CuSO_4 з іонної форми в кристалічну та її плавленням (крива 2).

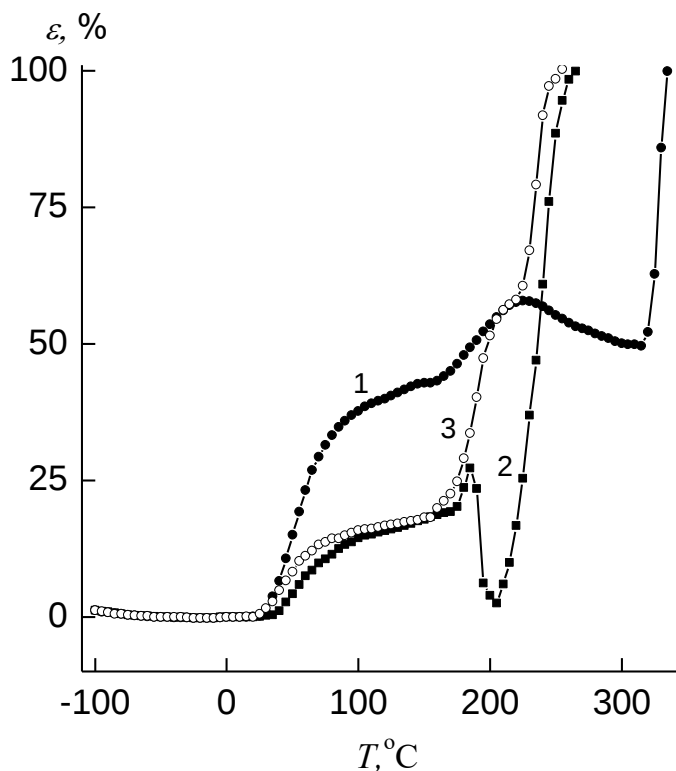


Рис. 4.19. Термомеханічні криві ПЕК (1), ПМК (2) і нанокомпозитів ПЕК- Cu (3), сформованих термохімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК за температури відновлення $T = 170$ °С і тривалості відновлення 30 хв.

Для нанокомпозиту ПЕК- Cu в температурному діапазоні 155–255 °С характерний перебіг таких процесів: руйнування ПЕК, плавлення кристалічної фази пектину та перехід полімеру у стан в'язкої течії (крива 3).

Аналіз термомеханічних кривих ПЕК, ПМК та нанокомпозиту ПЕК- Cu (рис. 4.19) показав, що при переході від ПЕК до ПМК температура склування T_c зростає, а при переході від ПМК до нанокомпозиту ПЕК- Cu – значно знижується (табл. 4.6). Одночасно зі зміною T_c відбувається зниження температури переходу у в'язко-текучий стан (T_m) в ряду $T_{m(\text{ПЕК})} > T_{m(\text{ПМК})} > T_{m(\text{ПЕК-Cu})}$.

Під час термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} у ПМК при 130, 150 та 160 °С

за тривалості відновлення 30 хвилин послідовно зменшується інтенсивність максимуму в області температур 210–215 °С, пов'язаного з плавленням солі CuSO_4 (рис. 4.20, криві 1–3). Це вказує на зменшення кількості поліелектроліт-металічних комплексів у полімерній системі. Термомеханічна крива полімеру, отриманого при $T = 170^\circ\text{C}$ протягом 30 хв, є типовою для нанокompозиту ПЕК (пектин–Cu–ПЕІ) [197]. Ці дані повністю корелюють з даними рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 4.9 та 4.20).

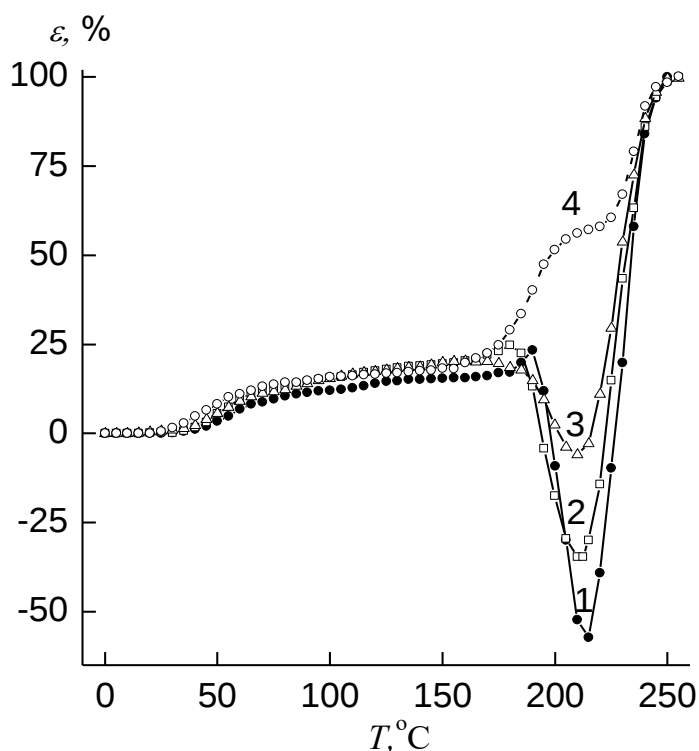


Рис. 4.20. Термомеханічні криві ПМК і нанокompозиту, отриманих за температури 130 (1), 150 (2) 160 (3) і 170 °С (4) і тривалості відновлення 30 хв.

Також було вивчено термомеханічну поведінку полімерних систем, отриманих за різної тривалості термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК (5, 20 і 30 хв відповідно) (рис. 4.21). Аналіз термомеханічних кривих полімерних нанокompозитів, отриманих за $T = 170^\circ\text{C}$ і різної тривалості відновлення, показав, що протягом 30 хв відбувається повне відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК. Про це свідчить відсутність на термомеханічній кривій 3 цього нанокompозиту максимуму в температурній області 200–220 °С, який свідчить про плавлення солі CuSO_4 (рис. 4.21, криві 1–3).

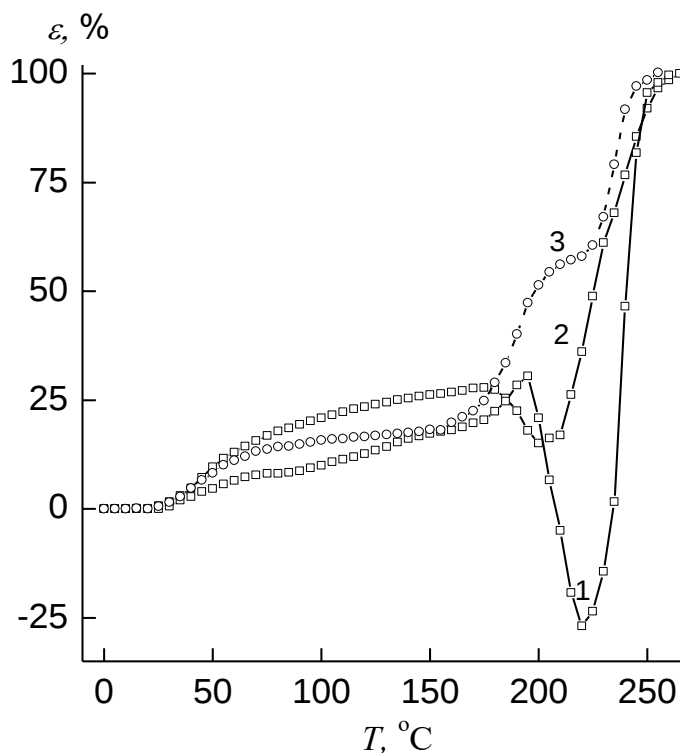


Рис. 4.21. Термомеханічні криві ПМК і нанокompозиту, отриманих при температурі 170 °С за тривалості відновлення 5 (1), 20 (2), 30 хв (3).

Значення температурних переходів досліджуваних полімерних систем, отриманих за різних умов відновлення іонів Cu^{2+} у ПМК, наведено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Температурні переходи досліджуваних нанокompозитів, отриманих за різних температури та тривалості відновлення іонів Cu^{2+} у ПМК

Зразок	Температура відновлення, °С	Час відновлення, хв	T_c , °С	T_m , °С
ПЕК	—	—	53	319
ПМК	—	—	57	205
ПМК	130±0,5	30	53	215
ПМК	150±0,5	30	50	211
ПМК	160±0,5	30	49	210
ПЕК–Cu	170±0,5	30	47	226
ПМК	170±0,5	20	47	205
ПМК	170±0,5	10	45	210
ПМК	170±0,5	5	45	220

Як і в разі нанокompозитів ПЕК–Cu, отриманих хімічним відновленням іонів міді у ПМК, слід було вивчити антибактеріальні властивості систем, отриманих термохімічним відновленням.

Встановлено, що нанокompозити ПЕК–Cu, сформовані термохімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК при $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хвилин, проявляють вищу антимікробну активність щодо референтних штамів досліджуваних мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* (рис. 4.22) порівняно з нанокompозитами ПЕК–Cu/Cu₂O, синтезованими хімічним відновленням ($[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$).

Таблиця 4.7

Антимікробна активність нанокompозитів ПЕК–Cu (Cu/Cu₂O), отриманих термохімічним і хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК

Метод отримання нанокompозитів	Діаметр зон затримки росту (мм)	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
термохімічне відновлення	ПЕК–Cu (A ₁)	ПЕК–Cu (A ₁)
	23,4±1,1	22,5±0,9
хімічне відновлення	ПЕК–Cu/Cu ₂ O (A ₂)	ПЕК–Cu/Cu ₂ O (A ₂)
	22,4±0,9	18,1±0,6
контрольний зразок	ПЕК (A ₀)	ПЕК (A ₀)
	0	0

Після 24 год інкубування при 37 °C спостерігалася наявність чіткої чистої від мікроорганізмів зони навколо контурів плівок, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів. Діаметр зон затримки росту *S. aureus* становив 23 мм для зразків, отриманих термохімічним відновленням, та 22 см – отриманих хімічним відновлення. Для *E. coli* діаметр зон затримки росту становив 22 мм та 18 см відповідно (табл. 4.7).

У контрольних зразках (полімерна плівка без наночастинок) спостерігався активний ріст досліджуваних бактерій.

Важливо було дослідити також стійкість структури отриманих мідьвмісних нанокompозитів з часом. Зразки нанокompозитів пектин–Cu–ПЕІ отримували за температури $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тривалості відновлення 30 хв і записували ширококутові

рентгенівські дифрактограми. Другу партію зразків витримували за температури 20 ± 2 °С, нормальних тиску й вологості протягом 18 місяців і також записували дифрактограми.

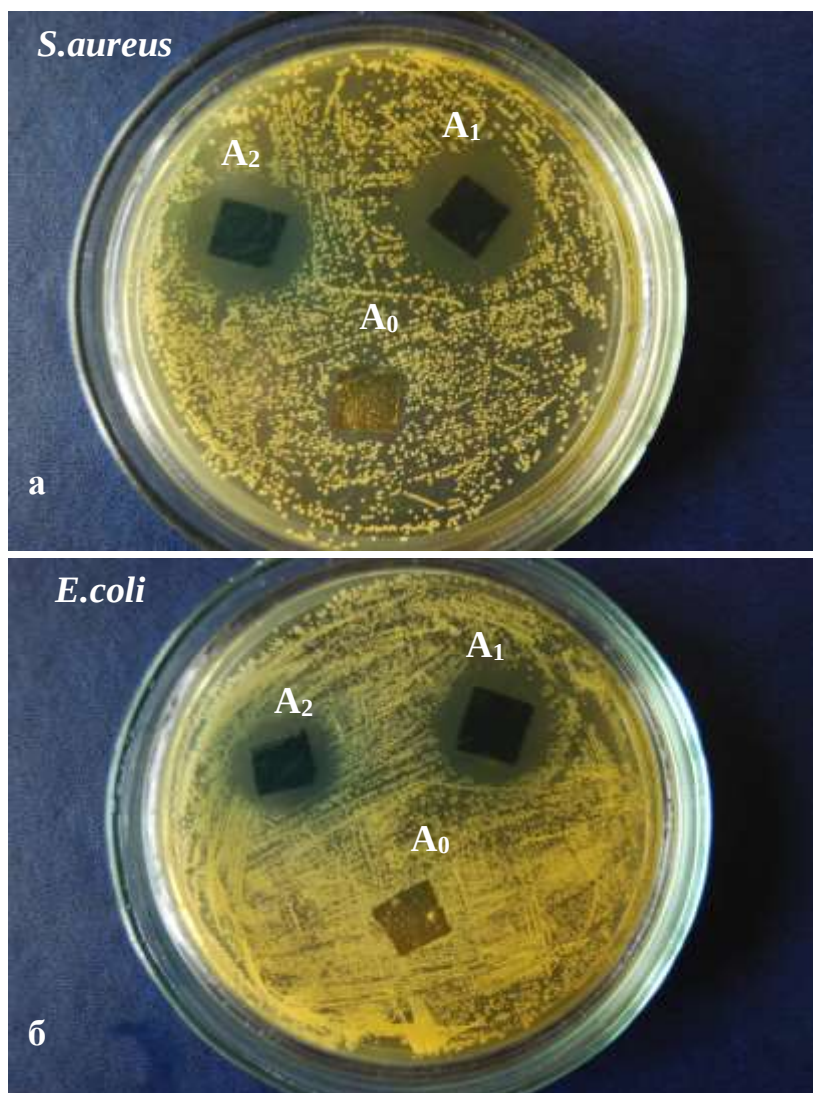


Рис. 4.22. Антимікробна активність нанокompозитів ПЕК–Cu чи Cu/Cu₂O, сформованих термохімічним чи хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в ПМК щодо умовно патогенних мікроорганізмів *S. aureus* (а) та *E. coli* (б).

Як показав аналіз дифрактограм, структура нанокompозитів змінюється несуттєво. Протягом зберігання поверхня наночастинок міді в полімерній матриці частково окиснюється. Про це свідчить поява поряд із дифракційними максимумами при $2\theta_m = 43,0^\circ$ і $50,0^\circ$, які характеризують структуру металічної міді, ледь помітних дифракційних максимумів $2\theta_m = 36,4^\circ$ і $40,0^\circ$, які характеризують структуру Cu₂O (рис. 4.23, крива 2).

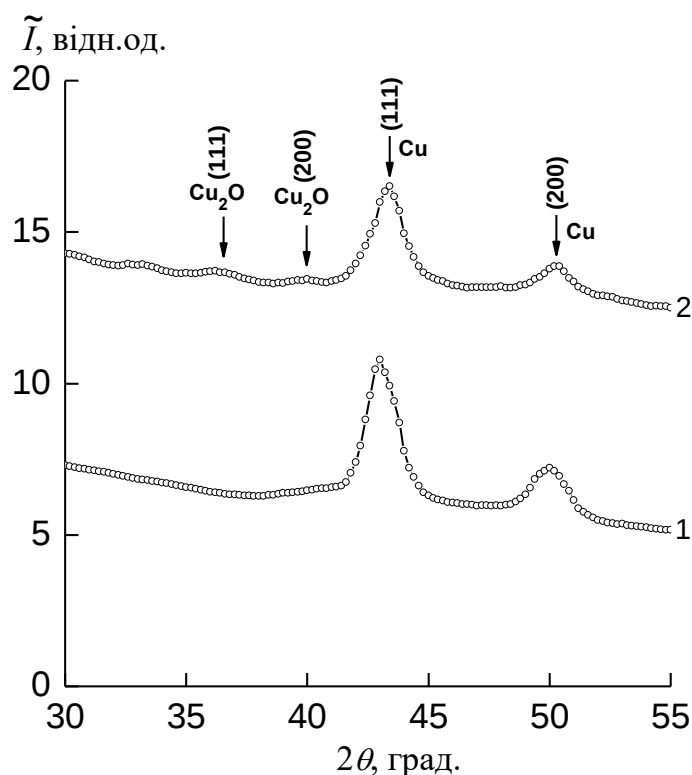


Рис. 4.23. Ширококутові рентгенівські дифрактограми наноконкомпозитів пектин–Cu–ПЕІ, отриманих термохімічним відновленням іонів металу в поліелектроліт-металічних комплексах за $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв, досліджених відразу після формування (1) та через 18 місяців (2).

Срібловмісні наноконкомпозити на основі пектину і ПЕІ [202, 203, 204, 205]

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм показав, що на дифрактограмі зразка ПМК пектин–Ag–ПЕІ відсутній дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 20,8^{\circ}$, який характеризує структуру ПЕК пектин–ПЕІ (рис. 4.24, крива 1) та присутній максимум при $2\theta_m \sim 11,2^{\circ}$, який характеризує структуру ПМК, що свідчить про повне перетворення поліелектролітних комплексів у поліелектроліт-металічні (криві 1, 2).

При термохімічному відновленні іонів Ag^+ у ПМК в діапазоні температур $100\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ формуються наноконкомпозити на основі ПЕК і наночастинок Ag. На це вказує прояв двох дифракційних максимумів дифузного типу при $2\theta_m = 38,2^{\circ}$ і $44,2^{\circ}$, які відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної

гратки срібла з індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічного срібла в полімерній системі (рис. 4.24, а, криві 3–8).

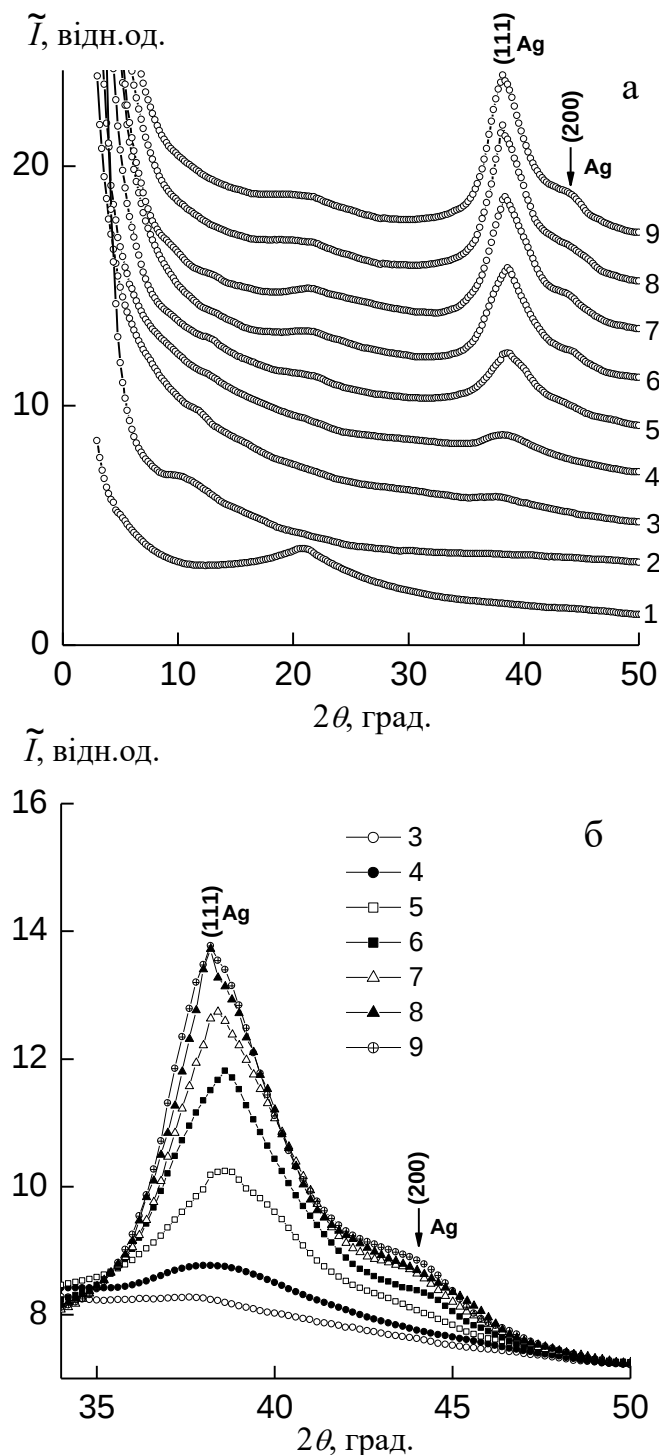


Рис. 4.24. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) і нанокомпозитів (3–9), отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК за температури 100 (3), 110 (4), 120 (5), 130 (6), 140 (7), 150 (8) і 160 °C (9) протягом 30 хв; а – стандартні дифрактограми; б – збільшений фрагмент з максимумом, який характеризує структуру металічного срібла.

На рентгенівських дифрактограмах срібловмісних нанокompatитів, сформованих термохімічним відновленням іонів Ag^+ з поступовим підвищенням температури від 100 до 150 °C, видно збільшення інтенсивності дифракційних максимумів при $2\theta_m = 38,2^\circ$ і $44,2^\circ$, що характеризують структуру наночастинок срібла (рис. 4.24, а, криві 3–8), і зменшення інтенсивності дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, що характеризує структуру поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Ag^+ –поліетиленімін.

При подальшому підвищенні температури відновлення іонів Ag^+ в ПМК (до $T = 160$ °C) інтенсивність дифракційних максимумів, що характеризують структуру металічного срібла, не змінювалася (рис. 4.24, б, криві 8–9).

Таким чином, за даними рентгеноструктурного аналізу можна зробити висновок, що оптимальною температурою для відновлення іонів Ag^+ у ПМК з подальшим утворенням нанокompatитів є 150 °C [201].

Вивчено також вплив тривалості відновлення іонів Ag^+ в ПМК за сталої температури 150 °C на структуру срібловмісних нанокompatитів (рис. 4.25).

З аналізу рентгенівських дифрактограм видно, що при покроковому збільшенні тривалості відновлення від 5 до 30 хв зростає інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_m = 38,2^\circ$ і $44,2^\circ$, які характеризують структуру наночастинок срібла, і на всіх зразках відсутній дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Ag^+ –поліетиленімін (криві 3–6). Особливо різко зростає інтенсивність максимумів, які характеризують структуру Ag, при збільшенні тривалості відновлення від 5 до 10 хв (криві 3, 4). При подальшому збільшенні тривалості відновлення іонів Ag^+ у ПМК до $t = 40$ хв інтенсивність відповідних дифракційних максимумів не змінювалася (рис. 4.25, криві 6, 7). Таким чином, за даними ширококутової рентгенографії можна зробити висновок, що оптимальна тривалість відновлення іонів Ag^+ у ПМК за сталої температури 150 °C становить 30 хв [201].

Виявлені особливості формування структури залежно від температури і

тривалості відновлення іонів Ag^+ в ПМК є підставою для вивчення їх гетерогенної структури.

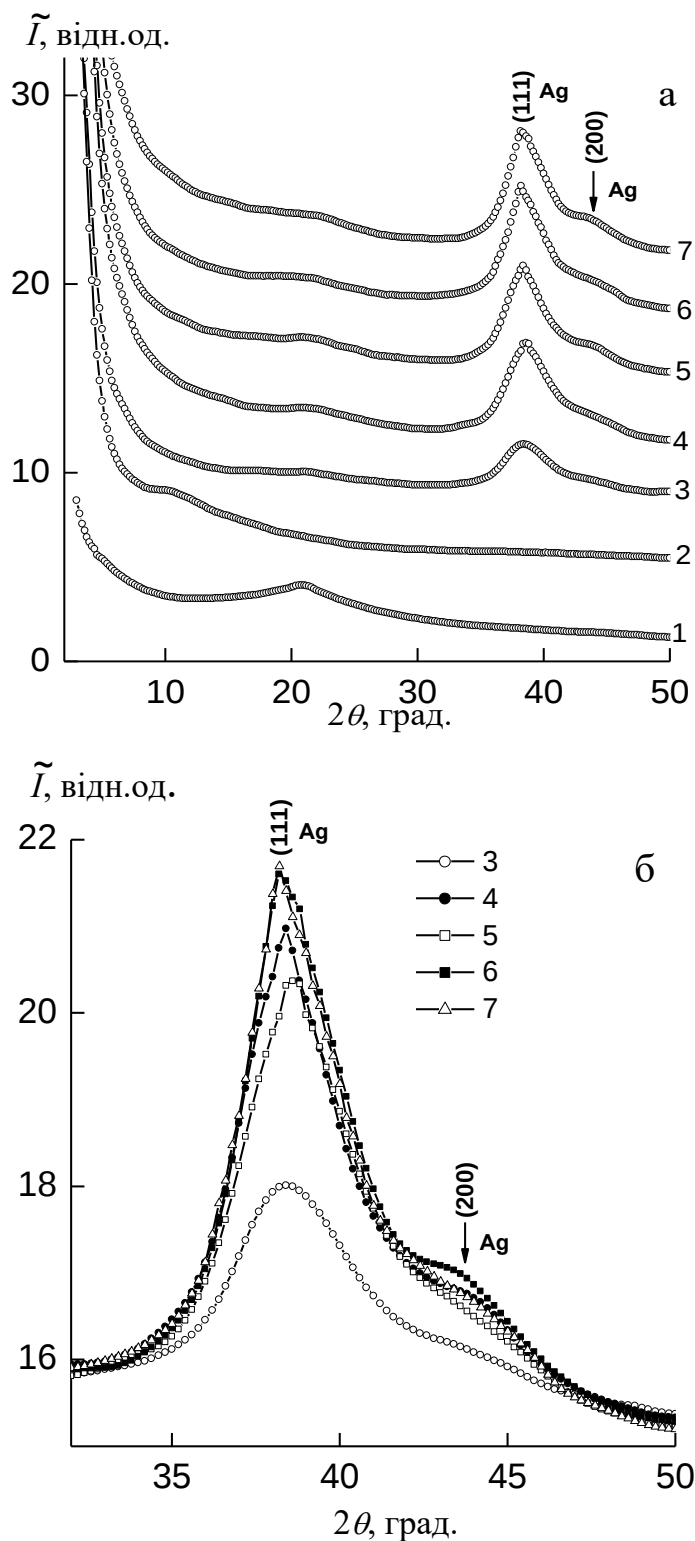


Рис. 4.25. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) і нанокомпозитів (3–7), отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК за температури 150°C і тривалості відновлення 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6) і 40 хв (7); а – стандартні дифрактограми; б – збільшений фрагмент з максимумом, який характеризує структуру металічного срібла.

Зроблено аналіз профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів срібловмісних наноккомпозитів, сформованих термохімічним відновленням іонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах при температурі 110, 130 і 150 °С, представлених у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 4.26), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta=2\pi s$. Встановлено, що всі ці системи характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням в їхньому об'ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини).

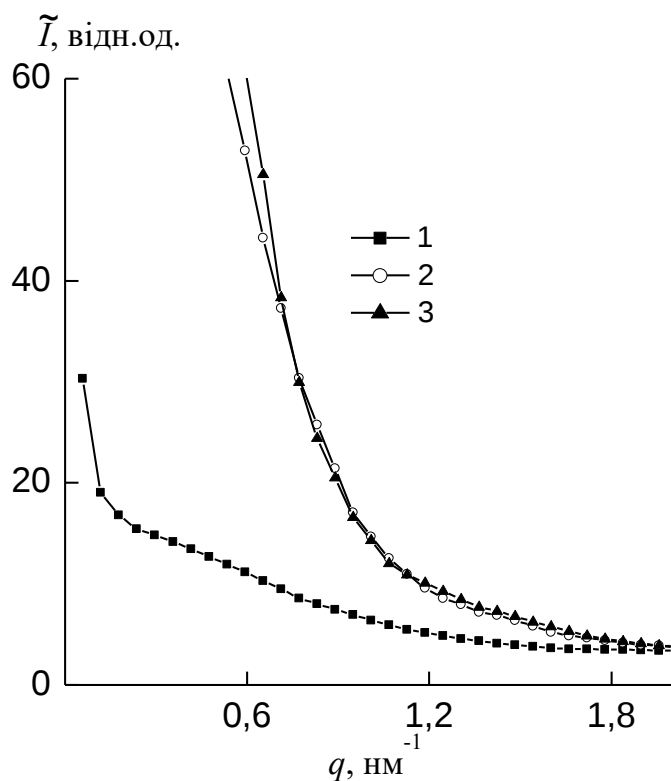


Рис. 4.26. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів срібловмісних наноккомпозитів, отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК за температури 110 (1), 130 (2) і 150 °С (3) і тривалості відновлення 30 хв.

Це означає, що в усіх досліджуваних наноккомпозитах на основі ПЕК і наночастинок Ag наявні не менше двох типів областей гетерогенності з різною

величиною локальної електронної густини ρ . Водночас відсутність інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на неупорядковане розміщення в просторі областей гетерогенності різного типу.

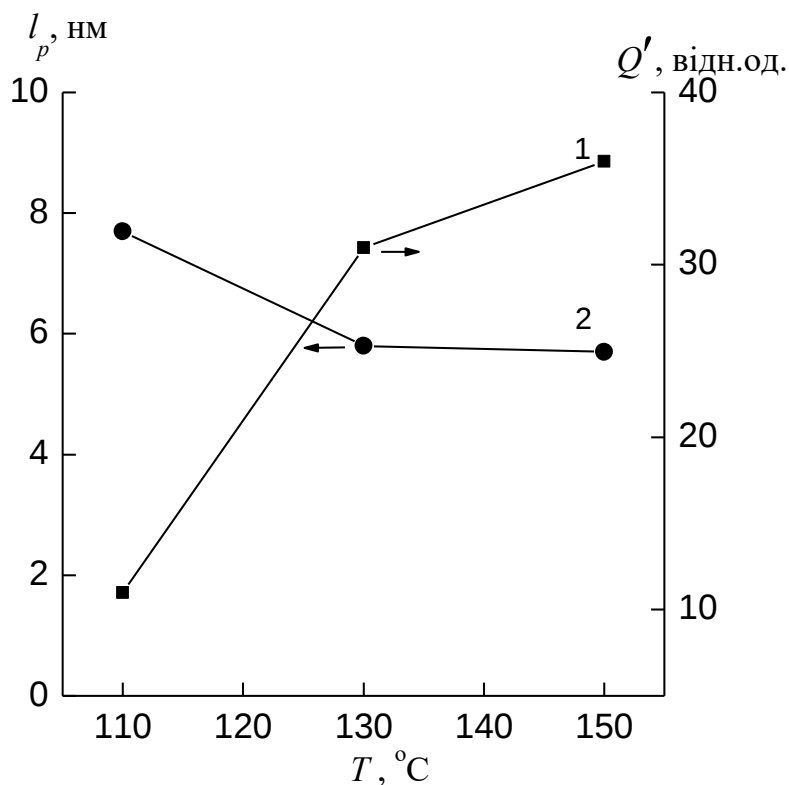


Рис. 4.27. Графічна залежність інваріанта Порода Q' (1) й ефективного розміру областей гетерогенності (2) срібловмісних наноккомпозитів від температури відновлення іонів Ag^+ у ПМК.

З порівняння значень Q' , розрахованих за рівнянням (2.4) для досліджуваних наноккомпозитів (табл. 4.8), видно, що відносний рівень гетерогенності структури зростає при збільшенні температури відновлення іонів Ag^+ (рис. 4.27). Особливо Q' різко зростає при збільшенні температури відновлення іонів Ag^+ від 110 до 130 $^\circ\text{C}$, що повністю корелює з даними ширококутової рентгенографії.

Розрахунок ефективного розміру областей гетерогенності, що існують у досліджуваних наноккомпозитах ПЕК–Ag, показав, що при збільшенні температури відновлення величина l_p спадає, що корелює із зміною розміру наночастинок (рис. 4.27 і табл. 4.8).

Таблиця 4.8

Структурні параметри досліджуваних наноккомпозитів

Зразок	l_p , нм	Q' , відн. од.
ПЕК–Ag (110 °C)	7,7	11
ПЕК–Ag (130 °C)	5,8	31
ПЕК–Ag (150 °C)	5,7	36

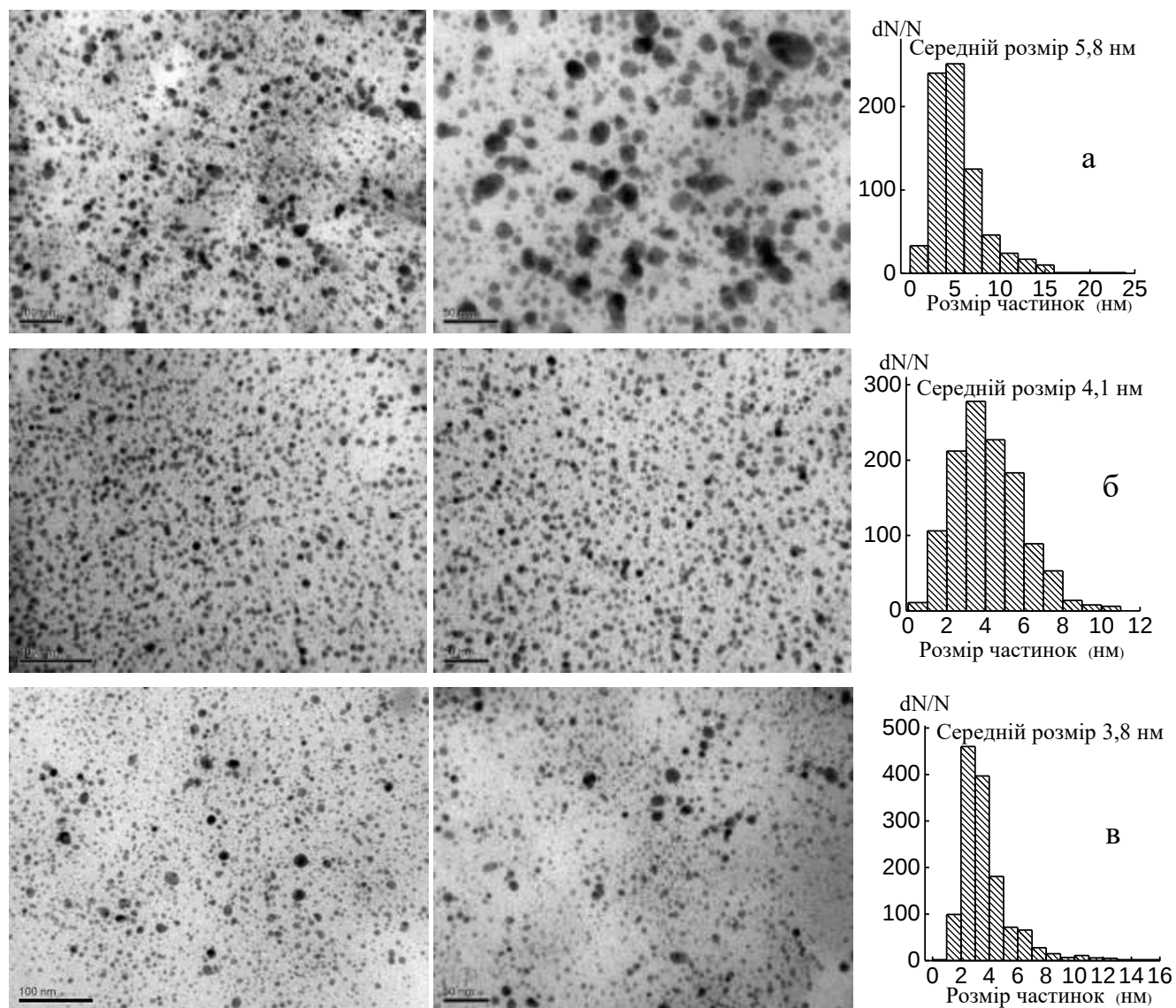


Рис. 4.28. Мікрофотографії ТЕМ і гістограми розподілу за розмірами наночастинок у наноккомпозитах ПЕК–Ag, (а) сформованих термохімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК при $T = 120\text{ °C}$ за тривалості відновлення 30 хв; (б) сформованих термохімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК при $T = 150\text{ °C}$ за тривалості відновлення 30 хв; (в) сформованих хімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК за допомогою борогідриду натрію ($\text{MC} [\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$).

Перетворення поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Ag^+ –поліетиленімін

на нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів пектин–ПЕІ і наночастинок Ag підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 4.28).

Аналіз мікрофотографій нанокompозитів на основі поліелектролітних комплексів і наночастинок Ag показав, що при відновленні протягом 30 хв при 120 °С середній розмір частинок становить 5,8 нм, а при 150 °С – 4,1 нм (рис. 4.28). Такий ефект, на нашу думку, обумовлений тим, що за вищої температури швидко утворюються центри зародкоутворення Ag по всьому об'єму полімеру.

Як показано в розділі 5, в аналогічних нанокompозитах пектин–Ag–ПЕІ, сформованих хімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК ($[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$), середній розмір наночастинок становить 3,8 нм (рис. 4.28). При цьому в об'ємі полімерної матриці утворюються невеликі агрегати наночастинок срібла.

Термохімічне відновлення полягає у переході електронів від атомів азоту аміногруп поліетиленіміну до іонів Ag^+ під час руйнування поліелектроліт-металічних комплексів при $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ і вище згідно з рис. 4.29:

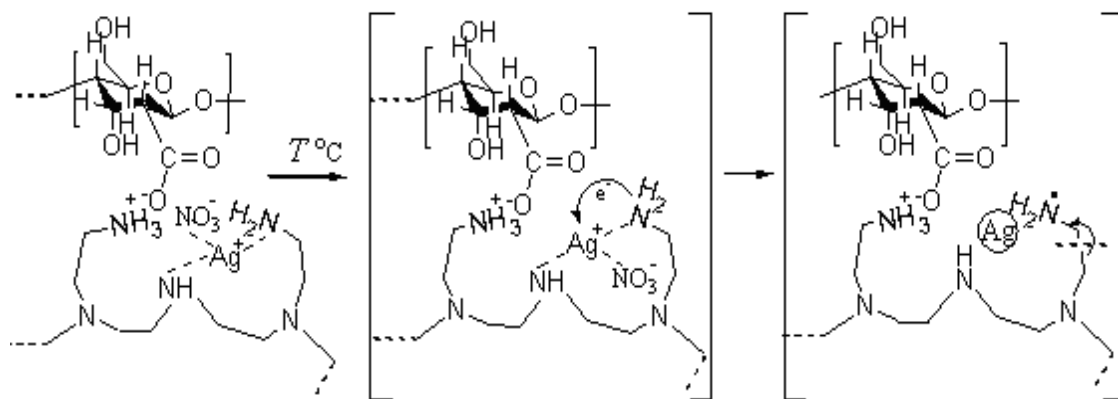


Рис. 4.29. Схематичне зображення термохімічного відновлення іонів Ag^+ у ПМК пектин– Ag^+ –поліетиленімін.

Це підтверджується додатковим експериментом – аналогічно приготуванню плівок ПМК (пектин– Ag^+ –ПЕІ) формували полімерні системи пектин– Ag^+ та ПЕІ– Ag^+ і нагрівали за різної температури до відновлення іонів Ag^+ .

Аналіз ширококутових рентгенографічних дифрактограм показав, що відновлення іонів Ag^+ до металічного срібла відбувається лише в полімерній системі PEI-Ag^+ за температури 100 і 120 °С (рис. 4.30). На це вказують відповідні дифракційні максимуми, що характеризують структуру металічного срібла (криві 2, 3). На дифрактограмах зразків пектин- Ag^+ , отриманих при 120 і 160 °С, зафіксовано дифракційні максимуми дифузного типу, що характеризують кристалічну структуру пектину (рис. 4.31, криві 1–3). На дифрактограмі зразка пектин- Ag^+ , отриманого при температурі $T = 160$ °С протягом 30 хв, є малоінтенсивний максимум при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$, що характеризує структуру наночастинок срібла. На нашу думку, часткове відновлення іонів Ag^+ може спричинюватися незначним окисненням гідроксильних груп пектину при нагріванні у присутності AgNO_3 . Тому можна зробити висновок, що термохімічне відновлення іонів Ag^+ у плівках ПМК відбувається за рахунок поліетиленіміну, як зазначено вище (рис. 4.29).

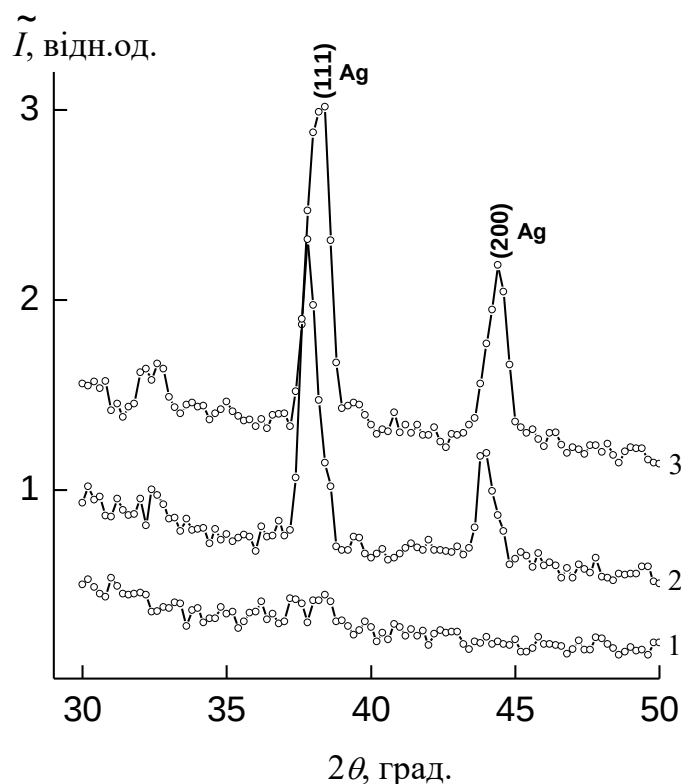


Рис. 4.30. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків PEI-Ag^+ , отриманих за температури 80 (1), 100 (2), 120 °С (3) і тривалості відновлення 30 хв.

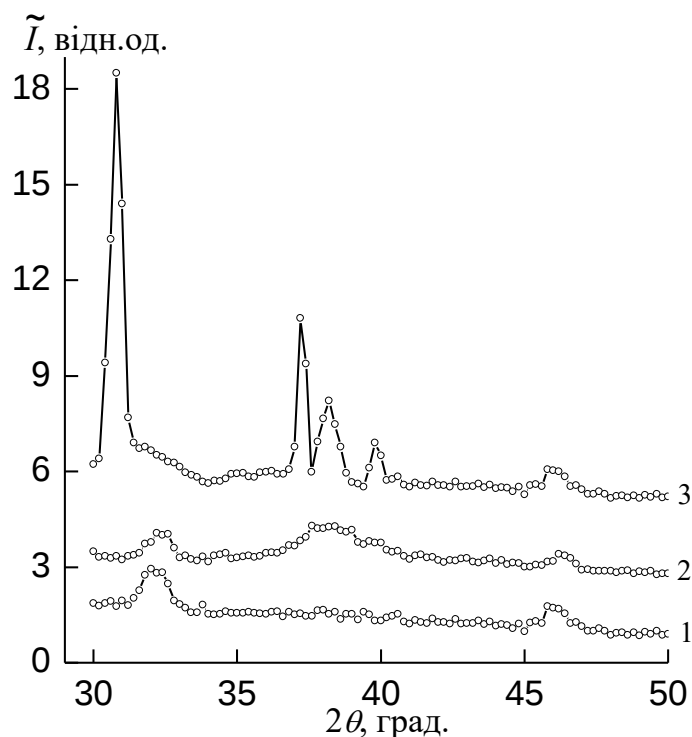


Рис. 4.31. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків пектин– Ag^+ , отриманих за температури 120 (1) та 160 °C (2) протягом 30 хв, і вихідного зразка пектину (3).

Для дослідження процесів, які відбуваються при термохімічному відновленні іонів Ag^+ в ПМК, використовували методи термогравіметричного аналізу та мас-спектрометрії.

За допомогою термогравіметричного аналізу проводили експерименти, в яких зразок пектин– Ag^+ –ПЕІ нагрівали з лінійною швидкістю 20 °C/хв до температури 150 °C і витримували протягом 30 хв, після чого продовжували нагрівати даний зразок із зазначеною швидкістю до повної деструкції полімерного наноконструкту. За даними ТГА при витримуванні зразка пектин– Ag^+ –ПЕІ за температури 150 °C протягом 30 хв втрата його ваги становила ~3,7 % (рис. 4.32). При подальшому нагріванні спостерігаються два максимуми на кривій ДТГА при $T = 208,7$ та $452,7$ °C, пов'язані з руйнуванням пектину та ПЕІ відповідно [201]. Вихід на лінійну ділянку кривої ТГА за температури вище 500 °C (залишок маси речовини 24,6 %) пов'язаний із залишком металічного срібла.

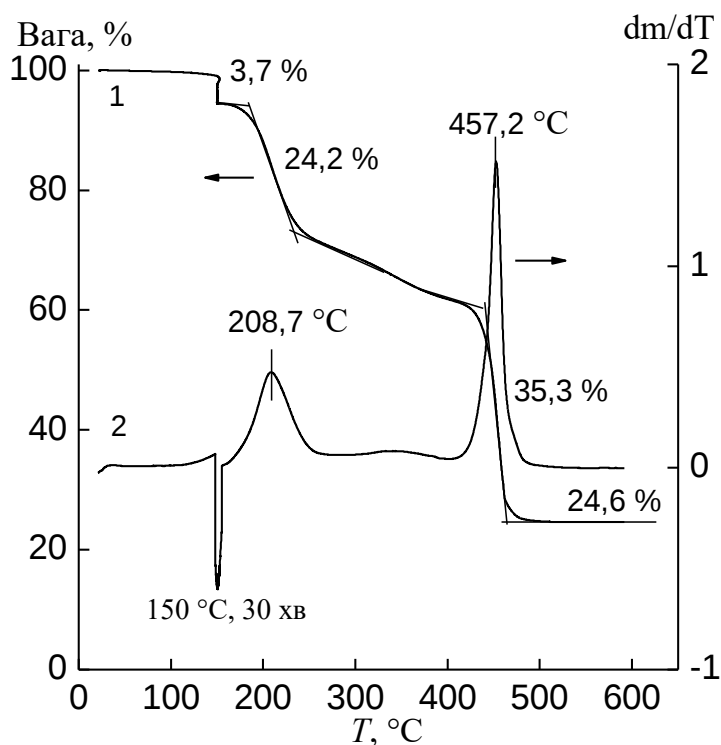


Рис. 4.32. Криві ТГА (1) та ДТГА (2) зразка пектин- Ag^+ -ПЕІ.

За допомогою мас-спектрометрії фіксували леткі продукти, які виділялися в процесі термохімічного відновлення іонів Ag^+ у ПМК за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5, 20 та 30 хв (рис. 4.33). Як видно з мас-спектрів, протягом часу термохімічного відновлення (5, 20 та 30 хв) найбільші за інтенсивністю виділялися іонні фрагменти (ІФ) з m/z 18 та 44, що може бути зумовлено десорбцією H_2O та CO_2 за цієї температури. Наявність фрагментів з m/z 28 та 30 є підтвердженням запропонованої нами гіпотези про відновлення за рахунок переходу електрона від атома азоту до іона металу з утворенням у ланцюзі ПЕІ катіон-радикалу $[\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}_2]$ (рис. 4.33) [201]. Тобто утворення ІФ з m/z 28 та 30 може вказувати на перегрупування та розрив зв'язку $\text{C}-\text{C}$, який знаходиться між атомами азоту, що зумовлює виділення таких фрагментів, як $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ та $\text{CH}_2=\text{N}^+$ (рис. 4.33). Слід відзначити, що ІФ з $m/z = 30$ також може відповідати фрагменту NO , який утворюється унаслідок деструкції аніона солі AgNO_3 . Примітно, що ІФ з $m/z = 30$ до 30-тої хв повністю зникає; це може свідчити про повне відновлення іонів Ag^+ в ПМК, що повністю корелює з

даними ширококутової рентгенографії (рис. 4.33 і рис. 4.25).

Загалом втрата ваги за температури відновлення 150 °С протягом 30 хв, згідно з зафіксованими ІФ, може вказувати на переважну втрату присутньої води й аніона та лише незначну деструкцію матриці.

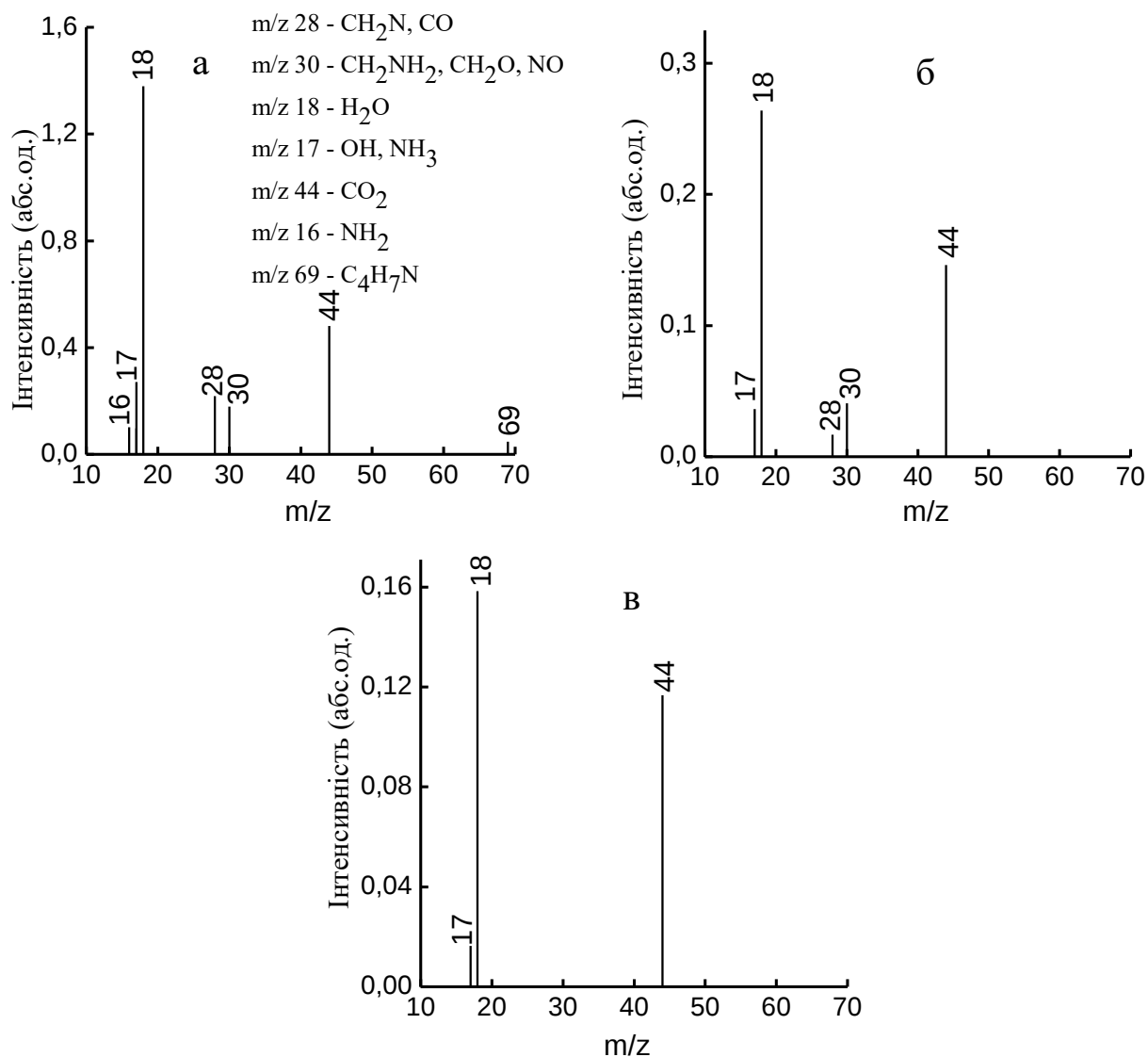


Рис. 4.33. Мас-спектри летких продуктів термохімічного відновлення іонів Ag^+ у ПМК пектин- Ag^+ -ПЕІ за температури 150 °С протягом 5 хв (а), 20 хв (б) та 30 хв (в).

Важливою і практично значущою характеристикою полімерних нанокompозитів є теплопровідність [206]. Аналіз коефіцієнта теплопровідності срібловмісних нанокompозитів, сформованих хімічним і термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК показав, що при переході від ПЕК до нанокompозиту λ_T зростає на 3,5–4

порядки (рис. 4.34, криві 1–3). Примітно, що для вихідного ПЕК при нагріванні до 75 °С λ_T спочатку зростає, а при подальшому підвищенні температури практично не змінюється, що пов'язано з температурою склування вихідного ПЕК (крива 1). Для нанокомпозитів характерне практично лінійне підвищення λ_T зі збільшенням температури (криві 1, 2).

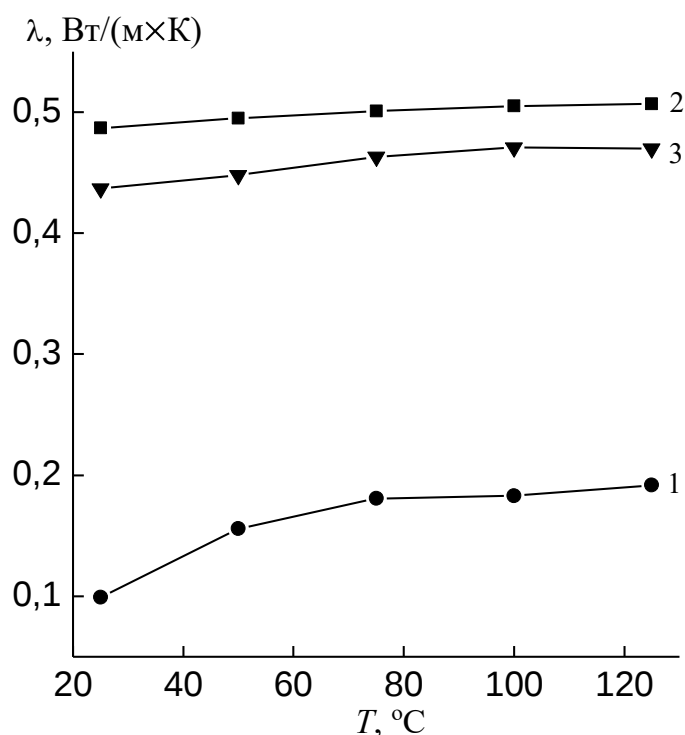


Рис. 4.34. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності зразків ПЕК (1) та нанокомпозитів ПЕК–Ag, сформованих термохімічним ($T = 150$ °С, 30 хв) (2) та хімічним відновленням ($[\text{ВН}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$) іонів Ag^+ у ПМК (3).

За результатами механічних випробувань на одновісне розтягування встановлено, що розривна міцність нанокомпозитів, отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК за $T = 150$ °С протягом 30 хв, становить 1,2 МПа, тоді як для аналогічних нанокомпозитів, сформованих хімічним відновленням за допомогою NaBH_4 , ця величина становить 0,58 МПа.

Нанокомпозити ПЕК–Ag, сформовані термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК при $T = 150$ °С протягом 30 хвилин, проявляють більшу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli* порівняно з

аналогічними нанокompозитами ПЕК–Ag, отриманими при $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хвилин (рис. 4.35). Цей ефект пояснюється меншим розміром наночастинок (табл. 4.9).

Встановлено також, що антимікробна активність срібловмісних нанокompозитів, отриманих термохімічним відновленням ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 хв), значно вища ніж у аналогічних нанокompозитів, сформованих хімічним відновленням ($[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$) (табл. 4.9).

Після 24 год інкубування при $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігалася наявність чистої зони навколо контурів плівок, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів.

Діаметр зони інгібування росту для *S. aureus* становив 27,6 мм для зразків, отриманих термохімічним відновленням, і 18,2 мм для отриманих хімічним відновленням. Для *E. coli* ці значення відповідно становлять 26,6 мм та 17,6 мм. Розмір досліджуваних зразків – 10×10 мм (табл. 4.9).

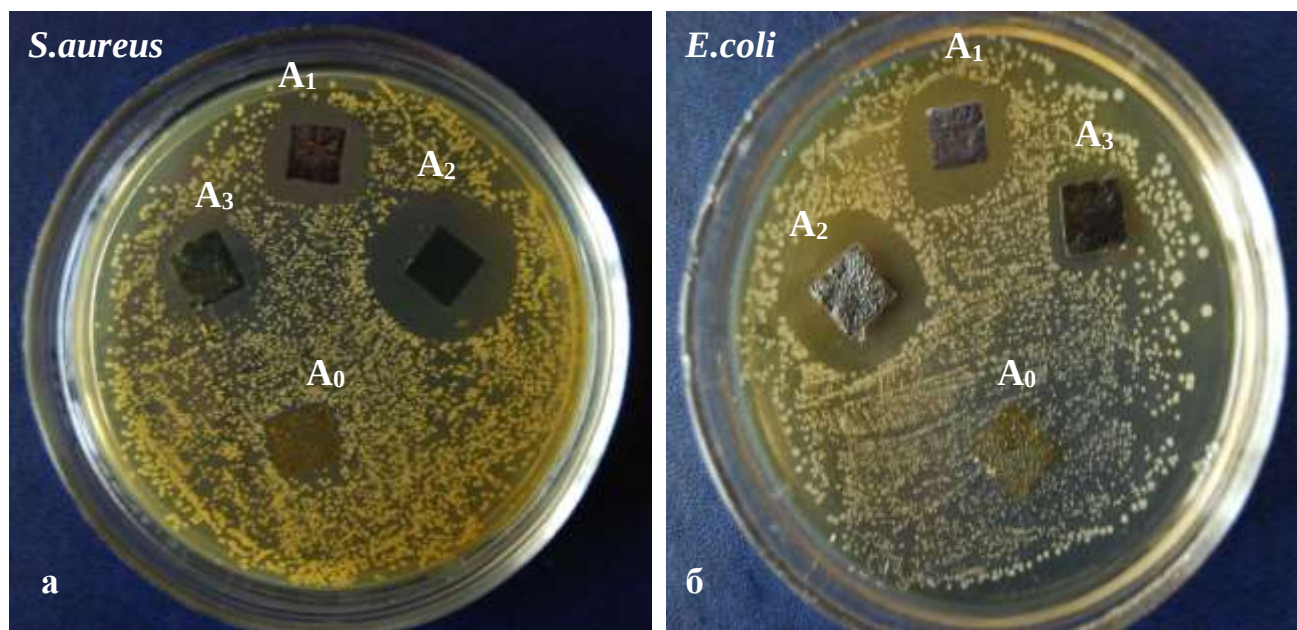


Рис. 4.35. Антимікробна активність нанокompозитів ПЕК–Ag, отриманих термохімічним та хімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК, проти штамів *S. aureus* (а) і *E. coli* (б).

У контрольних зразках (полімерна плівка без наночастинок) спостерігали активний ріст досліджуваних бактерій (A₀, рис. 4.35).

Таблиця 4.9

Антимікробна активність нанокompозитів ПЕК–Ag, сформованих термохімічним і хімічним іонів Ag^+ у ПМК

Метод отримання нанокompозитів	Діаметр зон затримки росту, мм		
	Зразок	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
термохімічне відновлення	ПЕК–Ag (A_1 , 120 °C, 30 хв)	22,5±1,1	23,8±1,0
термохімічне відновлення	ПЕК–Ag (A_2 , 150 °C, 30 хв)	27,6±1,2	26,6±1,2
хімічне відновлення	ПЕК–Ag (A_3 , $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$)	18,2±0,8	17,6±0,6
контрольний зразок	ПЕК (A_0)	0	0

Важливо також було дослідити вплив концентрації наночастинок Ag у матриці поліелектролітів на антимікробну активність нанокompозитів, отриманих методом термохімічного відновлення (150 °C, 30 хв) (рис. 4.36). Дослідження показали, що при збільшенні концентрації наночастинок Ag в полімерній матриці від 0,1 до 5,0 мас.% антимікробна активність майже не змінюється, а при 10 і 20 мас.% суттєво зростає (табл. 4.10).

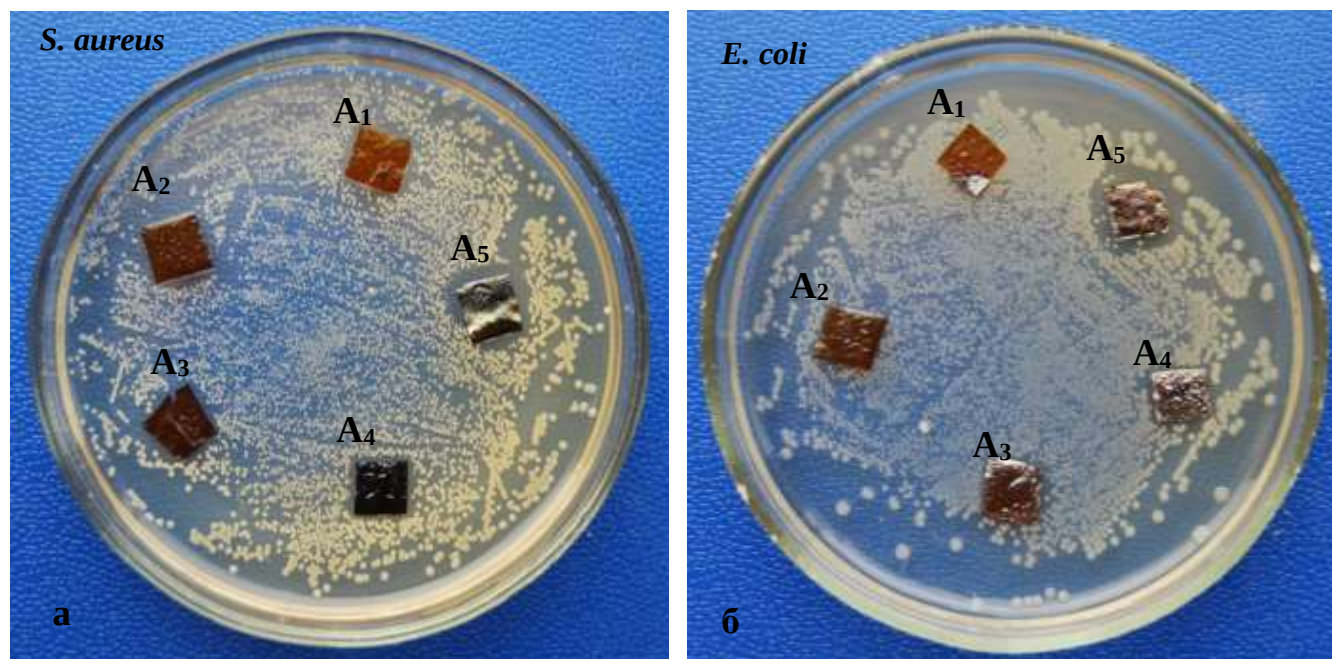


Рис. 4.36. Антимікробна активність нанокompозитів, отриманих при різних концентраціях наночастинок Ag в ПЕК проти штамів *S. aureus* (а) і *E. coli* (б).

Таблиця 4.10

Антимікробна активність нанокompозитів ПЕК–Ag, сформованих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК при $T=150\text{ }^\circ\text{C}$ і тривалості відновлення 30 хв

Діаметр зони затримки росту, мм		
Концентрація наночастинок Ag у ПЕК, % мас.	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
0,1 (A_1)	$12\pm0,6$	—
0,5 (A_2)	$12\pm0,6$	—
1,0 (A_3)	$12\pm0,8$	$11\pm0,7$
5,0 (A_4)	$12\pm0,7$	$10\pm0,6$
10,0 (A_5)	$15\pm0,9$	$16\pm1,1$
25,0	$27,6\pm1,2$	$26,6\pm1,2$

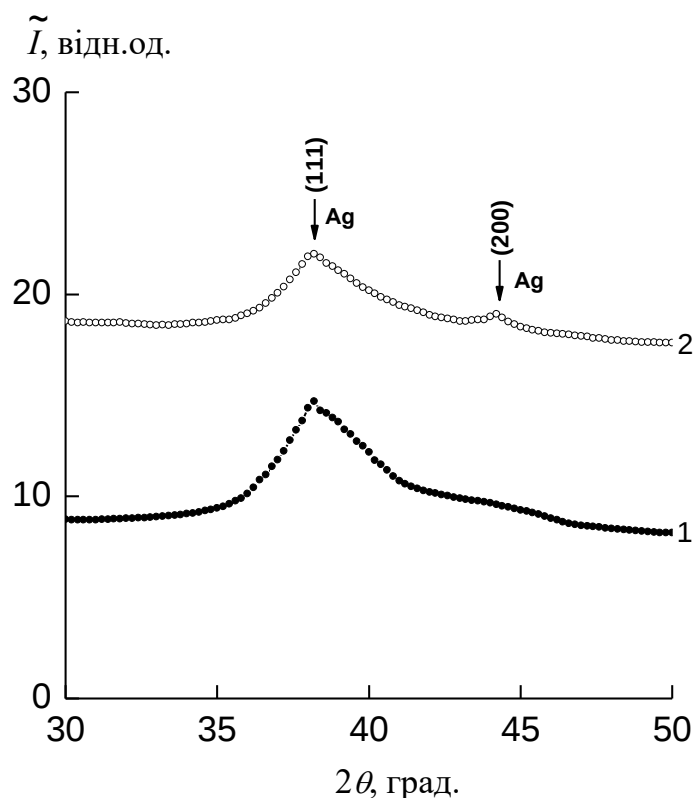


Рис. 4.37. Ширококутові рентгенівські дифрактограми нанокompозитів пектин–Ag–ПЕІ, отриманих термохімічним відновленням іонів срібла в поліелектроліт-металічних комплексах за $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, протягом 30 хв досліджених після формування (1) та через 18 місяців після формування (2).

У зв'язку з виявленими структурними особливостями нанокompозитів пектин–Ag–ПЕІ, сформованих термохімічним відновленням, було важливо вивчити стійкість їх структури в часі. Зразки досліджували методом ширококутової рентгенографії

відразу після відновлення і через 18 місяців витримування за температури 20 ± 2 °C за нормальних тиску й вологості. Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм показав, що структура срібловмісних наноконкомпозитів з часом практично не змінюється, про що свідчить форма та інтенсивність відповідних дифракційних максимумів, які характеризують структуру срібла (рис. 4.37, криві 1, 2).

Розглянемо детально термічну поведінку поліелектролітних комплексів на основі пектину і ПЕІ та ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ і пектин- Ag^{+} -ПЕІ з подальшим формуванням металовмісних наноконкомпозитів на їх основі. На рис. 4.38 наведено термограми об'єктів дослідження, одержані методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС).

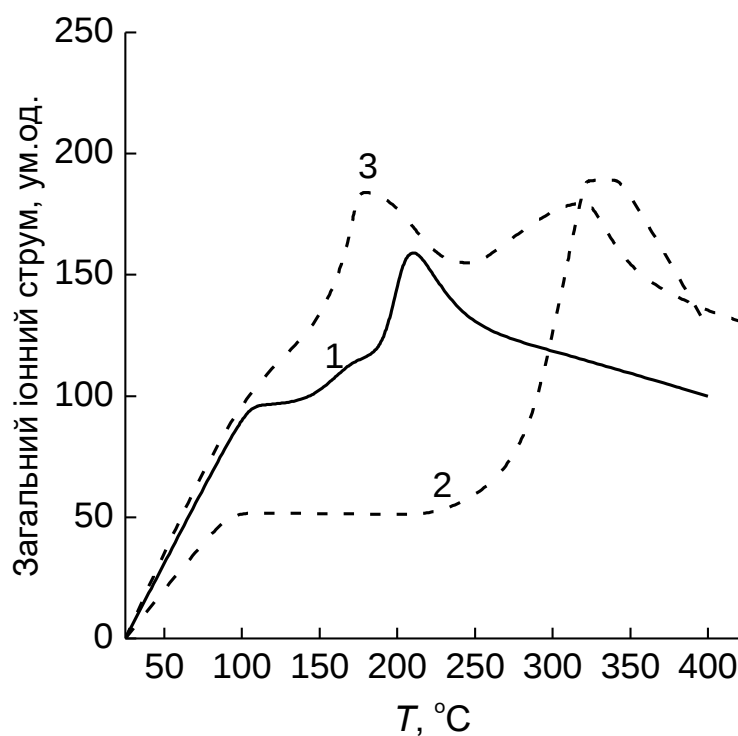


Рис. 4.38. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції пектину (1), ПЕІ (2) та ПЕК пектин-ПЕІ (3).

Як видно з рис. 4.38, термодеструкція пектину (крива 1) відбувається східчасто. До 100 °C крива загального іонного струму (ЗІС – J, ум.од.) стрімко зростає з виділенням води та гідроксид-іонів ($m/z = 18$ та 17). Від 109 до 146 °C

показник ЗІС залишається в межах 97 ум.од. Далі загальний іонний струм зростає на 19 ум.од., і за температури 170 °С в мас-спектрі, крім ІФ з $m/z = 18$ та 17, реєструються леткі фрагменти з $m/z = 29$ (CHO) та 44 (CO₂) (табл. 4.11–4.13), що пов'язано, ймовірно, з відривом бічних груп COOH та OH без руйнування основного ланцюга та мономерних ланок макромолекул пектину. Від 170 до 190 °С на термограмі є невелике плато (при 190 °С показник J=116 ум.од.); основна термодеструкція пектину відбувається в інтервалі температур від 190 до 210 °С, при останній спостерігається максимальний іонний струм (J=169 ум.од.), і в мас-спектрі фіксуються 15 іонних фрагментів (табл. 4.11–4.12).

Таблиця 4.11

Температура розкладання, загальний іонний струм та кількість іонних фрагментів при піролізі пектину, ПЕІ, ПЕК пектин–ПЕІ, та поліелектроліт-металічних комплексів з CuSO₄ і AgNO₃

Зразок	$T, ^\circ\text{C}$	Загальний іонний струм (J), ум. од.	Кількість іонних фрагментів (K), од.
пектин	100	93	2
	170	116	4
	210	169	15
ПЕІ	100	52	2
	340	189	51
ПЕК пектин–ПЕІ	100	106	7
	180	185	10
	250	155	22
	326	179	52
ПМК пектин–Cu ²⁺ –ПЕІ	100	66	12
	190	85	26
	260	165	110
ПМК пектин–Ag ⁺ –ПЕІ	100	62	14
	190	129	32
	260	89	37

Як видно з табл. 4.13, до ряду з 10 іонних фрагментів з найбільшою

питомою інтенсивністю належать леткі продукти з $m/z = 31$ (OCH_3) та 32 ($\text{OCH}_3 + \text{H}^+$), а також з $m/z = 96$ ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_4$) та 95 ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_3$), останні є фрагментами D-галактуронової кислоти, що може підтверджувати руйнування основного ланцюга макромолекули пектину. При піролізі ПЕІ до 89°C загальний іонний струм виділення летких компонентів дещо зростає до показника $J=51$ ум.од. і залишається сталим до температури 240°C (рис. 4.38, крива 2, табл. 4.11). Мас-спектр ПЕІ при 100°C налічує лише 2 летких продукти, які утворюються за рахунок відриву бічної групи $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$ ($m/z = 44$) та леткий продукт з $m/z = 18$ (найімовірніше NH_4^+). В інтервалі температур $240 - 280^\circ\text{C}$ на кривій ЗІС ПЕІ спостерігається плавний підйом на 20 ум.од, далі стрімке, майже втричі, збільшення данного показника при температурі 320°C . Мас-спектр, знятий при 270°C налічує 12 ІФ, а при 320°C в мас-спектрі реєструються вже 46 летких продуктів, при 340°C – 51 од. (табл. 4.11). Тобто в температурному проміжку $320 - 345^\circ\text{C}$ відбувається термодеструкція основних ланцюгів макромолекул ПЕІ (табл. 4.12). Серед іонних фрагментів з високою питомою інтенсивністю, наведених в табл. 4.13, реєструються такі, що відносяться до бічної групи: $m/z = 44$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 30 (CH_2NH_2), 42 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$), 43 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$), а також леткі компоненти, утворені під час деструкції основного ланцюга макромолекули ПЕІ: $m/z = 56$ ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$), 58 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$), 99 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3$), 85 (мономерна ланка – $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2$), 71 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$), 70 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$). В мас-спектрі ПЕІ при 340°C фіксується іонний фрагмент з найбільшим $m/z = 140$, який можна порівняти з молекулярною масою двох мономерних ланок цього полімеру.

Термограма ПЕК пектин–ПЕІ (рис. 4.38, крива 3) характеризується наявністю двох інтервалів термодеструкції. На першій стадії крива 3 на ділянці до 100°C майже співпадає з термограмою пектину (крива 1), але показник ЗІС для комплексу вище на 13 ум.од. порівняно з пектином і втричі зростає кількість іонних фрагментів (табл. 4.11). Крім летких сполук з $m/z = 17$, 18 та 44, які фіксуються при температурі 100°C в мас-спектрах пектину та ПЕІ, мас-спектр ПЕК налічує іонні фрагменти, що є в мас-спектрах цих речовин при

інших температурах, а саме газоподібні компоненти з $m/z = 43, 45$, а також такі, що характерні для мас-спектра ПЕІ: $m/z = 57, 71$ (табл. 4.12–4.13).

Таблиця 4.12

Імовірний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (І) в мас-спектрах при піролізі пектину, ПЕІ, та ПЕК пектин–ПЕІ

m/z	Іонний фрагмент	Питома інтенсивність ($I \cdot 10^4$), ум.од					
		пектин (170 °C, 210 °C)		ПЕІ (340 °C)	ПЕК пектин–ПЕІ (100 °C, 180 °C, 326 °C)		
16	CH ₄ , NH ₂ ⁺	–	0,08	0,02	–	0,18	0,03
17	OH ⁺ , NH ₃	0,31	0,31	0,04	0,07	0,56	0,13
18	H ₂ O, NH ₄ ⁺	1,78	1,62	0,15	0,57	1,96	0,11
27	CHN	–	–	0,20	–	–	0,10
28	CO, CH ₂ N	–	0,27	0,48	–	0,14	0,20
29	CHO, CH ₃ N	0,01	0,32	0,16	–	–	0,05
30	CH ₂ NH ₂	–	–	0,78	–	–	0,17
31	OCH ₃	–	0,50	–	–	–	–
32	OCH ₃ + H ⁺	–	0,47	–	–	–	–
39	C ₂ NH	–	0,05	0,07	–	–	0,07
40	C ₂ NH ₂	–	–	0,08	–	–	0,04
41	C ₂ N H ₃	–	–	0,23	–	–	0,13
42	C ₂ H ₄ N	–	–	0,68	–	–	0,15
43	CH ₃ CO, C ₂ H ₅ N	–	0,03	0,40	0,03	–	0,10
44	CO ₂ , C ₂ H ₆ N	0,13	2,70	0,80	0,03	3,80	0,19
45	COOH, C ₂ H ₇ N	–	0,07	0,05	0,04	0,03	–
52	C ₂ N ₂	–	–	–	–	–	0,02
54	C ₂ H ₂ N ₂	–	–	0,14	–	–	0,10
55	C ₂ H ₃ N ₂	–	–	0,18	–	0,01	0,14
56	NCH ₂ CH ₂ N	–	–	0,69	–	–	0,12
57	C ₂ H ₅ N ₂	–	–	0,35	0,07	0,02	0,08
58	C ₂ H ₆ N ₂ , C ₃ H ₈ N	–	–	0,67	–	–	0,07
68	C ₄ H ₆ N	–	–	0,10	–	–	0,02
69	C ₄ H ₇ N	–	–	0,18	–	–	0,07
70	C ₄ H ₈ N	–	–	0,39	–	–	0,04
71	C ₄ H ₉ N	–	–	0,40	0,02	–	–
72	C ₄ H ₁₀ N	–	–	0,14	–	–	0,02
73	C ₄ H ₁₁ N	–	–	0,14	–	–	–
80	C ₅ H ₆ N	–	–	0,02	–	–	0,08

Продовження таблиці 4.12							
81	$C_4H_5N_2$	–	–	0,03	–	–	0,06
82	$C_4H_6N_2$	–	–	0,08	–	–	0,04
83	$C_5H_7N_2$	–	–	0,09	–	–	0,02
84	$C_4H_8N_2$	–	–	0,21	–	–	0,09
85	$C_4H_9N_2$	–	–	0,50	–	–	–
86	$C_4H_{10}N_2$	–	–	0,11	–	–	0,02
94	$C_5O_2H_2$	–	–	–	–	–	0,10
95	$C_5O_2H_3$	–	0,06	0,02	–	–	0,02
96	$C_5O_2H_4$	–	0,12	0,02	–	–	–
97	$C_4H_7N_3$	–	–	0,12	–	–	0,08
98	$C_4H_8N_3$	–	–	0,13	–	–	0,04
99	$C_4H_9N_3$	–	–	0,52	–	–	0,11
100	$C_4H_{10}N_3$	–	–	0,04	–	–	–
101	$C_4H_{11}N_3$	–	–	0,02	–	–	–
108	$C_6H_8N_2$	–	–	–	–	–	0,05
109	$C_6H_9N_2$	–	–	–	–	–	0,03
110	$C_6H_{10}N_2$	–	–	–	–	–	0,04
111	$C_6H_{11}N_2$	–	–	0,07	–	–	–
112	$C_6H_{12}N_2$	–	–	0,09	–	–	0,02
113	$C_6H_{13}N_2$	–	–	0,15	–	–	–
121	$C_6H_7N_3$	–	–	–	–	–	0,04
122	$C_6H_8N_3$	–	–	–	–	–	0,04
123	$C_6H_9N_3$	–	–	–	–	–	0,04
125	$C_6H_{11}N_3$	–	–	–	–	–	0,02
126	$C_6H_{12}N_3$	–	–	0,02	–	–	–
128	$C_6H_{14}N_3$	–	–	0,02	–	–	–
140	$C_6H_{12}N_4$	–	–	0,02	–	–	–

Максимальне виділення летких компонентів на першій стадії термодеструкції ПЕК відбувається за температури 180 °С (на 30 °С раніше, ніж для пектину), що дуже добре корелює з результатами термогравіметричного аналізу (за даними ТГА – при 181 °С). За цієї температури утворюються 10 летких продуктів з загальним іонним струмом 185 ум. од. (табл. 4.11), причому виділяються по 2 фрагменти з $m/z = 16$ (CH_4 , NH_2^-) та $m/z = 17$ (OH^- , NH_3) (табл. 4.12). Інші фрагменти з $m/z = 18$, 28, 44, 45 зустрічаються в мас-спектрах обох вихідних речовин. Слід звернути увагу на відсутність в мас-спектрі ПЕК летких

продуктів з $m/z = 31$ і 32 , які утворюються за рахунок групи $-\text{CH}_3\text{CO}$ в мас-спектрі пектину. Можна припустити, що хімічна зшивка між аніонним і катіонним поліелектролітами відбувається за участю цієї групи. В мас-спектрі ПЕК при 180°C є ІФ з $m/z = 55$ і 57 , які утворюються при термодеструкції ПЕІ при 340°C .

Таблиця 4.13

Найінтенсивніші іонні фрагменти в мас-спектрах при піролізі пектину, ПЕІ, ПЕК пектин–ПЕІ та ПМК пектин– Cu^{2+} –ПЕІ, пектин– Ag^+ –ПЕІ

Зразок	Масове число (m/z)/питома інтенсивність ($I \cdot 10^4$), ум. од.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
пектин (170°C , 210°C)	18/ 1,78	17/ 0,31	44/ 0,13	29/ 0,01	—	—	—	—	—	—
	44/ 2,70	18/ 1,62	31/ 0,50	32/ 0,47	29/ 0,32	17/ 0,31	28/ 0,27	96/ 0,12	16/ 0,08	95/ 0,06
ПЕІ (340°C)	44/ 0,80	30/ 0,78	56/ 0,69	42/ 0,68	58/ 0,67	99/ 0,52	85/ 0,50	71/ 0,40	43/ 0,40	70/ 0,39
ПЕК пектин–ПЕІ (100°C , 180°C , 326°C)	18/ 0,57	57/ 0,07	17/ 0,06	45/ 0,04	43/ 0,03	44/ 0,03	71/ 0,02	—	—	—
	44/ 3,80	18/ 1,96	17/ 0,56	16/ 0,18	28/ 0,14	45/ 0,03	57/ 0,02	55/ 0,01	—	—
	28/ 0,20	44/ 0,19	30/ 0,17	42/ 0,15	55/ 0,14	41/ 0,13	17/ 0,13	56/ 0,12	18/ 0,11	54/ 0,10

В точці перегину кривої 3 (рис. 4.38) між двома стадіями терморозкладання ПЕК за температури 250°C показник ЗІС становить 155 ум.од (табл. 4.11). У мас-спектрі реєструються 22 летких компоненти. До зафіксованих при 180°C додаються фрагменти з $m/z = 94$ ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_2$) і 95 ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_3$), характерні для пектину, а також ІФ з $m/z = 108$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$), 109 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2$) і 122 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3$) – фрагменти ПЕІ.

Друга стадія терморозкладання ПЕК спостерігається в діапазоні температур $250 - 350^\circ\text{C}$ з максимумом при 326°C (рис. 4.38, крива 3), що на 14°C нижче порівняно з ПЕІ. За цієї температури утворюються 52 летких продукти з загальним іонним струмом 179 ум. од. Більш інтенсивними є фрагменти з невеликими масовими числами (табл. 4.14), частина з них належить як пектину, так і ПЕІ.

Але основна кількість – це газоподібні компоненти термодеструкції ПЕІ (табл. 4.13). При чому їхня питома інтенсивність менша, ніж у вихідного ПЕІ.

Таким чином, результати аналізу спектрів ПМС (загальний іонний струм, кількість летких продуктів, їх питома інтенсивність) підтверджують утворення між пектином і поліетиленіміном поліелектролітного комплексу, термічно менш стабільного за вихідні компоненти.

З метою встановлення особливостей термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах досліджено кінетику загального іонного струму полімерних систем пектин- Cu^{2+} -ПЕІ за температури $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ та пектин- Ag^+ -ПЕІ за температури $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Як видно з рис. 4.39, при прогріванні зразків протягом 30 хвилин показник загального іонного струму виділення летких продуктів як для зразка з CuSO_4 (крива 1), так і для зразка з AgNO_3 (крива 2) знижується $\sim 50\%$.

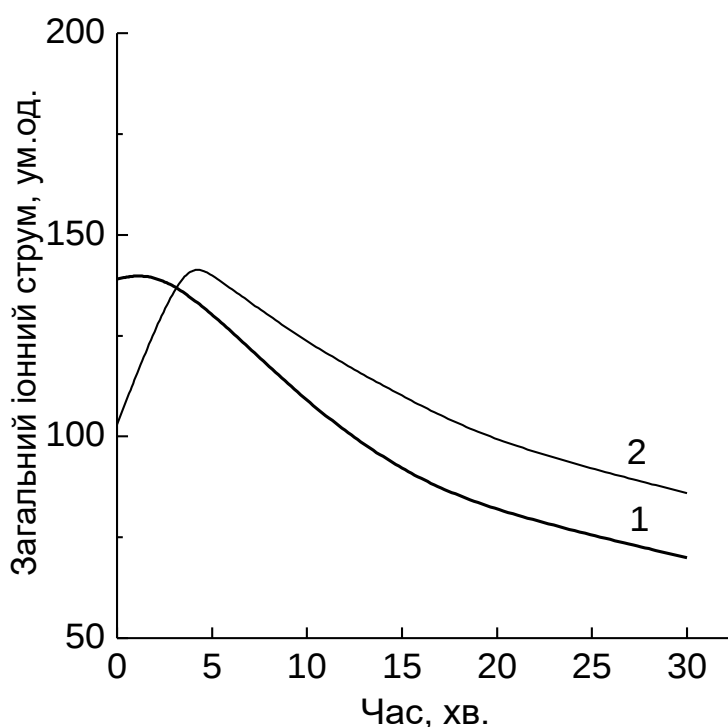


Рис. 4.39. Кінетика загального іонного струму ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$), ПМК пектин- Ag^+ -ПЕІ ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Відповідним чином зменшується кількість летких компонентів термодеструкції. Тобто, системи пектин- Cu^{2+} -ПЕІ та пектин- Ag^+ -ПЕІ термостабільні протягом 30 хв. при відповідних температурах. Такі результати ПМС показують можливість формувати мідь- і срібловмісні наноккомпозити при термохімічному відновленні іонів Cu^{2+} чи Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах без суттєвого руйнування полімерної матриці.

На рис. 4.40 наведено термограми мідь- і срібловмісних поліелектроліт-металічних комплексів у порівнянні з вихідним ПЕК.

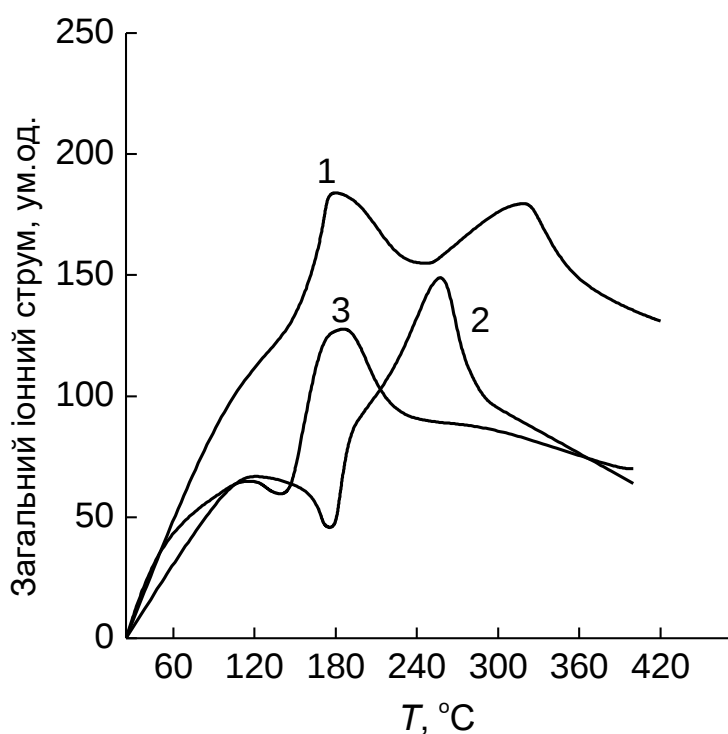


Рис. 4.40. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ПЕК пектин – ПЕІ (1), ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ (2) та ПМК пектин- Ag^+ -ПЕІ (3).

Термограма зразка пектин- Cu^{2+} -ПЕІ має два чіткі інтервали термодеструкції: 0–170 °C і 185–285 °C. На першій стадії при 100 °C утворюються 12 летких компонентів з загальним іонним струмом 66 ум. од. (табл. 4.11). Найбільшу питому інтенсивність мають леткі з $m/z = 17, 18, 44$ (табл. 4.14–4.15), які є в мас-

спектрі як пектину, так і ПЕІ. Інші іонні фрагменти утворюються при руйнування ланцюга ПЕІ (табл. 4.12, табл. 4.14). При 190 °С (середня за температурою точка термограми) в мас-спектрі ПМК пектин–Cu²⁺–ПЕІ реєструються 26 ІФ з показником загального іонного струму 85 ум.од. (табл. 4.11).

Таблиця 4.14

Імовірний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (І) в мас-спектрах при піролізі ПМК пектин–Cu²⁺–ПЕІ та ПМК пектин–Ag⁺–ПЕІ

m/z	Іонний фрагмент	Питома інтенсивність (І·10 ⁴), ум.од					
		ПМК пектин–Cu ²⁺ –ПЕІ (100 °С, 190 °С, 260 °С)			ПМК пектин–Ag ⁺ –ПЕІ (100 °С, 190 °С, 260 °С)		
15	CH ₃ ⁺	–	0,09	0,57	–	0,05	0,04
16	CH ₄ , NH ₂ ⁺	0,02	1,17	3,90	0,02	0,61	0,47
17	OH ⁺ , NH ₃	1,00	1,61	10,70	0,94	3,61	0,85
18	H ₂ O, NH ₄ ⁺	5,82	1,01	9,48	4,27	11,09	1,12
27	CHN	–	–	1,44	–	0,04	0,29
28	CO, CH ₂ N	–	0,40	2,27	0,05	1,60	0,58
29	CHO, CH ₃ N	–	0,01	0,81	–	0,04	0,07
30	CH ₂ NH ₂	–	0,25	2,89	–	1,97	0,23
31	OCH ₃	–	0,01	0,20	–	–	–
32	OCH ₃ + H ⁺	–	–	0,41	–	–	–
38	C ₂ N	–	–	0,23	–	–	–
39	C ₂ HN	–	–	1,06	–	0,11	0,12
40	C ₂ H ₂ N	–	–	0,87	–	0,16	0,10
41	C ₂ H ₃ N	0,02	0,10	1,63	0,05	0,32	0,30
42	C ₂ H ₄ N	–	0,01	2,26	–	0,08	0,19
43	CH ₂ CHO, C ₂ H ₅ N	–	0,25	0,72	–	0,20	0,23
44	CO ₂ , C ₂ H ₆ N	0,11	1,70	3,21	0,14	8,74	0,84
45	COOH, C ₂ H ₇ N	–	0,21	0,66	0,05	0,25	0,03
46	NO ₂	–	–	–	–	0,03	–
48	C ₂ H ₁₀ N	–	–	–	–	–	–
50	C ₄ H ₂	–	–	0,33	–	–	–
51	C ₄ H ₃	–	–	0,36	–	–	–
52	C ₃ H ₂ N	–	0,03	0,72	–	–	0,04
53	C ₃ H ₃ N	–	0,24	0,95	–	0,06	0,09

Продовження таблиці 4.14

54	$C_3H_4 N$; $C_2H_2N_2$	–	0,02	1,17	–	–	0,03
55	$C_2H_3N_2$	0,04	0,07	2,02	0,04	–	0,17
56	NCH_2CH_2N	–	0,02	2,00	–	–	0,15
57	$C_2H_5N_2$	–	0,07	0,86	–	–	0,10
58	$C_2H_6N_2$	–	–	0,47	–	–	–
59	$C_2H_7N_2$	–	–	0,18	–	–	–
60	$C_2H_8N_2$	–	0,18	0,02	–	0,06	–
61	C_3H_8N	0,05	–	–	0,08	–	–
64	SO_2	–	–	–	–	–	–
65	C_4H_3N	–	–	0,42	–	–	–
66	C_4H_4N	–	–	1,02	–	–	–
67	C_4H_5N	–	–	2,84	–	0,15	0,06
68	C_4H_6N	–	–	1,00	–	–	0,10
69	C_4H_7N	0,02	0,04	0,91	0,05	0,02	0,17
70	C_4H_8N	–	0,01	0,64	–	–	0,03
71	C_4H_9N	–	–	0,17	0,03	–	–
72	$C_4H_{10}N$	–	–	0,16	–	–	–
73	C_4H_9O	–	0,01	0,34	–	–	–
79	$C_4H_3N_2$	–	–	0,35	–	0,02	0,02
80	SO_3 , $C_4H_4N_2$	–	–	1,40	–	0,13	0,12
81	$C_4H_5N_2$	–	0,04	0,65	–	–	0,10
82	$C_4H_6N_2$	–	–	0,58	–	–	0,04
83	$C_4H_7N_2$	–	–	0,59	0,01	–	0,03
84	$C_4H_8N_2$	–	–	1,23	–	–	–
85	$C_4H_9N_2$	–	–	0,64	–	–	–
86	$C_4H_{10}N_2$	–	–	0,57	–	–	0,02
87	$C_4H_{11}N_2$	–	–	0,15	–	–	–
92	$C_4H_2N_3$	–	–	0,11	–	–	–
93	$C_4H_3N_3$	–	–	0,45	–	–	–
94	$C_5O_2H_2$	–	–	1,58	–	0,01	0,18
95	$C_5O_2H_3$	–	–	0,66	–	0,07	0,16
96	$C_5O_2H_4$	–	–	0,30	–	–	–
97	$C_4H_7N_3$	–	–	0,77	–	–	–
98	$C_4H_8N_3$	–	–	0,67	–	–	–
99	$C_4H_9N_3$	–	–	1,36	–	–	–
100	$C_4H_{10}N_3$	–	–	0,21	–	–	–
106	$C_6H_6N_2$	–	–	0,20	–	–	–
107	$C_6H_7N_2$	–	–	1,66	–	–	0,07
108	$C_6H_8N_2$	–	–	2,72	–	0,03	0,08
109	$C_6H_9N_2$	–	–	0,55	–	–	–

Продовження таблиці 4.14

110	$C_6H_{10}N_2$	–	–	0,38	–	–	–
111	$C_6H_{11}N_2$	–	–	0,45	–	–	–
112	$C_6H_{12}N_2$	–	–	0,59	–	–	–
113	$C_6H_{13}N_2$	–	–	0,13	–	–	–
118	$C_6H_4N_3$	–	–	0,14	–	–	–
119	$C_6H_5N_3$	–	–	0,63	–	–	–
120	$C_6H_6N_3$	–	–	0,32	–	–	–
121	$C_6H_7N_3$	–	–	1,15	–	–	–
122	$C_6H_8N_3$	–	–	1,12	–	–	–
123	$C_6H_9N_3$	–	–	0,42	–	–	–
124	$C_6H_{10}N_3$	–	–	0,23	–	–	–
125	$C_6H_{11}N_3$	–	–	0,17	–	–	–
127	$C_6H_{13}N_3$	–	–	0,12	–	–	–
131	$C_6H_{17}N_3$	–	–	0,18	–	–	–
132	$C_6H_4N_4$	–	–	0,32	–	–	–
133	$C_6H_5N_4$	–	–	0,60	–	–	–
134	$C_6H_6N_4$	–	–	0,51	–	–	–
135	$C_6H_7N_4$	–	–	0,68	–	–	–
136	$C_6H_8N_4$	–	–	0,81	–	–	–
137	$C_6H_9N_4$	–	–	0,23	–	–	–
138	$C_6H_{10}N_4$	–	–	0,23	–	–	–
142	$C_6H_{14}N_4$	–	–	0,12	–	–	–
145	$C_8H_7N_3$	–	–	0,15	–	–	–
146	$C_8H_8N_3$	–	–	0,37	–	–	–
147	$C_8H_9N_3$	–	–	0,50	–	–	–
148	$C_8H_{10}N_3$	–	–	0,27	–	–	–
149	$C_8H_{11}N_3$	–	–	0,36	–	–	–
150	$C_8H_{12}N_3$	–	–	0,38	–	–	–
151	$C_8H_{13}N_3$	–	–	0,14	–	–	–
159	$C_8H_7N_4$	–	–	0,12	–	–	–
160	$C_8H_8N_4$	–	–	0,29	–	–	–
161	$C_8H_9N_4$	–	–	0,36	–	–	–
162	$C_8H_{10}N_4$	–	–	0,35	–	–	–
163	$C_8H_{11}N_4$	–	–	0,11	–	–	–
164	$C_8H_{12}N_4$	–	–	0,12	–	–	–
174	$C_8H_{22}N_4$	–	–	0,05	–	–	–
175	$C_9H_{11}N_4$	–	–	0,05	–	–	–

До складу мас-спектра входять газоподібні продукти що реєструються у мас-спектрах пектину та ПЕІ, а також ІФ з $m/z = 80$, який можна ідентифікувати як фрагмент молекули ПЕІ ($C_4H_4N_2$) чи триоксид сірки (SO_3), виділений при деструкції $CuSO_4$ (табл. 4.11). Основна термодеструкція зразка ПМК пектин– Cu^{2+} –ПЕІ відбувається при $260\text{ }^\circ C$, коли утворюються 110 іонних фрагментів (табл. 4.11). Як видно з табл. 4.14, в мас-спектрі фіксуються леткі, характерні для мас-спектра пектину: $m/z = 15, 16, 17, 28, 29, 30, 31, 32, 50, 51$; багато компонентів, що виділяються при руйнуванні макромолекулярних ланцюгів ПЕІ, зокрема з великою (від 100 до 175) молекулярною масою (табл. 4.14). Це свідчить про значне послаблення зв'язків між атомами в макромолекулярному ланцюзі ПЕІ. Крім того, найбільшу питому інтенсивність має леткий продукт з $m/z = 64$ (табл. 4.15), який можна ідентифікувати як діоксид сірки (SO_2), спостерігається також і леткий з $m/z = 80$ (триоксид сірки). Такі результати ПМС є підтвердженням утворення поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Cu^{2+} –поліетиленімін.

На термограмі зразка ПМК пектин– Ag^+ –ПЕІ також дві стадії термодеструкції (рис. 4.40, крива 3). За температури $100\text{ }^\circ C$ даний зразок розкладається майже так само, як і ПМК пектин– Cu^{2+} –поліетиленімін: показник загального іонного струму $J=62$, склад ІФ в мас-спектрі майже однаковий (табл. 4.14–4.15). Проте другий максимум термодеструкції спостерігається за температури $190\text{ }^\circ C$, що на $50\text{ }^\circ C$ нижче, ніж для зразка з сіллю міді. Але при цьому в максимальній точці термограми зразка з $AgNO_3$ показник ЗІС на 35 ум. од нижчий, ніж у зразка з $CuSO_4$ (129 проти 165, табл. 4.11), і втричі менша кількість іонних фрагментів. Мас-спектр зразка ПМК пектин– Ag^+ –ПЕІ за температури $190\text{ }^\circ C$ складається з летких продуктів, характерних як для пектину, так і для ПЕІ (табл. 4.12, табл. 4.14), також у невеликій кількості є леткий компонент з $m/z = 46$, який можна ідентифікувати як оксид азоту IV (NO_2). Як видно з рис. 4.40, температурний інтервал другої стадії термодеструкції зразка ПМК пектин– Ag^+ –ПЕІ відносно вузький ($150\text{--}225\text{ }^\circ C$), далі загальний іонний струм виділення

4.3. Нанокompозити полілактид–Ag–хітозан та полілактид–Ag–PEI, сформовані за різної температури

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм показав, що вихідний полілактид, сформований із розчину в хлороформі за кімнатної температури, характеризується аморфно-кристалічною структурою.

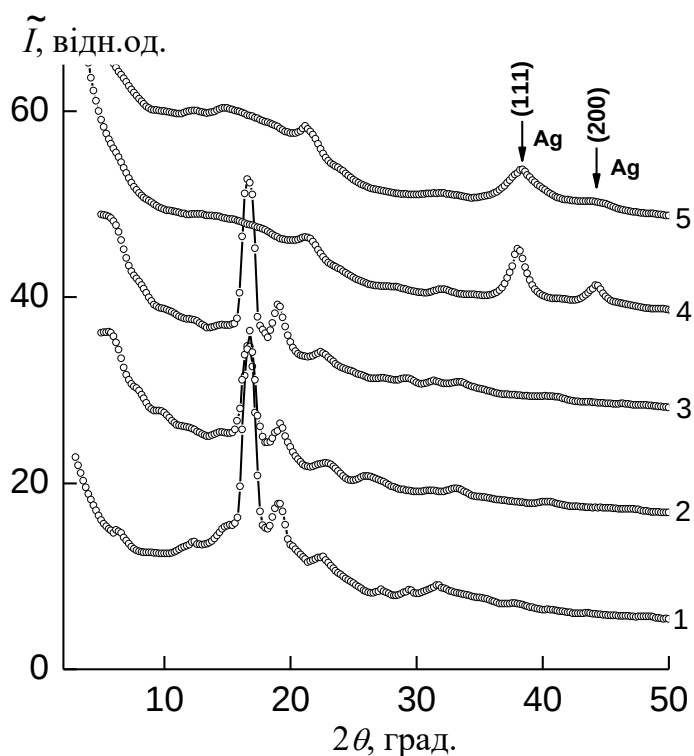


Рис. 4.41. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЛА (1), ПЛА– $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$ –хітозан (2) і нанокompозитів ПЛА–4%Ag–хітозан (3–5), сформованих за температури 150 (3), 160 (4), 170 °C (5) протягом 5 хв.

Про це свідчить наявність на його дифрактограмі (рис. 4.41, крива 1) великої кількості дифракційних максимумів дискретного типу на фоні уявного аморфного гало з вершиною $2\theta_m \sim 15,1^\circ$. Середня величина періоду d ближнього упорядкування фрагментів макромолекулярних ланцюгів ПЛА при розміщенні їх у просторі (в об'ємі ПЛА), згідно з рівнянням Брегга (2.1), становить 5,6 Å. Розрахунок відносного рівня кристалічності полілактиду за методом

Метьюза (2.3) показав, що величина $X_{кр}$ становить близько 62,5 %.

Оцінка ефективного розміру кристалітів L полілактиду, проведена за методом Шеррера (2.2), показала, що середнє значення $L \sim 6,9$ нм.

При використанні полімеру природного походження (хітозану) як відновника і стабілізатора наночастинок при формуванні зразків із розчину за температури 60 °С відновлення іонів срібла в полімерній матриці не спостерігалось (рис. 4.41, крива 2). З аналізу рентгенівських дифрактограм срібловмісних нанокomпозитів на основі полілактиду і хітозану видно, що термохімічне відновлення іонів срібла відбувається лише при нагріванні зразка ПЛА–CH₃(CH₂)₁₄COOAg–хітозан за температури 160 °С (рис. 4.41, криві 3–4). При підвищенні температури до 170 °С відновлення іонів срібла в полімерній матриці уповільнюється (крива 5), що пояснюється плавленням ПЛА.

При використанні синтетичного полімеру поліетиленіміну як відновника і стабілізатора наночастинок при формуванні зразків ПЛА–CH₃(CH₂)₁₄COOAg–ПЕІ за температури 60 °С з розчину спостерігалось часткове відновлення іонів срібла в полімерній матриці. На це вказує присутність на рентгенівській дифрактограмі цього зразка дифракційного максимума при $2\theta_m \sim 46,2^\circ$, який є відображенням атомних площин кристалічної структури Ag з індексами Міллера (200) (рис. 4.42, крива 2). На дифрактограмі зразка ПЛА–Ag–ПЕІ, підданого дії температури 100 °С, спостерігаються два малоінтенсивні дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 38,4^\circ$ і $44,2^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, характеризуються індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічного срібла в системі (крива 3). Подальше покрокове підвищення температури відновлення іонів срібла до 160 °С приводить до збільшення вмісту наночастинок срібла в полімерній системі ПЛА–Ag–ПЕІ. На це вказує підвищення інтенсивності відповідних дифракційних максимумів, які характеризують структуру металічного срібла (криві 4–6). При формуванні нанокomпозитів за температури 170 °С у полімерній системі наночастинок срібла не виявлено (крива 7). Такий ефект можна пояснити плавленням ПЛА,

що перешкоджає відновленню іонів срібла. Тож за даними ширококутової рентгенографії можна зробити висновок, що оптимальними параметрами при формуванні срібловмісних нанокompatитів на основі полілактиду й полімерів синтетичного чи природного походження (ПЕІ чи хітозану) є температура 160 °C і тривалість 5 хв [180].

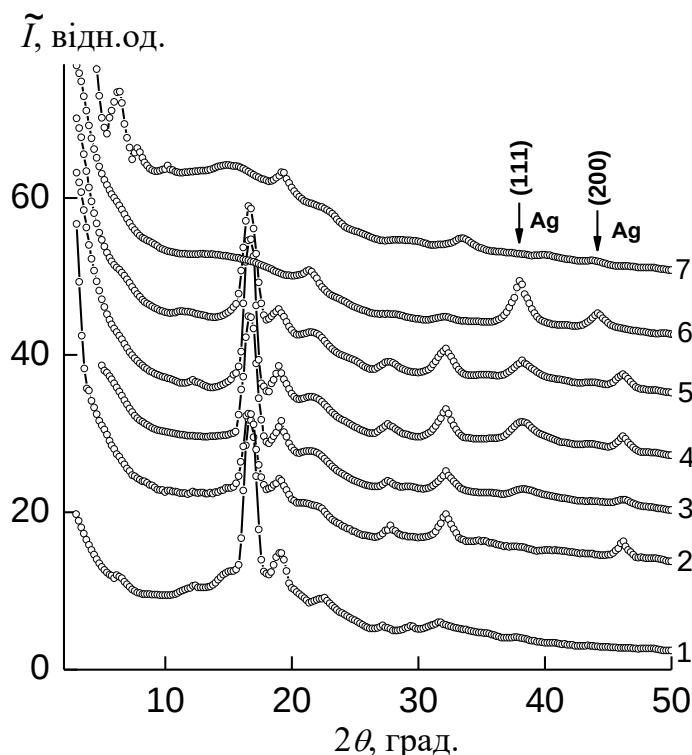


Рис. 4.42. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЛА (1), ПЛА– $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$ –ПЕІ (2) і нанокompatитів ПЛА–4%Ag–ПЕІ (3–7), сформованих за температури 100 (3), 130 (4), 150 (5), 160 (6), 170 °C (7) протягом 5 хв.

Термохімічне відновлення в системі ПЛА– $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$ –ПЕІ полягає у передаванні електронів від атомів азоту аміногруп ПЕІ до іонів срібла, а в системі ПЛА– $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$ –хітозан відновлення іонів срібла відбувається за рахунок окиснення гідроксильних груп у глюкопіранозній ланці. Ефективний розмір кристалітів наночастинок Ag в об'ємі нанокompatитів на основі полілактиду і ПЕІ або хітозану, підданих дії температури 160 °C протягом 5 хв, становить $L \sim 4,7$ нм.

Встановлено, що в процесі нагрівання полімерних плівок ПЛА– $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$ –ПЕІ та ПЛА– $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$ –хітозан змінюється ступінь кристалічності полімерної матриці полілактиду. При підвищенні температури до $160\text{ }^\circ\text{C}$ $X_{\text{кр}}$ зростає, а при $T > 160\text{ }^\circ\text{C}$ різко зменшується, що пояснюється плавленням кристалічної фази полілактиду (табл. 4.16).

Таблиця 4.16

Структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	Температура відновлення, $^\circ\text{C}$	Тривалість відновлення, хв	$X_{\text{кр}}$, %	L , нм
ПЛА	–	–	62,5	6,9
ПЛА	100	5	81,5	6,3
ПЛА	160	5	–	–
ПЛА–ПЕІ–4%Ag	60	30	61,5	6,31
ПЛА–ПЕІ–4%Ag	100	5	72,7	6,31
ПЛА–ПЕІ–4%Ag	130	5	80,0	6,31
ПЛА–ПЕІ–4%Ag	150	5	75,0	5,6
ПЛА–ПЕІ–4%Ag	160	5	–	–
ПЛА–хітозан–4%Ag	60	30	80,0	6,88
ПЛА–хітозан–4%Ag	150	5	83,0	6,88
ПЛА–хітозан–4%Ag	160	5	–	–

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків полілактиду показав, що полілактид у вигляді філаменту має аморфну структуру, тоді як полілактид, сформований з розчину в хлороформі за кімнатної температури, має аморфно-кристалічну структуру (рис. 4.43, криві 1, 2).

При витримуванні зразка полілактиду за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 хв його ступінь кристалічності зростає від 62,5 до 81,5 % (криві 2, 3).

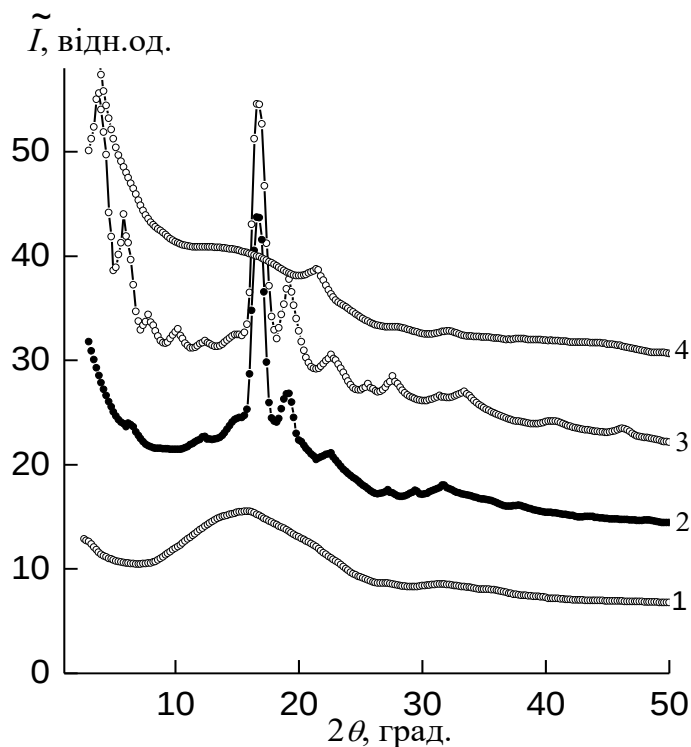


Рис. 4.43. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЛА: філамент (1), плівка, сформована з розчину (2), плівка, витримана при 100 °С (3) і 160 °С (4) протягом 5 хв.

При витримуванні зразка полілактиду за температури 160 °С протягом 5 хв він стає практично аморфним (криві 2, 4).

Перетворення систем на основі полілактиду, пальмітату срібла і ПЕІ або хітозану на срібловмісні нанокомпозити підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 4.44, 4.45). Аналіз мікрофотографій показав, що середній розмір наночастинок срібла в полімерній матриці при застосуванні поліетиленіміну як відновника і стабілізатора становить 6,7 нм, а хітозану – 4,2 нм. Слід відзначити, що при застосуванні ПЕІ як відновника розмір наночастинок срібла лежить у досить широкому діапазоні, тоді як при використанні хітозану розмір наночастинок знаходиться в більш вузькому діапазоні (рис. 4.44, 4.45).

З мікрофотографій видно, що при відновленні іонів Ag^+ як за допомогою ПЕІ, так і хітозану наночастинки срібла досить рівномірно розподіляються в полімерній матриці (рис. 4.4, 4.45).

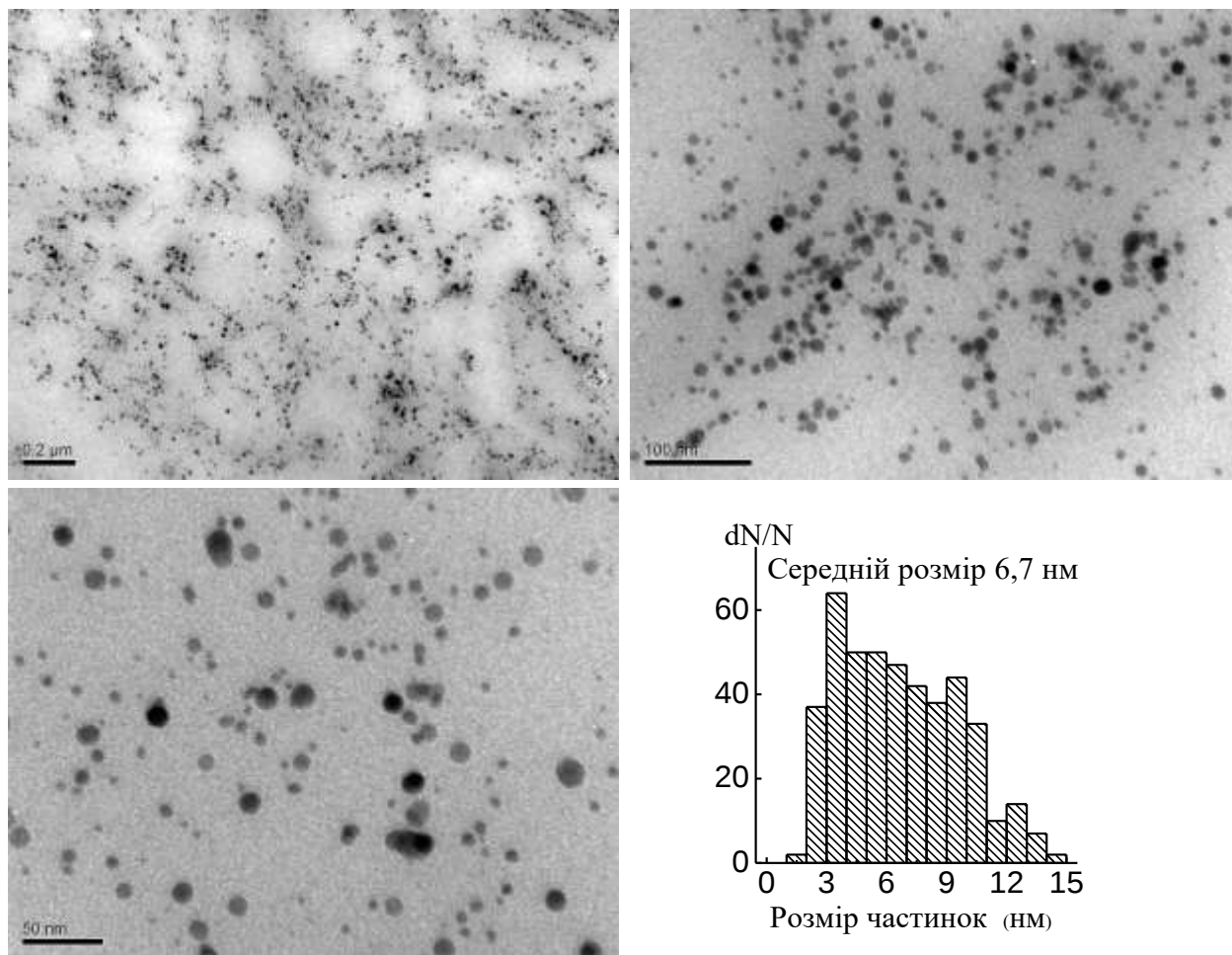


Рис. 4.44. Мікрофотографія TEM і гістограма розподілу наночастинок срібла в нанокompозиті ПЛА–Ag–ПЕІ, отриманому термохімічним відновленням іонів Ag^+ у полімерних плівках при $T = 160^\circ\text{C}$ протягом 5 хв.

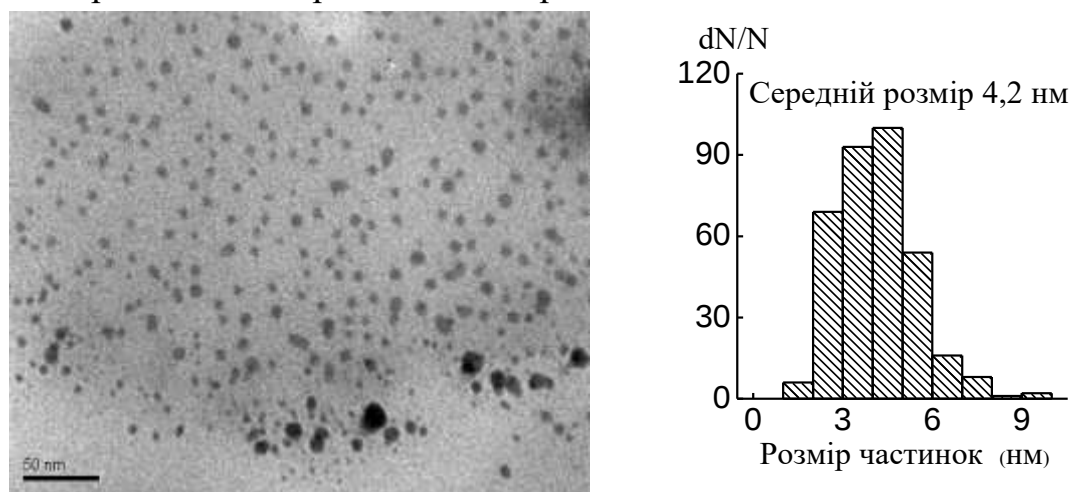


Рис. 4.45. Мікрофотографія TEM і гістограма розподілу наночастинок срібла в нанокompозиті ПЛА–Ag–хітозан, отриманому термохімічним відновленням іонів Ag^+ у полімерних плівках при $T = 160^\circ\text{C}$ протягом 5 хв.

Одночасно з вивченням особливостей структурної організації та

морфології срібловмісних наноккомпозитів було досліджено їх термомеханічну поведінку. На термомеханічних кривих наноккомпозитів ПЛА–Ag–ПЕІ та ПЛА–Ag–хітозан, вміст наночастинок срібла в яких становив від 1 до 4 мас.%, в області температур від 20 до 90 °С і від 155 до 170 °С спостерігаються температурні переходи, пов'язані з температурою склування і текучості відповідно (рис. 4.46, 4.47). Срібловмісні наноккомпозити на основі ПЛА і хітозану характеризуються значно вищою відносною деформацією порівняно з наноккомпозитами на основі ПЛА і ПЕІ (рис. 4.46, 4.47 і табл. 4.17).

З аналізу термомеханічних кривих полімерних систем на основі полілактиду і ПЕІ чи хітозану видно, що при збільшенні вмісту наночастинок срібла в полімерній системі спостерігається тенденція до зниження температури склування полімерної матриці (табл. 4.17).

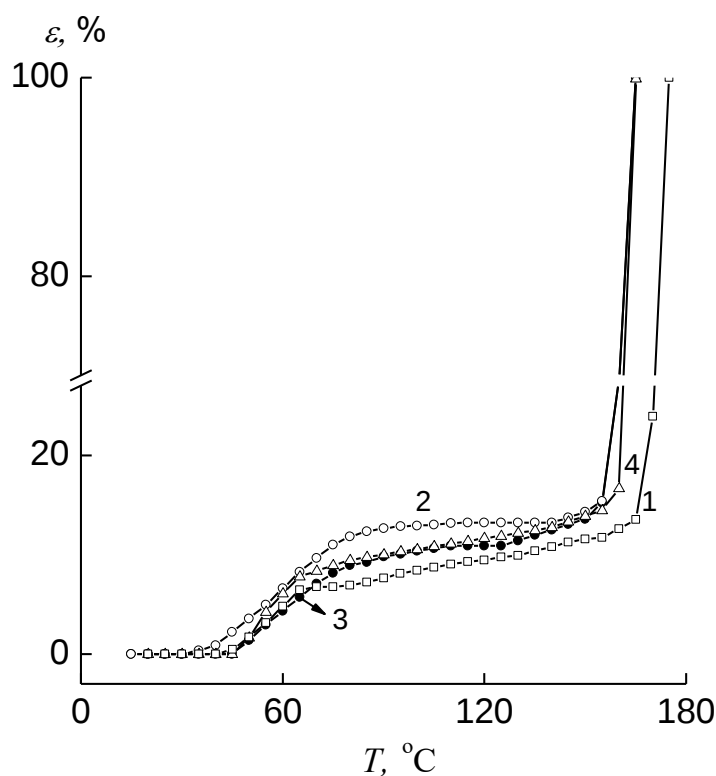


Рис. 4.46. Термомеханічні криві ПЛА (1), ПЛА–1%Ag–ПЕІ (2), ПЛА–2%Ag–ПЕІ (3), ПЛА–4%Ag–ПЕІ (4), отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у полімерних плівках при $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ за тривалості відновлення 5 хв.

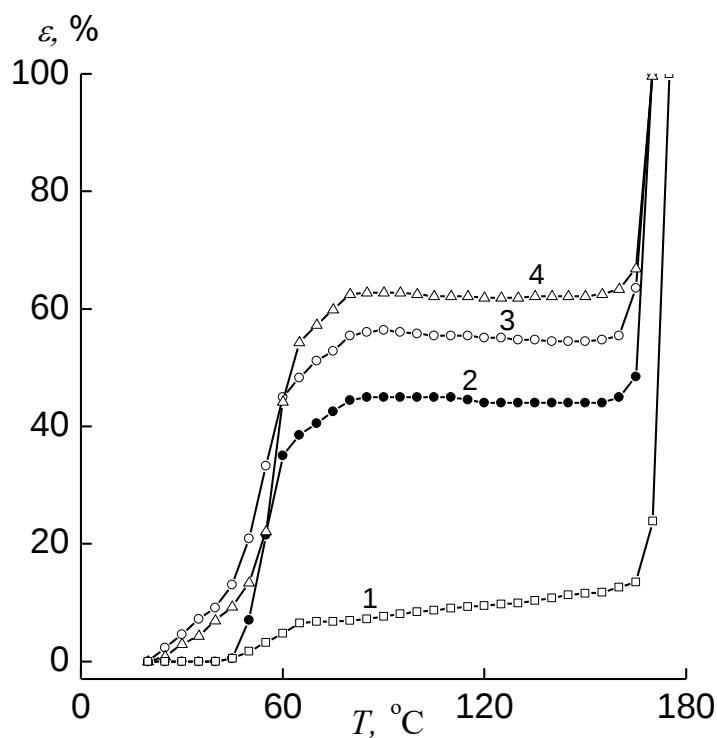


Рис. 4.47. Термомеханічні криві ПЛА (1), ПЛА–1%Ag–хітозан (2), ПЛА–2%Ag–хітозан (3), ПЛА–4%Ag–хітозан (4), отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у полімерних плівках при $T = 160^\circ\text{C}$ протягом 5 хв.

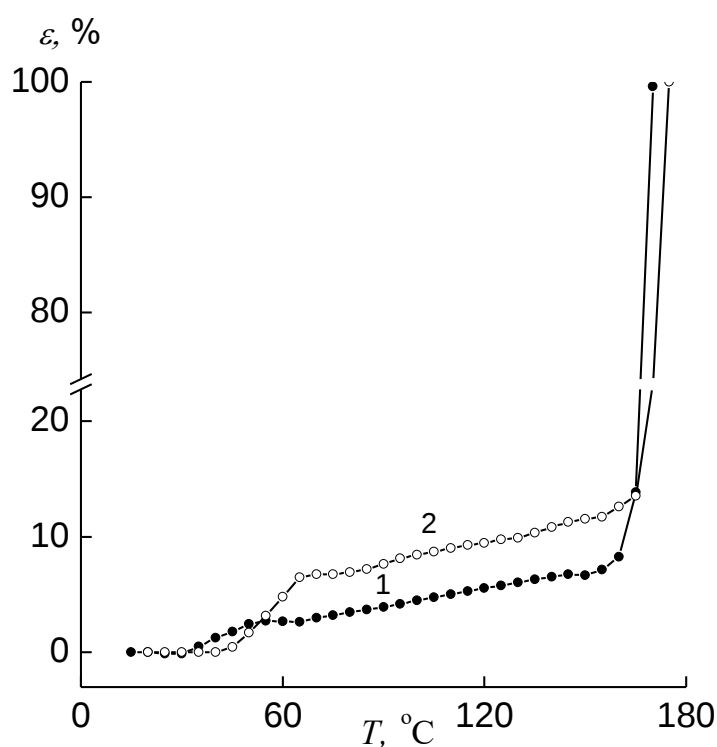


Рис. 4.48. Термомеханічні криві зразка ПЛА, сформованого за кімнатної температури (1) і витриманого при 160°C (2) протягом 5 хв.

При порівнянні термомеханічних кривих вихідного полілактиду, сформованого

з розчину в хлороформі за кімнатної температури та плівки, нагрітої до 160 °С, виявлено, що при нагріванні зразка до температури плавлення підвищується його температура склування і здатність до деформації (рис. 4.48 і табл. 4.17).

Таблиця 4.17

Температурні переходи і відносна деформація досліджуваних полімерних систем

Полімерна система	Температура відновлення, °С	Тривалість відновлення, хв	T_c , °С	T_m , °С	ε , %
ПЛА	—	—	41,3	164,3	4,7
ПЛА	160	5	55,0	169,1	8,4
ПЛА–ПЕІ–1%Ag	160	5	59,5	158,0	12,9
ПЛА–ПЕІ–2%Ag	160	5	60,0	158,0	10,3
ПЛА–ПЕІ–4%Ag	160	5	54,7	159,8	10,5
ПЛА–хітозан–1%Ag	160	5	55,5	164,0	45,0
ПЛА–хітозан–2%Ag	160	5	43,7	164,0	56,0
ПЛА–хітозан–4%Ag	160	5	43,3	164,0	62,0

Наноккомпозити ПЛА–Ag–хітозан, сформовані шляхом термохімічного відновлення іонів Ag^+ у полімерних плівках при $T = 160$ °С протягом 5 хв, демонструють вищу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli* порівняно з наноккомпозитами ПЛА–Ag–ПЕІ, отриманих аналогічним чином [207].

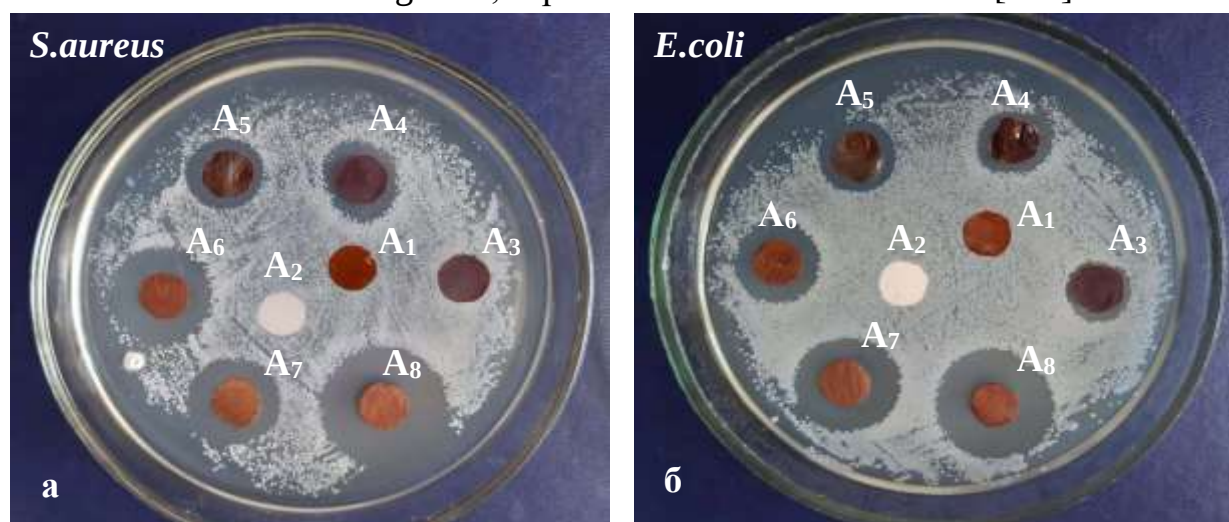


Рис. 4.49. Антимікробна активність срібловмісних наноккомпозитів, сформованих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у полімерних плівках ПЛА–Ag⁺–ПЕІ та ПЛА–Ag⁺–хітозан щодо штамів *S. aureus* (а) і *E. coli* (б).

Після інкубації протягом 24 год при 37 °С можна спостерігати чітку зону навколо контурів плівок, що підтверджує пригнічення росту бактерій (рис. 4.49 і табл. 4.18).

Також спостерігалось підвищення антимікробної активності для обох типів срібловмісних нанокompозитів на основі ПЛА та хітозану чи ПЕІ зі збільшенням вмісту наночастинок срібла в полімерній матриці (табл. 4.18).

У контрольних зразках (полімерних плівках без наночастинок) спостерігався активний ріст досліджуваних бактерій (рис. 4.49).

Таблиця 4.18

Антимікробна активність нанокompозитів з різним вмістом наночастинок Ag

Полімерна система	Діаметр зон затримки, мм	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
ПЛА–ПЕІ (A ₁)	0	0
ПЛА–хітозан (A ₂)	0	0
ПЛА–ПЕІ–1%Ag (A ₃)	0	12,5±0,6
ПЛА–ПЕІ–2%Ag (A ₄)	14,0±0,6	14,5±0,8
ПЛА–ПЕІ–4%Ag (A ₅)	14,0±0,6	14,5±0,8
ПЛА–хітозан–1%Ag (A ₆)	20,5±1,0	17,0±0,8
ПЛА–хітозан–2%Ag (A ₇)	20,5±1,1	21,6±1,1
ПЛА–хітозан–4%Ag (A ₈)	25,8±1,2	25,0±1,2

Вища антимікробна активність нанокompозитів ПЛА–Ag–хітозан порівняно з нанокompозитами ПЛА–Ag–ПЕІ, на нашу думку, пов'язана з меншим розміром наночастинок срібла (рис. 4.49 і 4.18).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Проведено комплексне дослідження структури, морфології та властивостей мідь- та срібловмісних наноконкомпозитів на основі поліелектролітних комплексів двох типів а-полісахарид–к-полісахарид та а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт, сформованих термохімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах.

1. Виявлено, що в поліелектролітних матрицях а-полісахарид – к-полісахарид, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі (Na-пектин–хітозан^{*}HCl, Na-пектин–катіонний крохмаль^{*}Cl та Na-КМЦ–катіонний β-ЦД^{*}Cl) у процесі термохімічного відновлення іонів Ag⁺ формуються дрібніші наночастинки срібла, середній розмір яких становить 4,7, 5,3 та 6,3 нм відповідно, тоді як у поліелектролітних матрицях, сформованих на основі поліелектролітів у змішаній кислотно-сольовій формі (аніонний крохмаль–катіонний крохмаль^{*}Cl) формуються значно більші наночастинки срібла (9 нм), що корелює з розмірами кристалітів срібла. Встановлено зв'язок антимікробної активності наноконкомпозитів проти штамів *S. aureus* і *E. coli* з розміром наночастинок срібла. Відповідно вищу антимікробну активність проявляють наноконкомпозити із меншим середнім розміром наночастинок.
2. Досліджено особливості термохімічного відновлення іонів срібла в полімерних системах а-полісахарид – к-полісахарид: пектин–Ag⁺–хітозан, пектин–Ag⁺–катіонний крохмаль, КМЦ–Ag⁺–катіонний β-ЦД, аніонний крохмаль–Ag⁺–катіонний крохмаль; термохімічне відновлення іонів Ag⁺ до металічних наночастинок срібла в таких системах відбувається за рахунок процесів перетворення гідроксильних груп глюкопіранозних ланок до кетонних та альдегідних.
3. Методами рентгеноструктурного й термомеханічного аналізу виявлено оптимальну температуру та тривалість термохімічного відновлення іонів

металів у ПМК а-полісахарид– M^{n+} –к-синтетичний поліелектроліт, за яких повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді або срібла: для пектин– Cu^{2+} –ПЕІ $T = 170\text{ }^{\circ}C$, $t = 30$ хв, для пектин– Ag^{+} –ПЕІ $T = 150\text{ }^{\circ}C$, $t = 30$ хв, при цьому середній розмір наночастинок Cu становив 3,8 нм, а Ag – 4,1 нм.

4. За допомогою методів рентгеноструктурного аналізу, термогравіметричного аналізу та мас-спектрометрії досліджено особливості термохімічного відновлення іонів міді та срібла в полімерних системах пектин– Cu^{2+} –ПЕІ та пектин– Ag^{+} –ПЕІ; термохімічне відновлення в таких системах відбувається за рахунок перенесення електронів від атомів азоту аміногруп ПЕІ до іонів Cu^{2+} або Ag^{+} в процесі нагрівання і руйнування ПМК.
5. Виявлено, що при термохімічному відновленні іонів срібла в ПМК пектин– Ag^{+} –ПЕІ за температури $T = 150\text{ }^{\circ}C$ формуються менші наночастинки із середнім розміром (4,1 нм) і більш рівномірним їх розподілом, ніж, наприклад, за температури $T = 120\text{ }^{\circ}C$ (5,8 нм), що корелює з величиною ефективного розміру областей гетерогенності l_p та антимікробною активністю нанокomпозитів. Такий ефект зумовлений тим, що за вищої температури відбувається швидке відновлення іонів срібла та рівномірне утворення центрів нуклеації Ag у всьому об'ємі полімеру.
6. Встановлено, що нанокomпозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид–к-полісахарид та а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт та наночастинок Cu чи Ag, отримані термохімічним відновленням іонів металів у ПМК, проявляють значно вищу антимікробну активність щодо референтних штамів досліджуваних мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* порівняно з аналогічними нанокomпозитами, синтезованими хімічним відновленням.
7. Дослідження показали, що при збільшенні концентрації наночастинок Ag в полімерній матриці пектин–ПЕІ при термохімічному відновленні іонів Ag^{+} від 0,1 до 20 мас.% антимікробна активність нанокomпозитів послідовно зростає.
8. Встановлено оптимальні умови формування срібловмісних нанокomпозитів

на основі біополімеру – полілактиду: ПЛА–Ag–хітозан та ПЛА–Ag–ПЕІ при яких ініціюється процес термохімічного відновлення ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тривалість відновлення $t = 5\text{ хв}$). Показано, що при застосуванні хітозану як відновника і стабілізатора формуються наночастинки срібла із середнім розміром 4,2 нм і досить вузьким розподілом за розмірами, натомість при застосуванні поліетиленіміну формуються частинки із середнім розміром 6,7 нм і більш широким розподілом за розмірами. Виявлено кореляцію розміру наночастинок срібла у нанокомпозитах та їх антимікробних властивостей.

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ, МОРФОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ, СФОРМОВАНИХ ХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ІОНІВ МЕТАЛІВ

5.1. Мідьвмісні наноккомпозити на основі поліелектролітних комплексів α -полісахарид – κ -синтетичний поліелектроліт, сформовані за різного мольного співвідношення $[BH_4^-] : [Cu^{2+}]$, різної тривалості відновлення та при використанні різних хімічних відновників іонів міді

Мідьвмісні наноккомпозити на основі пектину і ПЕІ, сформовані за різного мольного співвідношення $[BH_4^-] : [Cu^{2+}]$ [208, 209]

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм показав, що ПЕК, утворений еквімольною кількістю пектину і ПЕІ, характеризується ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів аніонного та катіонного поліелектролітів, які входять до його складу. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі зразка ПЕК одного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ (рис. 5.1, крива 1).

Середня величина періоду d ближнього упорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ПЕК (середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного і катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК), згідно з рівнянням Брегга (2.1), становить 4,3 Å.

Натомість при сорбції солі $CuSO_4$ вихідним зразком ПЕК і утворенні ПМК типу пектин- Cu^{2+} -ПЕІ дифракційна картина змінюється. З'являється інтенсивний

дифракційний максимум дифузного типу при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$ (крива 2) на фоні малоінтенсивного аморфного гало, яке, на відміну від вихідного ПЕК, має кутове положення $2\theta_m \sim 20,4^\circ$ ($d \sim 4,4$ Å). Цей дифракційний максимум характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів, сформованих центральними іонами Cu^{2+} й лігандами, в ролі яких виступають атоми азоту аміногруп ПЕІ та атоми кисню карбоксилатних груп пектину [210]. Судячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі ПМК, середня бреггівська відстань d між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координованими іонами Cu^{2+} , становить 7,9 Å.

Після хімічного відновлення іонів Cu^{2+} в об'ємі ПМК за допомогою борогідриду натрію (МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 0,5$) з утворенням нанокompозиту на основі ПЕК і Cu_2O на рентгенівській дифрактограмі останнього (рис. 5.1, крива 3) спостерігається незначне послаблення інтенсивності дифракційного максимуму, що характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів, із незначним зміщенням його в область більших кутів розсіювання рентгенівських променів 2θ від $11,2^\circ$ до $11,6^\circ$. Середня величина бреггівської відстані між макромолекулярними ланцюгами, координованими іонами Cu^{2+} , при цьому зменшується з 7,9 Å до 7,6 Å. Окрім того, зміщується в область більших кутів розсіювання аморфне гало, яке характеризує ближній порядок фрагментів макромолекулярних ланцюгів аніонного й катіонного поліелектролітів при розміщенні їх в об'ємі ПЕК, від $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ до $2\theta_m \sim 21,4^\circ$. Це вказує на тенденцію до зменшення бреггівської відстані між цими макромолекулярними ланцюгами від 4,3 Å до 4,1 Å. Поява двох малоінтенсивних дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 35,6^\circ$ та $2\theta_m \sim 40,8^\circ$, згідно з роботою [197], свідчить про утворення в об'ємі ПЕК наночастинок Cu_2O .

При збільшенні кількості відновника (МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 1,0\text{--}2,0$) на рентгенівських дифрактограмах нанокompозитів на основі ПЕК і Cu_2O (рис. 5.1, криві 4 й 5) спостерігається значне послаблення інтенсивності дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 11,6^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-

металічних комплексів, натомість зростає інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 35,6^\circ$ та $2\theta_m \sim 40,8^\circ$, які характеризують структуру Cu_2O . Поява малоінтенсивного дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 42,8^\circ$ характеризує металічну фазу Cu наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$.

При МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 3,0\text{--}6,0$ спостерігається дещо інша дифракційна картина: як і для двох попередніх зразків (рис. 5.1, криві 4 й 5), значно послаблюється інтенсивність дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 11,6^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів – як наслідок хімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК з утворенням наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (криві 6–9). Аморфне гало ПЕК зміщується в область менших кутів розсіювання від $2\theta_m \sim 21,4^\circ$ до $2\theta_m \sim 20,6^\circ$. Це свідчить про тенденцію до збільшення бреггівської відстані між макромолекулярними ланцюгами пектину та ПЕІ від 4,1 до 4,3 Å порівняно з попередніми нанокомпозитами, де МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}]$ становило 0,5–2,0. Водночас при збільшенні вмісту відновника зростає інтенсивність дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 42,8^\circ$ та з'являється дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 49,6^\circ$. Зазначені максимуми відповідно до роботи [197] характеризують структуру металічної фази Cu наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ в об'ємі ПЕК. При досягненні мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ послаблюється інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 35,6^\circ$ та $2\theta_m \sim 40,0^\circ$, які свідчать про наявність наночастинок Cu_2O в об'ємі ПЕК, і чіткіше проявляються максимуми при $2\theta_m \sim 42,8^\circ$ та $49,6^\circ$, що ідентифікують структуру металічної міді.

Оцінка ефективного розміру кристалітів наночастинок типу ядро-оболонка $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ в об'ємі ПЕК згідно з рівнянням (2.2) показала, що $L \sim 5,8$ нм, для розрахунків використовували дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 42,8^\circ$ та $2\theta_m = 49,6^\circ$ (рис. 5.1, крива 9).

Подальше збільшення кількості відновника (МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 10,0$) не змінює структури нанокомпозитів на основі ПЕК і наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (криві 9, 10).

Отже, за даними ширококутової рентгенографії можна зробити висновок,

що МС $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ є оптимальним для формування нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O, при якому повною мірою проявляється структурний прояв металічної фази Cu [197].

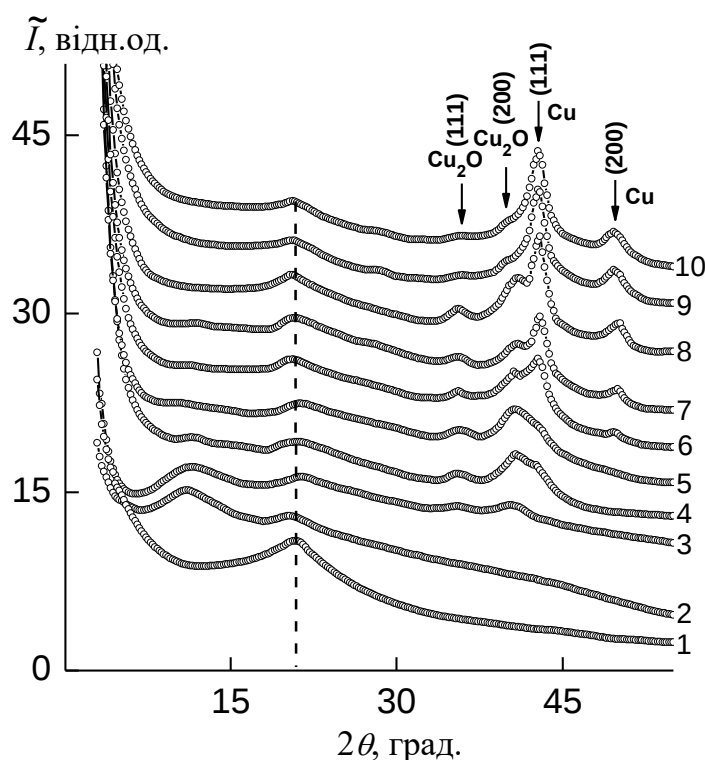


Рис. 5.1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) і нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O (3–10), сформованих хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК у водно-спиртовому середовищі протягом 180 хв при $T = 20 \pm 2$ °C за різного мольного співвідношення $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 0,5$ (3), 1,0 (4), 2,0 (5), 3,0 (6), 4,0 (7), 5,0 (8), 6,0 (9) і 10,0 (10).

Висота відповідних дифракційних максимумів площин Cu₂O (111) та Cu (111) може бути використана для обчислення відносного вмісту фази Cu₂O (мас.%) у нанокompозитах із наночастинками Cu/Cu₂O [197]. Відносний вміст Cu₂O в нанокompозитах було розраховано на основі співвідношення $I_{\text{Cu}_2\text{O}(111)} / I_{\text{Cu}_2\text{O}(111)} + I_{\text{Cu}(111)}$ і отримано такі результати: нанокompозит, сформований при МС $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 0,5$ – 100% Cu₂O, нанокompозит, отриманий при МС $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ включає 31,2% Cu₂O, нанокompозит, отриманий при МС $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 4,0$ – 13%, а

нанокомпозит, сформований при МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ містить 5,2% Cu_2O . Слід відзначити, що відносний вміст Cu_2O зменшується зі збільшенням кількості відновника – боргідриду натрію.

У зв'язку з виявленням оптимального мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$, за якого повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді, було досліджено вплив тривалості відновлення іонів Cu^{2+} у таких зразках на структуру мідьвмісних нанокомпозитів (рис. 5.2) [211]. Аналіз рентгенівських дифрактограм показав, що за тривалості відновлення $t = 40$ хв формуються нанокомпозити ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, в яких більшою мірою реалізується структурний прояв Cu_2O ніж Cu . На це вказують відповідні дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 35,9^\circ$ і $41,0^\circ$, які характеризують структуру Cu_2O , а також відсутність дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який свідчить про повне відновлення іонів Cu^{2+} до наночастинок (крива 3). При збільшенні часу відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК до 60 і 90 хв на рентгенівських дифрактограмах цих нанокомпозитів спостерігається збільшення інтенсивності дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 43,2^\circ$ та $50,3^\circ$, які характеризують структуру металічної міді, та зменшення інтенсивності дифракційних максимумів, які характеризують структуру Cu_2O (криві 4, 5). За тривалості відновлення $t = 120$ хв спостерігається послаблення інтенсивності дифракційних піків при $2\theta_m \sim 35,6^\circ$ і $40,0^\circ$, які характеризують структуру наночастинок Cu_2O в полімерній матриці і збільшення інтенсивності дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 42,8^\circ$ and $49,6^\circ$, які ідентифікують структуру металічної міді (крива 6).

Подальше збільшення тривалості відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК до 150 і 180 хв не приводить до зміни структури сформованих нанокомпозитів (криві 7, 8).

Виявлено такий вміст Cu_2O (мас.%) в нанокомпозитах залежно від часу відновлення при сталому значенні $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$: $t = 40$ хв – 29,2% Cu_2O , $t = 60$ хв – 15,8% Cu_2O , $t = 90$ хв – 10,7% Cu_2O , $t = 120$ хв – 5,4% Cu_2O і $t = 180$ хв – 5,2% Cu_2O . Отже, відносний вміст Cu_2O зменшується зі збільшенням тривалості відновлення.

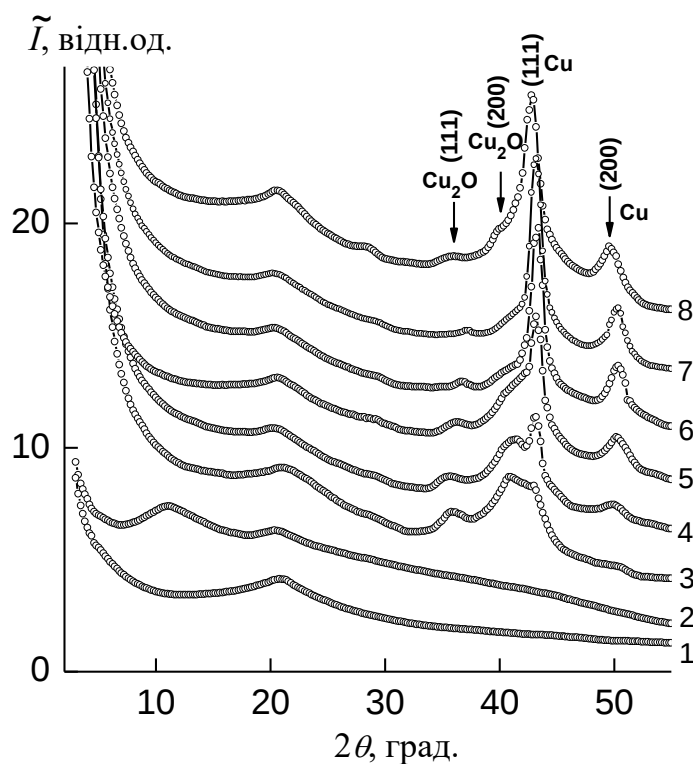


Рис. 5.2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) і нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O (3–8), сформованих хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в ПМК у водно-спиртовому середовищі при $T = 20 \pm 2$ °C при мольному співвідношенні [ВН₄⁻] : [Cu²⁺] = 6,0 за різної тривалості відновлення: 40 хв (3), 60 хв (4), 90 хв (5), 120 хв (6), 150 хв (7) і 180 хв (8).

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм порошку Cu/Cu₂O (рис. 5.3) показав наявність трьох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 36,2^\circ, 43,0^\circ, 50,7^\circ$, які ідентифікують структуру Cu та Cu₂O. При порівнянні кривих нанокompозиту ПЕК–Cu/Cu₂O й порошку Cu/Cu₂O, одержаних при оптимальному МС [ВН₄⁻]:[Cu²⁺] = 6,0, видно, що інтенсивність дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 35,6^\circ$, який ідентифікує структуру Cu₂O в нанокompозиті, значно менша порівняно з його інтенсивністю у вихідному порошку (рис. 5.2, крива 8, рис. 5.3, крива 2). Це свідчить про взаємодію наночастинок Cu/Cu₂O з матрицею ПЕК.

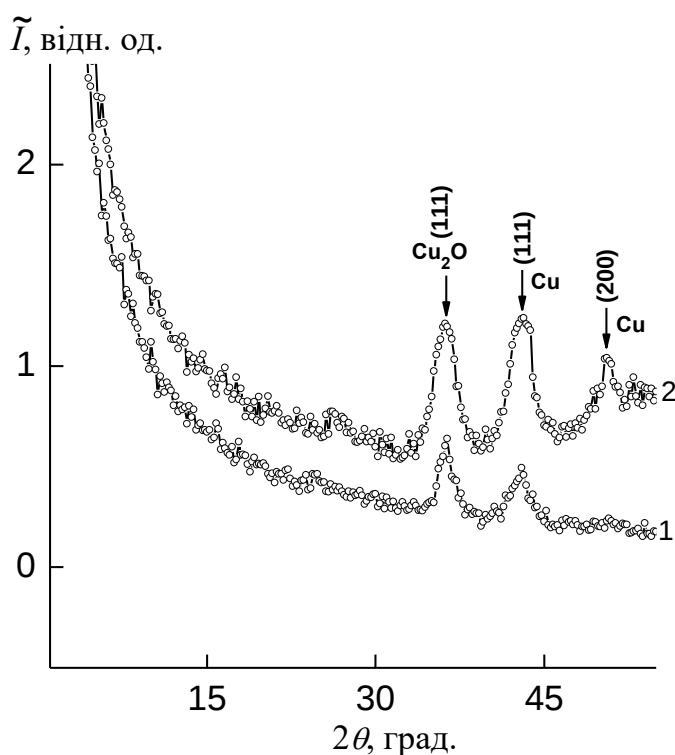


Рис. 5.3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми порошку Cu/Cu₂O, отриманого в результаті хімічного відновлення іонів Cu²⁺ із водно-спиртового розчину CuSO₄ при МС [ВН₄⁻]:[Cu²⁺] 2,5 (1) і 6,0 (2) і тривалості відновлення 180 хв.

Виявлені особливості структури при переході від ПМК до нанокompозитів ПЕК –Cu/Cu₂O є підставою для вивчення їх гетерогенної структури.

При проведенні аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів мідьвмісних нанокompозитів, сформованих за різного мольного співвідношення [ВН₄⁻] : [Cu²⁺] та різної тривалості відновлення за співвідношення [ВН₄⁻] : [Cu²⁺] = 6,0, представлених у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 5.4, 5.6), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta=2\pi s$, встановлено, що всі ці системи характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням в їхньому об'ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини). Це означає, що у всіх досліджуваних нанокompозитах на основі ПЕК і Cu/Cu₂O присутні не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної

електронної густини ρ . Водночас відсутність інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на невпорядковане розміщення в просторі областей гетерогенності різного типу.

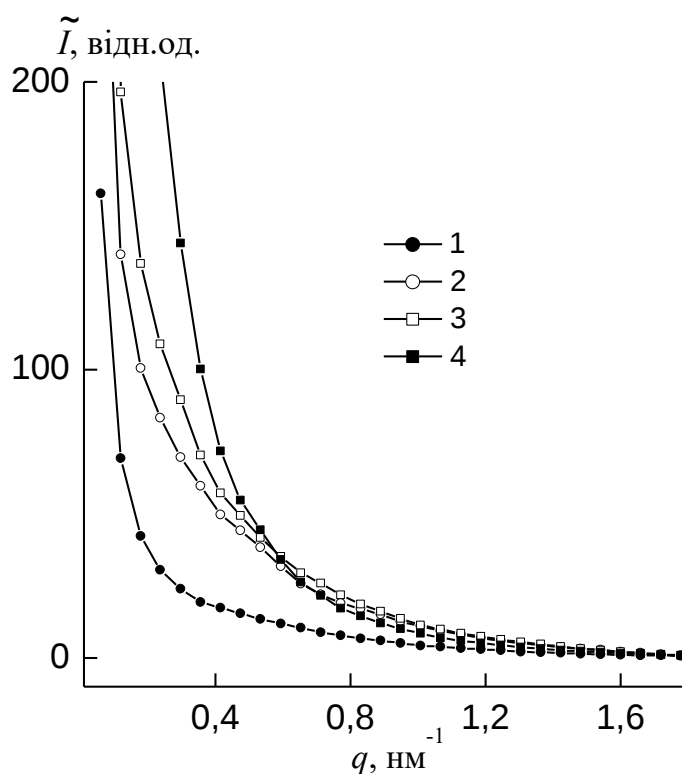


Рис. 5.4. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів мідьвмісних нанокompозитів, сформованих за мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ 1,0 (1), 2,0 (2), 4,0 (3) і 6,0 (4) і тривалості відновлення 180 хв.

При збільшенні МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ та тривалості відновлення за оптимального МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ при формуванні нанокompозитів інтенсивність їх розсіювання, а відповідно і величина $\Delta\rho$ зростають (рис. 5.4, 5.6). Водночас відсутність інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на невпорядковане розміщення в просторі областей гетерогенності різного типу.

З порівняння значень Q' , розрахованих за рівнянням (2.4) для досліджуваних

нанокомпозитів (табл. 5.1), видно, що відносний рівень гетерогенності їх структури різко зростає при збільшенні МС $[\text{ВН}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ від 1,0 до 2,0, а при подальшому збільшенні до 4,0 і 6,0 змінюється за лінійним законом (рис. 5.5). Для мідьвмісних наноккомпозитів, сформованих при відновленні іонів Cu^{2+} в ПМК за різного часу відновлення, величина Q' змінюється за лінійним законом (рис. 5.7).

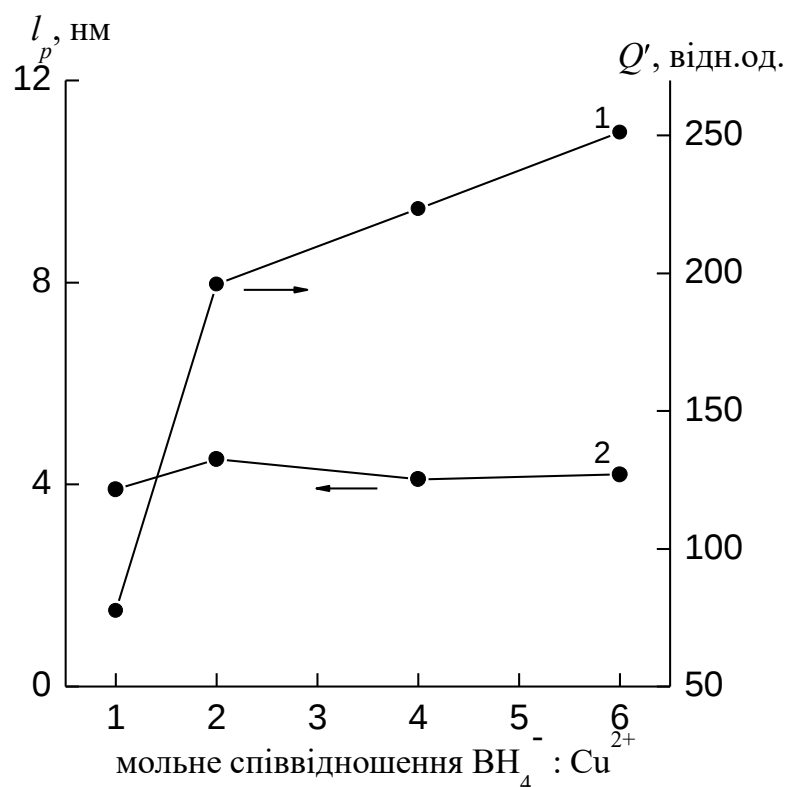


Рис. 5.5. Графічна залежність інваріанта Порода Q' (1) й ефективного розміру областей гетерогенності (2) мідьвмісних наноккомпозитів від мольного співвідношення $[\text{ВН}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ за тривалості відновлення 180 хв.

При обчисленні ефективного розміру областей гетерогенності в досліджуваних наноккомпозитах ПЕК–Cu/Cu₂O встановлено, що при збільшенні МС $[\text{ВН}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ від 1,0 до 2,0 величина l_p різко зростає, а при збільшенні до 4,0 і 6,0 плавно спадає і далі не змінюється (рис. 5.5).

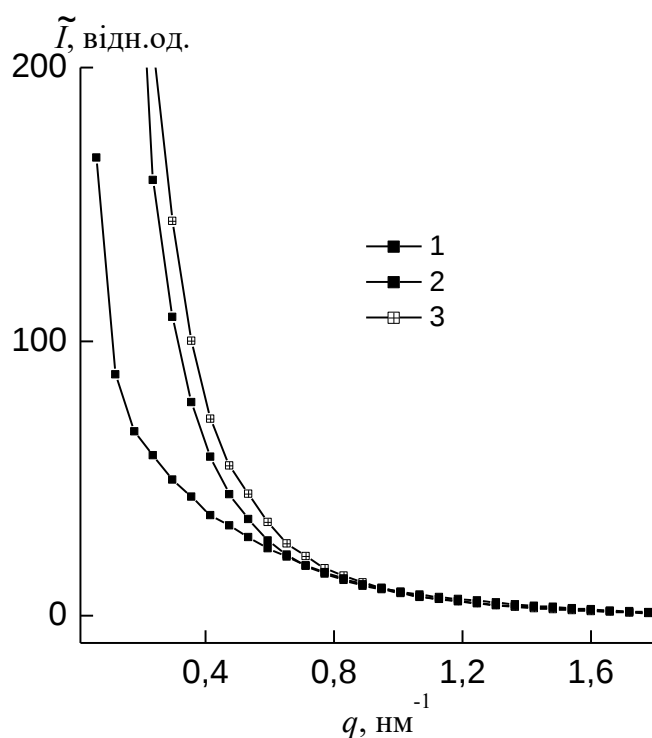


Рис. 5.6. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів мідьмісних нанокompatитів, сформованих хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК (при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$) за тривалості відновлення 40 (1), 120 (2) і 180 (3) хв.

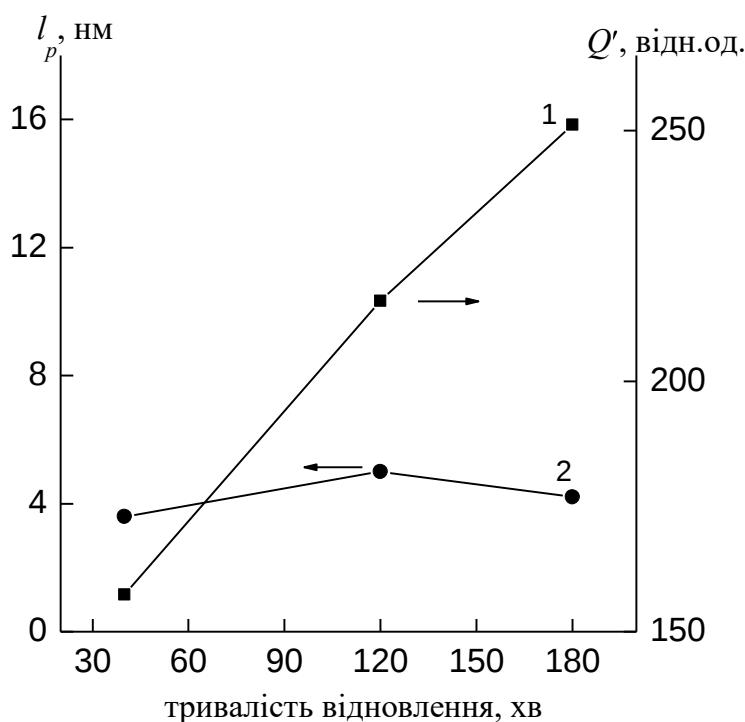


Рис. 5.7. Графічна залежність інваріанта Порода Q' (1) й ефективного розміру областей гетерогенності мідьмісних нанокompatитів (2) від тривалості відновлення при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$.

Аналогічна картина спостерігається і при формуванні нанокompatитів за

різного часу відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК (рис. 5.7). Структурні параметри досліджуваних наноккомпозитів наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Структурні параметри досліджуваних мідьвмісних наноккомпозитів

Полімерна система	Тривалість відновлення, хв	МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$	l_p , нм	Q' , відн. од.
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	180	1,0	3,9	77,5
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	180	2,0	4,5	196
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	180	4,0	4,1	223,4
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	180	6,0	4,2	251,2
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	40	6,0	3,6	157,4
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	120	6,0	5,0	216

Перетворення ПМК на наноккомпозити ПЕК–Cu/Cu₂O підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 5.8, 5.9). Аналіз мікрофотографій ТЕМ показав, що при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ за тривалості відновлення іонів Cu^{2+} у ПМК протягом 40 хв формуються наноккомпозити з середнім розміром частинок 4,1 нм (рис. 5.8), а за тривалості відновлення 180 хв – 12,4 нм (рис. 5.9).

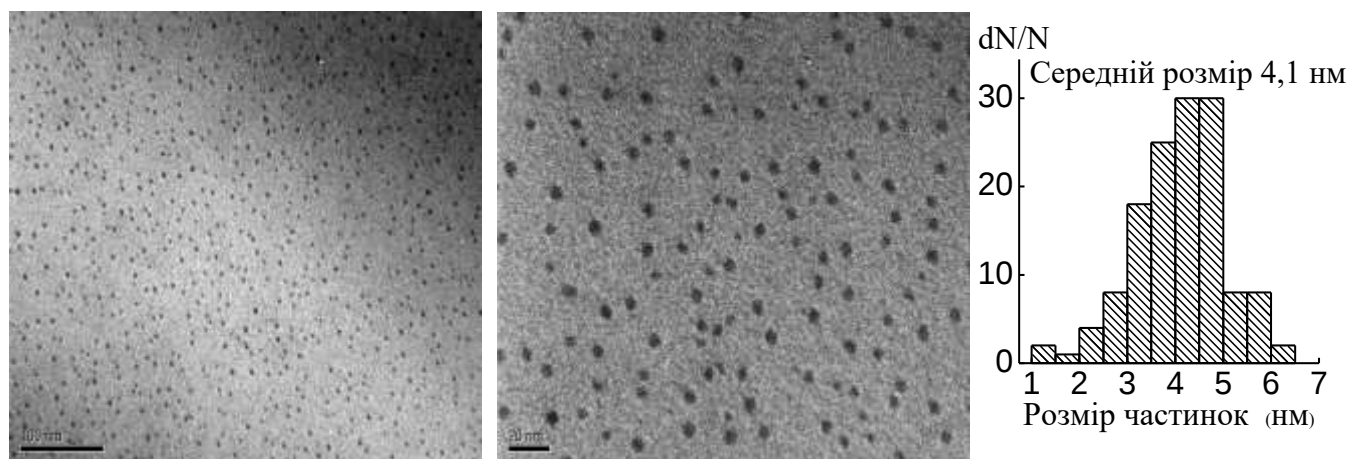


Рис. 5.8. Мікрофотографії ТЕМ і гістограма наноккомпозитів ПЕК–Cu/Cu₂O, сформованих хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК (МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$) за тривалості відновлення 40 хв.

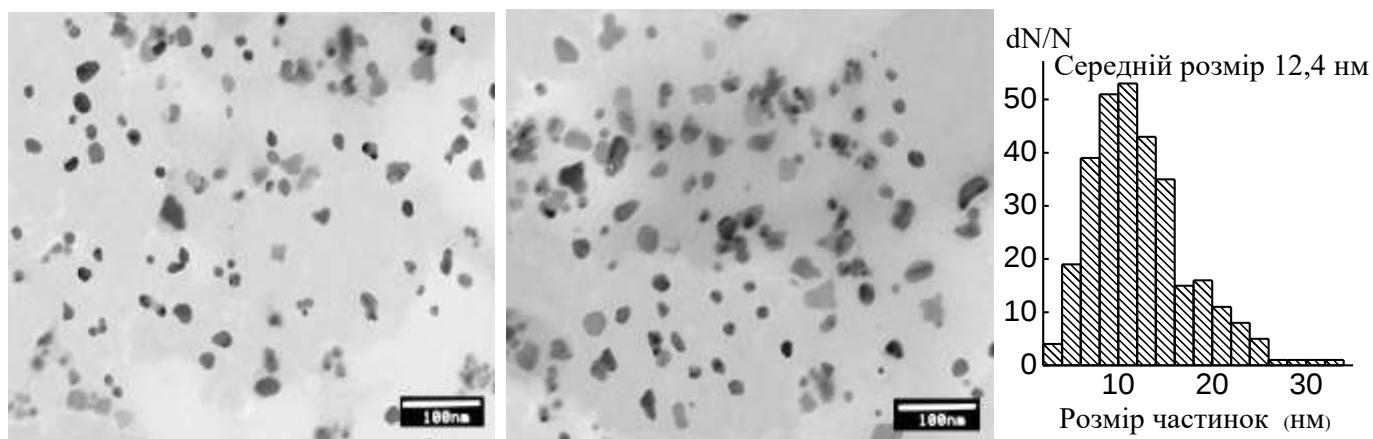


Рис. 5.9. Мікрофотографії ТЕМ і гістограма нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O, сформованих хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в ПМК (МС [BH₄⁻] : [Cu²⁺] = 6,0) за тривалості відновлення 180 хв.

У досліджуваних нанокompозитах розподіл наночастинок у полімерній матриці поліелектролітів є досить рівномірний.

Аналіз термомеханічної кривої ПЕК (рис. 5.10, крива 1) показав, що в області значень температури 25–145 °С і 265–335 °С відбуваються температурні переходи, пов'язані з температурою склування і текучості відповідно.

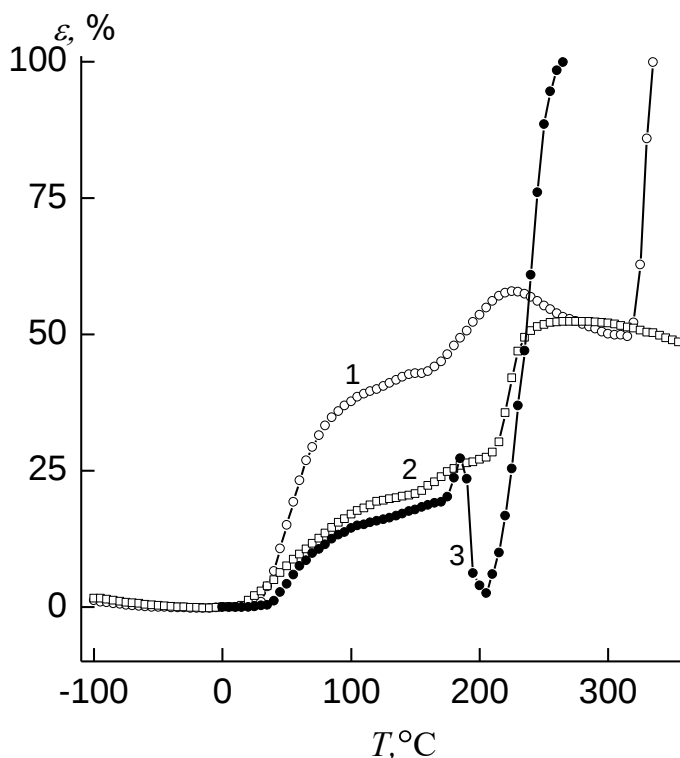


Рис. 5.10. Термомеханічні криві ПЕК (1), пектину (2) і ПМК пектин–Cu²⁺–ПЕІ (3).

Крім того, в області значень температури 150–245 °С існує температурний перехід, спричинений, ймовірно плавленням кристалітів пектину в об'ємі ПЕК. Відповідно при плавленні кристалічної фази пектину в ПЕК відбувається стрибок деформації [197]. Це підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу. З порівняння ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК, досліджених на рентгенівській установці при температурі $T = 20 \pm 2$ °С і $T = 170 \pm 2$ °С (за даними термомеханічного аналізу 170 °С – температура плавлення пектину в складі ПЕК), і порошкоподібного зразка пектину (рис. 5.11, криві 1–3) можна зробити висновок, що з підвищенням температури в зразку ПЕК послідовно відбуваються процеси руйнування поліелектролітних комплексів і кристалізація з подальшим плавленням пектину.

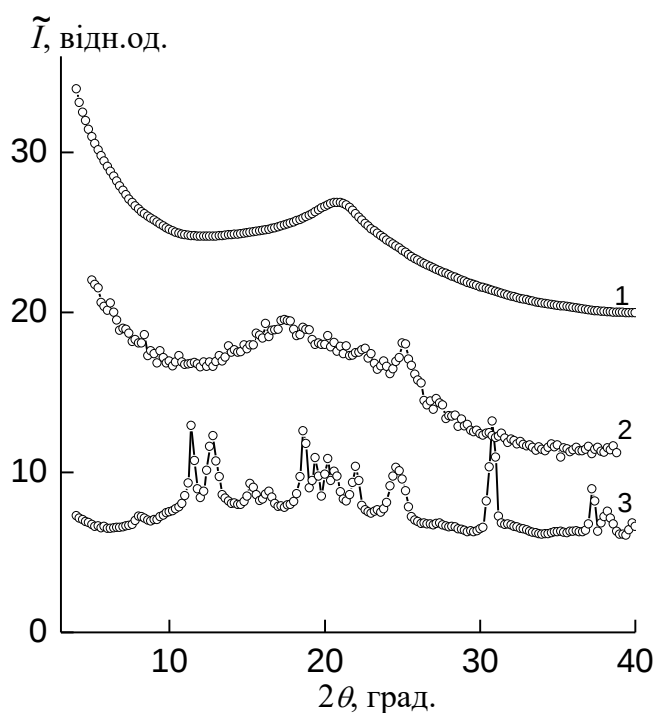


Рис. 5.11. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК на основі пектину і ПЕІ, прописаних на дифрактометрі при $T = 20 \pm 2$ °С (1) і $T = 170 \pm 2$ °С (2), і порошкоподібного зразка пектину (3).

На це вказує значне зміщення в область менших кутів розсіювання рентгенівських променів ($2\theta_m$) з 20,8° до 17,4° дифракційного максимуму, що характеризує ближнє впорядкування фрагментів макромолекулярних ланцюгів

аніонного й катіонного поліелектролітів у складі ПЕК, а відповідно із збільшенням середньої величини бреггівської відстані між макромолекулярними ланцюгами з 4,3 Å до 5,1 Å (криві 1, 2). Також спостерігається дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 25,0^\circ$, який характеризує кристалічну структуру пектину (крива 2). Утворення ПМК супроводжується появою на його термомеханічній кривій температурного переходу при $T = 205^\circ\text{C}$, пов'язаного, очевидно, з плавленням солі CuSO_4 в об'ємі ПМК, що призводить до переходу полімеру у в'язкотекучий стан (рис. 5.10, крива 2). Тому з термомеханічної кривої ПМК можна зробити висновок, що в області температур 170–205 °C послідовно відбуваються процеси руйнування поліелектроліт-металічних комплексів, переходу солі з іонної форми в кристалічну (CuSO_4) і її плавлення.

З аналізу термомеханічних кривих ПЕК, ПМК і нанокомпозитів ПЕК–Cu/Cu₂O (рис. 5.10) встановлено, що при переході від ПЕК до ПМК пектин–Cu²⁺–ПЕІ температура склування T_c підвищується, а при переході від ПМК до нанокомпозитів ПЕК–Cu/Cu₂O – істотно знижується [212, 213]. Одночасно з величиною T_c спостерігається зниження температури переходу у в'язкотекучий стан (T_m) в ряду $T_{m(\text{ПЕК})} > T_{m(\text{ПЕК-Cu / Cu}_2\text{O})} > T_{m(\text{ПМК})}$ (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Температурні переходи та відносна деформація полімерних систем, отримані методом ТМА

Полімерна система	Тривалість відновлення, хв	МС [BH ₄ ⁻]:[Cu ²⁺]	T_c , °C	T_m , °C	ε , % (120 °C)
пектин	—	—	60	—	19,4
ПЕК	—	—	53	319	40,4
ПМК	—	—	57	205	15,8
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	180	1,0	42,3	246	41,54
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	180	4,0	45	302,4	30,7
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	180	6,0	44	317	27,0
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	40	6,0	42,3	281,7	56,0
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	90	6,0	44,1	310,7	34,6

Аналіз термограм зразків ПЕК (пектин–ПЕІ), ПМК (пектин– Cu^{2+} –ПЕІ) та нанокompозитів ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ показав наявність температурних переходів, які добре узгоджуються з температурними переходами на термомеханічних кривих цих полімерних систем (рис. 5.10 та рис. 5.12).

У зразках ПЕК при $T = 185\text{ }^\circ\text{C}$ і ПМК при $T = 202\text{ }^\circ\text{C}$ відбуваються температурні переходи, пов'язані відповідно з плавленням пектину та CuSO_4 . Температурні переходи при $T = 203\text{ }^\circ\text{C}$ у ПЕК та $T = 218\text{ }^\circ\text{C}$ у зразку ПМК можна пояснити деструктивними процесами в цих системах (рис. 5.12, криві 1, 2). На термограмі нанокompозиту існують два максимуми при $T = 147$ та $208\text{ }^\circ\text{C}$, що відповідають плавленню кристалітів пектину, які мають відповідно нижчу та вищу температуру плавлення (рис. 5.12, крива 3).

Також при переході від ПЕК до ПМК величина T_c підвищується, а при переході до нанокompозиту знижується, що корелює з даними термомеханічного аналізу (табл. 5.2 і табл. 5.3).

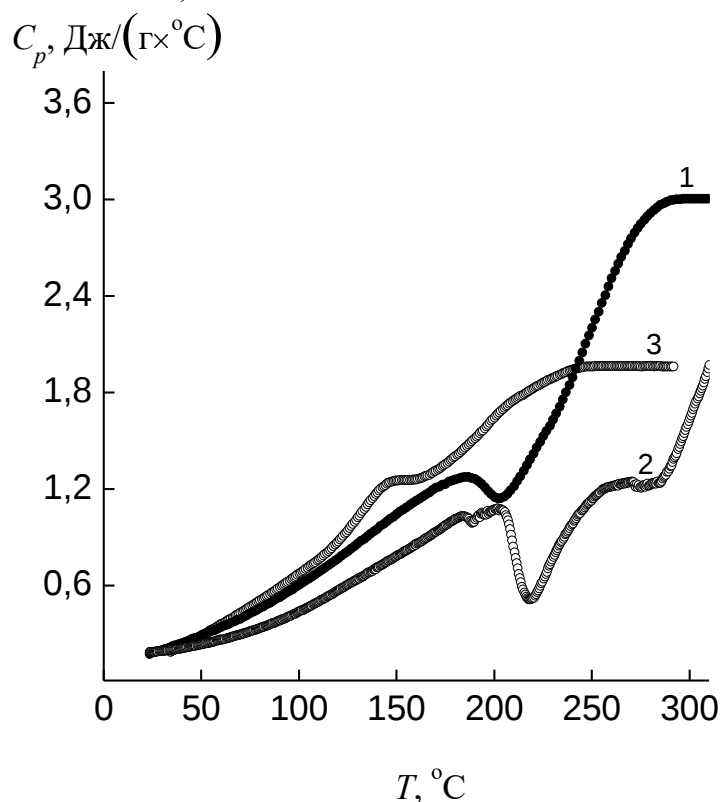


Рис. 5.12. Термограми зразків ПЕК (1), ПМК (2) і нанокompозиту ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (3), отриманого хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК за мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалості відновлення 180 хв.

Таблиця 5.3

Кількісна характеристика температурного переходу склування досліджуваних полімерних систем за даними ДСК

Зразок	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p,$ Дж/(г $\times$ °C)
ПЕК	63	49	0,420
ПМК	67	69,4	0,621
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	60	47,5	0,378

Аналіз термомеханічних кривих мідьвмісних наноккомпозитів, сформованих хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК за різного мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ за тривалості відновлення $t = 180$ хв показав, що при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 1,0$ відновлення відбувається не повною мірою (рис. 5.13, крива 1).

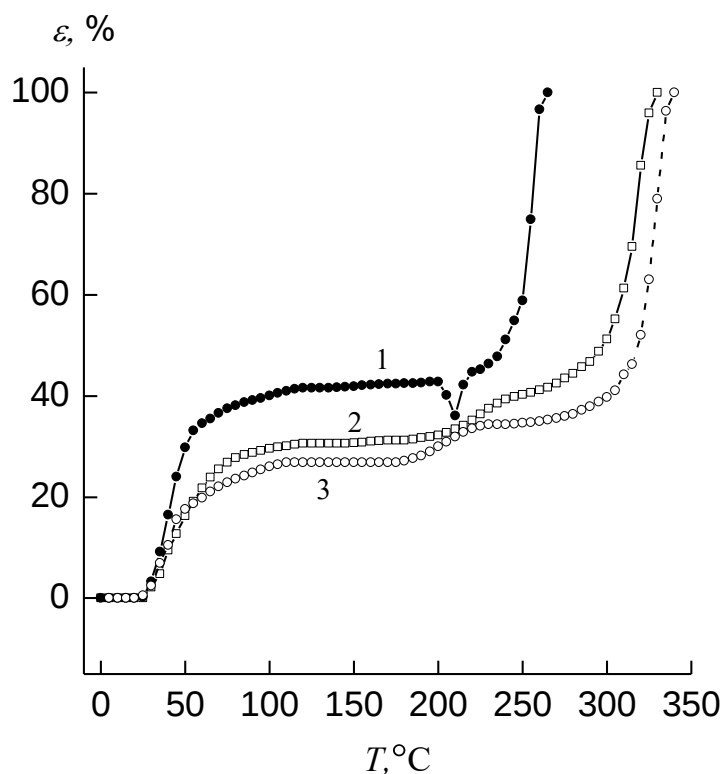


Рис. 5.13. Термомеханічні криві наноккомпозитів, сформованих за різного мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 1,0$ (1), 4,0 (2), 6,0 (3) за тривалості відновлення 180 хв.

Про це свідчить температурний перехід в області 200–220 °С, пов'язаний з кристалізацією та плавленням солі CuSO_4 в нанокompозитах [197], що корелює з даними ширококутової рентгенографії (рис. 5.1, крива 4 і рис. 5.13, крива 1). Встановлено, що зі збільшенням МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ від 1,0 до 4,0 температура склування зростає і при подальшому збільшенні МС від 4,0 до 6,0 T_c не змінюється. Також при збільшенні кількості відновника знижується відносна деформація і підвищується температура переходу у в'язкотекучий стан T_m нанокompозитів (табл. 5.2).

Аналогічна картина спостерігається і при формуванні нанокompозитів за оптимального МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ за різної тривалості відновлення. Тобто при підвищенні тривалості відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК температура склування T_c зростає, а потім виходить на незмінний рівень, підвищується температура переходу у в'язкотекучий стан T_m та зменшується відносна деформація нанокompозитів (рис. 5.14 і табл. 5.2).

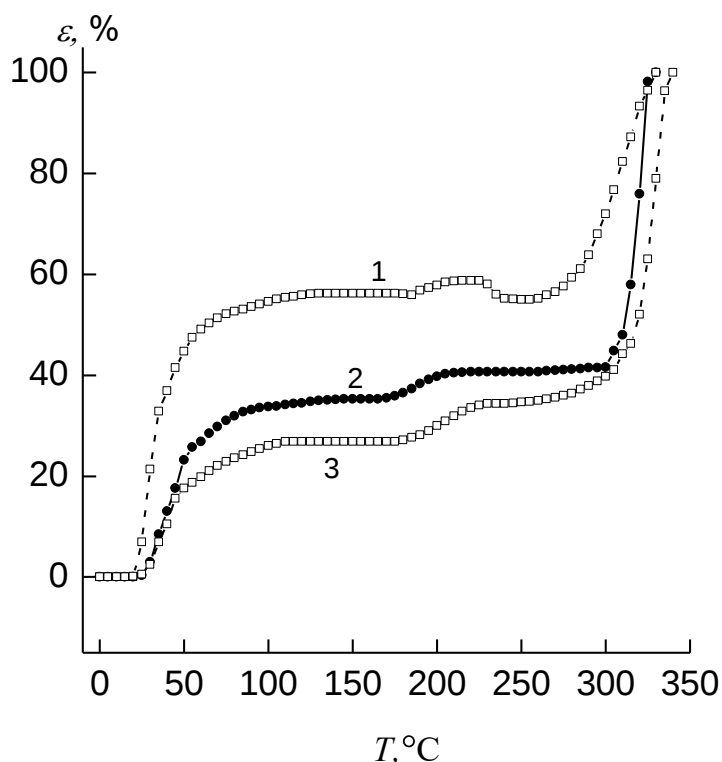


Рис. 5.14. Термомеханічні криві нанокompозитів, сформованих за МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ за різної тривалості відновлення: 40 (1), 120 (2) і 180 хв (3).

Важливою характеристикою металовмісних матеріалів є теплопровідність нанокompозитів, сформованих за різного МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$.

Як відомо [206], в аморфних полімерах при розморожуванні сегментальної рухливості вище температури склування теплопровідність зростає, а при дальшому нагріванні або трохи підвищується, або залишається сталою до переходу у в'язкотекучий стан (крива 1). З рис. 5.15 видно, що для мідьвмісних нанокompозитів λ_T практично лінійно зростає при підвищенні температури (крива 3). Збільшення розміру наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, спричинене зростанням МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$, також сприяє підвищенню коефіцієнта теплопровідності зразків (криві 2, 3).

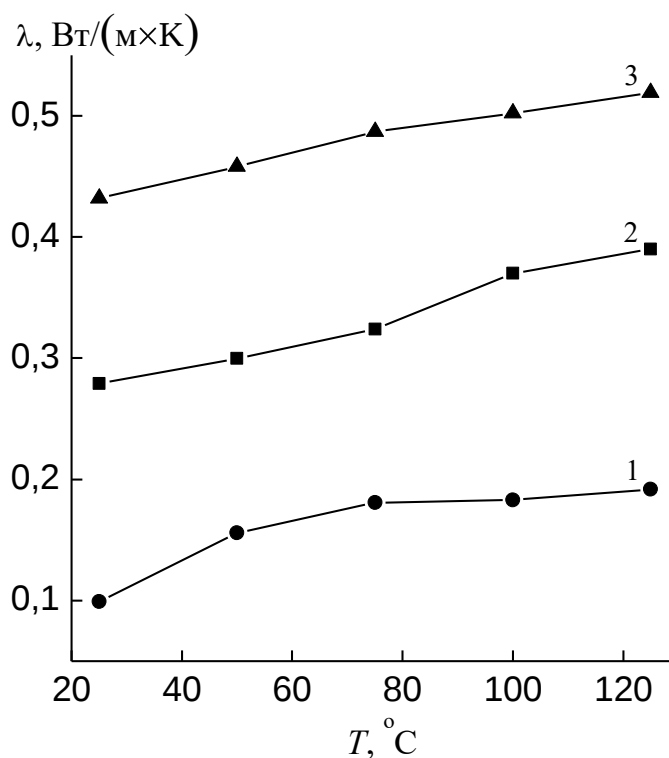


Рис. 5.15. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності зразків ПЕК (1) та мідьвмісних нанокompозитів, сформованих за МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ (2) та 6,0 (3) і тривалості відновлення 180 хв.

Виявлено, що нанокompозити ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, сформовані хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ за тривалості відновлення 180

хвилин, демонструють високу антимікробну активність щодо референтних штамів умовно-патогенних мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli*, які використовувались як модельні грампозитивні та грамнегативні бактерії (рис. 5.16).

Після 24 год інкубування при 37 °С спостерігалася наявність чистої зони навколо контурів плівок, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів. Діаметр зон затримки росту для *S. aureus* становив 22 мм, а для *E. coli* – 18 мм (табл. 5.4).

У контрольних зразках (полімерна плівка без наночастинок) спостерігали активний ріст досліджуваних бактерій.

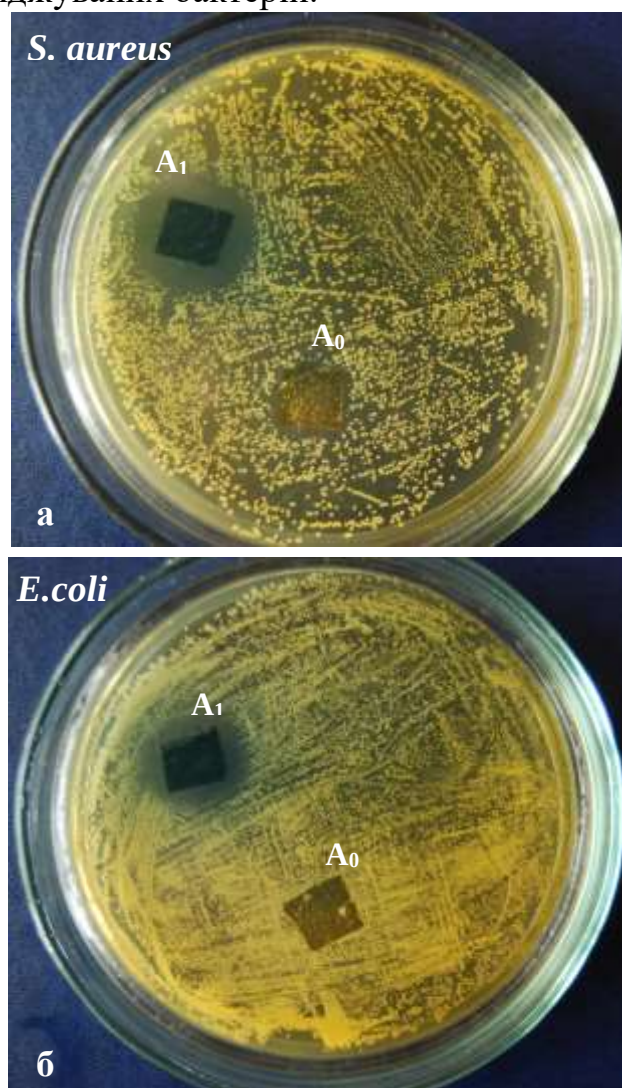


Рис. 5.16. Антимікробна активність Cu/Cu₂O-вмісних наноконкомпозитів, сформованих хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в ПМК проти штамів *S. aureus* (а) і *E. coli* (б).

Таблиця 5.4

Антимікробна активність нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O, сформованих хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в ПМК при [BH₄⁻] : [Cu²⁺] = 6,0 за тривалості відновлення 180 хв

Діаметр зон затримки росту, мм	
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
ПЕК–Cu/Cu ₂ O (A ₁)	ПЕК–Cu/Cu ₂ O (A ₁)
22,4±0,9	18,1±0,6
ПЕК (A ₀)	ПЕК(A ₀)
0	0

Мідьвмісні нанокompозити на основі пектину і ПЕІ, сформовані при використанні різних хімічних відновників

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм показав, що стехіометричний ПЕК на основі пектину і ПЕІ характеризується аморфною структурою, на що вказує прояв одного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ ($d \sim 4,3$ Å) (рис. 5.17).

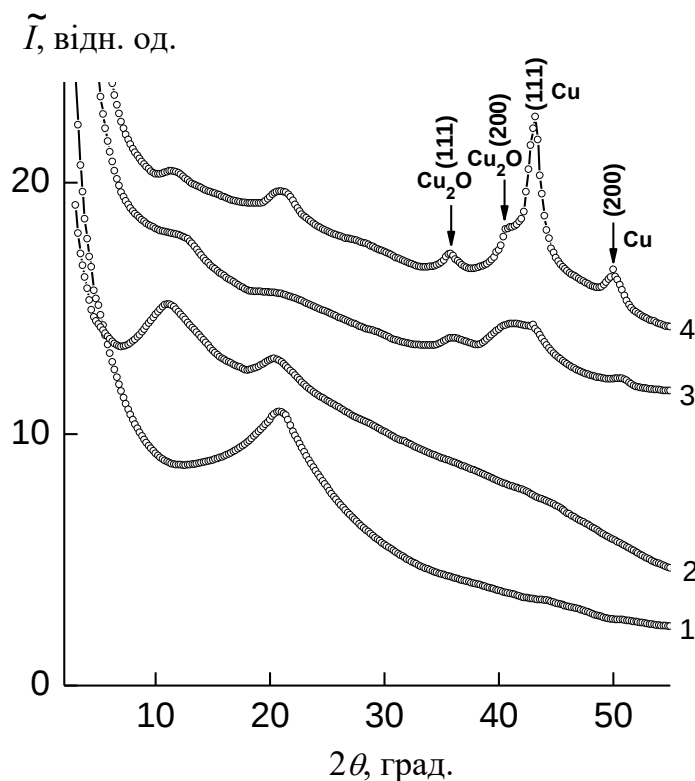


Рис. 5.17. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) та мідьвмісних нанокompозитів, отриманих методом хімічного відновлення іонів міді за допомогою борогідриду натрію у водному середовищі протягом 180 хв при $T = 60 \pm 2$ °C за мольного співвідношення МС [BH₄⁻] : [Cu²⁺] = 2,0 (3) і 6,0 (4).

На дифрактограмі зразка ПМК типу пектин- Cu^{2+} -ПЕІ присутній інтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів центральних іонів Cu^{2+} й лігандів, у ролі яких виступають атоми азоту аміногруп ПЕІ й атоми кисню карбоксилатної групи пектину (рис. 5.17). Після хімічного відновлення іонів Cu^{2+} в об'ємі ПМК за допомогою борогідриду натрію (МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}]=2,0$) з утворенням нанокompозиту на основі ПЕК і Cu_2O на рентгенівській дифрактограмі останнього (рис. 5.17, крива 3) спостерігається послаблення інтенсивності дифракційного максимуму, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів, із незначним зміщенням його в область більших кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ): з $11,2^\circ$ до $12,4^\circ$, а відповідно зі зменшенням середньої величини бреггівської відстані між макромолекулярними ланцюгами протилежно заряджених ПЕ, координованих іонами Cu^{2+} , з $7,9 \text{ \AA}$ до $7,1 \text{ \AA}$. На кривій з'являються дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 30,0^\circ$ і $41,4^\circ$, що свідчить про утворення наночастинок Cu_2O в об'ємі ПЕК і $2\theta_m \sim 43,1^\circ$ і $50,8^\circ$, які характеризують структуру металічної фази Cu вкритої оксидною оболонкою Cu_2O [197].

При збільшенні кількості відновника (МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}]=6,0$) на рентгенівській дифрактограмі нанокompозиту на основі ПЕК і Cu/Cu₂O (крива 4) спостерігається послаблення інтенсивності дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 11,5^\circ$, що характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів, а також зростає інтенсивність двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 43,1^\circ$ і $50,0^\circ$, що характеризують структуру Cu [214].

У роботі [197] методом рентгеноструктурного аналізу нами було встановлено, що структурний прояв металічної фази Cu повною мірою реалізується при мольному співвідношенні $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}]=6,0$ яке є оптимальним для формування мідьвмісних нанокompозитів.

При використанні як відновника аскорбінової кислоти ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) спостерігається дещо інша дифракційна картина (рис. 5.18).

При МС $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]:[\text{Cu}^{2+}]=2,0$ формуються нанокompозити на основі ПЕК і наночастинок Cu_2O . Про це свідчить прояв двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 29,4^\circ$ і $36,2^\circ$, які характеризують структуру Cu_2O та двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 43,2^\circ$ і $50,3^\circ$, які характеризують структуру Cu (крива 3).

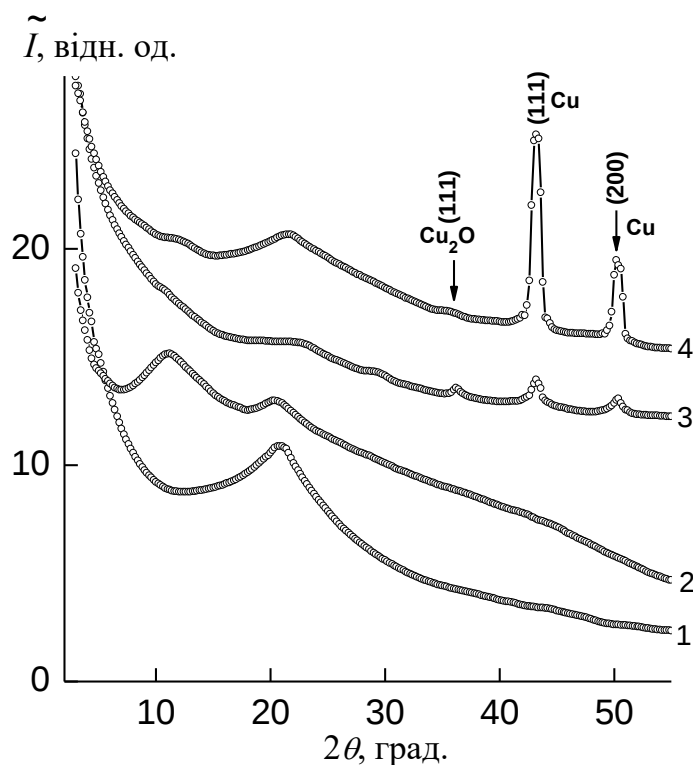


Рис. 5.18. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) та мідьмісних нанокompозитів, отриманих методом хімічного відновлення іонів міді за допомогою аскорбінової кислоти у водному середовищі протягом 180 хв при $T = 60 \pm 2^\circ \text{C}$ за мольного співвідношення МС $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ (3) і 6,0 (4).

Також практично відсутній дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів, що свідчить про повне відновлення іонів Cu^{2+} до наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. При цьому відбувається зміщення аморфного гало, яке характеризує структуру ПЕК, з $20,8^\circ$ до $22,6^\circ$, а відповідно зменшення середньої величини бреггівської відстані між макромолекулярними ланцюгами протилежно заряджених ПЕ, з $4,3 \text{ \AA}$ до $3,9 \text{ \AA}$. При

МС $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]:[\text{Cu}^{2+}]=6,0$ сильно зростає інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 43,2^\circ$ і $50,3^\circ$, які характеризують структуру Cu, а також відсутній максимум при $2\theta_m \sim 29,4^\circ$ і послаблюється максимум $2\theta_m \sim 36,2^\circ$, які характеризують структуру наночастинок Cu_2O (крива 4). При цьому кутове положення аморфного гало зразка ПЕК становить $2\theta_m \sim 21,5^\circ$ ($d \sim 4,1 \text{ \AA}$). Тобто при збільшенні кількості відновника зростає середня брегівська відстань між макромолекулярними ланцюгами протилежно заряджених ПЕ з $3,9 \text{ \AA}$ до $4,1 \text{ \AA}$. Примітно, що на дифрактограмі цього нанокompозиту присутній дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 12,2^\circ$, який, імовірно, характеризує утворення комплексів між аскорбіною кислотою і функціональними групами поліетиленіміну.

При використанні гідразину (N_2H_4) як відновника іонів Cu^{2+} в ПМК при МС $[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{Cu}^{2+}]=2,0$ і $6,0$ формуються мідьвмісні нанокompозити, що містять лише наночастинки Cu (рис. 5.19).

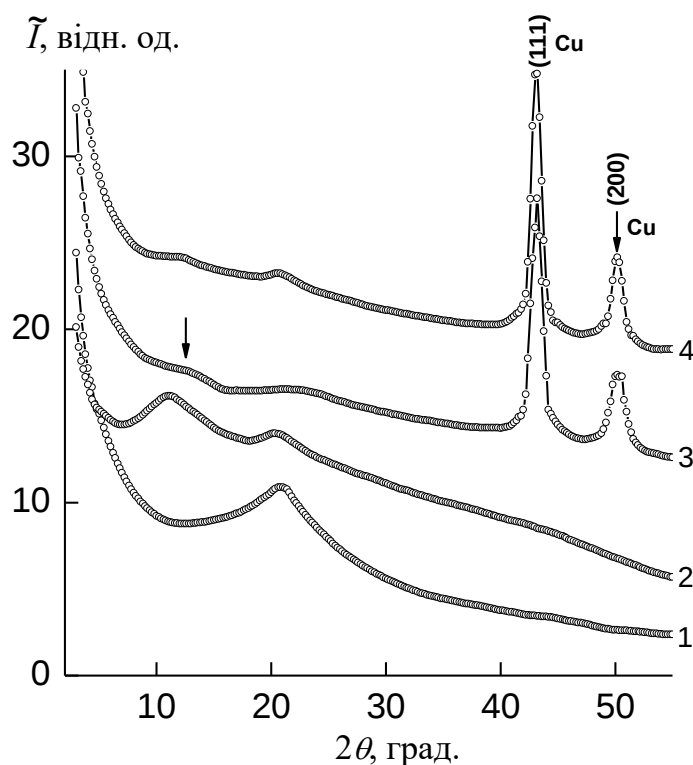


Рис. 5.19. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) та мідьвмісних нанокompозитів, отриманих методом хімічного відновлення іонів міді у водному середовищі протягом 180 хв при $T = 60 \pm 2^\circ \text{C}$ за допомогою гідразину за мольного співвідношення МС $[\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ (3) і $6,0$ (4).

Про це свідчить наявність на рентгенівських дифрактограмах двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 43,1^\circ$ і $50,2^\circ$, які характеризують структуру металічної міді (криві 3, 4). Як і в разі аскорбінової кислоти, при використанні гідразину кутове положення аморфного гало, яке характеризує структуру ПЕК, змінюється у послідовності $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ (ПЕК) $\rightarrow 2\theta_m \sim 22,8^\circ$ (ПЕК–Cu (МС=2,0)) $\rightarrow 2\theta_m \sim 20,8^\circ$ (ПЕК–Cu (МС=6,0)). При цьому середня брегівська відстань між макромолекулярними ланцюгами протилежно заряджених ПЕ змінюється у послідовності $4,3 \text{ \AA} \rightarrow 3,9 \text{ \AA} \rightarrow 4,3 \text{ \AA}$ відповідно. Тобто при збільшенні кількості відновника середня брегівська відстань d між макромолекулярними ланцюгами протилежно заряджених поліелектролітів збільшується.

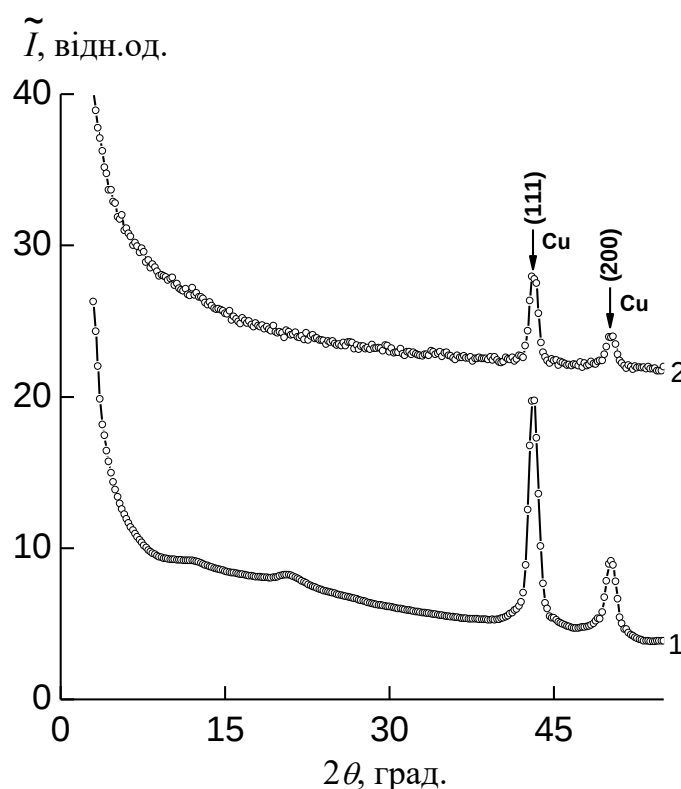


Рис. 5.20. Ширококутові рентгенівські дифрактограми мідьвмісних нанокompозитів, отриманих методом хімічного відновлення іонів міді за допомогою гідразину за МС $[\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{Cu}^{2+}] : [\text{NaOH}] = 6,0 : 1,0 : 6,0$ (1) та $6,0 : 1,0 : 12,0$ (2) і тривалості відновлення 180 хв.

Також було досліджено структуру мідьвмісних нанокompозитів, сформованих за різних МС $[\text{NaOH}] : [\text{N}_2\text{H}_4]$ за сталого МС $[\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$. Встановлено, що при збільшенні МС $[\text{NaOH}] : [\text{N}_2\text{H}_4]$ від 1,0 до 2,0 процес формування наночастинок срібла сповільнюється, про що свідчить суттєве зменшення інтенсивності дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 43,1^\circ$ і $50,2^\circ$, які характеризують структуру металічної міді та відсутність аморфного гало при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$, яке характеризує структуру ПЕК (рис. 5.20, криві 1, 2).

Поряд із вивченням структурної організації ПЕК, ПМК і мідьвмісних нанокompозитів були проведені дослідження їх термомеханічної поведінки.

Аналіз термомеханічних кривих нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O, отриманих при відновленні іонів Cu^{2+} в ПМК за допомогою NaBH_4 за різного мольного співвідношення відновник : іон металу, показав, що при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ відновлення відбувається не повною мірою (рис. 5.21, а, крива 1). На це вказують відповідні температурні переходи в області температур 190–210 °С, пов'язані з руйнування ПМК, переходом солі з іонної форми в кристалічну та її плавленням. Форма термомеханічної кривої нанокompозиту ПЕК–Cu/Cu₂O, отриманого при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$, є типовою для мідьвмісних нанокompозитів (крива 2) [197].

При використанні як відновника аскорбінової кислоти при збільшенні мольного співвідношення МС $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] : [\text{Cu}^{2+}]$ від 2,0 до 6,0 відновлення відбувається ефективніше, але також не повною мірою (рис. 5.21, б), що підтверджують температурні переходи в області температур 155–210 °С, пов'язані з кристалізацією та плавленням солі CuSO_4 .

З аналізу термомеханічних кривих мідьвмісних нанокompозитів, отриманих при відновленні іонів міді в ПМК гідрaziном, видно, що повне відновлення відбувається вже при МС $[\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$. Про це свідчить відсутність температурних переходів, пов'язаних із кристалізацією та плавленням сульфату міді (рис. 5.21, в). Крім того, на кривих даного типу нанокompозитів спостерігаються інтенсивні температурні переходи в діапазоні температур 120–

260 °C, пов'язані з плавленням пектину у складі ПЕК (криві 1, 2).

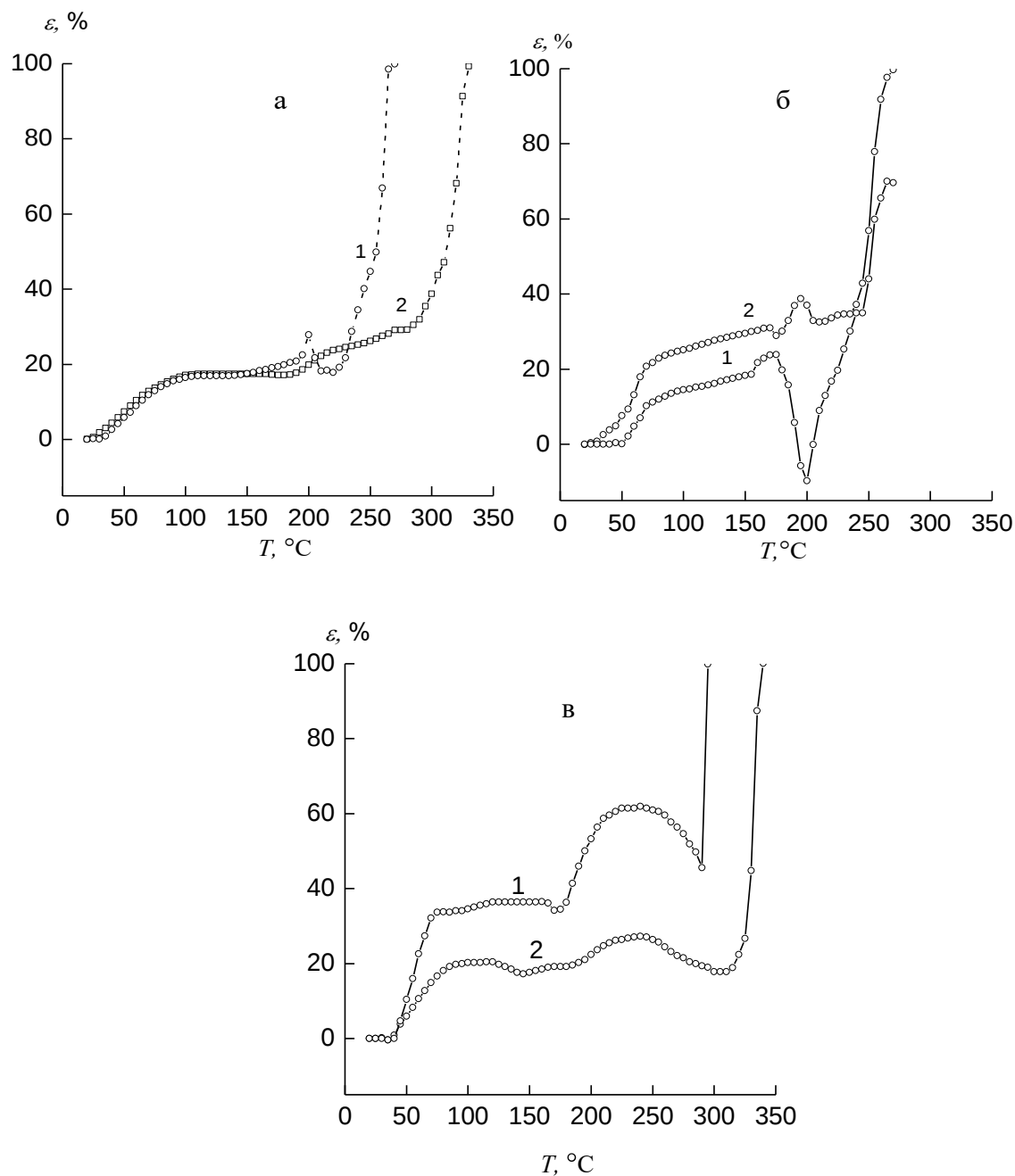


Рис. 5.21. Термомеханічні криві мідьвмісних нанокompозитів, отриманих із використанням борогідриду натрію (а), аскорбінової кислоти (б) і гідразину (в) за тривалості відновлення 180 хв і мольного співвідношення (а) $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ (1) і $6,0$ (2); (б) $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ (1) і $6,0$ (2); (в) $[\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ (1) і $6,0$ (2).

З аналізу термомеханічних кривих вихідного ПЕК, ПМК і нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O чи Cu (рис. 5.21) встановлено, що при переході від ПЕК до ПМК

і мідьвмісних нанокompозитів при МС [відновник]:[Cu²⁺] = 2,0 підвищується температура склування T_c (табл. 5.5). При збільшенні кількості відновника (МС NaBH₄ чи C₆H₈O₆) від 2,0 до 6,0 T_c нанокompозитів спадає, що пояснюється зменшенням кількості поліелектроліт-металічних комплексів за участю іонів Cu²⁺ та функціональних груп пектину і ПЕІ та утворенням більшої кількості наночастинок. І навпаки, збільшення кількості відновника N₂H₄ приводить до зростання T_c нанокompозиту, що пояснюється повним відновленням міді вже при МС [C₆H₈O₆] : [Cu²⁺] = 2,0. Крім того підвищується температура переходу у в'язкотекучий стан (T_m) для всіх нанокompозитів, отриманих при використанні різних відновників при підвищенні МС [відновник] : [Cu²⁺] від 2,0 до 6,0.

Таблиця 5.5

Температурні переходи мідьвмісних нанокompозитів

Зразок	T_c , °C	T_m , °C
ПЕК	53	319
ПЕК– Cu ²⁺	57	205
ПЕК–Cu/Cu ₂ O (МС [BH ₄ ⁻] : [Cu ²⁺] = 2,0)	58,5	224
ПЕК–Cu/Cu ₂ O (МС [BH ₄ ⁻] : [Cu ²⁺] = 6,0)	54,8	287
ПЕК–Cu/Cu ₂ O (МС [C ₆ H ₈ O ₆] : [Cu ²⁺] = 2,0)	62,3	200
ПЕК–Cu/Cu ₂ O (МС [C ₆ H ₈ O ₆] : [Cu ²⁺] = 6,0)	52,4	239
ПЕК–Cu (МС [N ₂ H ₄] : [Cu ²⁺] = 2,0)	55,9	290
ПЕК–Cu (МС [N ₂ H ₄] : [Cu ²⁺] = 6,0)	58,9	319

При дослідженні металовмісних композитів надзвичайно важливим є вивчення їхніх електричних властивостей. Аналіз частотної залежності

дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ при змінному струмі для досліджуваних зразків показав, що ПЕК і наноккомпозит, сформований з використанням аскорбінової кислоти як відновника іонів міді у ПМК, є діелектриками (рис. 5.22). Мідьвмісні наноккомпозити, де відновниками іонів міді слугували борогідрид натрію і гідразин, проявляють напівпровідникові властивості. Встановлено, що для вихідного ПЕК при підвищенні температури від 20 до 100 °С провідність зростає на 4 порядки, тоді як для всіх типів мідьвмісних наноккомпозитів у такому самому температурному діапазоні спостерігається підвищення електричної провідності в межах двох порядків (табл. 5.6).

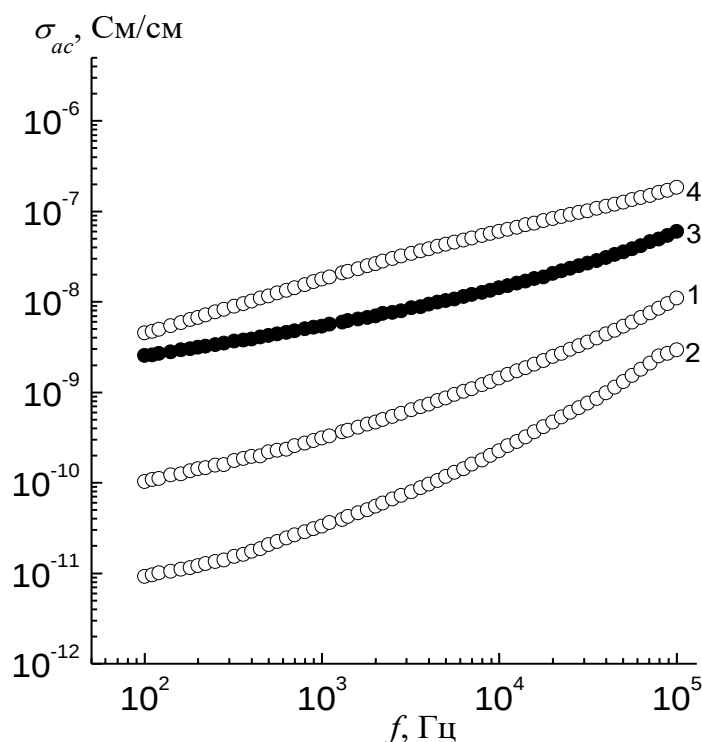


Рис. 5.22. Частотна залежність дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ за температури $T = 20 \pm 2$ °С для зразків ПЕК (1) та наноккомпозитів, отриманих при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} в ПМК при МС [відновник]: $[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалості відновлення 180 хв із використанням аскорбінової кислоти (2), гідразину (3) та борогідриду натрію (4).

Таблиця 5.6

Провідність зразків ПЕК і мідьвмісних наноккомпозитів за різної температури ($f = 1$ кГц)

Зразок	σ_{ac} , См/см					
	20 °C	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	100 °C
ПЕК	$3,12 \cdot 10^{-10}$	$1,10 \cdot 10^{-9}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-8}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$
ПЕК–Cu/Cu ₂ O (NaBH ₄)	$1,77 \cdot 10^{-8}$	$4,85 \cdot 10^{-8}$	$4,52 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$
ПЕК–Cu (N ₂ H ₄)	$5,39 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$8,97 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$2,25 \cdot 10^{-7}$	$3,05 \cdot 10^{-7}$
ПЕК– Cu/Cu ₂ O (C ₆ H ₈ O ₆)	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,52 \cdot 10^{-10}$	$2,84 \cdot 10^{-10}$	$1,96 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$

Поглиблене вивчення металовмісних наноккомпозитів потребує інформації про стабільність структури, сформованої під час хімічного відновлення іонів міді в складі ПМК, тож важливо також було дослідити зміну структури мідьвмісних наноккомпозитів з часом.

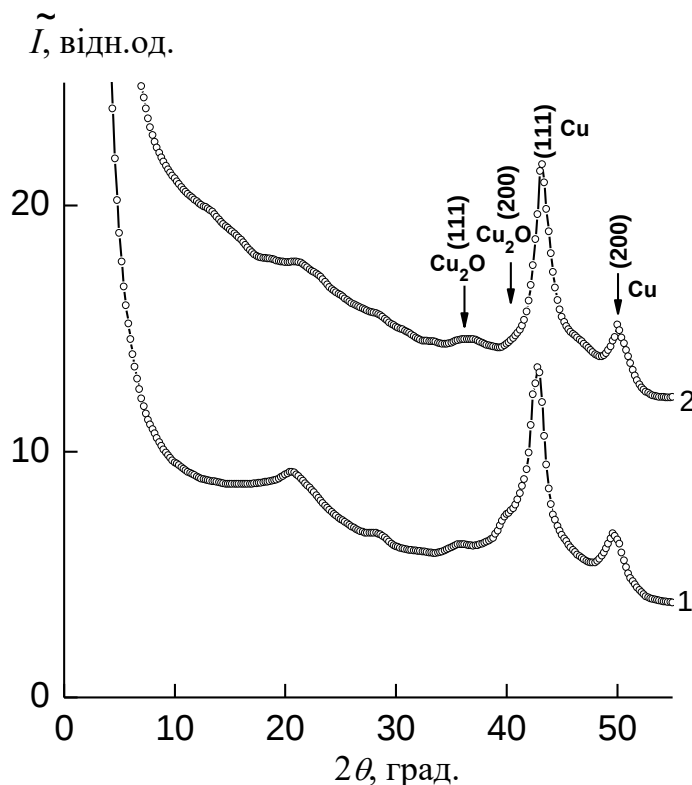


Рис. 5.23. Ширококутові рентгенівські дифрактограми мідьвмісних наноккомпозитів, сформованих методом хімічного відновлення іонів міді за допомогою борогідриду натрію при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалості відновлення 180 хв дослідженого безпосередньо після формування та через 24 місяці.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм наноккомпозитів, прописаних на дифрактометрі безпосередньо після формування та через 24 місяці, показав, що інтенсивність та кутове положення дифракційних максимумів, які характеризують структуру Cu_2O та Cu , практично не змінюється (рис. 5.23).

*Наноккомпозити на основі натрієвої солі пектину, П4ВП гідрохлориду
і наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ [215]*

Стехіометричний ПЕК на основі пектину і П4ВП характеризується аморфною структурою, на що вказує дифракційний максимум дифузного типу при $2\theta_m \sim 21,2^\circ$ (дифракційний максимум при $2\theta_{\max} \sim 19,7^\circ$ характеризує структуру піридинових циклів) (рис. 5.24, крива 1).

При формуванні ПМК типу пектин- Cu^{2+} -П4ВП дифракційна картина змінюється. На фоні вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму, який характеризує структуру основних макроланцюгів П4ВП, з'являється малоінтенсивний дифракційний максимум дифузного типу при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$ (крива 2).

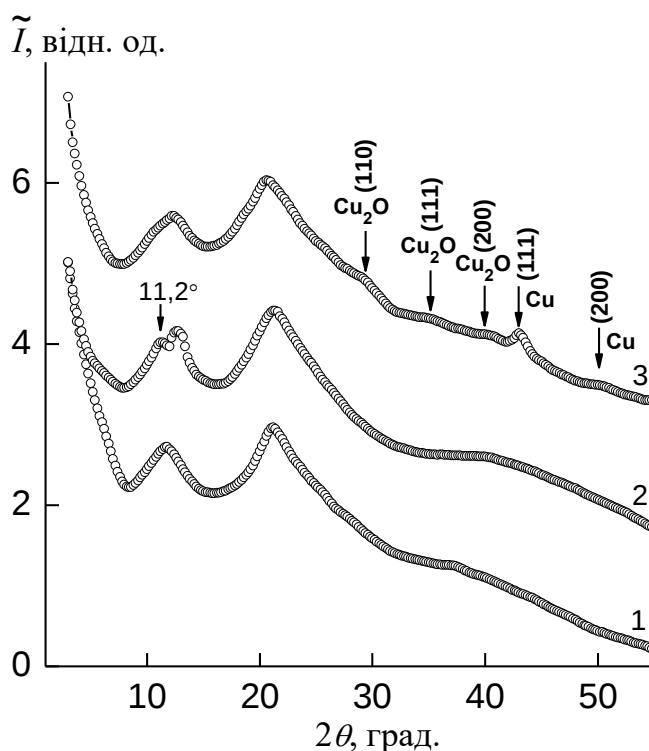


Рис. 5.24. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ПЕК пектин-П4ВП (1), ПМК пектин- Cu^{2+} -П4ВП (2) та наноккомпозиту ПЕК- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, сформованого хімічним відновленням іонів Cu^{2+} у водно-спиртовому середовищі протягом 180 хв (3).

Цей дифракційний максимум характеризує існування в полімерній системі пектин– Cu^{2+} –П4ВП поліелектроліт-металічних комплексів. Судячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі ПМК, середня бреггівська відстань d між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координованими катіонами Cu^{2+} , становить 7,9 Å. Як показало дослідження нанокомпозитів на основі пектину і ПЕІ, найбільш ефективним відновником виявився NaBH_4 , а оптимальним виявилось мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$. Після хімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК за таких умов спостерігається утворення нанокомпозиту на основі ПЕК і наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ типу ядро-оболонка [197]. На його рентгенівській дифрактограмі (крива 3) відсутній дифракційний максимум, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів. Поява малоінтенсивних дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 29,5^\circ$, $35,4^\circ$ і $40,6^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам Cu_2O , які характеризуються індексами (110), (111) та (200) відповідно, підтверджує наявність Cu_2O в системі. Водночас наявність двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 43,0^\circ$ та $50,4^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам металічної міді, які характеризуються індексами (111) та (200) відповідно, свідчить про вміст металічної міді в полімерній системі.

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

Привертає увагу той факт, що на дифрактограмі нанокомпозиту частково змінюється кутове положення як основного (з $21,2^\circ$ ($d \sim 4,2$ Å) до $20,6^\circ$ ($d \sim 4,3$ Å)), так і вторинного (з $11,8^\circ$ ($d \sim 7,5$ Å) до $12,4^\circ$ ($d \sim 7,1$ Å)) за інтенсивністю дифракційних максимумів порівняно з ПЕК пектин–П4ВП (рис. 5.24, криві 3 і 1).

Поряд із вивченням структурної організації досліджуваних полімерних систем вивчали їхню термомеханічну поведінку.

З аналізу термомеханічної кривої зразка ПЕК пектин–П4ВП, утвореного еквімольною кількістю аніонного та катіонного ПЕ, видно, що вона має

класичний вигляд з інтервалами склування в області від 25 до 90 °С та текучості – від 170 до 240 °С (рис. 5.25, крива 1). При переході від ПЕК пектин–П4ВП до ПМК пектин– Cu^{2+} –П4ВП на термомеханічній кривій 2 з'являється температурний перехід при $T = 196$ °С, пов'язаний з плавленням солі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в об'ємі ПЕК [215]. Тобто можна зробити висновок, що в інтервалі температур 155–196 °С послідовно відбуваються процеси руйнування поліелектроліт-металічних комплексів, перехід солі з іонної форми в кристалічну ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) та її плавлення. Аналіз термомеханічних кривих досліджуваних систем показав, що при переході від ПЕК і ПМК до нанокompозиту ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ зростає температура склування T_c та переходу у в'язкотекучий стан T_m (рис. 5.25). Отже, нанокompозит характеризується вищою термостійкістю порівняно з системами ПЕК та ПМК.

З аналізу термомеханічних кривих досліджуваних зразків (рис. 5.25) було визначено середньоінтервальні значення температури склування, температуру текучості й відносну деформацію (у вискоеластичному стані при $T = 140$ °С) (табл. 5.7).

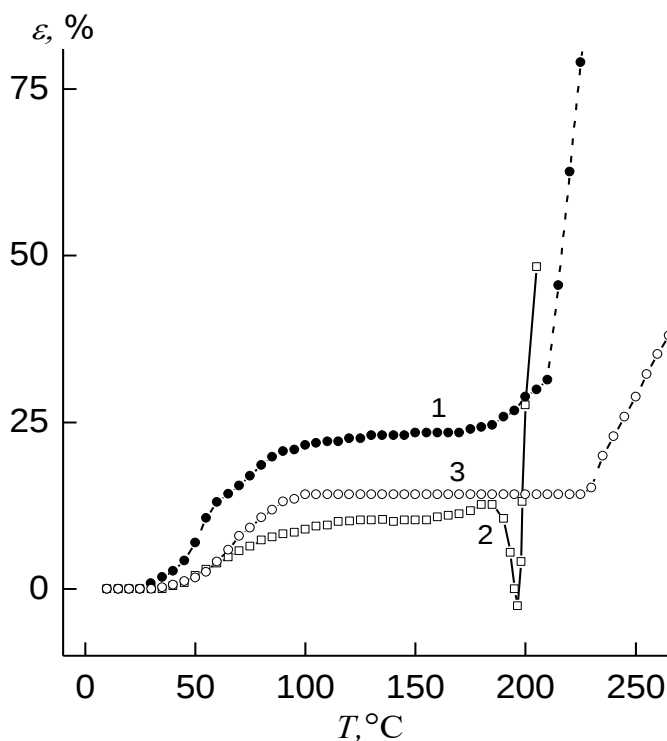


Рис. 5.25. Термомеханічні криві ПЕК пектин–П4ВП (1), ПМК пектин– Cu^{2+} –П4ВП (2) і нанокompозиту ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (3).

Таблиця 5.7

Температурні переходи досліджуваних полімерних систем

Зразок	T_c , °C	T_m , °C	ε , % ($T=140$ °C)
ПЕК пектин–П4ВП	63	207	23
ПМК пектин– Cu^{2+} –П4ВП	63	197	10
ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$	68	226	14

Наноккомпозити на основі натрієвої солі КМЦ, ПЕІ гідрохлориду та наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ [216, 217]

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм досліджуваних полімерних систем встановлено, що стехіометричний поліелектролітний комплекс, утворений еквімольною кількістю КМЦ і ПЕІ, характеризується аморфною структурою, на що вказує прояв дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,6^\circ$ (рис. 5.26, крива 1).

При формуванні ПМК дифракційна картина змінюється. Про це свідчить прояв інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 12,6^\circ$ (рис. 5.26, крива 2). Цей дифракційний максимум характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів типу КМЦ– Cu^{2+} –ПЕІ. Виходячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі ПМК, середня брегівська відстань d між макромолекулярними ланцюгами поліелектролітів, координованими іонами Cu^{2+} , становить $7,0 \text{ \AA}$. Крім того, зменшується інтенсивність дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 20,6^\circ$, який характеризує структуру поліелектролітного комплексу КМЦ–ПЕІ, що свідчить про перетворення поліелектролітних комплексів на поліелектроліт-металічні комплекси.

Після хімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК за допомогою борогідриду натрію (мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 4,0$) спостерігається утворення наноккомпозиту на основі ПЕК і наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ типу ядро-оболонка. На рентгенівській дифрактограмі цього зразка (рис. 5.26, крива 3) значно послаблюється

дифракційний максимум, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів. Поява малоінтенсивних дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 30,5^\circ$ і $36,6^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам Cu_2O , які характеризуються індексами (110) та (111) відповідно, підтверджує наявність Cu_2O в системі. Водночас наявність двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 43,2^\circ$ 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 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ за методом Шеррера згідно з рівнянням (2.2) продемонструвала, що $L \sim 4,0$ нм (для розрахунків використовували дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 43,2^\circ$ і $50,2^\circ$) (крива 3).

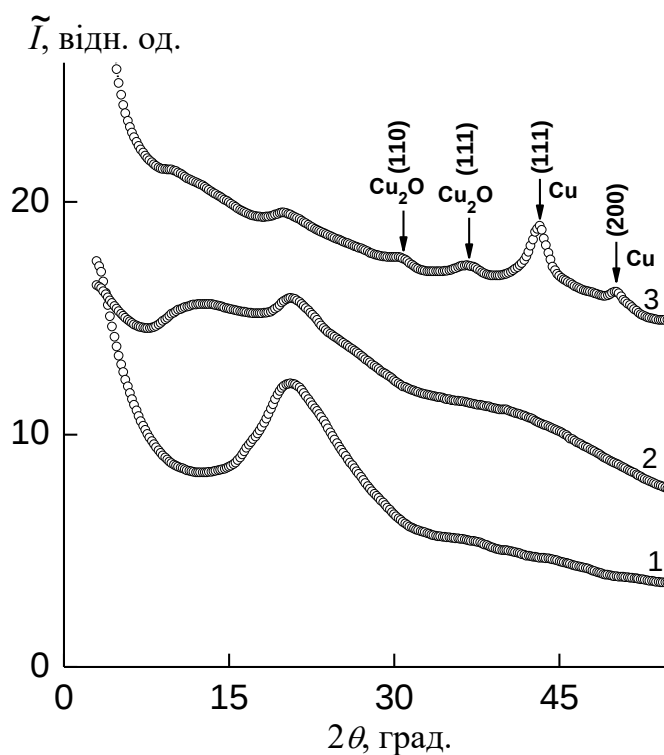


Рис. 5.26. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ПЕК КМЦ–ПЕІ (1), ПМК КМЦ– Cu^{2+} –ПЕІ (2) та нанокompозиту КМЦ– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ –ПЕІ (3), сформованого у водно-спиртовому середовищі протягом 180 хв.

Як і для описаних вище полімерних систем, вивчали термомеханічну поведінку зразків на основі КМЦ і ПЕІ. Аналіз термомеханічної кривої

поліелектролітного комплексу (рис. 5.27, крива 1) показав, що в області температур 25–115 °С і 220–340 °С наявні температурні переходи, пов'язані з температурою склування і текучості відповідно. При переході від КМЦ–ПЕІ до КМЦ– Cu^{2+} –ПЕІ на термомеханічній кривій 2 з'являється температурний перехід при $T = 185$ °С, спричинений плавленням солі CuSO_4 в об'ємі ПЕК. Тобто можна зробити висновок, що в інтервалі температур 155–185 °С послідовно відбуваються процеси руйнування поліелектроліт-металічних комплексів, перехід солі з іонної форми в кристалічну CuSO_4 та її плавлення.

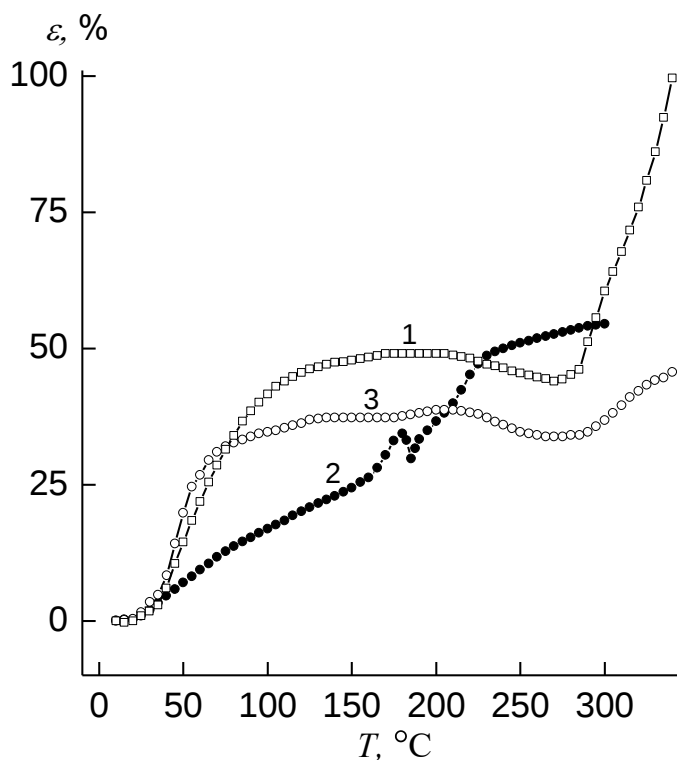


Рис. 5.27. Термомеханічні криві ПЕК КМЦ–ПЕІ (1), ПМК КМЦ – Cu^{2+} – ПЕІ (2) та нанокомпозиту КМЦ–ПЕІ – $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (3).

З аналізу термомеханічних кривих досліджуваних полімерних систем (рис. 5.27) встановлено, що при переході від ПЕК до ПМК і нанокомпозиту ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ знижується температура склування T_c (табл. 5.8). Також визначено середньо-інтервальні значення температури склування, температуру текучості й відносну

деформацію у вискоеластичному стані при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 5.8).

Таблиця 5.8

Структурні параметри та температурні переходи досліджуваних полімерних систем

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

5.2. Срібловмісні наноккомпозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт, сформовані за різного мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+]$ та при використанні різних хімічних відновників

Срібловміні наноккомпозити на основі пектину і ПЕІ, сформовані за різного мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+]$ [218]

Стехіометричний ПЕК на основі пектину і ПЕІ характеризується аморфною структурою, на що вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі зразка ПЕК одного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,8^{\circ}$ (рис. 5.28, крива 1).

Проте сорбція AgNO_3 зразком ПЕК і формування поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Ag^+ –ПЕІ супроводжується зміною дифракційної картини. Цей результат підтверджується появою інтенсивного дифузного дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 11,2^{\circ}$, який характеризує структуру поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Ag^+ –ПЕІ (крива 2) [219]. Натомість аморфне гало при $2\theta_m \sim 20,8^{\circ}$, що характеризує структуру ПЕК пектин–ПЕІ, зникає. Це вказує на повне перетворення поліелектролітних комплексів на поліелектроліт-металічні комплекси.

Після хімічного відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних

комплексах з використанням боргідриду натрію (мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 1,0$) з утворенням нанокompозиту на основі ПЕК та наночастинок Ag на дифрактограмі (крива 3) відсутній дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів, і з'являються два інтенсивні максимуми при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$ та $43,8^\circ$, які підтверджують наявність металічного срібла в полімерній системі.

За мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$ на рентгенівській дифрактограмі нанокompозиту на основі ПЕК та Ag (крива 4) зростає інтенсивність дифракційних піків при $2\theta_m = 38,2^\circ$ та $43,8^\circ$, що характеризують структуру наночастинок Ag. Збільшення кількості відновника до $\text{МС} = 3,0$ не змінює структури нанокompозитів на основі ПЕК та наночастинок Ag (криві 4, 5).

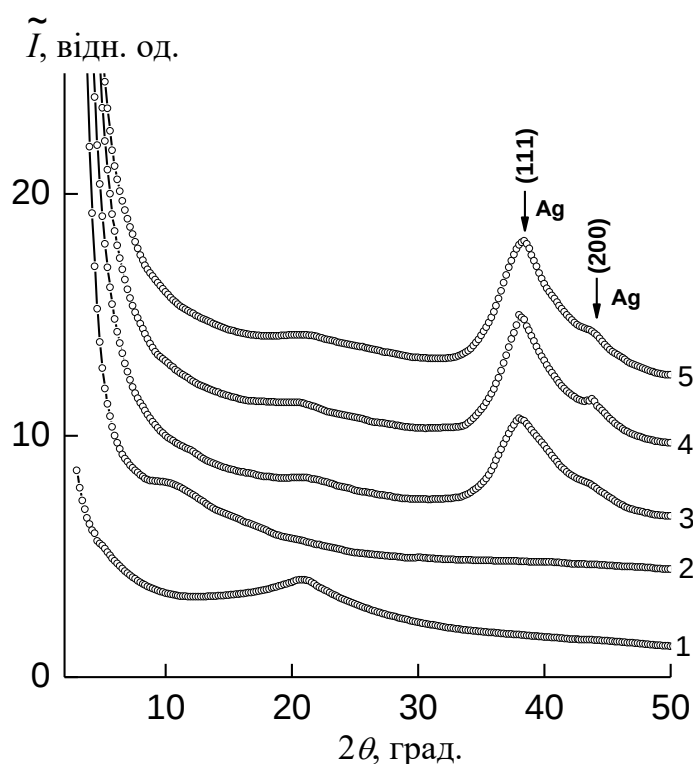


Рис. 5.28. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) і срібловмісних нанокompозитів, отриманих методом хімічного відновлення іонів срібла у водно-спиртовому середовищі за мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 1,0$ (3), 2,0 (4), 3,0 (5) і тривалості відновлення 180 хв.

Таким чином, згідно з даними ширококутового розсіювання рентгенівських променів можна зробити висновок, що для формування нанокompозитів ПЕК–Ag оптимальним є мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+] \geq 2,0$ [219].

Аналіз термомеханічних кривих срібловмісних нанокompозитів, сформованих за різного мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+]$ показав, що при збільшенні кількості відновника підвищується температура склування T_c та зменшується відносна деформація нанокompозитів (рис. 5.29 і табл. 5.9).

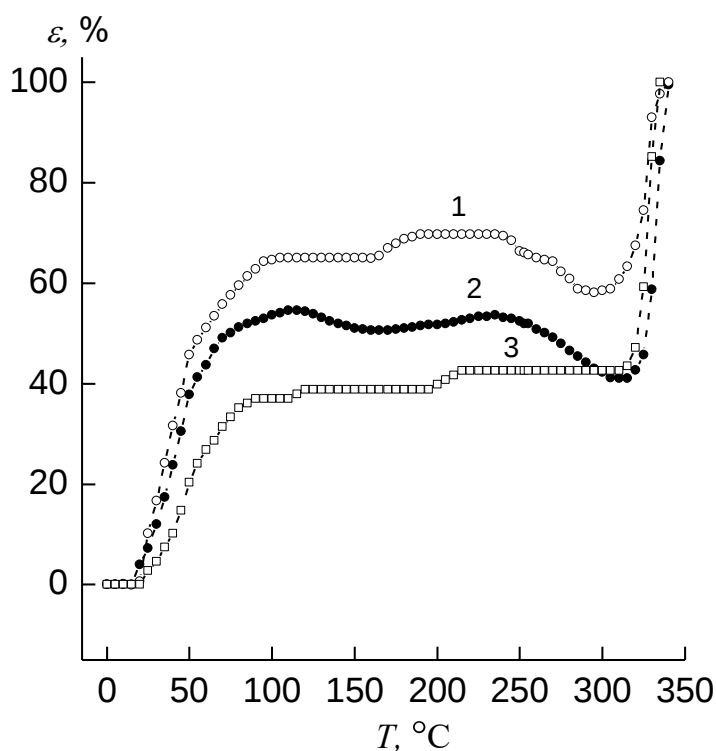


Рис. 5.29. Термомеханічні криві нанокompозитів, сформованих за мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+] = 1,0$ (1), $2,0$ (2), $3,0$ (3) і тривалості відновлення 180 хв.

Таблиця 5.9

Температурні переходи та відносна деформація срібловмісних нанокompозитів

Зразок	МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+]$	T_c , °C	T_m , °C	ε , % (100 °C)
ПЕК–Ag	1,0	40	310	64,8
ПЕК–Ag	2,0	40	323	53,7
ПЕК–Ag	3,0	47	319	37,2

Срібловміні наноккомпозити на основі пектину і ПЕІ, сформовані при використанні різних хімічних відновників

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що стехіометричний ПЕК на основі пектину і ПЕІ характеризується аморфною структурою, про що свідчить наявність одного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ (рис. 5.30, крива 1). При появі в системі іонів Ag^+ на дифрактограмі ПМК з'являється інтенсивний дифузний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує структуру поліелектроліт-металічних комплексів пектин- Ag^+ -ПЕІ, і відсутнє аморфне гало при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$, яке характеризує структуру ПЕК, що свідчить про повне перетворення поліелектролітних комплексів на поліелектроліт-металічні (крива 2).

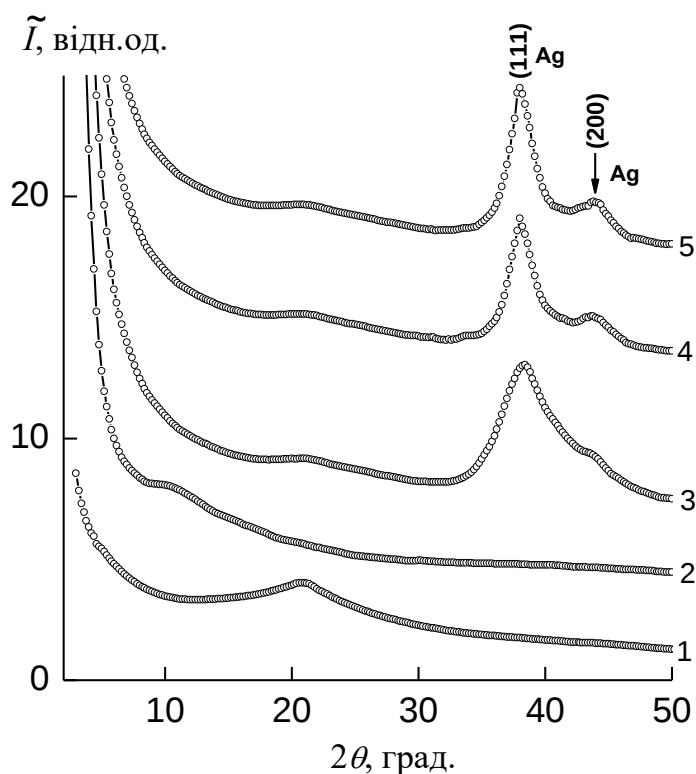


Рис. 5.30. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) та срібловмісних наноккомпозитів, отриманих методом хімічного відновлення іонів срібла у водному середовищі протягом 180 хв при $T = 60 \pm 2^\circ \text{C}$ за допомогою борогідриду натрію (3), гідразину (4), аскорбінової кислоти (5).

Після хімічного відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах з використанням борогідриду натрію за мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+] = 3,0$, з утворенням нанокompозиту на основі ПЕК і наночастинок Ag на дифрактограмі (рис. 5.30, крива 3) відсутній дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує структуру поліелектроліт-металічних комплексів, і з'являються два інтенсивні максимуми при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$ та $43,8^\circ$, які відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, характеризуються індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічного срібла в системі.

Оцінка ефективного розміру кристалітів наночастинок Ag в об'ємі ПЕК, проведена за методом Шеррера з використанням рівняння (2.2), показала, що для срібловмісних нанокompозитів, отриманих відновленням іонів срібла борогідридом натрію, $L \sim 2,7$ нм (рис. 5.30, крива 3).

Срібловмісні нанокompозити пектин– Ag –ПЕІ, отримані шляхом хімічного відновлення іонів срібла за допомогою гідразину й аскорбінової кислоти МС [відновник]: $[\text{Ag}^+] = 3,0$, мають дещо іншу структуру. Зокрема середній розмір кристалітів наночастинок срібла в таких нанокompозитах становить $L \sim 3,2$ нм (криві 4–5). Для розрахунків були використані дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$ та $43,8^\circ$ (криві 3–5).

Аналіз мікрофотографій срібловмісних нанокompозитів, отриманих хімічним відновленням іонів срібла за допомогою різних відновників, показав, що найдрібніші наночастинок утворюються при відновленні іонів срібла борогідридом натрію (3,8 нм), а найбільші – при відновленні аскорбіновою кислотою (15,8 нм) (рис. 5.31) [220].

Таким чином, наші результати показують, що при застосуванні відновника з меншим окисно-відновним потенціалом формуються наночастинок більшого розміру.

Детальний розподіл наночастинок за розмірами представлений у табл. 5.10.

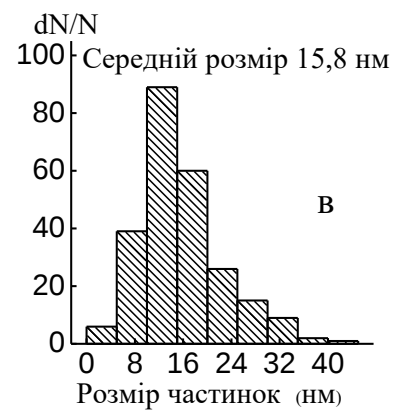
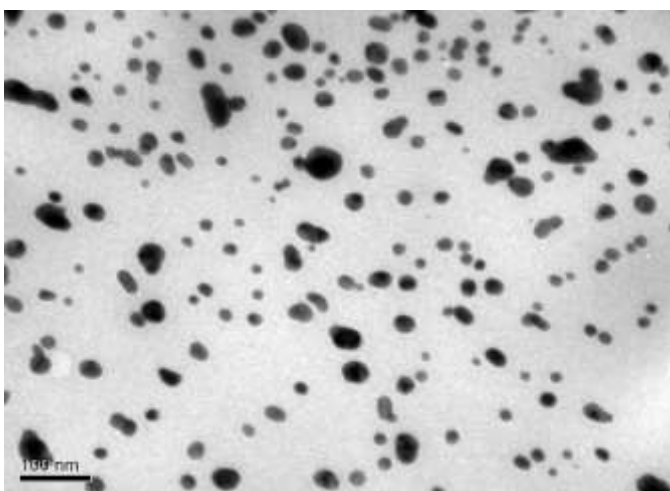
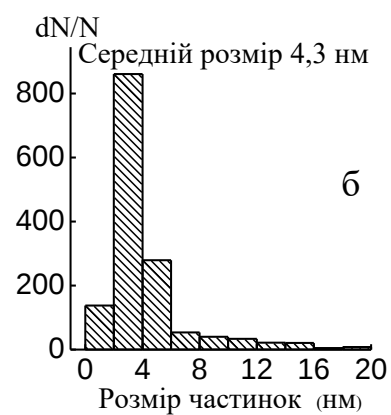
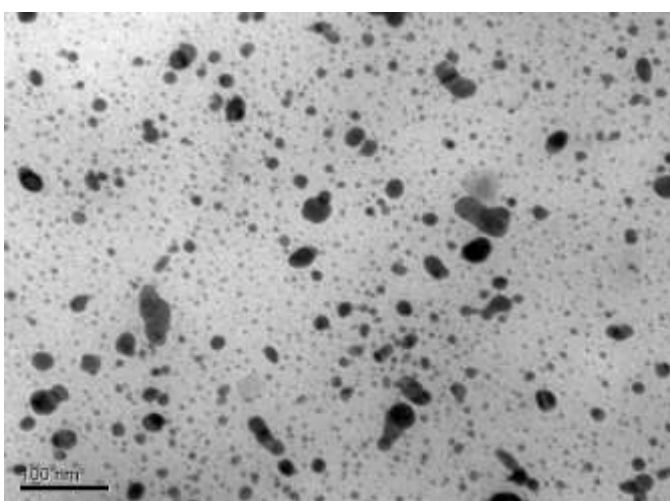
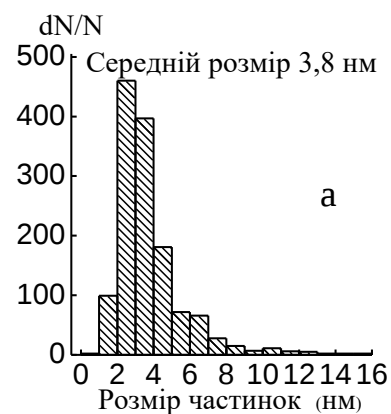
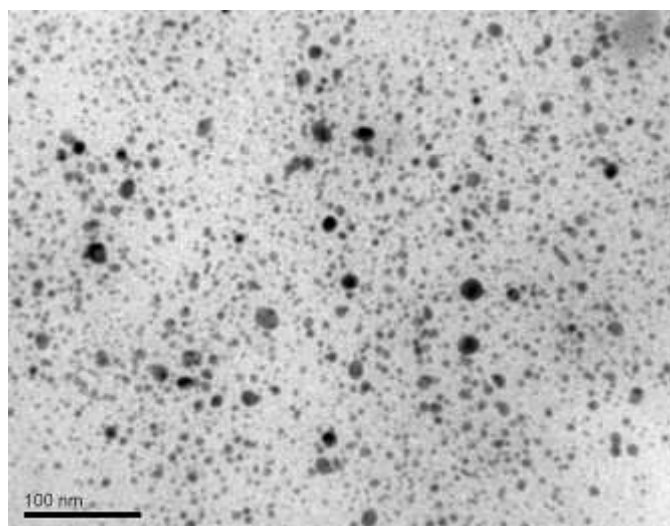


Рис. 5.31. Мікрофотографії ТЕМ і гістограми розподілу наночастинок за розміром у срібловмісних нанокompозитах, отриманих відновленням іонів срібла за допомогою борогідриду натрію (а), гідразину (б), аскорбінової кислоти (в).

У зв'язку з виявленими структурними й морфологічними особливостями

важливо також було дослідити термомеханічну поведінку срібловмісних наноккомпозитів.

Таблиця 5.10

Розподіл наночастинок Ag за розмірами

ПЕК–Ag (NaBH ₄)	Розмір наночастинок, нм									
	0–1	1–2	2–3	3–4	4–5	5–6	6–7	7–8	9–10	>10
	Вміст наночастинок за розмірами, %									
	0,15	7,3	33,9	29,3	13,3	5,3	4,9	2,1	1,1	2,65
ПЕК–Ag (N ₂ H ₄)	Розмір наночастинок, нм									
	0–2	2–4	4–6	6–8	8–10					>10
	Вміст наночастинок за розмірами, %									
	5,4	51,2	27	10,2	2,9					3,3
ПЕК–Ag (C ₆ H ₈ O ₆)	Розмір наночастинок, нм									
	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30				>30
	Вміст наночастинок за розмірами, %									
	2,4	15,8	36	24,3	10,5	6,1				4,9

Виявлено різну термомеханічну поведінку досліджуваних срібловмісних наноккомпозитів (рис. 5.32). Перш за все це стосується температури склування T_c , яка є найвищою для наноккомпозиту, отриманого при відновленні N₂H₄ (крива 2). Високе значення T_c для даного типу наноккомпозитів, на нашу думку, можна пояснити зшиванням полімерної матриці при взаємодії з відновником, що призводить до зниження рухливості ланцюгів. На всіх термомеханічних кривих спостерігається температурний перехід у діапазоні температур 195–245 °С, пов'язаний з плавленням пектинової складової наноккомпозитів (криві 1–3). Тобто в процесі нагрівання зразків відбувається кристалізація аніонного поліелектроліту і подальше його плавлення [197]. Термомеханічна крива зразка, отриманого з використанням аскорбінової кислоти, на відміну від інших, має кілька температурних переходів – при 44, 100, 115 та 180 °С (крива 3).

Перші три переходи можуть бути віднесені до руйнування, кристалізації та плавлення тієї складової, яка утворюється внаслідок приєднання надлишку аскорбінової кислоти до аміногруп ПЕІ. Натомість температурний перехід при 180 °С спричинено плавленням пектинової складової нанокompозиту. Значення температурних переходів досліджуваних полімерних систем наведено в табл. 5.11.

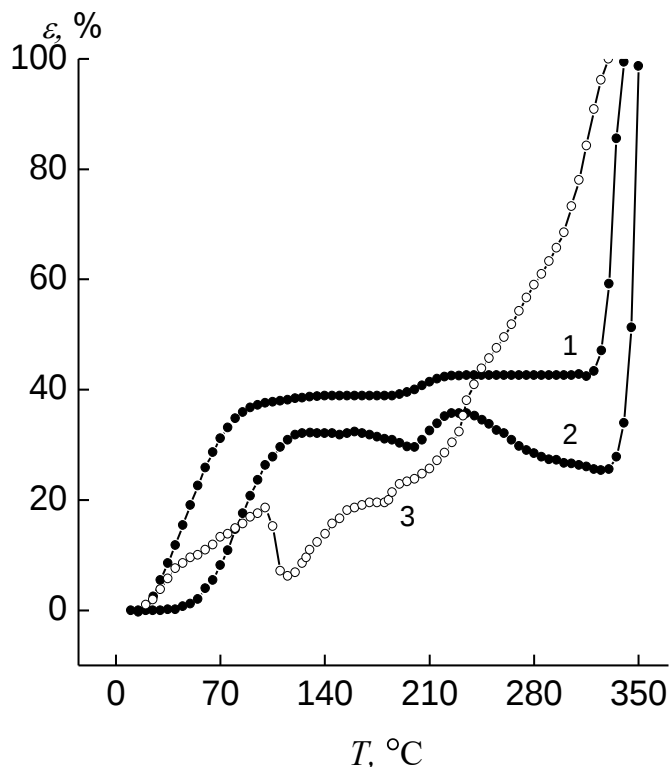


Рис. 5.32. Термомеханічні криві срібловмісних нанокompозитів, отриманих хімічним відновленням іонів срібла за допомогою борогідриду натрію (1), гідразину (2) та аскорбінової кислоти (3).

Таблиця 5.11

Температурні переходи срібловмісних нанокompозитів

Полімерні системи, отримані з використанням різних відновників	T_c , °C	T_m , °C
Пектин	60	—
ПЕК	53	319
ПЕК–Ag (NaBH ₄)	50	323
ПЕК–Ag (N ₂ H ₄)	82	335
ПЕК–Ag (C ₆ H ₈ O ₆)	61	210

Як і при вивченні властивостей мідьвмісних матеріалів, важливого значення набуває дослідження електричних властивостей ПЕК, наповнених наночастинками срібла. Аналіз частотної залежності дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ показав, що ПЕК проявляє діелектричні властивості, а наноккомпозити ПЕК–Ag – напівпровідникові властивості (рис. 5.33).

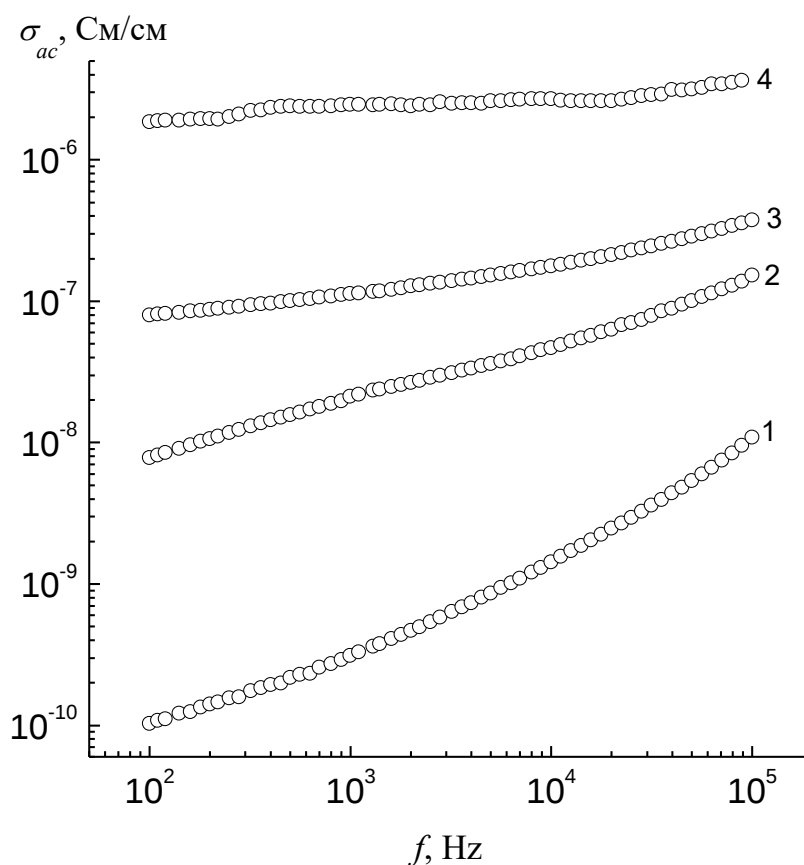


Рис. 5.33. Частотна залежність дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ за температури $T = 20 \pm 2$ °C для зразків ПЕК (1) і ПЕК–Ag, сформованих із використанням N_2H_4 (2), аскорбінової кислоти (3) і $NaBH_4$ (4).

Встановлено, що при переході від ПЕК до наноккомпозитів ПЕК–Ag величина σ_{ac} збільшується на 2–4 порядки за кімнатної температури. За вищої температури різниця була значно меншою (приблизно один порядок або менше). При 20 °C найбільш провідним був зразок, отриманий з вико-

ристанням NaBH_4 , але при 80–100 °C величина σ_{ac} була вищою для нанокompозиту, сформованого з використанням аскорбінової кислоти (табл. 5.12). Така поведінка може бути пояснена різною температурою склування зразків.

Таблиця 5.12

Значення провідності ПЕК і ПЕК–Ag за різної температури ($f = 1$ кГц)

Зразок	σ_{ac} , См/см					
	20 °C	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	100 °C
ПЕК	$3,12 \cdot 10^{-10}$	$1,10 \cdot 10^{-9}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-8}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$
ПЕК–Ag (NaBH_4)	$2,74 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$	$4,01 \cdot 10^{-6}$	$6,64 \cdot 10^{-6}$
ПЕК–Ag (N_2H_4)	$2,13 \cdot 10^{-8}$	$9,42 \cdot 10^{-8}$	$3,47 \cdot 10^{-7}$	$7,58 \cdot 10^{-7}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$4,95 \cdot 10^{-6}$
ПЕК–Ag($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$4,91 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$3,27 \cdot 10^{-5}$

Наведені вище дані (табл. 5.12) показують, що провідність збільшується з температурою, і це може бути пов'язано зі збільшенням рухливості макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених поліелектролітів.

Тестування бактерицидних властивостей нанокompозитів ПЕК–Ag показало, що вони мають високу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* і *E. coli* (рис. 5.34). Після 24 год інкубування при 37 °C спостерігалася наявність вільної від мікроорганізмів зони навколо контурів плівок, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів. У контрольних зразках (полімерна плівка без наночастинок) спостерігалася активне зростання досліджуваних бактерій.

Нанокompозити, сформовані з використанням борогідриду натрію та гідразину, активніші щодо мікроорганізмів *S. aureus* і *E. coli* порівняно з нанокompозитами, отриманими за участю аскорбінової кислоти. Це може бути пояснено розміром наночастинок срібла в поліелектролітних матрицях нанокompозитів.

Антимікробна активність розроблених срібловмісних нанокompозитів наведена в табл. 5.13.

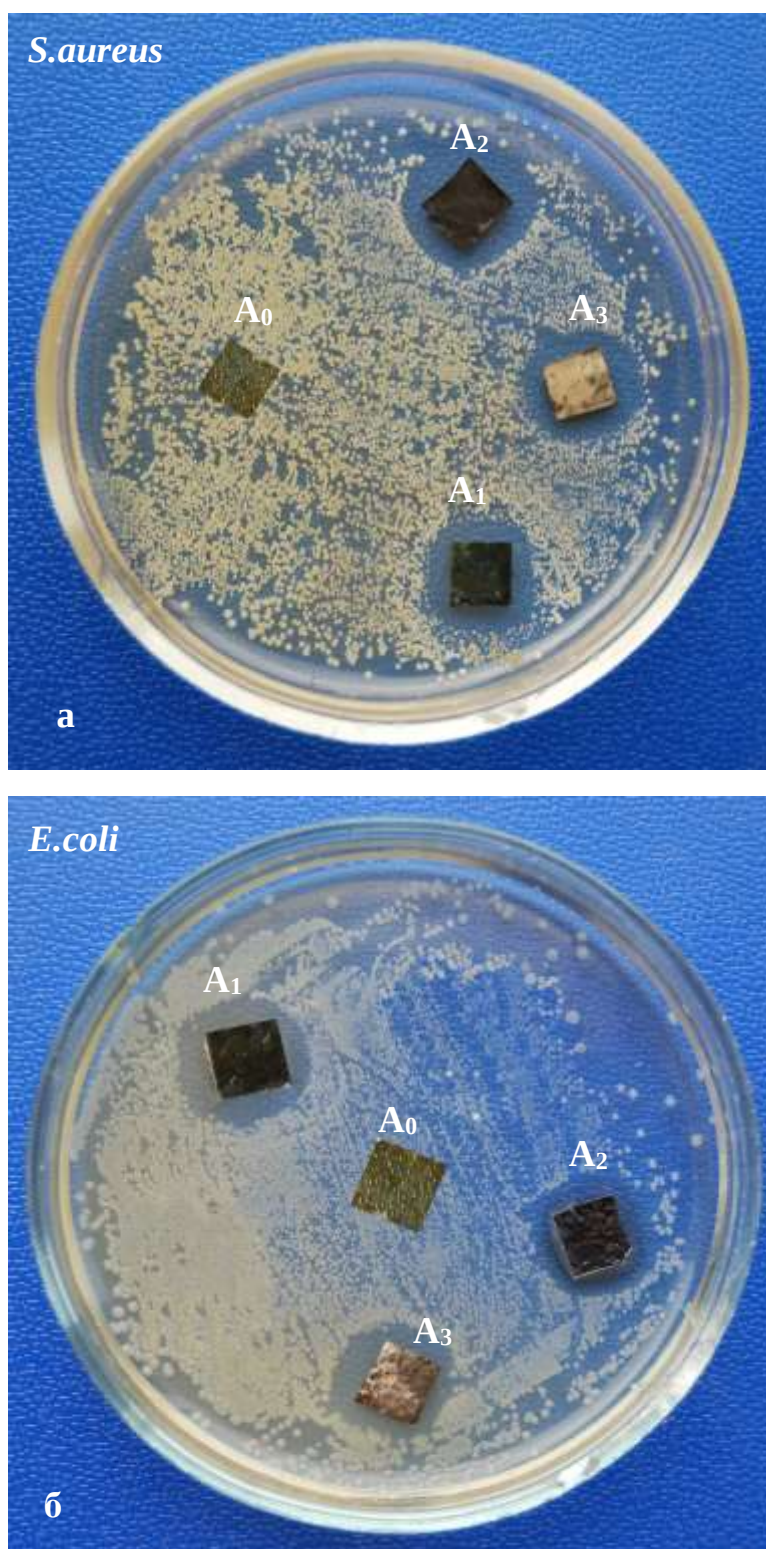


Рис. 5.34. Антимікробна активність Ag-вмісних нанокompозитів, сформованих хімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК, проти штамів *S. aureus* (а) і *E. coli* (б).

Таблиця 5.13

Антимікробна активність Ag-вмісних нанокompозитів, сформованих із використанням різних відновників

Хімічний відновник	Діаметр зон затримки росту, мм	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
NaBH ₄	ПЕК–Ag (A ₁) 18,2±0,8	ПЕК –Ag (A ₁) 17,6±0,6
N ₂ H ₄	ПЕК –Ag (A ₂) 19±0,6	ПЕК –Ag (A ₂) 20±0,6
C ₆ H ₈ O ₆	ПЕК –Ag (A ₃) 17±0,6	ПЕК –Ag (A ₃) 16±0,6
контрольний зразок	ПЕК (A ₀) 0	ПЕК (A ₀) 0

Слід відмітити, що NaBH₄ та N₂H₄ мають вищий окисно-відновний потенціал порівняно з C₆H₈O₆, що приводить до утворення наночастинок меншого розміру в поліелектролітних матрицях, які проявляють вищу антимікробну дію.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Проведено комплексне дослідження структури, морфології та властивостей мідь- та срібловмісних наноконкомпозитів на основі поліелектролітних комплексів α -полісахарид – κ -синтетичний поліелектроліт, сформованих хімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах.

1. Методом ширококутової рентгенографії встановлено оптимальні умови формування наноконкомпозитів, за яких повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді або срібла: для пектин–Cu/Cu₂O–ПЕІ МС [BH₄⁻] : [Cu²⁺] = 6,0 та тривалість відновлення $t \geq 120$ хв, для пектин–Ag–ПЕІ МС [BH₄⁻] : [Ag⁺] = 2,0 та тривалість відновлення $t \geq 120$ хв.
2. Залежно від мольного співвідношення [NaBH₄] : [Cu²⁺] та тривалості відновлення іонів міді в ПМК пектин–Cu²⁺–ПЕІ було виявлено збільшення вмісту металічної фази Cu та зменшення вмісту Cu₂O (мас.%) в наноконкомпозитах із наночастинками Cu/Cu₂O.
3. Встановлено залежність розміру наночастинок Cu/Cu₂O від тривалості відновлення іонів міді в ПМК пектин–Cu²⁺–ПЕІ: протягом 40 хв формуються наноконкомпозити з середнім розміром наночастинок 4,1 нм, а 180 хв – 12,4 нм. Цей результат повністю корелює з ефективним розміром областей гетерогенності l_p , електропровідністю та теплопровідністю наноконкомпозитів.
4. Методами термомеханічного аналізу та диференційної сканувальної калориметрії показано, що при переході від ПЕК пектин–ПЕІ до ПМК пектин–Cu²⁺–ПЕІ температура склування T_c підвищується, а при переході від ПМК до наноконкомпозитів пектин–Cu/Cu₂O–ПЕІ – істотно знижується. При переході ПЕК на основі поліелектролітів у сольовій формі (натрієвої солі пектину та П4ВП гідрохлориду) до наноконкомпозитів пектин–Cu/Cu₂O–П4ВП T_c підвищується, що обумовлено меншим вмістом наночастинок в цих системах.

5. Виявлено, що при збільшенні кількості відновника чи тривалості відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ в ПМК на основі пектину і ПЕІ температура склування зростає, а потім виходить на незмінний рівень, підвищується температура переходу у в'язкотекучий стан T_m та зменшується відносна деформація нанокомпозитів.
6. Встановлено, що при використанні відновників NaBH_4 та $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ формуються нанокомпозити на основі поліелектролітних комплексів пектин–ПЕІ з наночастинками типу ядро-оболонка $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, тоді як при використанні N_2H_4 формуються нанокомпозити з наночастинками лише металічної міді.
7. Показано, що середній розмір наночастинок Ag у нанокомпозитах пектин– Ag –ПЕІ зростає зі зменшенням від'ємного значення редокс-потенціалу відновника (E_0) і становить 3,8 нм ($E_{0\text{NaBH}_4} = -1,24$ В), 4,3 нм ($E_{0\text{N}_2\text{H}_4} = -1,15$ В) та 15,8 нм ($E_{0\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = -0,35$ В).
8. Встановлено, що провідність (σ_{ac}) срібловмісних нанокомпозитів збільшується на 2–4 порядки за $T = 20 \pm 2$ °С при переході від ПЕК пектин–ПЕІ до нанокомпозитів пектин– Ag –ПЕІ, сформованих із використанням різних відновників, що обумовлено різними розмірами і вмістом наночастинок срібла у полімерній матриці.
9. Срібловмісні нанокомпозити пектин– Ag –ПЕІ, сформовані з використанням борогідриду натрію та гідразину, мають вищу антимікробну активність щодо штамів умовно-патогенних бактерій *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli* (як модель грампозитивної та грамнегативної бактерій) порівняно з нанокомпозитами, сформованими за участю аскорбінової кислоти, що обумовлено розміром наночастинок срібла в полімерних матрицях.

РОЗДІЛ 6

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ, СФОРМОВАНИХ ХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ІОНІВ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФІЗИЧНИХ ПОЛІВ

6.1. Мідь- та срібловмісні наноккомпозити на основі поліелектролітних комплексів α -полісахарид – κ -синтетичний поліелектроліт, сформовані хімічним відновленням під дією магнітного поля

Формування наноккомпозитів пектин–Cu–PEI під дією магнітного поля [221, 222, 223]

З аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного та сформованого у ПМП_{0,2Тл} зразків ПЕК пектин–PEI (рис. 6.1, криві 1, 1') видно, що обидва зразки є аморфними, а вплив магнітного поля на тонку структуру ПЕК відсутній.

Як вихідний, так і сформований під дією ПМП_{0,2Тл} стехіометричний ПЕК, утворені еквімольною кількістю аніонного й катіонного ПЕ, характеризуються ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів, які входять до їх складу. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах вихідного та сформованого під дією постійного магнітного поля зразка ПЕК одного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ (крива 1).

Утворення ПМК пектин–Cu²⁺–PEI супроводжується зміною дифракційної картини. Про це свідчить прояв інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$ (крива 2) на фоні малоінтенсивного аморфного гало, яке, на відміну від вихідного ПЕК, має кутове положення при $2\theta_m \sim 20,4^\circ$ ($d \sim 4,3$ Å). Цей дифракційний максимум характеризує існування поліелектроліт-

металічних комплексів між центральними іонами Cu^{2+} і лігандами, в ролі яких виступають атоми азоту аміногруп ПЕІ і атоми кисню аніонного ПЕ. Виходячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі ПМК, середня брегтівська відстань d між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координованими катіонами Cu^{2+} , становить 7,9 Å.

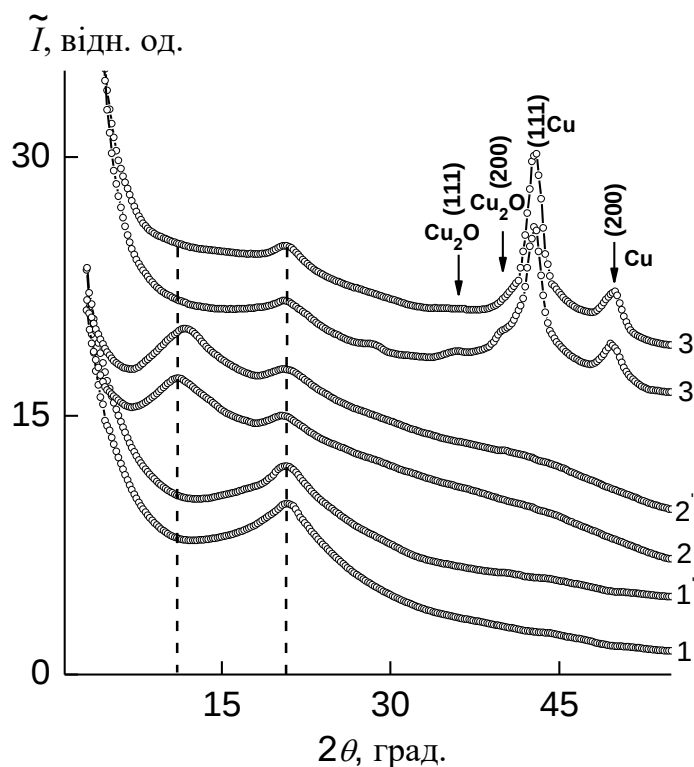


Рис. 6.1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідних і сформованих у $\text{ПМП}_{0,2\text{Тл}}$ зразків ПЕК (1, 1'), ПМК (2, 2') та нанокompозиту ПЕК–Cu/Cu₂O (3, 3'), отриманого хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в поліелектроліт-металічних комплексах за МС $[\text{ВН}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалості відновлення 180 хв.

На дифрактограмі зразка ПМК, сформованого під дією $\text{ПМП}_{0,2\text{Тл}}$, також спостерігається прояв головного за інтенсивністю дифракційного максимуму, але зміщеного в область більших кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ) з $11,2^\circ$ до $11,8^\circ$ (криві 2, 2'). Це вказує на те, що в результаті дії постійного магнітного поля середня брегтівська відстань між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координованими іонами Cu^{2+} , зменшується з 7,9 до 7,7 Å [224, 225].

Методом ширококутової рентгенографії було встановлено, що оптимальним для відновлення за допомогою борогідриду натрію іонів Cu^{2+} в ПМК з наступним формуванням наноккомпозитів ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ є МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалість відновлення 180 хв [197]. На дифрактограмах таких зразків відсутній інтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів зазначеного типу, натомість з'являються два малоінтенсивні дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 35,6^\circ$ і 40° , що, згідно з роботою [197], свідчить про утворення наночастинок Cu_2O в об'ємі ПЕК, і два інтенсивні максимуми при $2\theta_m \sim 42,8^\circ$ і $49,6^\circ$, які ідентифікують структуру металічної міді (крива 3).

Проведений аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного та сформованого у ПМП $_{\perp 0,2\text{Тл}}$ наноккомпозитів (рис. 6.1, криві 3, 3') виявив, що в результаті хімічного відновлення іонів Cu^{2+} в об'ємі ПМК (МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}]=6,0$) під дією постійного магнітного поля утворюється наноккомпозит на основі ПЕК та наночастинок металічної міді. На це вказує прояв двох дифракційних максимумів дискретного типу при $2\theta_m \sim 43$ і 50° та відсутність двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 35,6$ і $40,0^\circ$, які вказували на наявність наночастинок Cu_2O в об'ємі ПЕК. Оцінка ефективного розміру L кристалітів наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ та Cu в об'ємі наноккомпозиту, сформованого у вихідному стані та під дією ПМП $_{\perp 0,2\text{Тл}}$, показала, що під дією постійного магнітного поля формуються більші кристаліти ($L \sim 6$ нм), ніж у вихідному стані ($L \sim 4,5$ нм).

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм мідьвмісних наноккомпозитів, сформованих хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК (МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}]=4,0$) за відсутності поля та під дією слабкого ПМП $_{\perp 0,2\text{Тл}}$ чи сильного ПМП $_{\perp 1\text{Тл}}$ (рис. 6.2) показав, що слабке поле сприяє відновленню іонів Cu^{2+} і утворенню наноккомпозиту з більшим вмістом металічної фази Cu (криві 1, 3), натомість сильне поле сповільнює процес відновлення, внаслідок чого переважає вміст Cu_2O (криві 1–3).

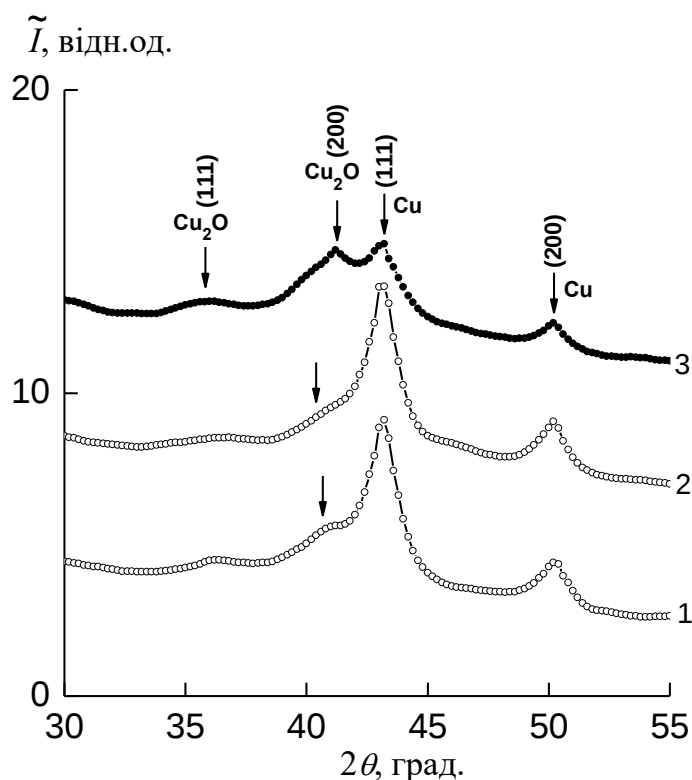


Рис. 6.2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми наноконкомпозитів пектин–Cu/Cu₂O–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в поліелектроліт-металічних комплексах за МС [ВН₄⁻] : [Cu²⁺] = 4,0 і тривалості відновлення 180 хв у вихідному стані (1) та під дією слабкого ($B=0,2$ Тл) (2) та сильного магнітного поля ($B=1,0$ Тл) (3).

Виявлені особливості впливу постійного магнітного поля на аморфну та аморфно-кристалічну структуру ПЕК, ПМК та наноконкомпозитів ПЕК–Cu/Cu₂O є підставою для дослідження гетерогенного стану їх структури.

При порівнянні профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних систем, отриманих як у вихідному стані, так і під дією ПМП_{0,2Тл}, представлених у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 6.3), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta=2\pi s$, встановлено, що за винятком ПЕК, отриманого у вихідному стані, ці системи характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням в їхньому об’ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє

значення електронної густини).

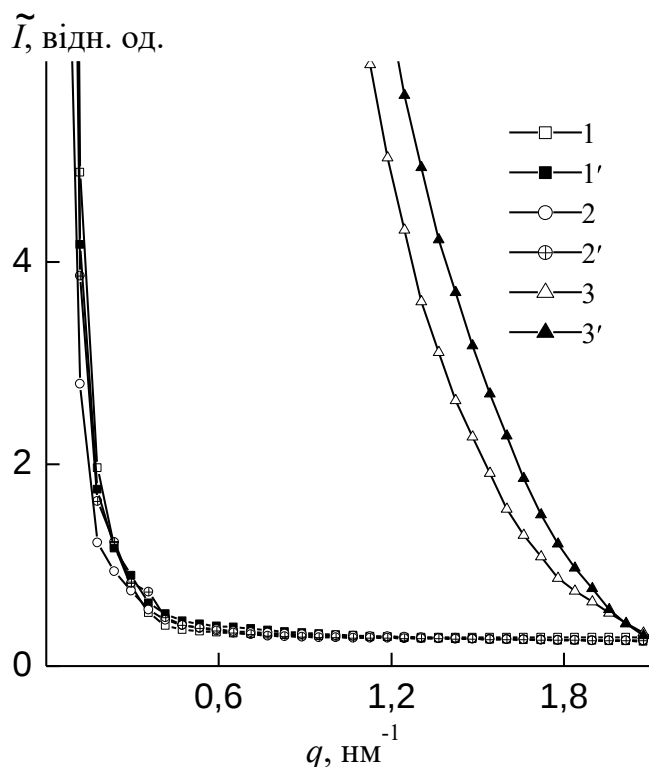


Рис. 6.3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання вихідних та сформованих у ПМП_{0,2Тл} зразків ПЕК (1, 1'), ПМК (2, 2') та нанокompозиту ПЕК–Cu/Cu₂O (3, 3'), отриманого хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в поліелектроліт-металічних комплексах за МС [ВН₄⁻] : [Cu²⁺] = 6,0 і тривалості відновлення 180 хв.

Це означає наявність не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Примітно, що нанокompозити типу ПЕК–Cu/Cu₂O та ПЕК–Cu мають вищу інтенсивність розсіювання, а, отже, і величину $\Delta\rho$ (криві 5, 6) порівняно з полімерними системами ПЕК і ПМК, сформованими у вихідному стані та під дією ПМП_{0,2Тл} (криві 1–4). Водночас відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення у просторі різного типу областей гетерогенності.

З порівняння значень інваріанта Q' , розрахованого за формулою (2.4) для досліджуваних полімерних систем, отриманих як у вихідному стані, так і під

дією ПМП $\perp_{0,2T_L}$ (табл. 6.1), видно, що відносний рівень гетерогенності структури суттєво зростає при переході від ПЕК і ПМК до наноккомпозитів на основі ПЕК і Cu/Cu₂O або Cu.

У результаті проведеного розрахунку параметра l_p за формулою (2.5) встановлено, що зразок ПЕК, сформований під дією постійного магнітного поля, характеризується гетерогенною структурою, тоді як вихідний зразок ПЕК є структурно гомогенним. Показано, що в ПМК і наноккомпозитах ПЕК–Cu, отриманих під дією ПМП $\perp_{0,2T_L}$, формуються значно більші області гетерогенності порівняно з їх вихідними аналогами (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , нм	Q' , відн.од.
ПЕК	—	6,2
ПЕК (ПМП $\perp_{0,2T_L}$)	22	6,15
ПМК	12	6,0
ПМК (ПМП $\perp_{0,2T_L}$)	30	8,9
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	4,2	251,2
ПЕК–Cu (ПМП $\perp_{0,2T_L}$)	6,8	234,3

Отже, методами ширококутової та малокутової рентгенографії встановлено вплив постійного магнітного поля на структуру ПЕК, ПМК і наноккомпозитів ПЕК–Cu/Cu₂O. Тож закономірною потребою було вивчення термомеханічної поведінки цих систем, сформованих у вихідному стані та під дією ПМП $\perp_{0,2T_L}$.

З термомеханічних кривих зразків ПЕК, ПМК та наноккомпозитів, отриманих за різних умов (рис. 6.4, а–г), видно, що ПЕК, ПМК і наноккомпозит (МС [BH₄[−]] : [Cu²⁺] = 2,0), сформовані під дією постійного магнітного поля, відзначаються зниженням величини T_c , тоді як для наноккомпозиту ПЕК–Cu (МС [BH₄[−]] : [Cu²⁺] = 6,0), сформованого під дією ПМП $\perp_{0,2T_L}$, характерне підвищення цієї величини порівняно з вихідним аналогом. Крім того, зразки ПМК та наноккомпозиту ПЕК–

Си, сформовані під дією $\text{ПМП}_{\perp 0,2\text{Тл}}$, характеризуються вищою температурою переходу у в'язкотекучий стан (T_m) (табл. 6.2).

Це вказує на більшу термостійкість цих полімерних систем порівняно з аналогами, отриманими без дії магнітного поля.

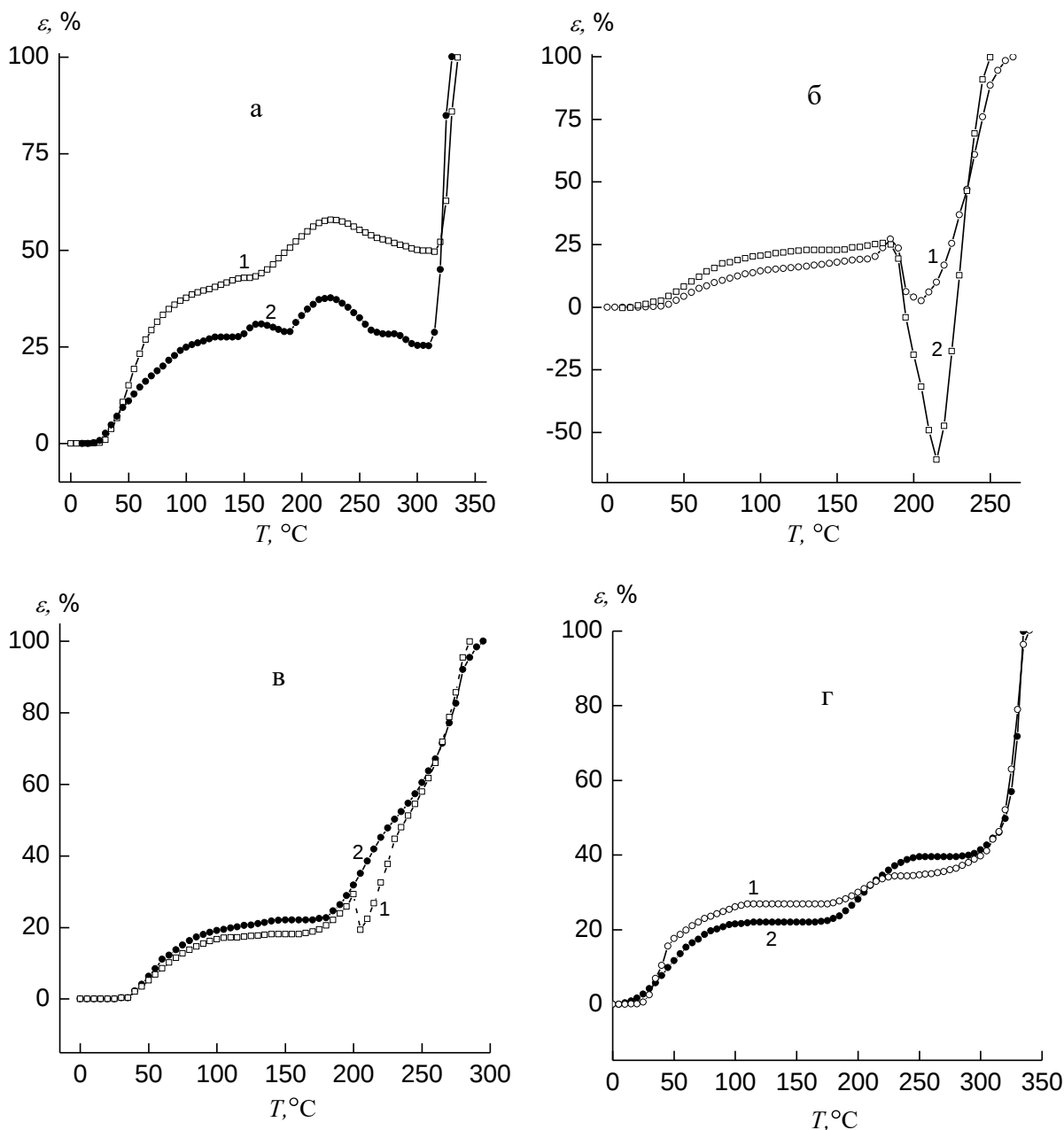


Рис. 6.4. Термомеханічні криві зразків, отриманих у вихідному стані (1) та під дією $\text{ПМП}_{\perp 0,2\text{Тл}}$ (2): а – ПЕК; б – ПМК; в – нанокompозитів, отриманих при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} в ПМК при МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 2,0$; г – нанокompозитів, отриманих при МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалості відновлення 180 хв.

Таблиця 6.2

Температурні переходи склування та в'язкої течії досліджуваних полімерних систем

Зразок	T_c , °C	T_m , °C
ПЕК	53	319
ПЕК (ПМП $\perp_{0,2T_{пл}}$)	50	314
ПМК	57	205
ПМК (ПМП $\perp_{0,2T_{пл}}$)	53	215
ПЕК–Cu/Cu ₂ O МС [BH ₄ ⁻] : [Cu ²⁺] =2,0	60	205
ПЕК–Cu/Cu ₂ O МС [BH ₄ ⁻] : [Cu ²⁺] =2,0 (ПМП $\perp_{0,2T_{пл}}$)	55	185
ПЕК–Cu/Cu ₂ O МС [BH ₄ ⁻] : [Cu ²⁺] =6,0	44	317
ПЕК–Cu МС [BH ₄ ⁻] : [Cu ²⁺] =6,0 (ПМП $\perp_{0,2T_{пл}}$)	49	321
ПЕК (ПМП $\parallel_{1T_{пл}}$)	83	323
ПЕК (ПМП $\perp_{1T_{пл}}$)	56	325

Примітно, що постійне магнітне поле сприяє кращому відновленню іонів Cu²⁺ в ПМК, на що вказує відсутність на термомеханічній кривій температурного переходу при $T = 205$ °C для мідьвмісного нанокompозиту, сформованого під дією ПМП $\perp_{0,2T_{пл}}$, який характеризує плавлення солі CuSO₄, і свідчить про неповне відновлення іонів Cu²⁺ в ПМК (рис. 6.4, в, криві 1, 2).

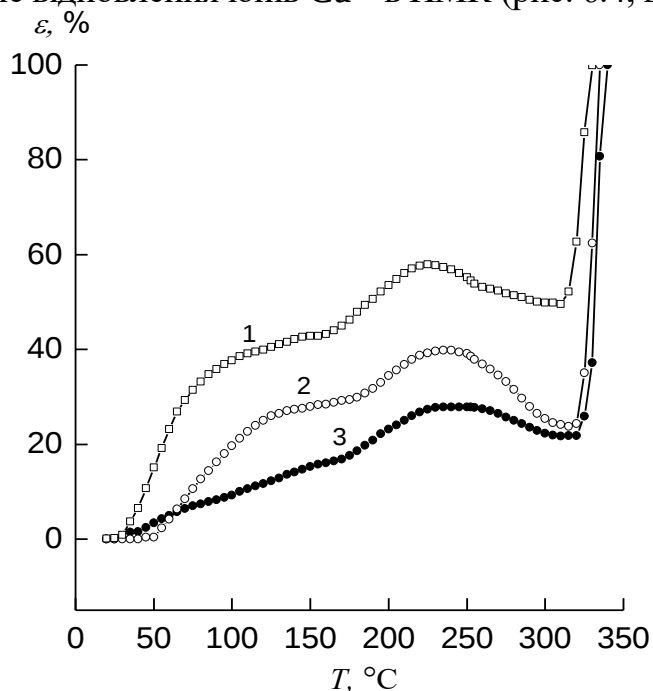


Рис. 6.5. Термомеханічні криві ПЕК, сформованих у вихідному стані (1) і під дією поперечного ПМП $\perp_{1T_{пл}}$ (2) і поздовжнього ПМП $\parallel_{1T_{пл}}$ (3).

Було виявлено суттєвий вплив сильного постійного магнітного поля на термомеханічну поведінку вихідних плівок ПЕК. Аналіз кривих показав, що сильне поперечне та поздовжнє магнітне поле суттєво підвищують температуру склування плівок та знижують їх відносну деформацію (рис. 6.5, криві 1–3 і табл. 6.2). Такий ефект пов'язаний з формуванням більш впорядкованої структури ПЕК у процесі формування у магнітному полі.

Формування нанокомпозитів пектин–Ag–ПЕІ під дією магнітного поля

Було виявлено вплив постійного магнітної поля на термомеханічну поведінку срібловмісних нанокомпозитів.

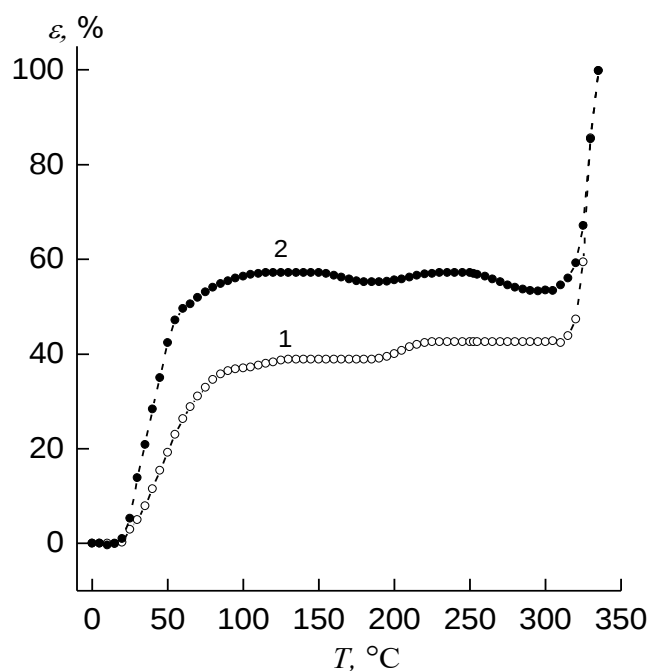


Рис. 6.6. Термомеханічні криві нанокомпозитів пектин–Ag–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням іонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах за МС $[\text{ВН}_4^-]$: $[\text{Ag}^+] = 3,0$ і тривалості відновлення 180 хв у вихідному стані (1) та під дією ПМПП-0,2Тл (2).

Показано, що під дією ПМПП-0,2Тл формуються нанокомпозити з нижчою температурою склування T_c (40 °С проти 49 °С) і більшою відотною деформацією за $T = 100$ °С (56% проти 37,2%) (рис. 6.6).

Вплив магнітного поля на структуру та властивості нанокompозитів на основі натрієвої солі пектину, П4ВП гідрохлориду та наночастинок Ag [226]

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм нанокompозитів виявив, що дія ПМП_{0,2Тл} при хімічному відновленні іонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах за МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 6,0$ і тривалості відновлення 180 хв сприяє підвищенню вмісту в них металічного срібла, що обумовлено неповним відновленням іонів за відсутності поля [227, 228, 229]. На це вказують відсутність на кривій 2 малоінтенсивного дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 12,6^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів, збільшення інтенсивності дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$, який характеризує структуру ПЕК пектин–П4ВП та збільшення інтенсивності дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 37,8^\circ$ і $43,6^\circ$, які характеризують структуру металічного срібла (рис. 6.7, криві 1, 2).

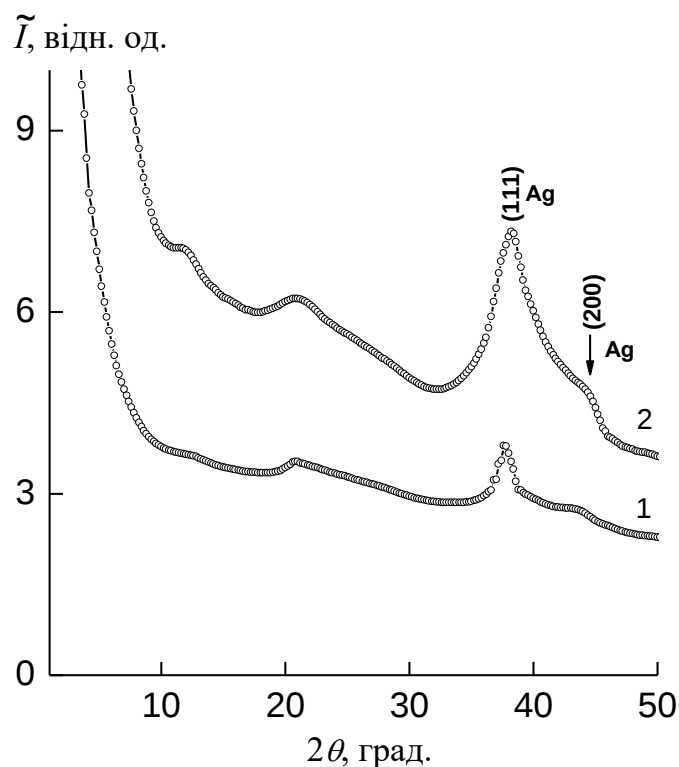


Рис. 6.7. Ширококутові рентгенівські дифрактограми нанокompозиту ПЕК–Ag, сформованого у вихідному стані (1) та під дією ПМП_{0,2Тл} (2).

Виявлені особливості зміни структурної організації при формуванні полімерних нанокompозитів є підставою для дослідження гетерогенного стану їх структури.

При порівнянні профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних полімерних систем, представлених у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 6.8), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta=2\pi s$, встановлено, що наноккомпозити характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням в їхньому об’ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho=\rho-\langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини).

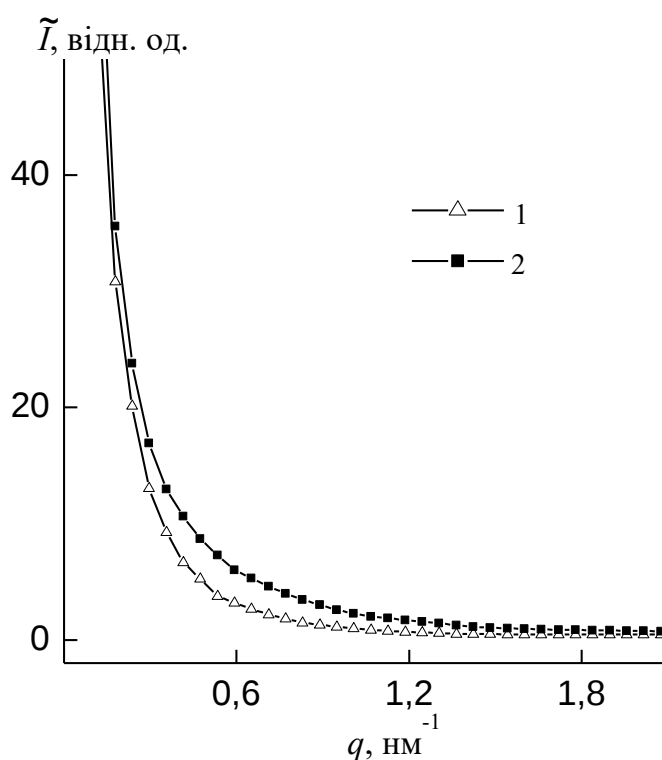


Рис. 6.8. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання зразків ПЕК–Ag, сформованого у вихідному стані (1) та під дією ПМП_{0,2Тл} (2).

Це означає, що в об’ємі наноккомпозитів, сформованих як у вихідному стані, так і під дією ПМП_{0,2Тл}, присутні щонайменше два типи областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Примітно, що інтенсивність розсіювання а, отже, і величина $\Delta\rho$ значно вища у наноккомпозиті ПЕК–Ag, сформованого під дією ПМП_{0,2Тл}, ніж у вихідному зразку (криві 1, 2).

Водночас відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення у просторі різного типу областей гетерогенності.

З порівняння значень інваріанта Q' для досліджуваних полімерних систем (табл. 6.3) видно, що відносний рівень гетерогенності структури нанокompозиту, сформованого під дією постійного магнітного поля, значно вищий, ніж для нанокompозиту, сформованого у вихідному стані (без дії поля). Це повністю корелює з даними ширококутової рентгенографії (табл. 6.3 і рис. 6.7).

У результаті розрахунку параметра l_p – ефективного розміру областей гетерогенності – виявлено, що при відновленні іонів Ag^+ у ПМК під дією постійного магнітного поля утворюються значно менші області гетерогенності, ніж при формуванні нанокompозиту у вихідному стані, без дії поля (табл. 6.3).

Виявлені особливості формування нанокompозитів пектин–Ag–П4ВП під дією постійного магнітного поля потребували дослідження їх термомеханічної поведінки.

Таблиця 6.3

Структурні параметри та температурні переходи досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , нм	Q' , відн. од.	T_c , °C	T_m , °C	ε , % ($T=140$ °C)
ПЕК–Ag	15	39	65	212	10
ПЕК–Ag (ПМП _{0,2Тл})	9	58	77	204	24

Аналіз термомеханічних кривих (рис. 6.9) показав, що нанокompозит, сформований під дією постійного магнітного поля, характеризується вищими значеннями температури склування T_c і відносної деформації ε , ніж отриманий у вихідному стані, без дії поля (табл. 6.3).

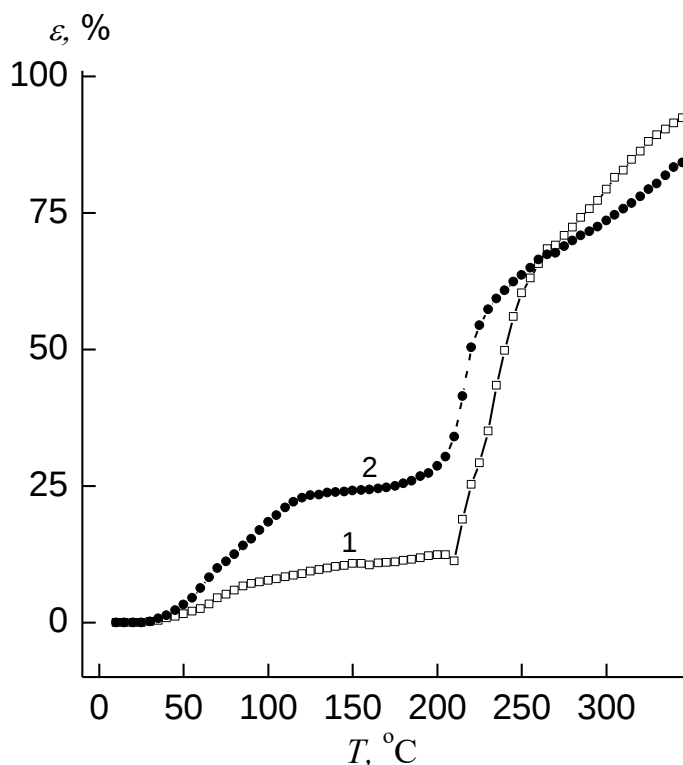


Рис. 6.9. Термомеханічні криві нанокompозиту ПЕК–Ag, сформованого у вихідному стані (1) та під дією ПМП $\perp_{0,2T_{\text{пл}}}$ (2).

Вплив магнітного поля на структуру та властивості нанокompозитів на основі натрієвої солі КМЦ, ПЕІ гідрохлориду і наночастинок Ag

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм нанокompозитів на основі Na-КМЦ та поліетиленіміну гідрохлориду і наночастинок Ag показав, що ПМП $\perp_{0,2T_{\text{пл}}}$ сприяє кращому відновленню іонів Ag^+ у ПМК, про що свідчить збільшення інтенсивності дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$ і $43,6^\circ$, які характеризують структуру металічного срібла (рис. 6.10, криві 1, 2). Термомеханічний аналіз систем КМЦ–Ag–ПЕІ показав, що магнітне поле збільшує їх здатність до деформації більше ніж удвічі. Встановлено, що при відновленні іонів Ag^+ у ПМК під дією ПМП $\perp_{0,2T_{\text{пл}}}$ формуються нанокompозити з вищими значеннями відносної деформації $\varepsilon, \% (120^\circ\text{C}) = 53,3\%$ порівняно з вихідними нанокompозитами (22,6%) (рис. 6.11).

Такий ефект може бути обумовлений збільшення вмісту наночастинок срібла в полімерній системі.

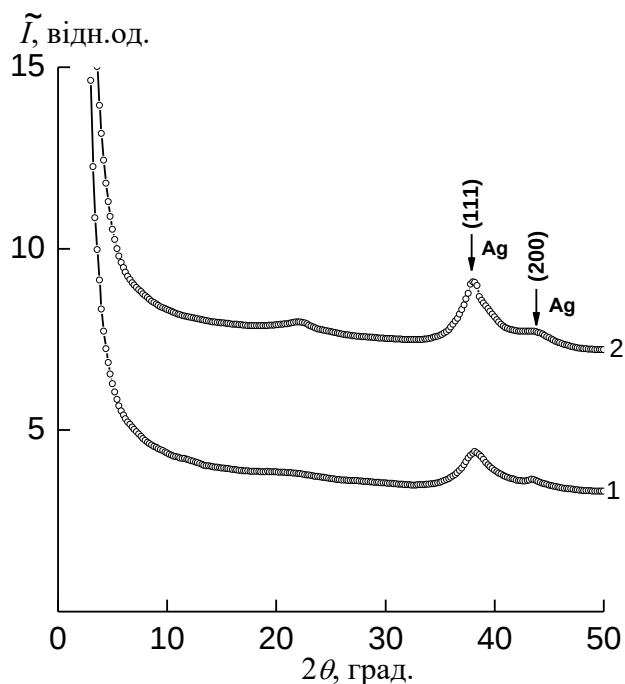


Рис. 6.10. Ширококутові рентгенівські дифрактограми нанокмполімерів КМЦ–Ag–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням іонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах за МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 4,0$ і тривалості відновлення 180 хв у вихідному стані (1) та під дією ПМП $_{0,2\text{Тл}}$ (2).

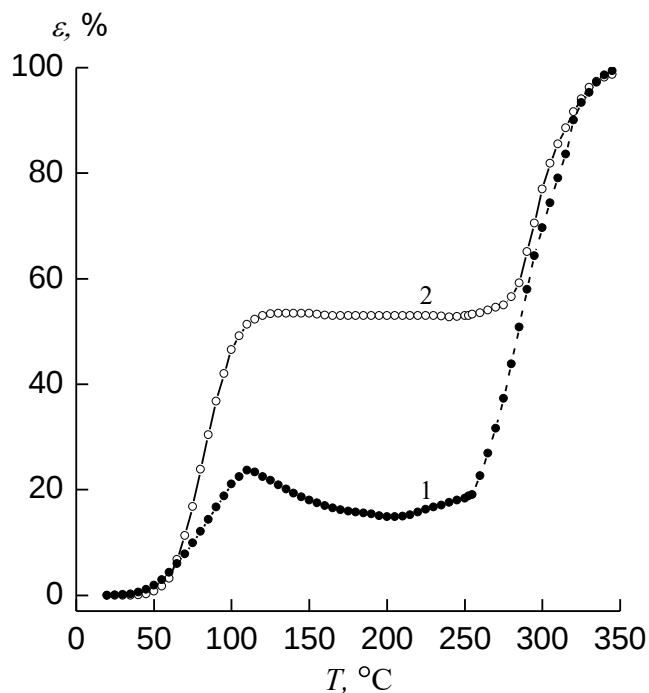


Рис. 6.11. Термомеханічні криві нанокмполімерів КМЦ–Ag–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням іонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах за МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 4,0$ і тривалості відновлення 180 хв у вихідному стані (1) та під дією ПМП $_{0,2\text{Тл}}$ (2).

6.2. Наноккомпозити на основі поліелектролітних комплексів α -полісахарид – κ -синтетичний поліелектроліт і наночастинок міді і срібла, сформовані хімічним відновленням під дією електричного поля

Формування наноккомпозитів пектин–Cu–ПЕІ під дією електричного поля [222, 230, 231, 232]

У зв'язку з виявленим впливом постійного магнітного поля на рівень відновлення іонів Cu^{2+} в об'ємі ПМК, структурну організацію і термомеханічні властивості утворених наноккомпозитів цікаво також було дослідити вплив постійного електричного поля на структуру, термомеханічні та електричні властивості ПЕК пектин–ПЕІ, ПМК пектин– Cu^{2+} –ПЕІ та наноккомпозитів пектин–Cu/Cu₂O–ПЕІ.

При аналізі ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного та сформованого у ПЕП $\perp_{10^6 \text{ В/м}}$ зразків ПЕК (рис. 6.12, криві 1, 1') привертає увагу форма піка дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ зразка ПЕК, сформованого під дією електричного поля (крива 1'), що дає підстави припустити існування дальнього впорядкування фрагментів аніонного та катіонного поліелектролітів в об'ємі ПЕК.

На дифрактограмі ПМК, сформованого під дією ПЕП $\perp_{10^6 \text{ В/м}}$, як і на дифрактограмі вихідного зразка, спостерігається прояв первинного та вторинного за інтенсивністю дифракційних максимумів, але зміщених – первинний на $0,6^\circ$ в область більших кутів і вторинний на $0,4^\circ$ в область менших кутів розсіювання рентгенівських променів (рис. 6.12, криві 2, 2'). Це вказує, що в результаті дії постійного електричного поля середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координованими іонами Cu^{2+} , зменшується з 7,9 до 7,7 Å, а між макромолекулярними ланцюгами аніонного й катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК має тенденцію до зростання з $d \sim 4,3$ до 4,4 Å.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного та сформованого у ПЕП $\perp_{10^6 \text{ В/м}}$ наноккомпозитів виявив, що в результаті хімічного відновлення

іонів Cu^{2+} в об'ємі ПМК (МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалість відновлення 180 хв) під дією постійного електричного поля утворюється наноккомпозит на основі ПЕК та наночастинок металічної міді. На це вказує прояв двох дифракційних максимумів дискретного типу при $2\theta_m \sim 43$ і 50° і відсутність двох дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 35,6$ і $40,0^\circ$, які вказують на наявність наночастинок Cu_2O в об'ємі ПЕК (рис. 6.12, криві 3, 3').

Виявлені особливості впливу постійного електричного поля на аморфну та аморфно-кристалічну структуру ПЕК, ПМК і наноккомпозитів ПЕК–Cu/Cu₂O є підставою для дослідження гетерогенного стану їхньої структури.

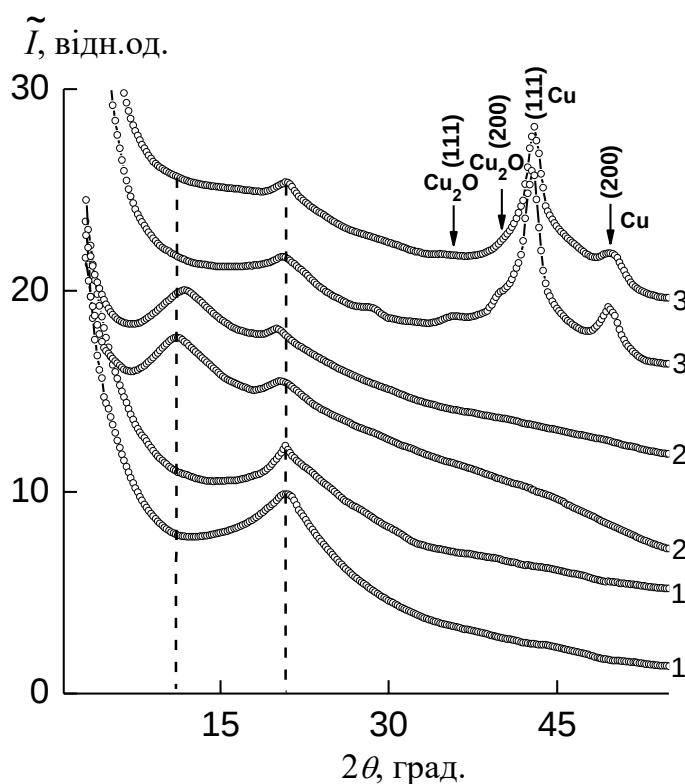


Рис. 6.12. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідних і сформованих у ПЕП $\perp 10^6$ В/м зразків ПЕК (1, 1'), ПМК (2, 2') та наноккомпозиту ПЕК–Cu/Cu₂O (3, 3').

При порівнянні профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних систем, отриманих як у вихідному стані, так і під дією ПЕП $\perp 10^6$ В/м,

представлених у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 6.13), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta=2\pi s$, встановлено, що за винятком вихідного ПЕК усі ці системи характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням в їх об’ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho=\rho-\langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини). Це означає, що в їх об’ємі наявні не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Примітно, що наноккомпозити типу ПЕК–Cu/Cu₂O та ПЕК–Cu мають вищу інтенсивність розсіювання, а, отже, і величину $\Delta\rho$ (криві 5, 6) порівняно з полімерними системами ПЕК і ПМК (криві 1–4). Водночас відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення у просторі різного типу областей гетерогенності.

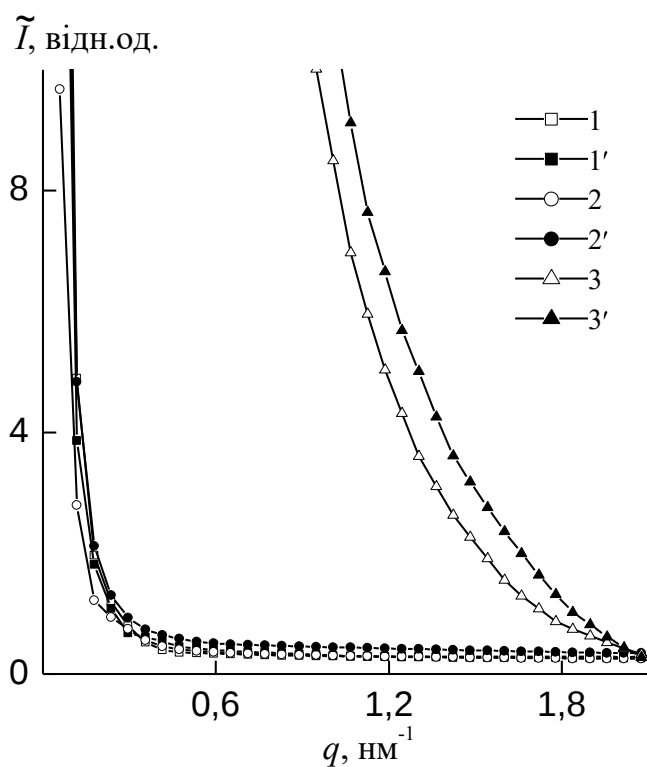


Рис. 6.13. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання вихідних і сформованих у ПЕП-10⁶ В/м зразків ПЕК (1, 1'), ПМК (2, 2') та наноккомпозиту ПЕК–Cu/Cu₂O (3, 3').

З порівняння значень інваріанта Порода Q' для досліджуваних полімерних систем, отриманих як у вихідному стані, так і під дією $\text{ПЕП}_{10^6 \text{ В/м}}$ (табл. 6.4), видно, що відносний рівень гетерогенності структури суттєво зростає при переході від ПЕК і ПМК до наноккомпозитів на основі ПЕК і $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ або Cu .

У результаті розрахунку параметра l_p встановлено, що ПЕК, сформований під дією постійного електричного поля, характеризується гетерогенною структурою, тоді як вихідний ПЕК є структурно гомогенним. Показано, що в ПМК і наноккомпозитах ПЕК– Cu , отриманих під дією $\text{ПЕП}_{10^6 \text{ В/м}}$, формуються значно більші області гетерогенності порівняно з їх вихідними аналогами (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , нм	Q' , відн.од.
ПЕК	—	6,2
ПЕК ($\text{ПЕП}_{10^6 \text{ В/м}}$)	33	6,2
ПМК ПЕК– Cu^{2+}	12	6,0
ПМК ПЕК– Cu^{2+} ($\text{ПЕП}_{10^6 \text{ В/м}}$)	16	9,7
ПЕК– Cu_2O	4,2	251,2
ПЕК– Cu ($\text{ПЕП}_{10^6 \text{ В/м}}$)	4,8	215,6

Одночасно з проведеними дослідженнями впливу постійного електричного поля на структурну організацію ПЕК, ПМК і наноккомпозитів ПЕК– $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ було вивчено дію $\text{ПЕП}_{10^6 \text{ В/м}}$ на їхню термомеханічну поведінку.

Аналіз термомеханічних кривих зразків ПЕК, ПМК та наноккомпозитів, отриманих як у вихідному стані, так і під дією $\text{ПЕП}_{10^6 \text{ В/м}}$ (рис. 6.14, а–г) видно, що ПЕК і наноккомпозит ПЕК– Cu , сформовані під дією постійного електричного поля, характеризуються значно вищими значеннями величини T_c , тоді як для ПМК і наноккомпозиту ПЕК– Cu_2O , сформованого під дією $\text{ПЕП}_{10^6 \text{ В/м}}$, характерне зниження цієї величини, а також зростання температури переходу у в'язкотекучий стан (T_m) (табл. 6.5). Примітно, що електричне поле сприяє кращому

відновленню іонів Cu^{2+} у ПМК, на що вказує відсутність на кривій 2 рис. 6.14, в температурного переходу при $T = 205^\circ\text{C}$, який характеризує плавлення солі CuSO_4 (крива 1).

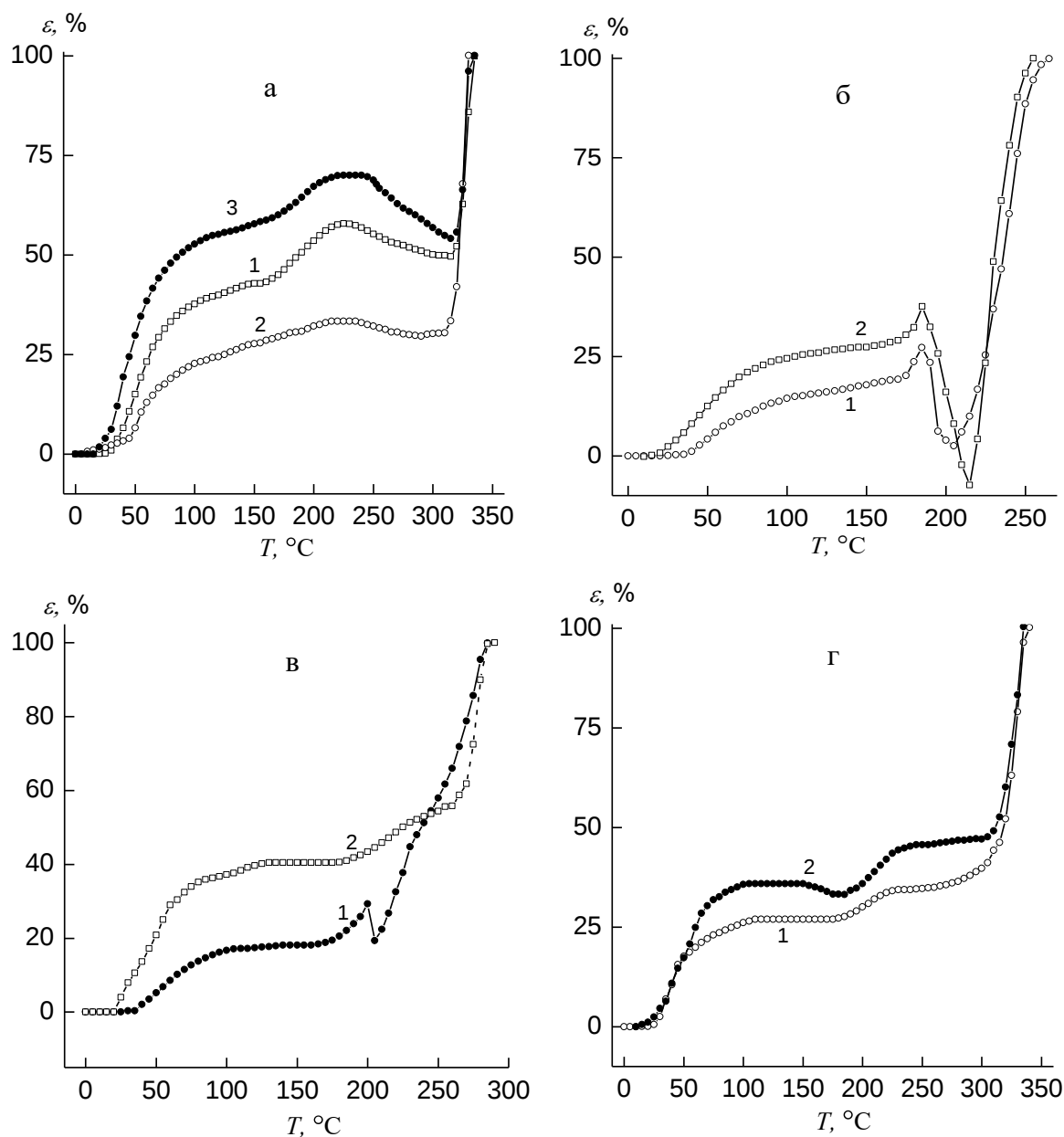


Рис. 6.14. Термомеханічні криві зразків, отриманих у вихідному стані (1) та під дією ПЕП (2): ПЕК (а); ПМК (б); нанокompозитів ПЕК– Cu_2O , отриманих при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} в ПМК при МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ (в); нанокompозитів, отриманих при МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ (г); (тривалість відновлення 180 хв).

Виявлено, що формування плівок ПЕК у поперечному електричному полі

($\text{ПЕП}_{\perp 10^6 \text{ В/м}}$) приводить до підвищення їх температури склування та зниження відносної деформації, тоді як поздовжнє електричне поле ($\text{ПЕП}_{\parallel 10^6 \text{ В/м}}$) чинить обернений ефект, тобто знижує температуру склування та підвищує відносну деформацію (рис. 6.14, а і табл. 6.5). На термомеханічній кривій зразка ПЕК, сформованого під дією $\text{ПЕП}_{\perp 10^6 \text{ В/м}}$ відсутній температурний перехід в області 150 – 245 °С, який характеризує плавлення пектину в складі ПЕК (рис. 6.14, а, крива 2). Такий ефект пов'язаний з формуванням більш упорядкованої структури ПЕК [233].

Таблиця 6.5

Температурні переходи склування та в'язкої течії досліджуваних полімерних систем

Зразок	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$
Пектин	60	—
Пектин– Cu^{2+}	58	—
ПЕІ– Cu^{2+}	53	200
ПЕК	53	319
ПЕК ($\text{ПЕП}_{\perp 10^6 \text{ В/м}}$)	56	319
ПЕК ($\text{ПЕП}_{\parallel 10^6 \text{ В/м}}$)	45	320
ПМК ПЕК– Cu^{2+}	57	205
ПМК ПЕК– Cu^{2+} ($\text{ПЕП}_{\perp 10^6 \text{ В/м}}$)	50	215
ПЕК– Cu_2O МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$	60	205
ПЕК– Cu_2O МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ ($\text{ПЕП}_{\perp 10^6 \text{ В/м}}$)	48	267
ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$	44	317
ПЕК– Cu ($\text{ПЕП}_{\perp 10^6 \text{ В/м}}$)	52	317

Виявлені особливості впливу постійного електричного поля на структуру й термомеханічні властивості зразків спонукали до дослідження їх провідності (рис. 6.15). Аналіз частотної залежності дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ при змінному струмі для досліджуваних зразків показав, що вихідні ПЕК і ПМК є діелектриками, а наноккомпозити ПЕК– Cu та ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, сформовані як під дією $\text{ПЕП}_{\perp 10^6 \text{ В/м}}$, так і за його відсутності проявляють напівпровідникові властивості. Встановлено, що при переході від ПЕК і ПМК до наноккомпозиту ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ величина $\sigma_{ac}(f)$ зростає в межах 2 порядків, а при відновленні

іонів Cu^{2+} у об'ємі ПМК під дією $\text{ПЕП} \perp 10^6 \text{ В/м}$ і утворенні нанокompозиту ПЕК–Cu – ще на 1 порядок порівняно з його вихідним аналогом. Також формування вихідної плівки ПЕК під дією $\text{ПЕП} \perp 10^6 \text{ В/м}$ приводить до підвищення її провідності на 1 порядок порівняно з плівкою ПЕК, сформованою за відсутності поля.

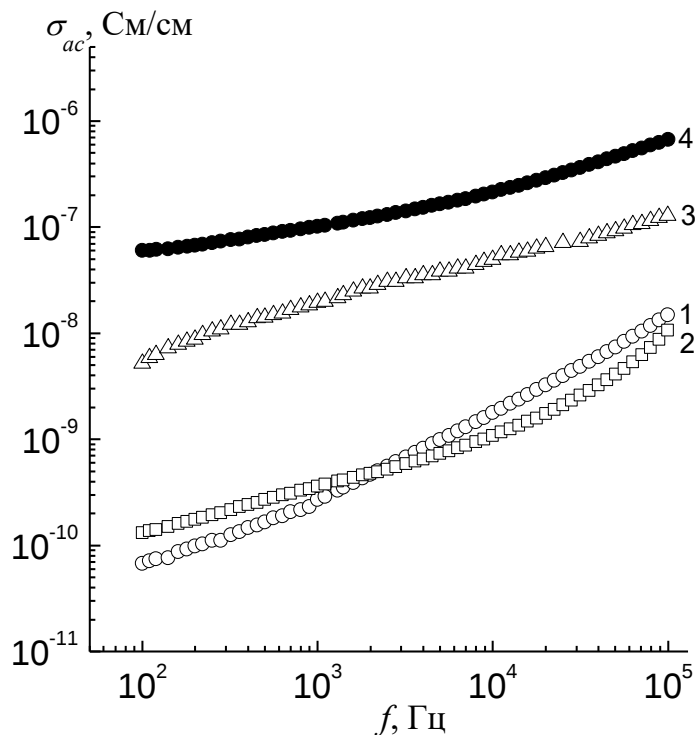


Рис. 6.15. Частотна залежність дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ при змінному струмі за температури $T = 20 \pm 2$ °С для зразків ПЕК (1), ПМК (2) та нанокompозитів, отриманих при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} в ПМК при МС $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалості відновлення 180 хв складу ПЕК–Cu/ Cu_2O (у вихідному стані) (3) і ПЕК–Cu (під дією $\text{ПЕП} \perp 10^6 \text{ В/м}$) (4).

Термомеханічна поведінка нанокompозитів на основі натрієвої солі пектину, П4ВП гідрохлориду і наночастинок Cu, сформованих під дією електричного поля

На термомеханічній кривій мідьвмісного нанокompозиту на основі пектину і П4ВП, сформованого відновленням іонів Cu^{2+} у вихідному стані, спостерігаються два температурні переходи в області температур 155–210 °С, пов'язані, на нашу думку, з кристалізацією пектину (менш інтенсивний) і кристалізацією солі CuSO_4 (більш інтенсивний), та подальший перехід полімеру у в'язкотекучий стан (рис. 6.16, крива 1).

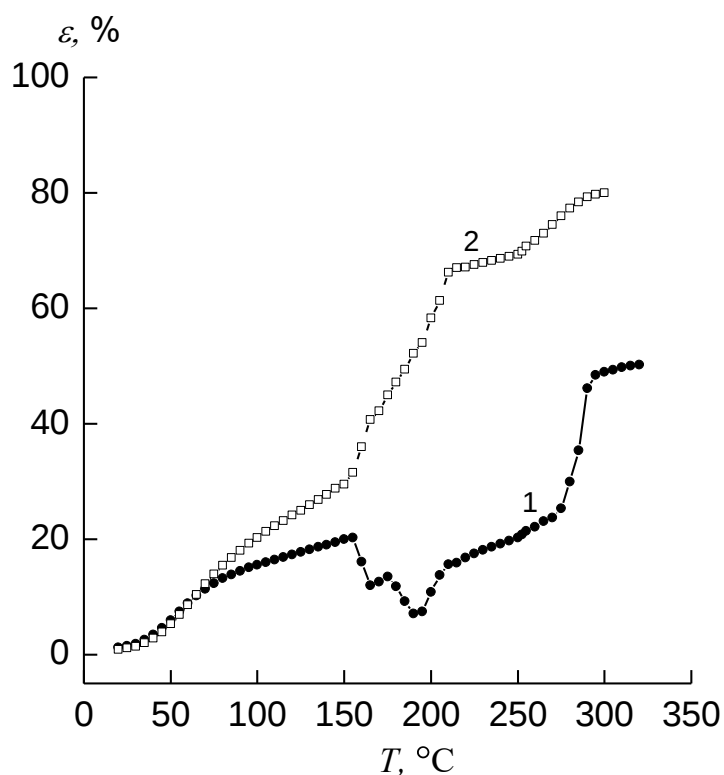


Рис. 6.16. Термомеханічні криві наноконкомпозитів пектин–Cu/Cu₂O–П4ВП, сформованих хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в поліелектроліт-металічних комплексах за МС [ВН₄⁻] : [Cu²⁺] =4,0 і тривалості відновлення 180 хв у вихідному стані (1) та під дією ПЕП $\perp 10^6$ В/м (2).

На термомеханічній кривій наноконкомпозиту, сформованого під дією ПЕП $\perp 10^6$ В/м, відсутні температурні переходи, пов'язані з плавленням аніонного ПЕ – пектину та солі CuSO₄ (крива 2). Тобто під дією електричного поля формується наноконкомпозит, який має більш упорядковану структуру і не зазнає руйнування при підвищенні температури.

Вплив електричного поля на формування наноконкомпозитів на основі натрієвої солі КМЦ, ПЕІ гідрохлориду і наночастинок Cu/Cu₂O

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного і сформованого під дією ПЕП $\perp 10^6$ В/м наноконкомпозитів показав, що в результаті хімічного відновлення

іонів Cu^{2+} в ПМК під дією постійного електричного поля формується наноккомпозит із більшим вмістом металічної фази Cu (рис. 6.17).

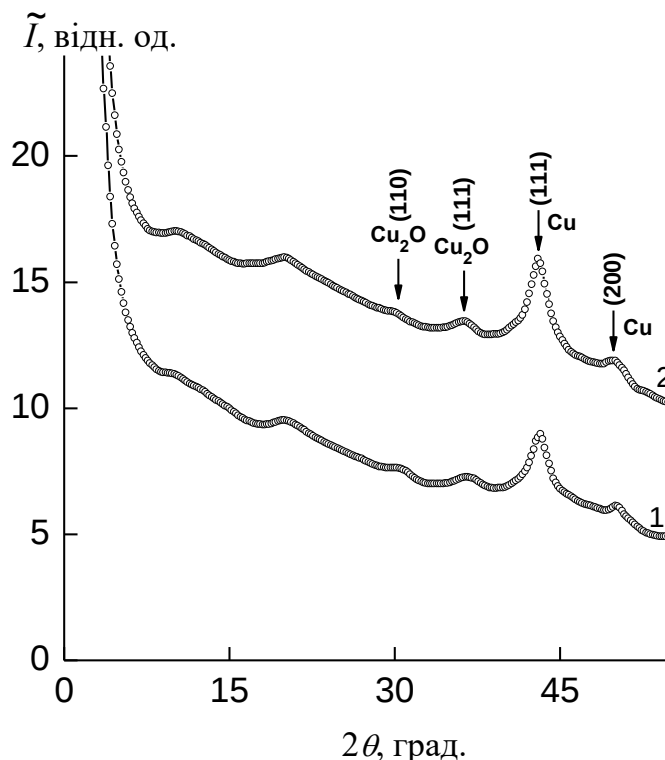


Рис. 6.17. Ширококутові рентгенівські дифрактограми наноккомпозитів КМЦ–Cu/Cu₂O–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК у вихідному стані (1) та під дією ПЕП $\perp_{10}^6 \text{В/м}$ (2) (МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалість відновлення 180 хв).

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

Виявлені особливості зміни структури наноккомпозитів ПЕК–Cu/Cu₂O, сформованих у вихідному стані та під дією ПЕП $\perp_{10}^6 \text{В/м}$, є підставою для дослідження гетерогенного стану їх структури.

Аналізуючи профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних наноккомпозитів, отриманих у вихідному стані і під дією ПЕП $\perp_{10}^6 \text{В/м}$, представлених у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 6.18), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання 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 об'ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і 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 $\perp 10^6$ В/м, мають вищу інтенсивність розсіювання, 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.

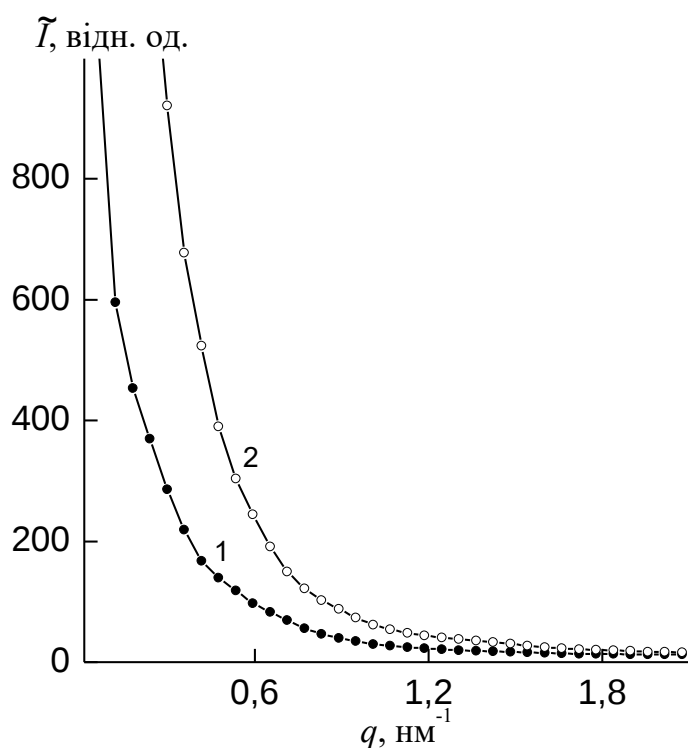


Рис. 6.18. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів наноккомпозитів КМЦ–Cu/Cu₂O–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням катіонів Cu²⁺ в ПМК у вихідному стані (1) та під дією ПЕП $\perp 10^6$ В/м (2).

З порівняння значень інваріанта Q' , розрахованого за формулою (2.4) для досліджуваних полімерних систем, видно, що відносний рівень гетерогенності

структури суттєво вищий для нанокompозиту, сформованого у ПЕП $\perp 10^6$ В/м (табл. 6.6).

У результаті проведеного розрахунку параметра l_p – ефективного розміру областей гетерогенності – встановлено, що для нанокompозитів, сформованих у ПЕП $\perp 10^6$ В/м, утворюються дещо більші області гетерогенності порівняно з їх вихідними аналогами (табл. 6.6).

Таблиця 6.6

Структурні параметри та температурні переходи досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , нм	Q' , відн.од.	T_c , °C	ε , % ($T = 150$ °C)
ПЕК–Cu/Cu ₂ O	13	76	48	24
ПЕК–Cu (ПЕП $\perp 10^6$ В/м)	15	186	47	48

Як і для всіх інших систем, слід було перевірити вплив постійного електричного поля на термомеханічну поведінку нанокompозитів КМЦ–Cu/Cu₂O–ПЕІ.

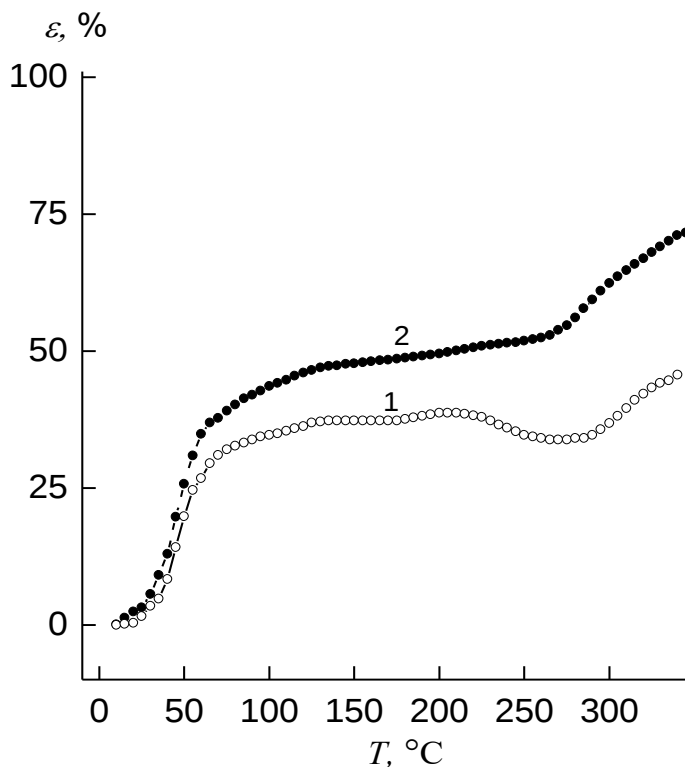


Рис. 6.19. Термомеханічні криві нанокompозитів КМЦ–Cu/Cu₂O–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК у вихідному стані (1) та під дією ПЕП $\perp 10^6$ В/м (2).

Порівняння термомеханічних кривих показало, що для наноккомпозитів, сформованих під дією постійного електричного поля, характерне суттєве підвищення величини відносної деформації у вискоеластичному стані, що може бути обумовлено збільшенням вмісту нанонаповнювача (рис. 6.19).

Формування наноккомпозитів пектин–Ag–ПЕІ під дією електричного поля

Порівняння термомеханічних кривих показало, що під дією електричного поля формуються наноккомпозити з нижчою температурою склування $T_c = 44\text{ }^{\circ}\text{C}$ і більшою відносною деформацією ε , % ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) = 45%, ніж за відсутності поля $T_c = 49\text{ }^{\circ}\text{C}$ і ε , % ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) = 37,2% (рис. 6.20).

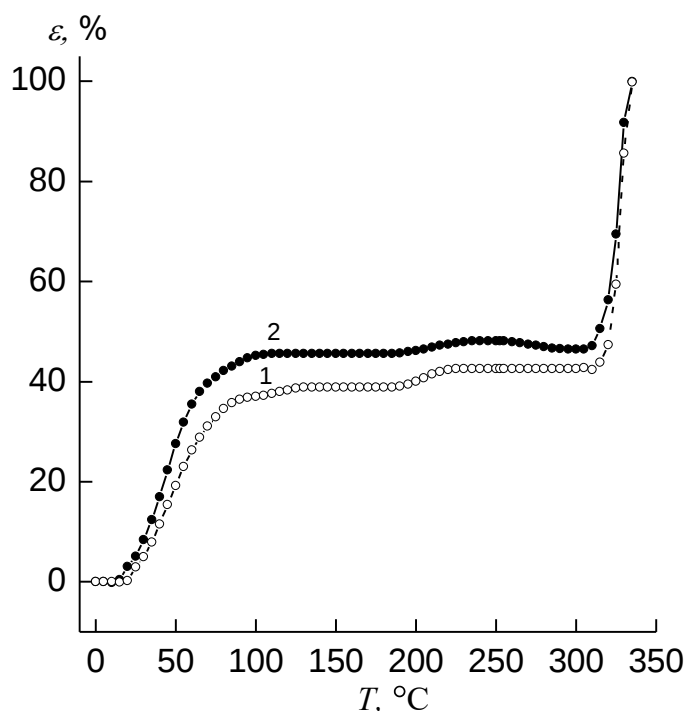


Рис. 6.20. Термомеханічні криві наноккомпозитів пектин–Ag–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням іонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах за МС $[\text{BH}_4^-]$: $[\text{Ag}^+] = 3,0$ і тривалості відновлення 180 хв у вихідному стані (1) та під дією $\text{ПЕП} \perp 10^6 \text{ В/м}$ (2).

Як і для мідьвмісних полімерних систем, слід було вивчити електропровідні властивості наноккомпозитів пектин–Ag–ПЕІ. Аналіз електропровідності досліджуваних полімерних систем показав, що зразок ПЕК на основі пектину та ПЕІ є типовим діелектриком, тоді як ПМК пектин– Ag^+ –ПЕІ та наноккомпозит

ПЕК–Ag, сформований у процесі відновлення іонів срібла під дією електричного поля та за його відсутності, проявляють напівпровідникові властивості. Виявлено, що при переході від ПЕК до нанокompозиту ПЕК–Ag, сформованого під дією електричного поля та за його відсутності, електрична провідність зростає в межах 4–5 порядків (рис. 6.21, криві 1–4).

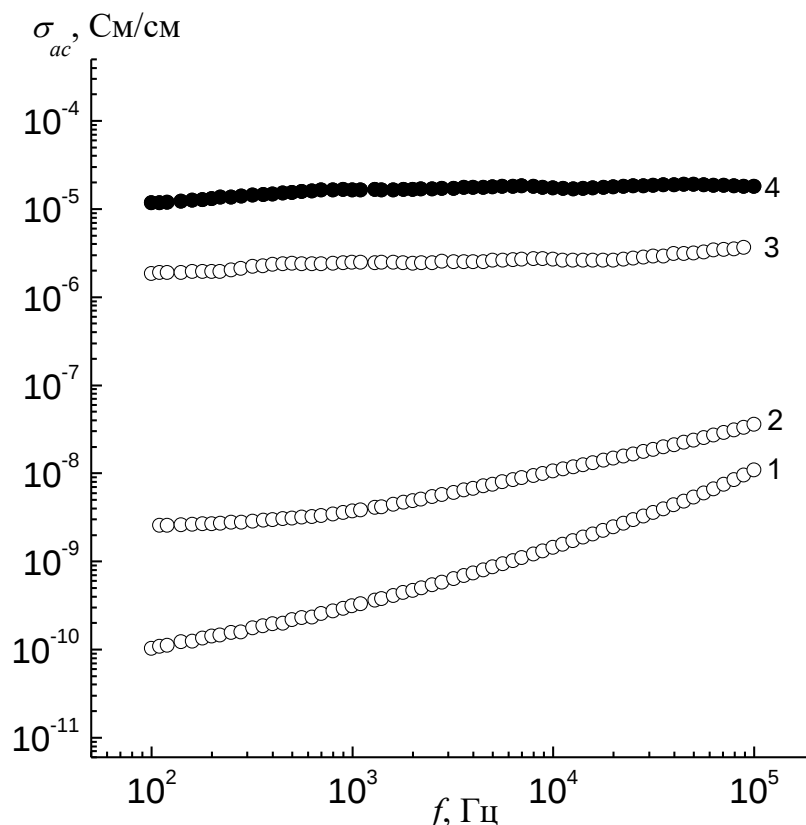


Рис. 6.21. Частотна залежність дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ за температури $T = 20 \pm 2$ °С для зразків ПЕК (1), ПМК (2) та нанокompозитів ПЕК–Ag, отриманих при хімічному відновленні іонів Ag^+ в ПМК при МС $[BH_4^-] : [Ag^+] = 3,0$ і тривалості відновлення 180 хв у вихідному стані (3) та під дією $PEP_{\perp 10^6 B/m}$ (4).

Виявлений вплив постійного електричного поля на провідність нанокompозитів спонукав до дослідження особливостей дії ПЕП різної орієнтації. Встановлено, що при хімічному відновленні іонів Ag^+ в ПМК у поздовжньому електричному полі формуються нанокompозити з нижчою електричною провідністю, а у

поперечному – з вищою провідністю порівняно з вихідним зразком, отриманим за відсутності поля (рис. 6.22). Такий ефект може бути спричинений поляризацією солі Ag^+NO_3^- у ПМК на початковому етапі відновлення.

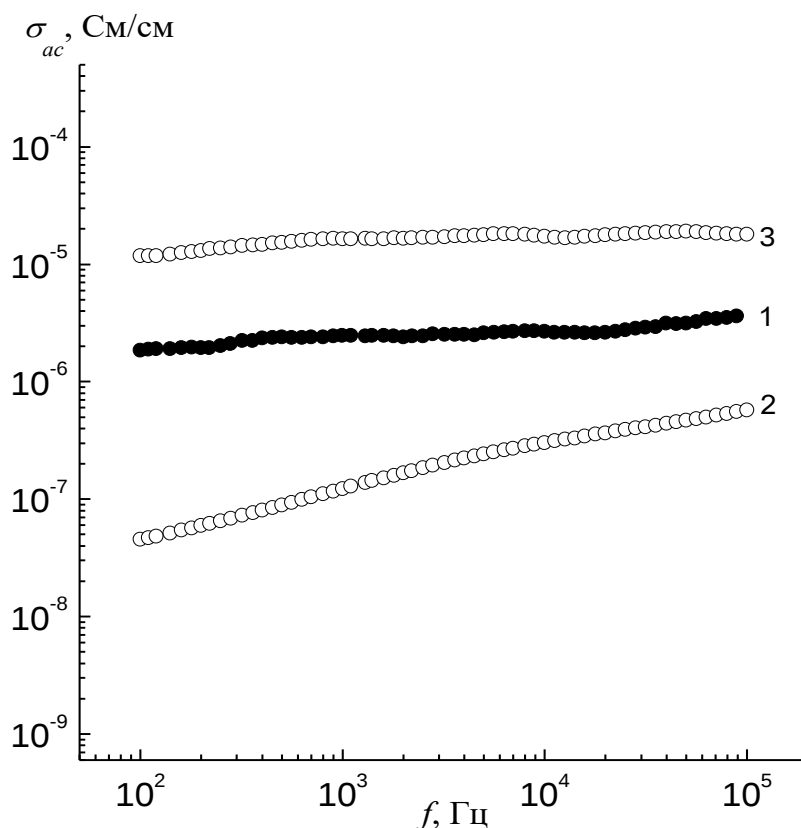


Рис. 6.22. Частотна залежність дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ за температури $T = 20 \pm 2$ °С для нанокompозитів ПЕК–Ag, отриманих при хімічному відновленні іонів Ag^+ в ПМК при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 3,0$ і тривалості відновлення 180 хв у вихідному стані (1) та під дією електричного поля різних напрямків ПЕП $\parallel 10^6 \text{ В/м}$ (2) та ПЕП $\perp 10^6 \text{ В/м}$ (3).

Виявлено цікавий факт сильного впливу орієнтації постійного електричного поля на фізико-механічні характеристики зразків. Механічні випробування зразків, сформованих під дією електричного поля різних напрямків та за його відсутності, показали, що при висиханні плівки ПЕК у поперечному електричному полі його розривна міцність зростає у 10 разів, а в поздовжньому не змінюється. Також виявлено, що зростає розривна міцність нанокompозитів, сформованих хімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК у поперечному електричному полі, а у

поздовжньому зменшується (табл. 6.7).

Таблиця 6.7

Вплив орієнтації постійного електричного поля на розривну міцність срібловмісних нанокompозитів

Зразок	Міцність при розриві, МПа
пектин–Ag–ПЕІ, $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Ag}^+] = 3,0$	0,58
пектин–Ag –ПЕІ, $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Ag}^+] = 3,0$ ПЕП $\perp_{10^6 \text{ В/м}}$	1,1
пектин–Ag –ПЕІ, $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Ag}^+] = 3,0$ ПЕП $\parallel_{10^6 \text{ В/м}}$	0,25
пектин–ПЕІ	0,5
пектин–ПЕІ ПЕП $\perp_{10^6 \text{ В/м}}$	5,2
пектин–ПЕІ ПЕП $\parallel_{10^6 \text{ В/м}}$	0,52

Формування нанокompозитів на основі натрієвої солі пектину,

П4ВП гідрохлориду та наночастинок Ag під дією електричного поля [234]

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм нанокompозитів виявив, що при хімічному відновленні іонів срібла МС $[\text{ВН}_4^-]:[\text{Ag}^+] = 6,0$ під дією постійного електричного поля утворюються нанокompозити пектин–Ag–П4ВП з більшим вмістом металічного срібла, ніж при формуванні за відсутності поля (рис. 6.23, криві 1, 2). На це вказує збільшення інтенсивності дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 37,8^\circ$ і $43,6^\circ$ на кривій 2, які характеризують структуру металічного срібла.

Профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних полімерних систем представлено у вигляді графіків залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 6.24), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$. Як показав аналіз кривих, ці системи характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням в їхньому об'ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини). Це означає, що в

їхньому об'ємі присутні щонайменше два типи областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Примітно, що інтенсивність розсіювання i , відповідно, величина $\Delta\rho$ зростає для срібловмісних нанокompозитів, сформованих під впливом постійного електричного поля.

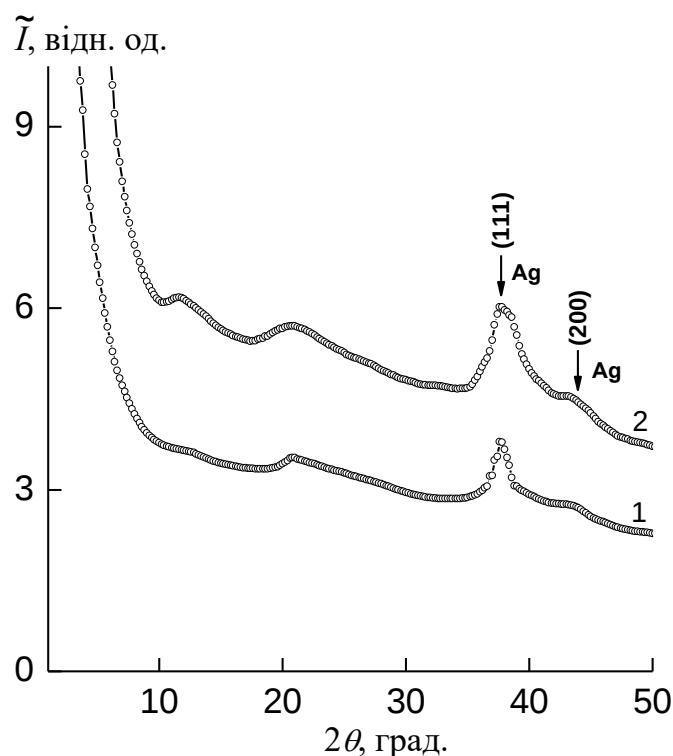


Рис. 6.23. Ширококутові рентгенівські дифрактограми нанокompозиту ПЕК–Ag, сформованого у вихідному стані (1) та під дією ПЕП 10^6 В/м (2) (МС $[\text{BH}_4^-]$: $[\text{Ag}^+]=6,0$ і тривалість відновлення 180 хв).

Водночас відсутність прояву інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення у просторі різного типу областей гетерогенності.

З порівняння значень інваріанта Q' для досліджуваних полімерних систем (табл. 6.8) видно, що відносний рівень гетерогенності структури суттєво зростає при формуванні нанокompозитів в умовах дії електричного поля. Це повністю корелює з даними ширококутової рентгенографії (табл. 6.8 і рис. 6.23).

У результаті проведеного розрахунку параметра l_p – ефективного розміру

областей гетерогенності – встановлено, що при відновленні іонів Ag^+ у полімерній матриці під дією електричного поля утворюються значно менші області гетерогенності, ніж при формуванні нанокомпозиту у вихідному стані, без дії поля (табл. 6.8).

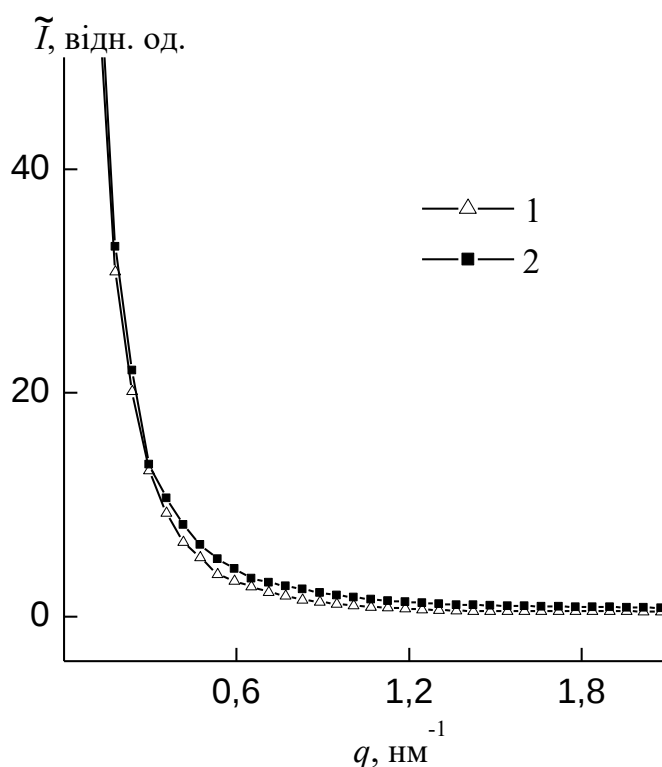


Рис. 6.24. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання нанокомпозиту ПЕК–Ag, сформованого у вихідному стані (1) та під дією ПЕП $\perp 10^6$ В/м (2).

Таблиця 6.8

Структурні параметри та температурні переходи досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , нм	Q' , відн. од.	T_c , °C	T_m , °C	ε , % ($T=140$ °C)
ПЕК–Ag	15	39	65	212	10
ПЕК–Ag (ПЕП $\perp 10^6$ В/м)	10	41	79	205	18

Одночасно з вивченням структурної організації срібловмісних матеріалів

дослідили їхню термомеханічну поведінку. Шляхом аналізу термомеханічних кривих (рис. 6.25) визначено середньоінтервальні значення температури склування, температуру текучості й відносну деформацію досліджуваних полімерних систем у високоеластичному стані при $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 6.8).

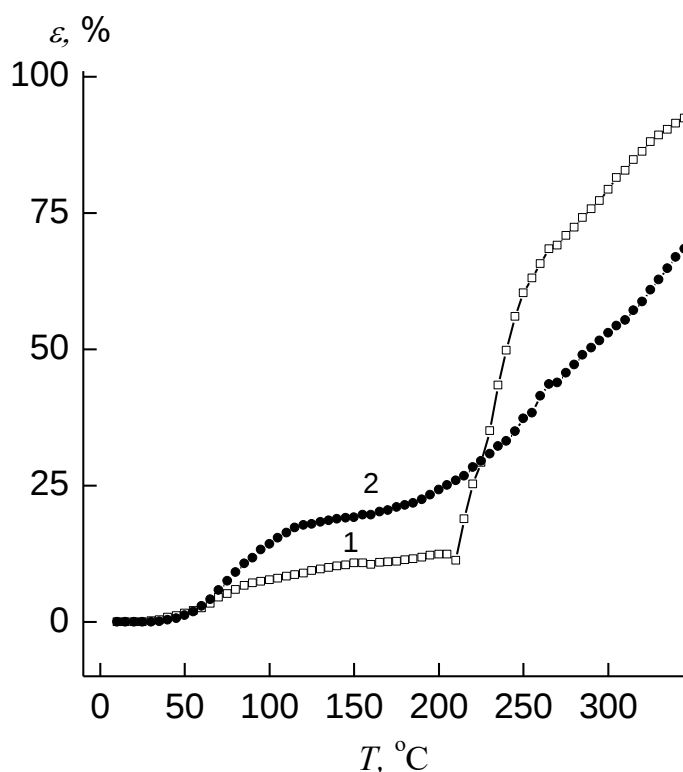


Рис. 6.25. Термомеханічні криві нанокompозиту ПЕК–Ag, сформованого у вихідному стані (1) та під дією ПЕП 10^6 В/м (2).

Як видно з отриманих даних, нанокompозит, сформований під дією постійного електричного поля, характеризується вищими значеннями температури склування T_c і відносної деформації ε , ніж отриманий у вихідному стані, без дії поля.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

Досліджено структуру та властивості мідь- та срібловмісних наноккомпозитів на основі поліелектролітних комплексів α -полісахарид – κ -синтетичний поліелектроліт, сформованих хімічним відновленням іонів металів за допомогою NaBH_4 в поліелектроліт-металічних комплексах під дією постійних магнітного або електричного поля.

1. Методом ширококутової рентгенографії встановлено, що слабке постійне магнітне поле ($\text{ПМП}_{\perp 0,2\text{Тл}}$) сприяє кращому хімічному відновленню іонів Cu^{2+} в ПМК і утворенню наноккомпозиту з більшим вмістом металічної фази Cu ; натомість сильне $\text{ПМП}_{\perp 1\text{Тл}}$ сповільнює процес відновлення, що призводить до формування наноккомпозитів із наночастинками Cu_2O .
2. Показано, що в процесі хімічного відновлення іонів міді в ПМК пектин– Cu^{2+} –ПЕІ під дією $\text{ПМП}_{\perp 0,2\text{Тл}}$ або $\text{ПЕП}_{\perp 10^6\text{В/м}}$ формуються більші області гетерогенності l_p , ніж за відсутності поля.
3. Встановлено, що $\text{ПМП}_{\perp 0,2\text{Тл}}$ та $\text{ПЕП}_{\perp 10^6\text{В/м}}$ сильніше впливають на процес хімічного відновлення іонів міді та срібла у поліелектроліт-металічних комплексах, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі, ніж сформованих на основі поліелектролітів у кислотно-основній формі. Показано, що при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} або Ag^+ в ПМК, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі (натрієвої солі КМЦ–ПЕІ гідрохлориду та натрієвої солі пектину–П4ВП гідрохлориду) у постійному магнітному або електричному полях швидше збільшується вміст металічної фази міді або срібла у наноккомпозитах.
4. Встановлено, що при хімічному відновленні іонів міді в ПМК пектин– Cu^{2+} –ПЕІ під дією $\text{ПМП}_{\perp 0,2\text{Тл}}$ або $\text{ПЕП}_{\perp 10^6\text{В/м}}$ при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ формуються наноккомпозити з нижчою температурою склування T_c і більшою відносною деформацією ε , а при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ формуються

нанокомпозити з вищими значеннями T_c .

5. Показано, що при хімічному відновленні іонів срібла в ПМК, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі (натрієвої солі пектину–П4ВП гідрохлориду) під дією ПМП $\perp_{0,2T_L}$ або ПЕП $\perp_{10^6 \text{ В/м}}$ формуються нанокомпозити із вищими значеннями відносної деформації ε і меншими областями гетерогенності l_p порівняно з вихідними аналогами.
6. Виявлено, що нанокомпозити пектин–Ag–PEI, сформовані хімічним відновленням під дією ПЕП $\perp_{10^6 \text{ В/м}}$, мають удвічі більшу розривну міцність і на порядок вищу електричну провідність, ніж за його відсутності.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Започатковано новий напрям у хімії іонвмісних полімерів – розроблення методів синтезу поліелектролітних комплексів на основі іонвмісних полісахаридів, які включають системи аніонний полісахарид – катіонний полісахарид і аніонний полісахарид – катіонний гнучколанцюговий полімерний електроліт синтетичного походження і формування на їх основі полімерних металовмісних нанокompatитів, а також встановлення особливостей структури, морфології і властивостей одержаних нанокompatитів, що дає змогу регулювати розмір наночастинок металу залежно від кінцевого призначення полімерного нанокompatиту.

За результатами дослідження одержаних полімерних систем можна зробити такі висновки:

1. Розроблено методи синтезу поліелектролітних комплексів а-полісахарид – к-полісахарид (Na-Пек-Хіт-Cl, Na-Пек-к-Кр, а-Кр-к-Кр, а-β-ЦД-Na-Хіт-Cl, Na-КМЦ-к-β-ЦД) і а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт (Пек-ПЕІ, а-Кр-ПЕІ, Na-КМЦ-ПЕІ-Cl, Na-Пек-П4ВП-Cl) та поліелектроліт-металічних комплексів на їх основі з іонами Cu^{2+} і Ag^+ і проведено їх ідентифікацію методами ширококутової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

2. Вивчено закономірності формування срібловмісних нанокompatитів у процесі термохімічного відновлення іонів Ag^+ у ПМК а-полісахарид- Ag^+ -к-полісахарид і показано, що термохімічне відновлення іонів Ag^+ до металічних наночастинок срібла в таких системах відбувається за рахунок процесів перетворення гідроксильних груп глюкопіранозних ланок на кетонні та альдегідні. Встановлено вплив складу поліелектролітних комплексів, сформованих на основі поліелектролітів а-полісахарид – к-полісахарид у сольовій та змішаній кислотно-сольовій формах, на структуру, морфологію та властивості срібловмісних нанокompatитів. У поліелектролітних матрицях, отриманих з аніонного й катіонного поліелектролітів Na-пектин-хітозан*HCl, Na-пектин-

катіонний крохмаль^{*Cl} та Na-КМЦ–катіонний β -ЦД^{*Cl} у процесі термохімічного відновлення формуються наночастинки срібла меншого середнього розміру ($\sim 5\text{--}6$ нм), ніж у матрицях на основі поліелектролітів у змішаній кислотно-сольовій формі аніонний крохмаль – катіонний крохмаль^{*Cl} – (~ 9 нм).

3. Встановлено вплив катіонної складової на прикладі поліелектролітних комплексів на основі пектину (пектин–ПЕІ, пектин–хітозан чи пектин–катіонний крохмаль) на структуру, морфологію та властивості срібловмісних нанокompозитів, сформованих при термохімічному відновленні іонів Ag^+ ; у присутності ПЕІ або хітозану в складі ПЕК формуються менші за розміром наночастинки (4,1 та 4,7 нм) з більш рівномірним розподілом, ніж у присутності катіонного крохмалю (5,3 нм), що може бути зумовлено різними умовами відновлення.

4. Вивчено закономірності формування мідь- та срібловмісних нанокompозитів в процесі термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ в ПМК а-полісахарид– Cu^{2+} –к-синтетичний поліелектроліт та а-полісахарид– Ag^+ –к-синтетичний поліелектроліт та показано, що термохімічне відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ до металічних наночастинок в таких системах відбувається за рахунок процесів передавання електронів від атомів азоту аміногруп поліетиленіміну до іонів металів. Виявлено оптимальні температуру і тривалість термохімічного відновлення іонів металів, за яких повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді або срібла: для систем пектин– Cu^{2+} –ПЕІ $T = 170$ °C, $t = 30$ хв, а для систем пектин– Ag^+ –ПЕІ $T = 150$ °C, $t = 30$ хв, при цьому середній розмір наночастинок Cu становить 8,4 нм, Ag – 4,1 нм.

5. Встановлено вплив температури і тривалості відновлення та хімічної будови катіонного поліелектроліту хітозану чи ПЕІ на структуру, морфологію та властивості срібловмісних нанокompозитів на основі біополімеру полілактиду. При термохімічному відновленні ($T = 160$ °C, тривалість відновлення $t = 5$ хв) іонів срібла в полімерних системах хітозан– Ag^+ –полілактид формуються наночастинки Ag середнього розміру 4,2 нм, а в системах ПЕІ– Ag^+ –полілактид – 6,7 нм.

6. Комплексним дослідженням виявлено вплив мольного співвідношення [відновник] : [іон металу] та тривалості хімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ за допомогою NaBH_4 на структуру, морфологію і властивості наноккомпозитів на основі поліелектролітних комплексів α -полісахарид– κ -синтетичний поліелектроліт і наночастинок типу ядро-оболонка $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ та Ag . На прикладі полімерної системи пектин–ПЕІ встановлено оптимальні умови, за яких повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді або срібла: для систем пектин– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ –ПЕІ МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалість відновлення $t \geq 120$ хв, для систем пектин– Ag –ПЕІ МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$ та тривалість відновлення $t \geq 120$ хв. Показано, що середній розмір наночастинок типу ядро-оболонка зростає від ~ 4 нм до ~ 12 нм зі збільшенням тривалості відновлення іонів міді в ПМК пектин– Cu^{2+} –ПЕІ від 40 до 180 хв, що корелює з величиною ефективного розміру областей гетерогенності l_p , а також з електропровідністю та теплопровідністю наноккомпозитів.

7. На прикладі полімерної системи пектин–ПЕІ виявлено вплив типу та активності хімічних відновників на особливості структури й морфологію наночастинок міді та срібла в поліелектролітних матрицях. При використанні NaBH_4 та $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ формуються мідьвмісні наноккомпозити з наночастинками типу ядро-оболонка пектин– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ –ПЕІ, а при використанні N_2H_4 – з наночастинками лише металічної міді. Показано, що середній розмір наночастинок Ag у наноккомпозитах пектин– Ag –ПЕІ зростає зі зменшенням від'ємного значення редокс-потенціалу відновника (E_0) і становить 3,8 нм ($E_{0\text{NaBH}_4} = -1,24$ В), 4,3 нм ($E_{0\text{N}_2\text{H}_4} = -1,15$ В) та 15,8 нм ($E_{0\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = -0,35$ В).

8. Встановлено, що в процесі хімічного відновлення іонів міді в ПМК α -полісахарид– Cu^{2+} – κ -синтетичний поліелектроліт за допомогою NaBH_4 формуються мідьвмісні наноккомпозити з наночастинками типу ядро-оболонка $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, а при термохімічному відновленні – з наночастинками лише металічної міді.

9. Виявлено, що магнітне або електричне поле в процесі хімічного відновлення іонів міді чи срібла за допомогою NaBH_4 дає змогу регулювати

вміст і розмір наночастинок металів у поліелектролітних матрицях α -полісахарид–к-синтетичний поліелектроліт. Показано, що хімічне відновлення іонів Ag^+ у ПМК на основі Na-КМЦ і PEI^+HCl та Na-пектин і $\text{P4VP}^+\text{HCl}$ у постійному магнітному чи електричному полях сприяє збільшенню вмісту металічних частинок у нанокompозитах та зменшенню їх розміру; такий ефект пов'язаний зі зростанням активності хімічного відновника під дією поля, що сприяє швидшому відновленню іонів Ag^+ у поліелектролітній матриці.

10. Встановлено, що нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів різного складу та наночастинок Cu чи Ag, сформовані термохімічним відновленням іонів металів, проявляють значно вищу антимікробну активність щодо референтних штамів досліджуваних мікроорганізмів *S. aureus* (ATCC 6538) та *E. coli* (ATCC 35218) порівняно з нанокompозитами, синтезованими хімічним відновленням, що зумовлено особливостями стабілізації наночастинок металів у поліелектролітних матрицях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум / под ред. А.Б. Зезина. М.: Юрайт, 2016. 340 с.
2. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Левченко В.В., Черваков О.В., Матковська О.К., Свердліковська О.С. Електроактивні полімерні матеріали. Київ: Альфа-Реклама, 2013. 402 с.
3. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы: монография. Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
4. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах. *Высокомолекулярные соединения*. 1979. Сер. А. Т.21, № 2. С. 243–281.
5. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов: монография. Киев: Наук. думка, 2008. 248 с.
6. Qui X., Jiang M. Intermolecular complexation due to specific interactions. 1. The hydrogen-bonding complex between poly(methyl methacrylate) and modified polystyrene. *Polymer*. 1994. Vol. 35, No 23. P. 5084–5090.
7. Краюхина М.А., Самойлова Н.А., Ямсков И.А. Полиэлектролитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение. *Успехи химии*. 2008. Т. 77, № 9. С. 854–869.
8. Изумрудов В.А. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов. *Успехи химии*. 2008. Т. 77, № 4. С.401–415.
9. Бабаев М.С. Получение и исследование наночастиц полимер-коллоидных комплексов на основе полимеров N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и додецилсульфата натрия: ... канд. хим. наук: 02.00.06. Уфа, 2014. 159 с.
10. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе. *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.

11. Sun W., Mao S., Mei D., Kissel T. Self-assembled polyelectrolyte nanocomplexes between chitosan derivatives and enoxaparin. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2008. Vol. 69, No 2. P. 417–425.
12. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов. *Успехи химии*. 1982. Т. 51, № 9. С. 1447–1483.
13. Ancenforce C., Ondaral S., Wagberg L., Ödberg L. Using jet mixing to prepare of polyelectrolyte complexes: complex properties and their interaction with silicon oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 351, No 1. P. 88–95.
14. Зезин А.Б., В.Б. Рогачева. Успехи химии и физики полимеров: монография / под ред. А.А. Берлина, В.А. Кабанова, З.А. Роговина. М.: Химия, 1973. С. 3–30.
15. Kovačević D., Borković S., Požar J. The influence of ionic strength, electrolyte type and preparation procedure on formation of weak polyelectrolyte complexes. *Colloids and Surfaces. Part A*. 2007. Vol. 302, No 1–3. P. 107–112.
16. Schwarz S., Jaeger W., Bratskaya S., Bohrisch J., Schimmel T., Mende M., Oelmann M., Boyko V. Formation of polyelectrolyte complexes in a polycarboxy-betaine/weak polyanion system. *Colloids and Surfaces. Part A*. 2006. Vol. 276, No 1–3. P. 65–71.
17. Lee J., Popov Yu.O., Fredrickson G.H. Complex coacervation: A field theoretic simulation study of polyelectrolyte complexation. *Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 128, No 22. P. 4908–4921.
18. Winkler R.G. Universal properties of complexes formed by two oppositely charged flexible polyelectrolytes. *New Journal of Physics*. 2004. Vol. 6, No 11. P. 2–9.
19. Trejo-Ramos M.A., Tristán F., Menchaca J.–L., Pérez E., Chávez-Paez M. Structure of polyelectrolyte complexes by Brownian dynamics simulation: effects of the bond length asymmetry of the polyelectrolytes. *Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 126, No 1. P. 4901–4909.
20. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения

- растворимых интерполиэлектrolитных комплексов. *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. 1994. Т. 36, № 2. С. 183–197.
21. Schuetz P., Caruso F. Multilayer thin films based on polyelectrolyte–complex nanoparticles. *Colloids and Surfaces*. A. 2002. Vol. 207, No 1–3. P. 33–40.
 22. Sukhishvili S., Kharlampieva E., Izumrudov V. Where polyelectrolyte multilayers and polyelectrolyte complexes meet. *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, No 26. P. 8873–8881.
 23. Zhang C., Hirt D. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte multilayers on cross-section surfaces of multilayer polymer films: A step toward nano–patterning flexible substrates. *Polymer*. 2007. Vol. 48, No 23. P. 6748–6754.
 24. Pergushov D.V., Remizova E.V., Gradzielski M., Linder P., Feldthusen J., Zezin A.B., Müller A.H.E., Kabanov V.A. Micelles of polyisobutylene–block–poly(methacrylic acid) diblock copolymers and their water–soluble interpolyelectrolyte complexes formed with quaternized poly(4-vinylpyridine). *Polymer*. 2004. Vol. 45, No 2. P. 367–378.
 25. Челушкин П.С., Лысенко Е.А., Бронич Т.К., Eisenberg A., Кабанов А.В., Кабанов В.А. Интерполиэлектrolитные комплексы катионного амфифильного диблок–сополимера и противоположно заряженного линейного полианиола. *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. 2004. Т. 46, № 5. С. 799–806.
 26. Лысенко Е.А., Трусков А.Н., Челушкин П.С., Бронич Т.К., Кабанов А.В., Зезин А.Б. Смешанные мицеллы на основе катионного и анионного амфифильных диблок–сополимеров с идентичным гидрофобным блоком. *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. 2009. Т. 51, № 6. С. 929–939.
 27. Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Reineker P. Stoichiometric polyelectrolyte complexes of ionic block copolymers and oppositely charged polyions. *Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125, No 19. P. 4902–4910.
 28. Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. Влияние образования ионных пар на устойчивость стехиометрических блок–иономерных комплексов. *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. 2007. Т. 49, № 9. С. 1712–1724.

29. Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya. A statistical theory of globular polyelectrolyte complexes. *Macromolecules*. 1990. Vol. 23, No 15. P. 3625–3632.
30. Kramarenko E.Yu., Pevnaya O.S., Khokhlov A.R. Stoichiometric polyelectrolyte complexes as comb copolymers. *Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 122, No 8. P. 4902–4910.
31. Pergushov D.V., Zezin A. A., Zezin A.B., Müller A.H.E. Advanced functional structures based on interpolyelectrolyte complexes. *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State I* / Ed. M. Müller. Springer, 2014. Vol. 255. P. 173–225.
32. Bruening M.L., Dotzauer D.M., Jain P., Ouyang L., Baker G.L. Creation of functional membranes using polyelectrolyte multilayers and polymer brushes. *Langmuir*. 2008. Vol. 24, No 15. P. 7663–7673.
33. Liu G., Dotzauer D.M., Bruening M.L. Ion-exchange membranes prepared using layer-by-layer polyelectrolyte deposition. *Journal of Membrane Science*. 2010. Vol. 354, No 1–2. P. 198–205.
34. Panova I.G., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Kydraliev K., Jorobekova S., Zezin A.B., Yaroslavov A.A. Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes: promising candidates for protection of soils. *Geoderma*. 2017. Vol. 307. P. 91–97.
35. Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydraliev K., Jorobekova S., Yaroslavov A. Humics – based interpolyelectrolyte complexes for antierosion protection of soil: model investigation. *Land Degradation and Development*. 2019. Vol. 30, No 3. P. 337–347.
36. Bakar A., Dyo V., Zezin A.A., Abramchuk S.S., Güven O., Feldman V.I., Spatial organization of a metal–polymer nanocomposite obtained by the radiation-induced reduction of copper ions in the poly(allylamine)–poly(acrylic acid)–Cu²⁺ system. *Mendeleev Communications*. 2012. Vol. 22. P. 211–212.
37. Bakar A., Güven O., Zezin A.A., Feldman V.I. Controlling the size and distribution of copper nanoparticles in double and triple polymer metal complexes by X-ray irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2014. Vol. 94. P. 62–65.

38. Feldman V.I., Zezin A.A., Abramchuk S.S., Zezina E.A. X-ray induced formation of metal nanoparticles from interpolyelectrolyte complexes with copper and silver ions: the radiation-chemical contrast. *Journal of Physical Chemistry*. 2013. C. Vol. 117, No 14. P. 7286–7293.
39. Klimov D.I., Zezina E.A., Lipik V.C., Abramchuk S.S., Yaroslavov A.A., Feldman V.I., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Zezin A.A. Radiation-induced preparation of metal nanostructures in coatings of interpolyelectrolyte complexes. *Radiation Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 162. P. 23–30.
40. Klimov D.I., Zezina E.A., Zezin S.B., Yang M., Wang F., Shvedunov V.I., Feldman V.I., Zezina A.A. Radiation-induced preparation of bimetallic nanoparticles in the films of interpolyelectrolyte complexes. *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 142. P. 65–69.
41. Dai J., Bruening M.L. Catalytic nanoparticles formed by reduction of metal ions in multilayered polyelectrolyte films. *Nano Letters*. 2002. Vol. 2, No 5. P. 497–501.
42. Macanas J., Ouyang L., Bruening M.L., Muñoz M., Remigy J.-C., Lahitte J.-F. Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles. *Catalysis Today*. 2010. Vol. 156, No 3–4. P. 181–186.
43. Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticle composites: controlling metal concentration and nanoparticle size. *Langmuir*. 2002. Vol. 18, No 8. P. 3370–3375.
44. Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. Manipulating nanoparticle size within polyelectrolyte multilayers via electroless nickel deposition. *Chemistry of Materials*. 2003. Vol. 15, No 1. P. 299–304.
45. Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б. Тройные полимер-металлические комплексы на основе полиакриловой кислоты, линейного полиэтиленimina и меди. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1977. Т. 19, № 1. С. 118–124.
46. Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Валуева С.П., Никонорова Н.И., Зансохова М.Ф., Зезин А.А. От тройных интерполиэлектrolит-металлических комплексов к

- наноккомпозитам полимер-метал. *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1, № 1–2. С. 191–200.
47. Kabanov V.A. Fundamentals of polyelectrolyte complex in solution and the bulk. *Multilayer thin films* / Ed. by G. Deher, J.B. Schlenoff. Weinheim: Wiley–VCH, 2003. P. 47–86.
 48. Savchenko I., Bereznitskaya A., Smola S., Fedorov Ya., Ivaha N. Novel polymer metal complexes as precursors for electroluminescent materials. *Functional Materials*. 2012. Vol. 19, No 4. P. 551–557.
 49. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы: монография. Алма-Ата: Наука, 1982. 192 с.
 50. Nakanishi Y., Kurokawa Y., Yui N. Formation of a polyelectrolyte complex poly(methacrylic-acid)-poly(ethyleneimine) system. *Denki kagaku*. 1980. Vol. 48. P. 449.
 51. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. Зезин А. Б. Исследование структуры тройного полимер-металлического комплекса полиакриловая кислота – полиэтиленимин – медь (II). *Высокомолекулярные соединения. А*. 1979. Т. 21, № 1. С. 209–217.
 52. Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Исследование структуры тройного полимер-металлического комплекса – полиакриловая кислота – Cu(II) – поли-4-винилпиридин. *Высокомолекулярные соединения. А*. 1979. Т. 21, № 1. С. 1891–1896.
 53. Кабанов Н.М., Хван А.М., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Реакции образования тройных полимер-металлических комплексов на основе полиакриловой кислоты, поли-4-винилпиридина и ионов переходных металлов. *Высокомолекулярные соединения. Б*. 1979. Т. 21, № 7. С. 535–539.
 54. Takeshi M., Niino S., Hayama S. Effects of silver ion in the poly(acrylic acid) - catalyzed solvolysis of an olefinic ester. *Makromolecular Chemistry and Physics*. 1976, Vol. 177, No 4. P. 1225–1229.
 55. Takeishi M., Watanabe T., Fujii S., Niino S., Hayama S. The effect of silver

- ion on the poly(acrylic acid) – catalyzed hydrolyses of paraffinic esters. *Makromolecular Chemistry and Physics*. 1979, Vol. 180, No 4. P. 1099–1102.
56. Кроти́кова О. А. Комплексы полиэлектролитов с частицами галогенидов серебра. Закономерности образования, свойства, перспективы применения: дис. ... д-ра хім. наук : 02.00.06. Волгоград, 2017. 137 с
 57. Помага́йло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах: монография. М.: Химия, 2000. 672 с.
 58. Сергеев Г.Б. Нанохимия: монография. М.: Изд-во МГУ, 2007. 336 с.
 59. Гриценко О.М., Суберляк О.В., Моравський В.С., Гайдук А.В. Дослідження кінетичних закономірностей хімічного осадження нікелю. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. № 1/6 (79). С. 26–31.
 60. Бойцова Т.Б., Логинов А.В., Горбунова В.В. Фотохимическое получение пленок коллоидной меди. *Журнал прикладной химии*. 1997. Т. 70, № 10. С. 1585–1590.
 61. Логинов А.В., Горбунова В.В., Бойцова Т.Б. Методы получения металлических коллоидов. *Журнал общей химии*. 1997. Т. 67, Вып. 2. С. 189–201.
 62. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий: монография. М.: Химия, 1988. 368 с.
 63. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Фотохимическое восстановление катионов серебра в полиэлектролитной матрице. *Высокомолекулярные соединения*. Б. 2000. Т. 42, № 6. С. 1069–1073.
 64. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Образование несферических наночастиц серебра при фотовосстановлении катионов в присутствии частично декарбоксилированной полиакриловой кислоты. *Высокомолекулярные соединения*. Б. 2000. Т. 42, № 12. С. 2171–2176.
 65. Zezina E.A., Emel'yanov A.I., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F., Abramchuk S.S., Feldman V.I., Zezin A.A. Radiation-induced synthesis of copper nanostructures in the films of interpolymer complexes. *Radiation Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 158. P. 115–121.

66. Zezin A.A. Synthesis of metal-polymer complexes and functional nanostructures in films and coatings of interpolyelectrolyte complexes. *Polymer Science. A*. 2019. Vol. 61, No 6. P. 754–764.
67. Ershov B.G., Sukhov N.L. A pulse radiolysis study of the process of the colloidal metal formation in aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry*. 1990. Vol. 36, No 6. P. 93–97.
68. Докучаев А.Г., Мясоедов Т.Г., Ревина А.А. Изучение влияния различных факторов на образование агрегатов серебра в обратных мицеллах под действием – облучения. *Химия высоких энергий*. 1997. Т. 31, № 5. С. 353–357.
69. Ревина Д.А., Егорова Е.М., Каратаева А.Д. Стабильные металлические наночастицы в обратно-мицеллярных системах. Синтез, свойства и применение. *Журнал физической химии*. 1999. Т. 73, № 10. С. 1897–1904.
70. Криохимия / Под ред. М. Москoviца, Г. Озина. М.: Мир, 1979. 594 с.
71. Busman H.-G., Guenter B., Meyer U. Polymer matrix composites filled with nanoporous metal powders: preparation and electrical properties. *Nanostructured Materials*. 1999. Vol. 12, No 1–4. P. 531–534.
72. Kim S.Y., Yu J.H., Lee J.S. The characteristics of nanosized TiO₂ powders synthesized by chemical vapor condensation. *Nanostructured Materials*. 1999. Vol. 12, No 1–4. P. 471–474.
73. Zhu J., Aruna S.T., Koltypin Y., Gedanken A.A Novel method for the preparation of lead selenide: pulse sonoelectrochemical synthesis of lead selenide nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 2000. Vol. 12, No 1. P. 143–147.
74. Zhu J., Liu S., Palchik O., Koltypin Y., Gedanken A. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods. *Langmuir*. 2000. Vol. 16, No 16. P. 6396–6399.
75. Schmid G., Klein N., Morum B., Lehnert A. Two, four, five-shell clusters and colloids. *Pure and Applied Chemistry*. 1990. Vol. 62, No 6. P. 1175–1177.
76. Belloni J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis. *Catalysis Today*. 2006. Vol. 113, No 3–4. P. 141.

77. Ершов Б.Г. Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах: получение и свойства. *Успехи химии*. Т. 66, № 2. 1997. С. 103–116.
78. Macanãs J., Farre M., Muñoz M., Alegret S., Muraviev D.N. Preparation and characterization of polymer - stabilized metal nanoparticles for sensor applications. *Physica Status Solidi. A*. 2006. Vol. 203, No 6. P. 1194–1200.
79. Ershov B.G. Short-lived metal clusters in aqueous solutions: formation, identification, and properties. *Russian Chemical Bulletin*. 1999. Vol. 48, No 1. P. 1–15.
80. Kimoto K., Nashida I., Takahashi H., Kato H. A study of lithium clusters by means of a quadrupole mass analyzer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1980. Vol. 19, No 10. P. 1821.
81. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов в водных растворах : монография. Минск: Изд-во «Университетское», 1987.
82. Henglein A. Electrochemie der metalle. DOCHEMA Monogr. 1983. Vol. 93, No 163. P. 1914–1931.
83. Bradley J.S., Millar J.M., Hill E.W. Surface chemistry on colloidal metals: a high-resolution NMR study of carbon monoxide adsorbed on metallic palladium crystallites in colloidal suspension. *Journal of the American Chemical Society*. 1991. Vol. 113, No 10. P. 4016–4017.
84. El-Shall M.S., Slack W. Ultrafine metal particles in polymers and the formation of periodic polymer stripes. *Macromolecules*. 1995. Vol. 28, No 24. P. 8456 – 8458.
85. Golden J.H., Deng H., DiSalvo F.J., Frechet J.M.J., Thompson P.M. Monodisperse metal clusters 10 angstroms in diameter in a polymeric host: the "monomer as solvent" approach. *Science*. 1995. Vol. 268, No 5216. P. 1463–1466.
86. Sankaran V., Yue J., Cohen R.E., Schrock R.R., Silbey R.J. Synthesis of zinc sulfide clusters and zinc particles within microphase-separated domains of organometallic block copolymers. *Chemistry of Materials*. 1993. Vol. 5, No 8. P. 1133–1142.

87. Литманович А.А., Паписов И.М. Получение нанокомпозиов в процессах, контролируемых макромолекулярными псевдоматрицами. Теоретическое рассмотрение. *Высокомолекулярные соединения*. Б. 1997. Т. 39, № 2. Р. 323–326.
88. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович Ф.Ф., Паписов И.М. Узнавание и замещение во взаимодействиях макромолекул и наночастиц. *Высокомолекулярные соединения*. Б. 1988. Т. 40, № 1. С. 100 – 101.
89. Кабанов В.А. Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах. *Высокомолекулярные соединения*. А. 1979. Т. 21, № 2. 243–281.
90. Помагайло А.Д., Уфлянд И.Е., Вайнштейн Э.Ф. Пространственная организация макромолекулярных металлохелатов. *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 9. С. 913–934.
91. Mostafavi M., Keghouche N., Delcourt M.-O., Belloni J. Ultra-slow aggregation process for silver clusters of a few atoms in solution. *Chemical Physics Letters* 1990. Vol. 167, No 3. P. 193–197.
92. Remita S., Orts J.M., Feliu J.M., Mostafavi M., Delcourt M.O. STM identification of silver oligomer clusters prepared by radiolysis in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*. 1994. Vol. 218, No 1–2. P. 115–121.
93. Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and nanoparticles. Berlin: Springer, 2007. 105 p.
94. Zezin A.A. Synthesis of hybrid materials in polyelectrolyte matrixes: control over sizes and spatial organization of metallic nanostructures. *Polymer Science*. С. 2016. Vol. 58, No 1. P. 118–130.
95. Keita B., Nadjo L., de Cointet C., Amblard J., Belloni J. STM investigation of platinum oligomer clusters prepared by radiolysis. *Chemical Physics Letters*. 1996. Vol. 249, No 5–6. P. 297–303.
96. Паписов И.М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов. *Высокомолекулярные*

- соединения. Б. 1997. Т. 39, № 3. Р. 562 – 574.
97. Papisov I.M., Litmanovich A.A. On recognition phenomena in polymer–minute particle interactions and pseudomatrix processes. *Colloids Surfaces. A*. 1999. Vol 151, No 3. P. 399–408.
 98. Хаин В.С., Волков А.А. О восстановительной активности водных растворов ВН_4^- иона. *Химия неорганических гидридов: Сб. научн. трудов / Отв. ред. Р.Т. Кузнецов*. М.: Наука, 1990. С. 38.
 99. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия: монография. М.: Наука, 1985.
 100. Реактивы для технического анализа: Справ. изд. / П.П. Коростелев. М.: Металлургия, 1988. 384 с.
 101. Wang Y., Asefa T. Poly(allylamine)-stabilized colloidal copper nanoparticles: synthesis, morphology, and their surface-enhanced Raman scattering properties. *Langmuir*. 2010. Vol. 26, No 10. P. 7469–7474.
 102. Zhong Y.L., Tao W.W., Wei C. Copper nanoclusters: Synthesis, characterization and properties. *Chinese Science Bulletin*. 2012. Vol. 57. No 1. P. 41–47.
 103. Joshi S.S., Patil S.F., Lyer V., Mahumuni S. Radiation induced synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Nanostructured Materials*. 1998. Vol. 10, No 7. P. 1135–1144.
 104. Park S., Gorte R.J., Vohs J.M. Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Applied Catalysis. A*. 2000. Vol. 200, No 1–2. P. 55–61.
 105. Ressler T.B., Knierp L., Kasatkin I., Schlögl R. The microstructure of copper zinc oxide catalysts: bridging the materials gap. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44, No 30. P. 4704–4707.
 106. Vukojevic S., Trapp O., Grunwaldt J., Kiener C., Schuth F. Quasi –homogeneous methanol synthesis over highly active copper nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44, No 48. P. 7978– 7981.
 107. Huang L., Lee E., Kim K. Electrodeposition of monodisperse copper nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite electrode with modulation potential

- method. *Colloids Surfaces. A*. 2005. Vol. 262, No 1–3. P. 125–131.
108. Wang T., Hu J.-S., Yang W., Zhang H.-M. Electrodeposition of monodispersed metal nanoparticles in a nafion film: Towards highly active nanocatalysts. *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10, No 5. P. 814–817.
 109. Kumar R.V., Mastai Y., Diamanta Y., Gedanken A. Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu₂O embedded in a polyaniline matrix. *Journal of Materials Chemistry*. 2001. Vol. 11, No 4. P. 1209–1213.
 110. Fanning J.C., Brooks B.C., Hoeglund A.B., Pelletier D.A., Wadford J.A. The reduction of nitrate and nitrite ions in basic solution with sodium borohydride in the presence of copper(II) ions. *Inorganica Chimica Acta*. 2000. Vol. 310, No 1. P. 115–119.
 111. Pud A.A., Nikolayeva O.A., Vretic L.O., Noskov Yu.V., Ogurtsov N.A., Kruglyak O.S., Fedorenko E.A. New nanocomposites of polystyrene with polyaniline doped with lauryl sulfuric acid. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 493–503.
 112. Ershov B.G. Colloidal copper in aqueous solutions: radiation-chemical reduction, mechanism of formation, and properties. *Russian Chemical Bulletin*. 1994. Vol. 43, No 1. P. 16–21.
 113. Zezin A.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Danelyan G.V., Dyo V.V., Plamper F.A., Müller A.H., Pergushov D.V. Efficient size control of copper nanoparticles generated in irradiated aqueous solutions of star-shaped polyelectrolyte containers. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. Vol 17. 11490– 11498.
 114. Litmanovich O.E., Litmanovich E.A., Tatarinov V.S., Eliseeva E.A. Effect of pH on complexation in mixed dilute aqueous solutions of poly(acrylic acid), poly(ethylene glycol), and Cu²⁺ ions. *Polymer Science. A*. 2014. Vol. 56, No 2. P. 117–128.
 115. Khatouri J., Mostafavi M., Amblard J., Belloni J. Radiation-induced copper aggregates and oligomers. *Chemical Physics Letters*. 1992. Vol. 191, No 3–4. P. 351–356.

116. Litmanovich O.E., Ostaeva G.Yu., Tatarinov V.S., Bogdanov A.G., Papisov I.M. Effect of complexation of poly(acrylic acid) with Cu^{2+} ions on the size of copper nanoparticles prepared via reduction in aqueous solutions. *Polymer Science. B.* 2010. Vol. 52, No 7–8. P. 397–407.
117. Wang Y., Shi Y.-F., Chen Y.-B., Wun L.-M. Hydrazine reduction of metal ions to porous submicro-structures of Ag, Pd, Cu, Ni, and Bi. *Journal of Solid State Chemistry.* 2012. Vol. 191. P. 19–26.
118. Usman M.S., Ibrahim N.A., Shamel K., Zainuddin N., Yunus W.M.Z.W. Copper nanoparticles mediated by chitosan: synthesis and characterization via chemical methods. *Molecules.* 2012. Vol. 17, No 12. P. 14928–14936.
119. Huang H.H., Yan F.Q., Kek Y.M., Chew C.H., Xu G.Q., Ji W., Oh P.S., Tang S.H. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles. *Langmuir.* 1997. Vol. 13, No 2. 172–175.
120. Wu S. Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC. *Materials Letters.* 2007. Vol. 61, No 4–5. P. 1125–1129
121. Xiong J., Wang Y., Xue Q., Wu X. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid. *Green Chemistry.* 2011. Vol. 13, No 4. P. 900–904.
122. Pomogailo, A.D., Kestelman, V.N. Metallopolymer nanocomposites. New York: Springer, 2005. 564 p.
123. Rosi N.L., Mirkin C.A. Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical Reviews.* 2005. Vol. 105, No 4. P. 1547–1562.
124. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Novikov M.A., Titov E.A., Sosedova L.M. Toxicity evaluation of polyvinyltriazole and a related silver-containing nanocomposite. *Russian Chemical Bulletin.* 2014. Vol. 63, No 9. P. 2126–2129.
125. Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Prozorova G.F. Functional polymer nanocomposites containing triazole and carboxyl groups. *Polymer Science. B.* 2014. Vol. 56. No 2. P. 238–246.

126. Yoksan R., Chirachanchai S. Silver nanoparticles dispersing in chitosan solution: preparation by γ -ray irradiation and their antimicrobial activities. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 115, No 1. P. 296–302.
127. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Fadeeva T.V., Sosedova L.M. Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*. 2014. Vol. 9. P. 1883–1889.
128. Fedorchuk S.V., Zheltonozhskaya T.B., Gomza Yu.P., Klymchuk D.O., Kunitskaya L.R. Morphology of silver nanoparticles in the micelle-forming block copolymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2014. Vol. 590, No 1. P. 172–178.
129. Deng Z.W., Zhu H.B., Peng B., Chen H., Sun Y.F., Gang X.D., Jin P.J., Wang J.L. Synthesis of PS/Ag nanocomposite spheres with catalytic and antibacterial activities. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4, No 10. P. 5625–5632
130. Sobczak-Kupiec A., Malina D., Wzorek Z. Zimowska M. Influence of silver nitrate concentration on the properties of silver nanoparticles. *Micro & Nano Letters*. 2011. Vol. 6, No 8. P. 656–660
131. Song K.C., Lee S.M., Park T.S., Lee B.S. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2009. Vol. 26, No 1. 153–155.
132. Kim B.-H., Oh J.-H., Han S.H., Yun Y.-J., Lee J.-S. Combinatorial polymer library approach for the synthesis of silver nanoplates. *Chemistry Materials*. 2012. Vol. 24, No 1. P. 4424–4433.
133. Roto R., Rasydta H.P., Suratman A., Aprilita N.H. Effect of reducing agents on physical and chemical properties of silver nanoparticles. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 18, No 4. P. 614–620.
134. Khan Z., Al-Thabaiti S.A., El-Mossalamy E.H., Obaid A.Y. Studies on the kinetics of growth of silver nanoparticles in different surfactant solutions *Colloids and Surfaces. B*. 2009. Vol. 73, No 2. P. 284–288.
135. Singha D., Barman N., Sahu K. A facile synthesis of high optical quality silver

- nanoparticles by ascorbic acid reduction in reverse micelles at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 413. P. 37–42.
136. Ahmad N., Sharma S., Singh V.N., Shamsi S.F., Fatma A., Mehta B.R. Biosynthesis of silver nanoparticles from *desmodium triflorum*: a novel approach towards weed utilization. *Biotechnology Research International*. 2010. Vol. 2011. P. 1–8.
 137. Seo W.-S., Kim T.-H., Sung J.-S., Song K.C. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Chemical Engineering Research*. 2004. Vol. 42, No 1. P. 78–83.
 138. Egorova E.M., Kubatiev A.A., Schvets V.I. Biological effects of metal nanoparticles. Cham: Springer, 2016. 292 p.
 139. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. Cover picture: shape - controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. Vol. 48. No 1. P. 60–103.
 140. Tao A.R., Habas S., Yang P. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small*. 2008. Vol. 4, No 3. P. 310–325.
 141. Sun Y., Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*. 2002. Vol. 298, No 5601. P. 2176–2179.
 142. Tao A.R., Sinsermsuksakul P., Yang P. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. Vol. 45. No 28. P. 4597–4601.
 143. Wiley B., Sun Y., Xia Y. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties. *Accounts of Chemical Research*. 2007. Vol. 40. No 10. P. 1067–1076.
 144. Song H., Kim F., Connor S., Somorjai G.A., Yang P. Pt nanocrystals: shape control and Langmuir–Blodgett monolayer formation. *Journal of Physical Chemistry. B*. 2005. Vol. 109, No 1. P. 188–193.
 145. Khan Z., Al-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Al-Youbi A.O. Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces. B*.

2011. Vol. 82, No 2. P. 513–517.
146. Mayer A.B.R., Mark J.E. Poly(2-hydroxyalkyl methacrylates) as stabilizers for colloidal noble metal nanoparticles. *Polymer*. 2000. Vol. 41, No 4. P. 1627–1631.
 147. Note C., Koetz J., Kosmella S., Tiersch B. Hydrophobically modified polyelectrolytes used as reducing and stabilizing agent for the formation of gold nanoparticles. *Colloid Polymer Science*. 2005. Vol. 283. P. 1334–1342.
 148. Keki S., Torok J., Deak G., Daroczi L., Zsuga M. Silver nanoparticles by PAMAM-assisted photochemical reduction of Ag^+ . *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 229. P. 550–553.
 149. Музафаров А.М., Ребров Е.А. Современные тенденции развития химии дендримеров. *Высокомолекулярные соединения С*. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015–2040.
 150. Voronov A., Kohut A., Vasylyev S., Peukert W. Mechanism of Silver Ion Reduction in Concentrated Solutions of Amphiphilic Invertible Polyesters in Nonpolar Solvent at Room Temperature. *Langmuir*. 2008. Vol. 24, No 21. P. 12587–12594.
 151. Ostaeva G.Yu., Papisov I.M., Arbuzov D.E., Papisova A.I. Specific features of nonstoichiometric interpolymer complexes of poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) as protectors of copper nanoparticles in aqueous sols. *Polymer Science. A*. 2013. Vol. 55, No 4. P. 253–257.
 152. Ostaeva G.Yu., Papisov I.M., Selishcheva E.D., Arbuzov D.E. Mutual enhancement of the complexing properties of components in tertiary systems containing copper nanoparticles, poly(acrylic acid), and poly(ethylene glycol). *Polymer Science. B*. 2010. Vol. 52, No 1–2. P. 86–90.
 153. Zezin A.A., Feldman V.I., Dudnikov A.V., Zezin S.B., Abramchuk S.S., Belopushkin S.I. Reduction of copper(II) ions in polyacrylic acid-polyethyleneimine complexes using X-ray radiation. *High Energy Chemistry*. 2009. Vol. 43. P. 100–104.
 154. Salavati-Niasari M., Fereshteh Z., Davar F. Synthesis of oleylamine capped

- copper nanocrystals via thermal reduction of a new precursor. *Polyhedron*. 2009. Vol. 28, No 1. P. 126–130.
155. Liu Z., Wang Y., Zu Y., Fu Y., Li N., Guo N., Liu R., Zhang Y. Synthesis of polyethylenimine (PEI) functionalized silver nanoparticles by a hydrothermal method and their antibacterial activity study. *Materials Science and Engineering*. C. 2014. Vol. 42. P. 31–37.
 156. Biao L., Tan S., Wang Y., Guo X., Fu Y., Xu F., Zu Y., Liu Z. Synthesis, characterization and antibacterial study on the chitosan-functionalized Ag nanoparticles. *Materials Science and Engineering*. C. 2017. Vol. 76. P. 73–80.
 157. Geczi Z., Hermann P., Köhidai L., Lang O., Köhidai Z., Meszaros T., Barocsi A., Lenk S., Zelles T. Antimicrobial silver-polyethyleneimine-poly(lactic acid) polymer composite film for coating methacrylate-based denture surfaces. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018. P. 1–9.
 158. Nootsuwan N., Sukthavorn K., Wattanathana W., Jongrungruangchok S., Veranitisagul C., Koonsaeng N., Laobuthee A. Development of antimicrobial hybrid materials from poly(lactic acid) and nano-silver coated chitosan. *Oriental Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 34. P. 683–692.
 159. Ali O. Synthesis and characterization of Ag⁰/PVA nanoparticles via photo- and chemical reduction methods for antibacterial study. *Colloids and Surfaces*. A. 2013. Vol. 436. P. 922–929.
 160. Liang S., Yang J., Zhang X., Bai Y. The thermal-electrical properties of poly(vinyl alcohol)/AgNO₃ films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 122. P. 813–818.
 161. Raghavendra G.M., Jung J., Seo J. Step-reduced synthesis of starch-silver nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. Vol. 86. P. 126–128.
 162. Cavicchioli M., Varanda L.C., Massabni A.C., Melnikov P. Silver nanoparticles synthesized by thermal reduction of a silver(I)–aspartame complex in inert atmosphere. *Materials Letters*. 2005. Vol. 59, No 28. P. 3585–3589.

163. Kim K.-Y., Gong M.-S., Park C.-K. Preparation of highly stabilized silver nanopowders by the thermal reduction and their properties. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2012. Vol. 33, No 12. P. 3987–3992.
164. Twu Y.-K., Chen Y.-W., Shih C.-M. Preparation of silver nanoparticles using chitosan suspensions. *Powder Technology*. 2008. Vol. 185, No 3. P. 251–257.
165. El-Rafie M.H., El-Naggar M.E., Ramadan M.A., Foudaa M.M.G., Al-Deyab S.S., Hebeish A. Environmental synthesis of silver nanoparticles using hydroxypropyl starch and their characterization. *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 86, No 12. P. 630–635.
166. Hebeish A., El-Naggar M.E., Fouda M.M.G., Ramadan M.A., Al-Deyab S.S., El-Rafie M.H. Highly effective antibacterial textiles containing green synthesized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 86, No 2. P. 936–940.
167. Dara P.K., Mahadevan R., Digita P.A., Visnuvinayagam S., Kumar L.R.G., Mathew S., Ravishankar C.N., Anandan R. Synthesis and biochemical characterization of silver nanoparticles grafted chitosan (Chi-Ag-NPs): in vitro studies on antioxidant and antibacterial applications. *SN Applied Sciences*. 2020. Vol. 2. P. 665.
168. Lv Y., Long Z., Song C., Dai L., He H., Wang P. Preparation of dialdehyde chitosan and its application in green synthesis of silver nanoparticles. *BioResources*. 2013. Vol. 8, No 4. P. 6161–6172.
169. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
170. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
171. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 864 с.
172. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. Киев: Наукова думка, 2008. 248 с.
173. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. К.: Наукова думка, 1982. 296 с.

174. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample. *Journal of Colloid Interface Science*. 1966. Vol. 21, No 1. P. 24–34.
175. Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lysenkov E.A. Analysis of the Thermal conductivity of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes and carbon black. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2014. Vol. 6, No 1. P. 1015–1021.
176. Лисенков Е.А. Перколяційні явища у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок: дис. ... докт. фізмат. наук: 01.04.19. Київ, 2018. 381 с.
177. Kalogeras I.M., Roussos M., Vassilikou-Dova A., Spanoudaki A., Pissis P., Savelyev Y.V., Shtompel V.I., Robota L.P. Structure and relaxation dynamics of poly(amide urethane)s with bioactive transition metal acetyl acetonates in hard blocks. *The European Physical Journal E*. 2005. Vol. 18. P. 467–481.
178. Case C.L., Johnson T.R. Laboratory experiments in microbiology. Benjamin Cummings Pub Inc.: California, 1984. P. 126–129.
179. Demchenko V., Riabov S., Sinelnikov S., Radchenko O., Kobylinskyi S., Rybalchenko N. Novel approach to synthesis of silver nanoparticles in interpolyelectrolyte complexes based on pectin, chitosan, starch and their derivatives. *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 242. P. 1–13.
180. Demchenko V., Riabov S., Iurzhenko M., Rybalchenko N. A novel method for the formation of silver-containing nanocomposites – thermochemical reduction of Ag^+ ions in polymer films. *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019), Springer Proceedings in Physics* / Ed. A.D. Pogrebnjak and O. Bondar. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020. Vol. 240. P. 187–193.
181. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Сінельніков С.І., Радченко О.А., Рябов С.В. Особливості структури та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів і сформованих із них металовмісних нанокомпозитів на основі функціоналізованих крохмалів і поліетиленіміну. *Полімерний журнал*.

2019. Т. 41, № 1. С. 34–40.
182. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Синельников С.І., Радченко О.А., Рябов С.В. Структура та термомеханічні властивості нанокомпозитів типу полімер-метал на основі поліелектролітного комплексу (хітозан–карбоксильований β -циклодекстрин) та наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ і Ag^0 . *Полімерний журнал*. 2020. Т. 42, № 1. С.55–62.
 183. Bigucci F., Luppi B., Cerchiara T., Sorrenti M., Bettinetti G., Rodriguez L., Zecchi V. Chitosan/pectin polyelectrolyte complexes: Selection of suitable preparative conditions for colon-specific delivery of vancomycin. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2008. Vol. 35, No 5. P. 435–441.
 184. Cyras V.P., Manfredi L.B., Ton-That M.-T., Varzquez A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 2008. Vol. 73, No 1. P. 55–63.
 185. Rajeh A, Morsi M.A., Elashmawi I.S. Enhancement of spectroscopic, thermal, electrical and morphological properties of polyethylene oxide/carboxymethyl cellulose blends: Combined FT-IR/DFT. *Vacuum*. 2019. Vol. 159. P. 430–440.
 186. Orel L. Kobrina L., Sinelnikov S., Boiko V., Demchenko V., Riabov S. β -cyclodextrin-containing pseudorotaxanes as building blocks for cross-linked polymers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2018. Vol. 92. P. 273–280.
 187. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Поліщук Т.А. Структурна організація, термомеханічні та електричні властивості поліелектролітних комплексів на основі пектину та поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2015. Т. 37, № 4. С. 347–353.
 188. Kwei T.K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. 1984. Vol. 22, No 6. P. 307–313.
 189. Pennacchia C.M., Perce E.M., Kwei T.K., Bulkin B.J., Chen J.-P. Compatibility of substituted phenol condensation resin with poly(methyl methacrylate).

- Macromolecules*. 1986. Vol. 19, No 4. P. 973–977.
190. Демченко В.Л. Поліелектролітні комплекси на основі пектину та полі(4-вінілпіридину): структура та термомеханічні властивості. *Полімерний журнал*. 2016. Т. 38, № 1. С. 34–39.
 191. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Поліщук Т.А., Керча Ю.Ю. Вплив хімічної будови аніонного поліелектроліту на структуру поліелектролітних комплексів. *XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук „ВМС–2013“: тези доповідей* (м. Київ, Україна, 7–10 жовтня 2013 р). Київ, 2013. С. 349–350.
 192. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Гончаренко Л.А. Структура та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів на основі карбоксиметилцелюлози та поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39, № 1. С.39–43.
 193. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Овсянкіна В.О., Рябов С.В. Рентгенографічне дослідження впливу іонної сили катіонного поліелектроліту на структуру поліелектролітних комплексів. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40, № 2. С. 121–127.
 194. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Мужев В.В., Керча Ю.Ю. Структура и свойства полиэлектролитных комплексов на основе Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и поли-4-винилпиридинхлорида. *Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение*. 2015. № 21. С. 58–63.
 195. Демченко В.Л. Структура потрійних полімер-металічних комплексів і наноккомпозитів на їх основі. *VII відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС–2012“: тези доповідей* (м. Київ, Україна, 15–18 жовтня 2012 р). Київ, 2012. С. 23.
 196. Демченко В.Л., Рябов С.В., Крук А.С., Москаленко О.В., Кобилінський С.М. Структура та антимікробні властивості срібловмісних наноккомпозитів пектин–Ag–хітозан. *Конференція молодих вчених „Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології“ (СМФХТ–2019): матеріали конференції* (Ужгород, Україна, 27–31 травня 2019 р). Ужгород, 2019. С. 152–153.
 197. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte

- complex and Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles: Structure, thermomechanical and electric properties. *European Polymer Journal*. 2016. Vol. 75. 310–316.
198. Демченко В.Л., Рябов С.В., Штомпель В.І., Рибальченко Н.П. Структурна організація та антимікробна активність наноккомпозитів на основі пектину, поліетиленіміну та наночастинок міді чи срібла. *VIII відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС–2016“*: тези доповідей (м. Київ, Україна, 20–21 жовтня 2016 р). Київ, 2016. С. 44–45.
 199. Пат. на винахід № 114386 Україна, МПК (2006) C08J 3/00 B82Y 30/00, B82B 3/00. Спосіб одержання металонаповнених полімерних наноккомпозитів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Штомпель В.І., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № а201607725; заявл. 13.07.2016; опубл. 25.05.2017; Бюл. № 10.
 200. Demchenko V., Riabov S., Rybalchenko N., Goncharenko L., Kobylinskyi S., Shtompel' V. X-ray study of structural formation, thermomechanical and antimicrobial properties of copper-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method. *European Polymer Journal*. 2017. Vol. 96. P. 326–336.
 201. Demchenko V.L., Kobylinskyi S.M., Riabov S.V., Shtompel V.I., Iurzhenko M.V., Rybalchenko N.P. Novel approach to formation of silver-containing nanocomposites by thermochemical reduction of Ag⁺ ions in interpolyelectrolyte-metal complexes. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10, No 12. P. 5409–5419. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01368-0>.
 202. Демченко В.Л., Рябов С.В., Рибальченко Н.П., Гончаренко Л.А. Наноккомпозити пектин–Ag⁰–поліетиленімін: структурна організація, термомеханічні властивості та антимікробна активність. *VI Міжнародна наукова конференція НАНСИС–2016*: тези (м. Київ, Україна, 1–2 грудня 2016 р). Київ, 2016. С. 55.
 203. Demchenko V.L., Riabov S.V. X-ray study of structural formation of Silver-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2017)*: book of abstract (Chernivtsi, Ukraine, August

- 23–26 2017). Chernivtsi, 2017. P. 166.
204. Demchenko V., Riabov S., Lobko Ye. Structure and antimicrobial properties of nanocomposites based on pectin/PEI/Ag. *2017 IEEE 7th International conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2017): proceedings* (Zatoka, Ukraine, September 10–15 2017). Zatoka, 2017. P. 11.1–11.4.
205. Пат. на винахід № 116751 Україна, МПК (2006) C08J 3/00 C08J 3/20 (2006.01), B82B 3/00, B82Y 30/00. Спосіб одержання металонаповнених полімерних нанокомпозитних матеріалів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № а201706665; заявл. 27.06.2017; опубл. 25.04.2018; Бюл. № 8.
206. Мамуня Є.П., Левченко В.В., Паращенко І.М., Лебедєв Є.В. Теплопровідність і електропровідність полімер-металевих нанокомпозитів з 1D структурою наповнювача, сформованого в магнітному полі. *Полімерний журнал*. 2016. Т. 38, № 1. С. 3–17.
207. Демченко В.Л., Юрженко М.В., Кобилінський С.М., Рябов С.В. Полімерні нанокомпозити на основі полілактиду та наночастинок срібла. *Сьома Міжнародна конференція «Космічні технології: сучасне та майбутнє»*: тези доповідей (м. Дніпро, Україна, ДП «КБ «Південне», 21–24 травня 2019 р). Дніпро, 2019. С.75.
208. Demchenko V.L., Shtompel V.I. Structural organization and properties of nanocomposites formed from triple polyelectrolyte-metal complexes pectin–Cu(II)–polyethyleneimine. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2014): book of abstract* (Lviv, Ukraine, August 27–30 2014). Lviv, 2014. P. 136.
209. Пат. на корисну модель № 109532 Україна, МПК (2016.01) C08J 3/00. Спосіб отримання металовмісних полімерних нанокомпозитів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Штомпель В.І., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201602239; заявл. 09.03.2016; опубл. 25.08.2016; Бюл. № 16.

210. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Кобилінський С.М., Керча Ю.Ю. Мікрогетерогенна структура та термомеханічні властивості потрійних полімер–металевих систем. *Доповіді НАН України*. 2013. № 4. С. 116–122.
211. Demchenko V.L., Shtompel V.I., Riabov S.V., Goncharenko L.A., Kobylinskyi S.M., Iurzhenko M.V. Preparation and characterization of Cu/Cu₂O-containing nanocomposites based on interpolyelectrolyte complexes of pectin–polyethyleneimine. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10, No 12. P. 5479–5488. [https://DOI: 10.1007/s13204-020-01395-x](https://doi.org/10.1007/s13204-020-01395-x).
212. Demchenko V.L., Shtompel V.I. Thermomechanical and electrical properties of triple polyelectrolyte-metal complexes of pectin–polyethyleneimine–Cu²⁺ and nanocomposites based on them. *VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications»*: abstracts of reports (Ivano-Frankivsk region, Bukovel, Ukraine, October 1–4 2014). Bukovel, 2014. P. 35.
213. Demchenko V.L., Riabov S.V., Shtompel V.I. Structuring, thermomechanical and electrical properties of nanocomposites based on pectin, polyethyleneimine and Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles. *The 3rd CEEP Workshop on Polymer Science: Proceedings* (Iasi, Romania, September 23–26 2015). Iasi, Romania, 2015. P. 102–106.
214. Demchenko V.L., Riabov S.V., Shtompel V.I., Kobylinskyi S.M., Goncharenko L.A. Effect of the type of reducing agents of copper ions in interpolyelectrolyte-metal complexes on the structure and properties of copper-containing nanocomposites. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, No 2. P. 322–328.
215. Демченко В.Л. Структурна організація і термомеханічні властивості нанокомпозитів, сформованих з інтерполіелектроліт-металічних комплексів пектин–Cu²⁺–П4ВП. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, № 1. С. 157–167.
216. Демченко В.Л. Особливості структурної організації та термомеханічні властивості нанокомпозитів на основі карбоксиметилцелюлози, поліетиленіміну та наночастинок Cu/Cu₂O. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*.

2017. Т. 15, № 1. С. 163–173.
217. Демченко В.Л., Рябов С.В., Орел Л.А. Структура та термомеханічні властивості нанокомпозитів на основі карбоксиметилцелюлози, поліетиленіміну та наночастинок Cu/Cu₂O. *XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук „ВМС–2018“*: тези доповідей (Київ, Україна, 15–18 жовтня 2018 р). Київ, 2018. С. 88.
 218. Demchenko V., Riabov S., Kobylinskyi S. Silver-containing polymer nanocomposites. *2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2018)*: proceedings (Zatoka, Ukraine, September 9–14 2018). Zatoka, 2018. P. 03TFNMC20-1–4.
 219. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Гончаренко Л.А. Особливості структурної організації та антимікробна активність нанокомпозитів пектин–Ag–поліетиленімін, отриманих хімічним і термохімічним відновленням іонів срібла. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40, № 1. С. 31–35.
 220. Demchenko V., Riabov S., Kobylinskyi S., Goncharenko L., Rybalchenko N., Kruk A., Moskalenko O., Shut M. Effect of the type of reducing agents of silver ions in interpolyelectrolyte-metal complexes on the structure, morphology and properties of silver-containing nanocomposites. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, No 1. P. 1–9.
 221. Demchenko V.L., Shtompel' V.I. Structuring, morphology, and thermomechanical properties of nanocomposites formed from ternary polyelectrolyte–metal complexes based on pectin, polyethyleneimine, and CuSO₄. *Polymer Science*. 2014. Vol. 56, No 6. P. 927–934.
 222. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S., Lysenkov E. Constant electric and magnetic fields effect on the structuring and thermomechanical and thermophysical properties of nanocomposites formed from pectin–Cu²⁺–polyethyleneimine interpolyelectrolyte–metal complexes. *Nanoscale Research Letters*. 2015. Vol. 10. P. 479–485.
 223. Пат. на корисну модель № 98259 Україна, МПК (2015.01) C08J 3/00, C08J

- 3/28 (2006.1). Спосіб отримання метал-полімерних нанокompatитів / Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Гончаренко Л.А.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201411323; заявл. 17.10.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. № 8.
224. Демченко В.Л. Структура та властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів, підданих дії постійного магнітного поля. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2013. Т. 11, № 3. С. 595–604.
225. Демченко В.Л. Структура и свойства систем на основе полиэлектролитных комплексов и солей CuSO_4 , NiSO_4 или CoSO_4 , подверженных действию постоянного магнитного поля. *IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС–2013): тезисы* (г. Киев, Украина, 19–22 ноября 2013 г). Киев, 2013. С. 98.
226. Demchenko V.L. Specific features of the structural organization and thermomechanical properties of pectin– Ag^0 –P4VP nanocomposites formed under the action of constant magnetic field. *Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 444–452.
227. Demchenko V., Riabov S., Shtompel' V. X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 235–240.
228. Demchenko V.L. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex poly(4-vinylpyridine) –pectin and Ag^0 nanoparticles formed under the effect of magnetic or electric field: structure and thermomechanical properties. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2016): book of abstract* (Lviv, Ukraine, August 24–27 2016). Lviv, 2016. P. 58.
229. Demchenko V.L., Riabov S.V. Silver-containing polymer nanocomposites obtained by the chemical and thermochemical reduction methods. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2018): book of abstract* (Kyiv, Ukraine, August 27–30 2017). Kyiv, 2018. P. 291.
230. Demchenko V.L., Shtompel' V.I., Riabov S.V. DC field effect on the structuring

- and thermomechanical and electric properties of nanocomposites formed from pectin–Cu²⁺–polyethyleneimine ternary polyelectrolyte–metal complexes. *Polymer Science*. 2015. Vol. 57, No 5. P. 635–643.
231. Demchenko V.L. An innovative method of nanocomposites' formation under the action of a constant electric field. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials «NANO–2015»*: book of abstract (Lviv, Ukraine, August 26–29 2015). Lviv, 2015. P. 51.
232. Пат. на корисну модель № 98286 Україна, МПК (2015.01) C08J 3/00, C08J 3/28 (2006.1). Спосіб отримання метал-полімерних нанокомпозитних матеріалів / Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Гончаренко Л.А.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201411617; заявл. 27.10.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. № 8.
233. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Рябов С.В. Вплив постійного електричного поля на структуру та термомеханічні властивості поліелектролітного комплексу на основі полістиролсульфонату і полі(діалілдиметиламіно) хлориду. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39, № 4. С. 227–231.
234. Демченко В.Л. Формування срібловмісних полімерних нанокомпозитів відновленням йонів Ag⁺ в поліелектроліт-металічних комплексах під дією електричного поля. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. Т. 55, № 6. С. 57–61.

ДОДАТОК

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Demchenko V., Riabov S., Sinelnikov S., Radchenko O., Kobylinskyi S., Rybalchenko N. Novel approach to synthesis of silver nanoparticles in interpolyelectrolyte complexes based on pectin, chitosan, starch and their derivatives. *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 242. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116431>.
2. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex and Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles: Structure, thermomechanical and electric properties. *European Polymer Journal*. 2016. Vol. 75. 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.004>.
3. Demchenko V.L., Kobylinskyi S.M., Riabov S.V., Shtompel V.I., Iurzhenko M.V., Rybalchenko N.P. Novel approach to formation of silver-containing nanocomposites by thermochemical reduction of Ag⁺ ions in interpolyelectrolyte-metal complexes. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10, No 12. P. 5409–5419. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01368-0>.
4. Demchenko V., Riabov S., Shtompel' V. X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 235–240. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1967-2>.
5. Demchenko V.L., Shtompel' V.I. Structuring, morphology, and thermomechanical properties of nanocomposites formed from ternary polyelectrolyte–metal complexes based on pectin, polyethyleneimine, and CuSO₄. *Polymer Science*. 2014. Vol. 56, No 6. P. 927–934. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060049>.
6. Demchenko V., Riabov S., Kobylinskyi S., Goncharenko L., Rybalchenko N., Kruk A., Moskalenko O., Shut M. Effect of the type of reducing agents of silver ions in interpolyelectrolyte-metal complexes on the structure, morphology and properties of

- silver-containing nanocomposites. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, No 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64079-0>.
7. Demchenko V., Riabov S., Rybalchenko N., Goncharenko L., Kobylinskyi S., Shtompel' V. X-ray study of structural formation, thermomechanical and antimicrobial properties of copper-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method. *European Polymer Journal*. 2017. Vol. 96. P. 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.057>.
 8. Demchenko V.L., Shtompel V.I., Riabov S.V., Goncharenko L.A., Kobylinskyi S.M., Iurzenko M.V. Preparation and characterization of Cu/Cu₂O-containing nanocomposites based on interpolyelectrolyte complexes of pectin–polyethyleneimine. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10, No 12. P. 5479–5488. <https://DOI:10.1007/s13204-020-01395-x>.
 9. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S., Lysenkov E. Constant electric and magnetic fields effect on the structuring and thermomechanical and thermophysical properties of nanocomposites formed from pectin–Cu²⁺–polyethyleneimine interpolyelectrolyte–metal complexes. *Nanoscale Research Letters*. 2015. Vol. 10. P. 479–485. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1181-z>.
 10. Demchenko V.L., Shtompel' V.I., Riabov S.V. DC field effect on the structuring and thermomechanical and electric properties of nanocomposites formed from pectin–Cu²⁺–polyethyleneimine ternary polyelectrolyte–metal complexes. *Polymer Science*. 2015. Vol. 57, No 5. P. 635–643. <https://doi.org/10.1134/S0965545X15050065>.
 11. Demchenko V.L., Riabov S.V., Shtompel V.I., Kobylinskyi S.M., Goncharenko L.A. Effect of the type of reducing agents of copper ions in interpolyelectrolyte-metal complexes on the structure and properties of copper-containing nanocomposites. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, No 2. P. 322–328. <https://doi.org/10.15407/fm27.02.322>.
 12. Demchenko V.L. Specific features of the structural organization and thermomechanical properties of pectin–Ag⁰–P4VP nanocomposites formed under

- the action of constant magnetic field. *Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 444–452. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0093-3>.
13. Demchenko V., Riabov S., Iurzhenko M., Rybalchenko N. A novel method for the formation of silver-containing nanocomposites – thermochemical reduction of Ag^+ ions in polymer films. *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019), Springer Proceedings in Physics* / Ed. A.D. Pogrebnjak and O. Bondar. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020. Vol. 240. P. 187–193. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_17.
 14. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Поліщук Т.А. Структурна організація, термомеханічні та електричні властивості поліелектролітних комплексів на основі пектину та поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2015. Т. 37, № 4. С. 347–353.
 15. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Гончаренко Л.А. Структура та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів на основі карбоксиметилцелюлози та поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39, № 1. С.39–43.
 16. Демченко В.Л. Формування срібловмісних полімерних нанокompозитів відновленням йонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах під дією електричного поля. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. Т. 55, № 6. С. 57–61.
 17. Демченко В.Л. Поліелектролітні комплекси на основі пектину та полі(4-вінілпіридину): структура та термомеханічні властивості. *Полімерний журнал*. 2016. Т. 38, № 1. С. 34–39.
 18. Демченко В.Л. Структура та властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів, підданих дії постійного магнітного поля. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2013. Т. 11, № 3. С. 595–604.
 19. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Рябов С.В. Вплив постійного електричного поля на структуру та термомеханічні властивості поліелектролітного

- комплексу на основі полістиролсульфонату і полі(діалілдиметиламіно) хлориду. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39, № 4. С. 227–231.
20. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Кобилінський С.М., Керча Ю.Ю. Мікрогетерогенна структура та термомеханічні властивості потрійних полімер–металевих систем. *Доповіді НАН України*. 2013. № 4. С. 116–122.
 21. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Сінельников С.І., Радченко О.А., Рябов С.В. Особливості структури та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів і сформованих із них металовмісних наноккомпозитів на основі функціоналізованих крохмалів і поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2019. Т. 41, № 1. С. 34–40.
 22. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Мужев В.В., Керча Ю.Ю. Структура и свойства полиэлектролитных комплексов на основе Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и поли-4-винилпиридинхлорида. *Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение*. 2015. № 21. С. 58–63.
 23. Демченко В.Л. Структурна організація і термомеханічні властивості наноккомпозитів, сформованих з інтерполіелектроліт–металічних комплексів пектин– Cu^{2+} –П4ВП. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, № 1. С. 157–167.
 24. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Овсянкіна В.О., Рябов С.В. Рентгенографічне дослідження впливу іонної сили катіонного поліелектроліту на структуру поліелектролітних комплексів. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40, № 2. С. 121–127.
 25. Демченко В.Л. Особливості структурної організації та термомеханічні властивості наноккомпозитів на основі карбоксиметилцеллюлози, поліетиленіміну та наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15, № 1. С. 163–173.
 26. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Гончаренко Л.А. Особливості структурної організації та антимікробна активність наноккомпозитів пектин–Ag–поліетиленімін, отриманих хімічним і термохімічним відновленням іонів срібла. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40, № 1. С. 31–35.

27. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Синельников С.І., Радченко О.А., Рябов С.В. Структура та термомеханічні властивості наноккомпозитів типу полімер-метал на основі поліелектролітного комплексу (хітозан-карбоксильований β -циклодекстрин) та наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ і Ag^0 . *Полімерний журнал*. 2020. Т. 42, № 1. С.55–62.
28. Демченко В.Л. Структура потрійних полімер-металічних комплексів і наноккомпозитів на їх основі. *VII відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС–2012“*: тези доповідей (м. Київ, Україна, 15–18 жовтня 2012 р). Київ, 2012. С. 23.
29. Демченко В.Л. Структура и свойства систем на основе полиэлектролитных комплексов и солей CuSO_4 , NiSO_4 или CoSO_4 , подверженных действию постоянного магнитного поля. *IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС–2013)*: тезисы (г. Киев, Украина, 19–22 ноября 2013 г). Киев, 2013. С. 98.
30. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Поліщук Т.А., Керча Ю.Ю. Вплив хімічної будови аніонного поліелектроліту на структуру поліелектролітних комплексів. *XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук „ВМС–2013“*: тези доповідей (м. Київ, Україна, 7–10 жовтня 2013 р). Київ, 2013. С. 349–350.
31. Demchenko V.L., Shtompel V.I. Structural organization and properties of nanocomposites formed from triple polyelectrolyte-metal complexes pectin– Cu(II) –polyethyleneimine. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2014)*: book of abstract (Lviv, Ukraine, August 27–30 2014). Lviv, 2014. P. 136.
32. Demchenko V.L., Shtompel V.I. Thermomechanical and electrical properties of triple polyelectrolyte-metal complexes of pectin–polyethyleneimine– Cu^{2+} and nanocomposites based on them. *VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications»*: abstracts of reports (Ivano-Frankivsk region, Bukovel, Ukraine, October 1–4 2014). Bukovel, 2014. P. 35.
33. Demchenko V.L. An innovative method of nanocomposites' formation under

- the action of a constant electric field. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials «NANO–2015»*: book of abstract (Lviv, Ukraine, August 26–29 2015). Lviv, 2015. P. 51.
34. Demchenko V.L., Riabov S.V., Shtompel V.I. Structuring, thermomechanical and electrical properties of nanocomposites based on pectin, polyethyleneimine and Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles. *The 3rd CEEP Workshop on Polymer Science: Proceedings* (Iasi, Romania, September 23–26 2015). Iasi, Romania, 2015. P. 102–106.
 35. Demchenko V.L. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex poly(4-vinylpyridine) –pectin and Ag⁰ nanoparticles formed under the effect of magnetic or electric field: structure and thermomechanical properties. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2016)*: book of abstract (Lviv, Ukraine, August 24–27 2016). Lviv, 2016. P. 58.
 36. Демченко В.Л., Рябов С.В., Штомпель В.І., Рибальченко Н.П. Структурна організація та антимікробна активність нанокомполімерів на основі пектину, поліетиленіміну та наночастинок міді чи срібла. *VIII відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС–2016“*: тези доповідей (м. Київ, Україна, 20–21 жовтня 2016 р). Київ, 2016. С. 44–45.
 37. Демченко В.Л., Рябов С.В., Рибальченко Н.П., Гончаренко Л.А. Нанокомполімери пектин–Ag⁰–поліетиленімін: структурна організація, термомеханічні властивості та антимікробна активність. *VI Міжнародна наукова конференція НАНСИС–2016*: тези (м. Київ, Україна, 1–2 грудня 2016 р). Київ, 2016. С. 55.
 38. Demchenko V.L., Riabov S.V. X-ray study of structural formation of Silver-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2017)*: book of abstract (Chernivtsi, Ukraine, August 23–26 2017). Chernivtsi, 2017. P. 166.
 39. Demchenko V., Riabov S., Lobko Ye. Structure and antimicrobial properties of nanocomposites based on pectin/PEI/Ag. *2017 IEEE 7th International conference*

- on *Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2017)*: proceedings (Zatoka, Ukraine, September 10–15 2017). Zatoka, 2017. P. 11.1–11.4.
40. Demchenko V.L., Riabov S.V. Silver-containing polymer nanocomposites obtained by the chemical and thermochemical reduction methods. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2018)*: book of abstract (Kyiv, Ukraine, August 27–30 2017). Kviv, 2018. P. 291.
 41. Demchenko V., Riabov S., Kobylynskyi S. Silver-containing polymer nanocomposites. *2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2018)*: proceedings (Zatoka, Ukraine, September 9–14 2018). Zatoka, 2018. P. 03TFNMC20-1–4.
 42. Демченко В.Л., Рябов С.В., Орел Л.А. Структура та термомеханічні властивості нанокомпозитів на основі карбоксиметилцелюлози, поліетиленіміну та наночастинок Cu/Cu₂O. *XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук „ВМС–2018“*: тези доповідей (Київ, Україна, 15–18 жовтня 2018 р). Київ, 2018. С. 88.
 43. Демченко В.Л., Рябов С.В., Крук А.С., Москаленко О.В., Кобилінський С.М. Структура та антимікробні властивості срібловмісних нанокомпозитів пектин–Ag–хітозан. *Конференція молодих вчених „Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології“ (СМФХТ–2019)*: матеріали конференції (Ужгород, Україна, 27–31 травня 2019 р). Ужгород, 2019. С. 152–153.
 44. Демченко В.Л., Юрженко М.В., Кобилінський С.М., Рябов С.В. Полімерні нанокомпозити на основі полілактиду та наночастинок срібла. *Сьома Міжнародна конференція «Космічні технології: сучасне та майбутнє»*: тези доповідей (м. Дніпро, Україна, ДП «КБ «Південне», 21–24 травня 2019 р). Дніпро, 2019. С.75.
 45. Пат. на корисну модель № 98259 Україна, МПК (2015.01) C08J 3/00, C08J 3/28 (2006.1). Спосіб отримання метал-полімерних нанокомпозитів / Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Гончаренко Л.А.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201411323; заявл. 17.10.2014;

- опубл. 27.04.2015; Бюл. № 8.
46. Пат. на корисну модель № 98286 Україна, МПК (2015.01) C08J 3/00, C08J 3/28 (2006.1). Спосіб отримання метал-полімерних нанокompозитних матеріалів / Демченко В.Л., Штомпель В.І., Рябов С.В., Гончаренко Л.А.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201411617; заявл. 27.10.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. № 8.
47. Пат. на корисну модель № 109532 Україна, МПК (2016.01) C08J 3/00. Спосіб отримання металовмісних полімерних нанокompозитів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Штомпель В.І., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № u201602239; заявл. 09.03.2016; опубл. 25.08.2016; Бюл. № 16.
48. Пат. на винахід № 114386 Україна, МПК (2006) C08J 3/00 B82Y 30/00, B82B 3/00. Спосіб одержання металонаповнених полімерних нанокompозитів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Штомпель В.І., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № a201607725; заявл. 13.07.2016; опубл. 25.05.2017; Бюл. № 10.
49. Пат. на винахід № 116751 Україна, МПК (2006) C08J 3/00 C08J 3/20 (2006.01), B82B 3/00, B82Y 30/00. Спосіб одержання металонаповнених полімерних нанокompозитних матеріалів / Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Рябов С.В.; заявник і патентокористувач ІХВС НАН України. № a201706665; заявл. 27.06.2017; опубл. 25.04.2018; Бюл. № 8