

Національна академія наук України
Інститут хімії високомолекулярних сполук

Демченко Валерій Леонідович

УДК 541(49+64):539.2

Нанокомпозити на основі поліелектролітних
комплексів полісахаридів і наночастинок міді та срібла

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі модифікації полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Пуд Олександр Аркадійович,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
імені В.П. Кухаря НАН України,
завідувач відділу хімії функціональних матеріалів

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Куцевол Наталія Володимирівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
заступник декана з наукової роботи хімічного факультету

доктор хімічних наук, доцент
Когут Ананій Михайлович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри органічної хімії

Захист відбудеться “____” _____ 2021 р. о ____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 292-01-42, факс (044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Харківське шосе, 48.

Автореферат розісланий “____” _____ 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

І.М. Бей

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. 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, На-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 наноккомпозити на основі пектину, Na-карбоксиметилцелюлози (Na-KMЦ), 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 потрібних поліелектроліт-металічних комплексів (ПМК) з іонами металів і формування наноккомпозитів 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 потрібних 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 наноккомпозитів на основі поліелектролітних комплексів.

Таким чином, вивчення закономірностей синтезу мідь- і срібловмісних наноккомпозитів 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 наноккомпозитів.

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, потрійних 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, потрійних поліелектроліт-металічних комплексів з іонами міді і срібла та мідь- і срібловмісних нанокомпозитів 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 нанокомпозитів, 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 нанокомпозитів.
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 срібловмісних нанокомпозитів.
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 нанокомпозитів 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 нанокомпозитів та визначити області їх можливого використання.

Об'єкт дослідження – процеси синтезу і закономірності формування мідь- і срібловмісних нанокомпозитів відновленням іонів металів у потрійних 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 потрійних 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 потрійних поліелектроліт-металічних комплексах різного складу залежно від температури і тривалості відновлення.

Виявлено особливості процесів термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ у потрійних 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 нанокompозиту.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблені способи синтезу мідь- і срібловмісних нанокompозитів можуть бути основою для створення швидкої й ефективної технології виготовлення нанокompозитних 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 нанокompозитів) 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 CEEP 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.

У вступі сформульовано суть наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну і практичну значущість її результатів, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, представлено апробацію отриманих результатів, описано структуру дисертації. **У першому розділі** на основі аналізу літературних джерел наведено результати досліджень особливостей формування, структури та властивостей поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів. Описано основні методи отримання металовмісних полімерних нанокompatитів. Проведено аналіз структури та властивостей нанокompatитів, синтезованих відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах (зокрема хімічним та термохімічним відновленням). Обґрунтовано переваги синтезу мідь- і срібловмісних нанокompatитів шляхом відновлення іонів металів у потрійних поліелектроліт-металічних комплексах на основі полісахаридів. **У другому розділі** наведено характеристики об'єктів дослідження та описано методики їх приготування. Об'єктами досліджень були мідь- та

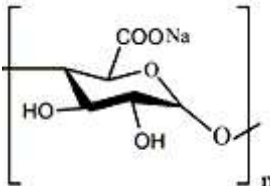
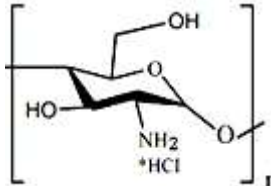
срібловмісні наноккомпозити на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів. Для отримання наноккомпозитів спочатку формували поліелектролітні комплекси змішуванням водних розчинів аніонного та катіонного поліелектролітів. На наступному етапі отримували зразки поліелектроліт-металічних комплексів, занурюючи плівки ПЕК у водні розчини солей міді та срібла. Синтез мідь- і срібловмісних наноккомпозитів здійснювали шляхом термохімічного та хімічного (за допомогою відновників NaBH_4 , N_2H_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) відновлення іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах. Термохімічне відновлення іонів металів у ПМК здійснювали нагріванням плівок поліелектроліт-металічних комплексів у діапазоні температур 100–190 °С за тривалості відновлення 5–30 хвилин. Хімічне відновлення іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах також проводили під дією постійних магнітного та електричного полів. Описано методи дослідження та охарактеризовано їх точність і достовірність. **У третьому розділі** досліджено особливості формування, структуру та властивості поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів. **У четвертому розділі** наведено результати досліджень структури, морфології та властивостей мідь- і срібловмісних наноккомпозитів, сформованих термохімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах. **У п'ятому розділі** проаналізовано вплив типу хімічного відновника іонів Cu^{2+} і Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах на структуру, морфологію та властивості металовмісних наноккомпозитів. **У шостому розділі** наведено результати експериментальних досліджень структури та властивостей мідь- і срібловмісних наноккомпозитів, сформованих хімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах під дією фізичних полів.

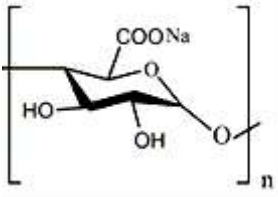
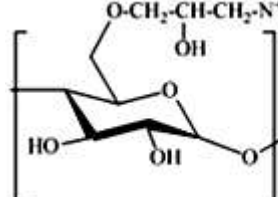
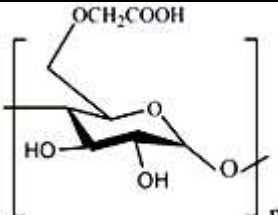
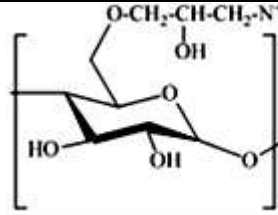
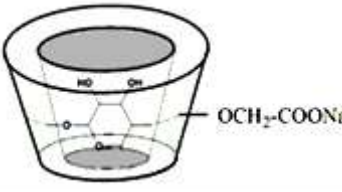
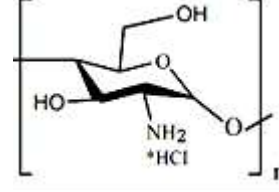
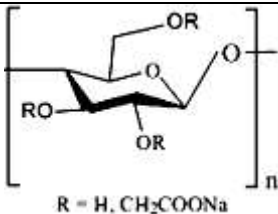
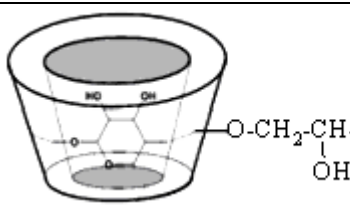
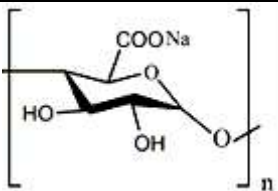
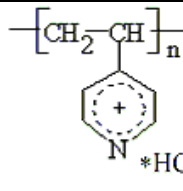
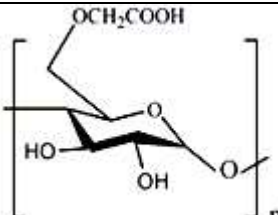
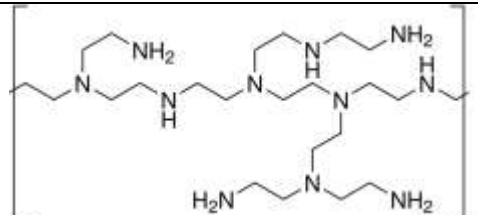
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

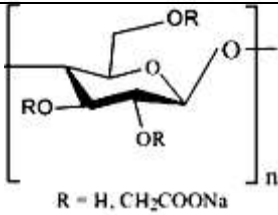
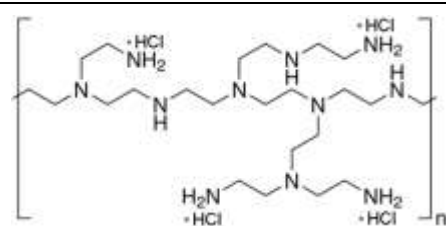
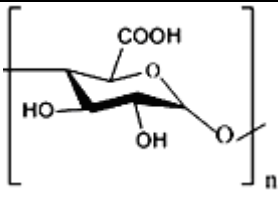
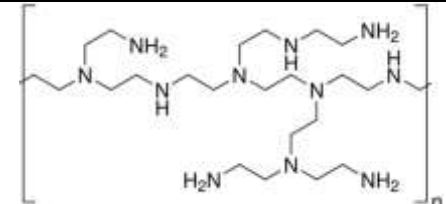
Особливості формування, структура та властивості поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів

Для створення поліелектролітних комплексів використовували аніонні поліелектроліти пектин (Пек, $M_n=30000$), аніонний крохмаль (а-Кр, $M_n=800000$), аніонний β -циклодекстрин (а- β -ЦД, $M_n \sim 1190$), Na-карбоксиметилцелюлозу (Na-КМЦ, $M_w \sim 90000$); катіонні поліелектроліти хітозан (Хіт, $M_w \sim 50000-190000$), катіонний крохмаль (к-Кр, $M_n=1200000$), катіонний β -циклодекстрин (к- β -ЦД, $M_n=1290$), полі(4-вінілпіридин) (П4ВП, $M_w=60000$), поліетиленімін (ПЕІ, $M_n=10000$, $M_w=25000$).

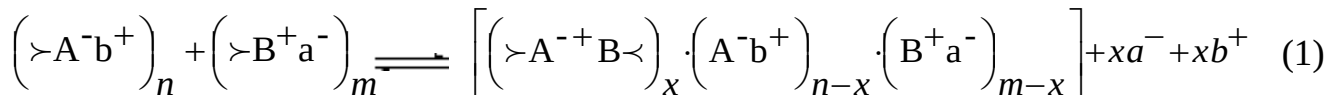
Було сформовано поліелектролітні комплекси складу а-полісахарид – к-полісахарид та а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт шляхом змішування водних розчинів аніонного та катіонного поліелектролітів, взятих у мольному співвідношенні (МС) функціональних груп 1:1 у відповідному масовому співвідношенні (ВС).

<i>а-полісахарид – к-полісахарид</i>	
Na-пектин ($\text{C}_{\text{COONa}} = 2,9$ ммоль/г)	Хітозан гідрохлорид ($\text{C}_{\text{N}^+\text{H}_3} = 4,5$ 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)
BC Na-Пек/к-Кр – 1/0,906, г/г	
	
Аніонний крохмаль ($C_{COOH} = 4,55$ ммоль/г)	Катіонний крохмаль ($C_N^+ = 3,2$ ммоль/г)
BC а-Кр/к-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 а-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/к-β-ЦД – 1/1, г/г	
	
α-полісахарид – κ-синтетичний поліелектроліт	
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)	Поліетиленімін ($C_{NH_2} = 8,5$ ммоль/г)
BC а-Кр/ПЕІ –1/0,535, г/г	
	

Na-карбоксиметилцелюлоза ($C_{COONa} = 3,3$ ммоль/г)	Поліетиленімін гідрохлорид ($C_{N^+H_3} = 7,2$ ммоль/г)
BC Na-KMЦ/ПЕІ-Cl – 1/0,458, г/г	
	
Пектин ($C_{COOH} = 3,11$ ммоль/г)	Поліетиленімін ($C_{NH_2} = 8,5$ ммоль/г)
BC Пек/ПЕІ – 1/0,366, г/г	
	

Загальний перебіг реакції між двома протилежно зарядженими поліелектролітами можна описати такою схемою:



де A^- і B^+ – кислотна й основна бічні групи відповідно, a^- і b^+ – протіони.

Для досліджуваного ряду ПЕК доказом наявності позитивно заряджених аміногруп є смуга деформаційних коливань $\delta(NH_n^+)$ у діапазоні $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ та смуга валентних коливань $\nu(NH_n^+)$ в області $2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). 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 $\nu_{sym}(COO^-)$ і асиметричних $\nu_{asym}(COO^-)$ валентних коливань іонізованих карбоксильних груп, що підтверджує утворення поліелектролітних комплексів.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм показав, що ПЕК на основі аніонного та катіонного полісахаридів мають аморфно-кристалічну структуру, тоді як ПЕК на основі аніонної складової (полісахариду) й катіонної складової синтетичного походження (ПЕІ, П4ВП) аморфні.

Оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) поліелектролітних комплексів з аморфно-кристалічною структурою за методом Метьюза:

$$X_{кр} = Q_{кр}(Q_{кр} + Q_{ам})^{-1} \cdot 100, \quad (2)$$

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, показала, що він найвищий для зразків пектин–хітозан та пектин – катіонний крохмаль (табл. 1).

Середня величина періоду d ближнього впорядкування фрагментів макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ПЕК (середня брегівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного й катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК), згідно з рівнянням Брегга:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1}, \quad (3)$$

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda=1,54\text{ Å}$ для CuK_α -випромінювання), 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. 1).

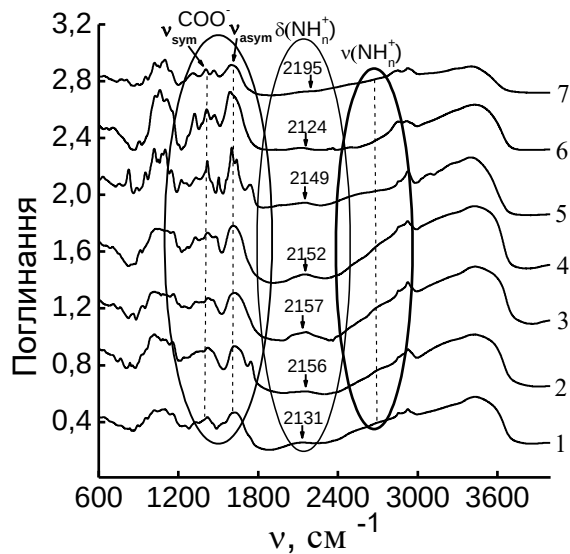


Рис. 1. ІЧ-Фур'є-спектри поліелектролітних комплексів Пек–Хіт (1), Пек–α-Кр (2), α-Кр–к-Кр (3), КМЦ–к-β-ЦД (4), Пек–П4ВП (5), КМЦ–ПЕІ (6), Пек–ПЕІ (7).

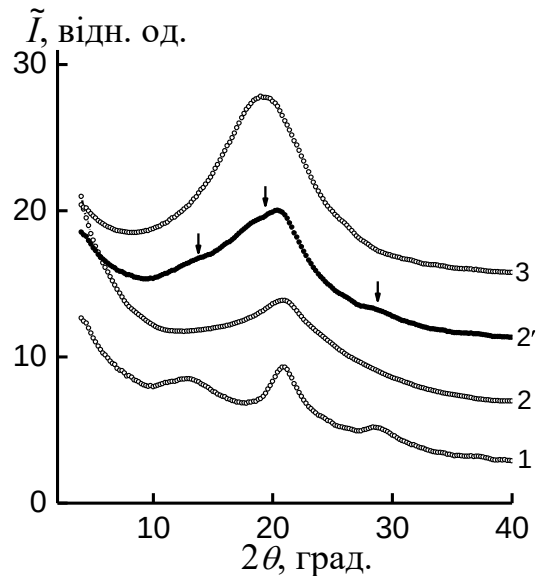


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми плівки пектину (1), ПЕІ (3) та експериментальна (2) й адитивна (2') дифрактограми ПЕК на основі пектину і ПЕІ.

На прикладі системи пектин – ПЕІ для того, щоб виявити відмінність рентгенівської дифрактограми зразка ПЕК від дифракційної кривої механічної суміші складових, порівнювали експериментальну рентгенівську дифрактограму ПЕК із дифрактограмою, розрахованою за принципом адитивних внесків протилежно заряджених поліелектролітів у дифракційну картину:

$$I_{add} = w_1 I_1 + w_2 I_2, \quad (4)$$

де: w_1 , w_2 і I_1 , I_2 – мольні частки й інтенсивність розсіяння рентгенівських променів зразками пектину і ПЕІ ($w_1 + w_2 = 1$). З порівняння зазначених дифрактограм (рис. 2, криві 2, 2') видно, що вони суттєво відрізняються внаслідок інtermолекулярної кулонівської взаємодії макроланцюгів протилежно заряджених поліелектролітів в об'ємі ПЕК.

Таблиця 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 , % ($T=120$ °C) (ТМА)
Пек–Хіт	4,1	72,7	6,6	217	52	14,4
Пек–к-Кр	4,4	75,0	1,1	146	51	6,7
α-Кр–к-Кр	4,4	42,0	10,8	275	70	20,0
КМЦ–к-β-ЦД	4,6	52,2	11,3	274	58	18,0
Пек–П4ВП	4,2	–	–	–	63	22,6
КМЦ–ПЕІ	4,3	–	–	–	60	45,0
Пек–ПЕІ	4,3	–	1,3	181	53	40,0

Термічну деструкцію 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 °С випаровується вода, яка міститься в поліелектролітних комплексах. Виявлено, що поліелектролітні комплекси аніонний крохмаль–катіонний крохмаль та КМЦ – катіонний β -ЦД містять найбільшу кількість вологи (табл. 1).

Термічна деструкція вихідних полімерів: пектин, хітозан, крохмаль, Na-КМЦ, β -ЦД і ПЕІ починається за температури 220, 244, 287, 273, 322 і 301 °С відповідно. Було виявлено, що для досліджуваних зразків на основі протилежно заряджених поліелектролітів температура початку деструкції становить 217 °С (пектин–хітозан), 146 °С (пектин – катіонний крохмаль), 275 °С (аніонний крохмаль – катіонний крохмаль), 274 °С (КМЦ – катіонний β -ЦД) та 181 °С (пектин–ПЕІ) (рис. 3, табл. 1).

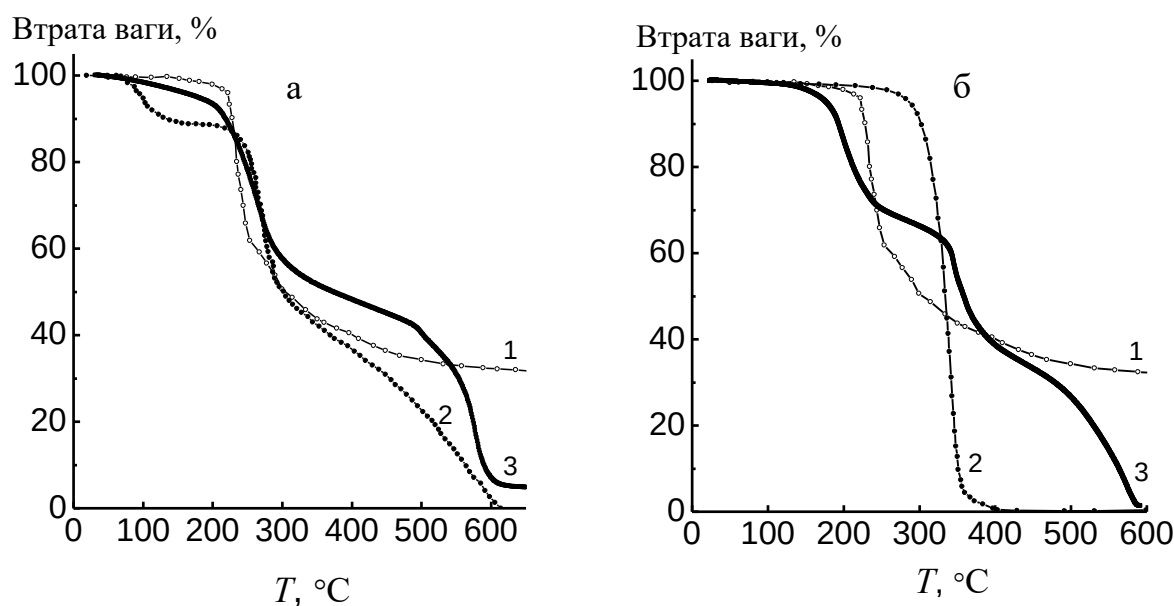


Рис. 3. Криві ТГА (а) Пек (1), Хіт (2), Пек–Хіт (3) та (б) Пек (1), ПЕІ (2), Пек–ПЕІ (3).

У загальному випадку термічна стабільність отриманих ПЕК визначається характеристиками індивідуальних компонентів. Нижча температура початку руйнування пектинових комплексів спричинена меншою термічною стабільністю самого пектину. ПЕК на основі модифікованих крохмалів більш термостійкі, ніж поліелектролітні комплекси з пектином, що зумовлено вищою термостабільністю крохмалю (табл. 1). Примітно, що розкладання ПЕК на різних стадіях не збігається з деструкцією індивідуальних поліелектролітів, що підтверджує утворення ПЕК типу а-полісахарид–к-полісахарид та а-полісахарид – к-синтетичний поліелектроліт (рис. 3).

Іншим доказом утворення поліелектролітних комплексів на основі протилежно заряджених поліелектролітів є результати аналізу концентраційної залежності експериментальної ($T_{c(ПЕК)}$) (табл. 1) та обчисленої за рівняннями Вуда (5) чи Фокса (6) ($T_{c(ПЕК)}^*$) спільної температури склування аніонного й катіонного поліелектролітів:

$$T_{c(ПЕК)}^* = w_1 T_{C1} + w_2 T_{C2}, \quad (5)$$

$$T_{c(ПЕК)}^{*-1} = w_1 T_{C1}^{-1} + w_2 T_{C2}^{-1}, \quad (6)$$

де w_1 і w_2 – мольні частки компонентів протилежно заряджених ПЕК ($w_1 + w_2 = 1$), а T_{C1} і T_{C2} – температура склування складових ПЕК.

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 (5), (6) виходячи зі значень T_c вихідних поліелектролітів, що є свідченням утворення поліелектролітних комплексів (рис. 4).

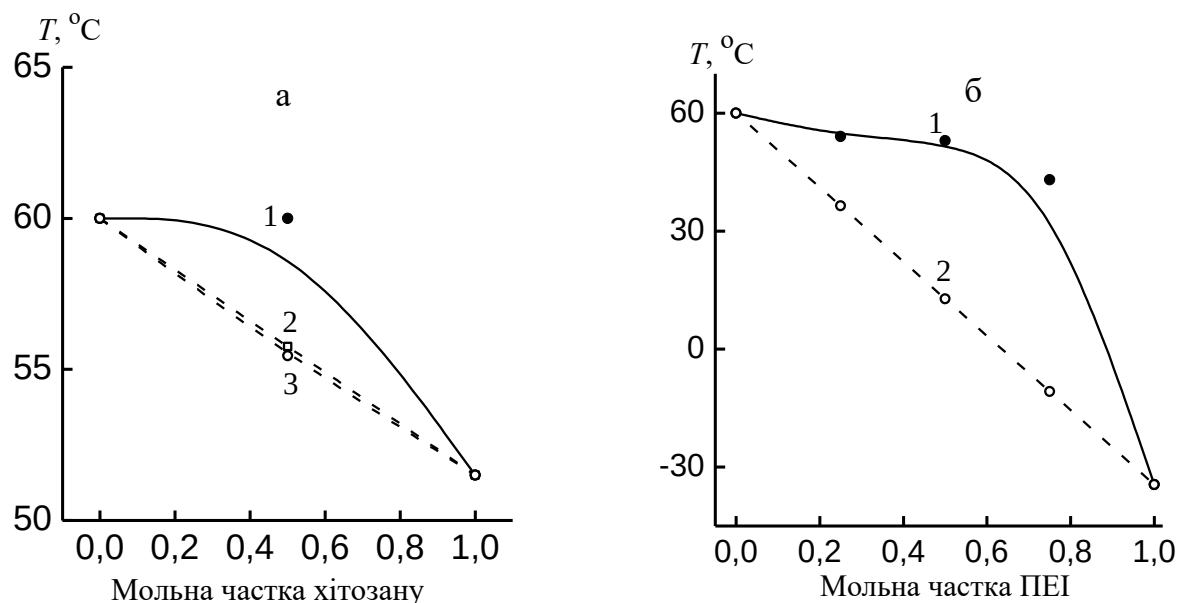


Рис. 4. Концентраційна залежність експериментальних значень $T_{c(ПЕК)}$ (1) і розрахованих із рівнянь Вуда (5) чи Фокса (6) значень $T_{c(ПЕК)}^*$ (2, 3) для поліелектролітних комплексів Пек–Хіт (а) та Пек–ПЕІ (б).

Для синтезу мідь- і срібловмісних наноконкомпозитів плівками поліелектролітних комплексів сорбували солі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , AgNO_3 . Встановлено, що сорбційна ємність досліджуваних плівок ПЕК залежно від їх складу змінюється в широкому діапазоні від 0,37 до 5,0 ммоль/г (табл. 2).

Таблиця 2

Сорбційна ємність досліджуваних ПЕК

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

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. 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. 5).

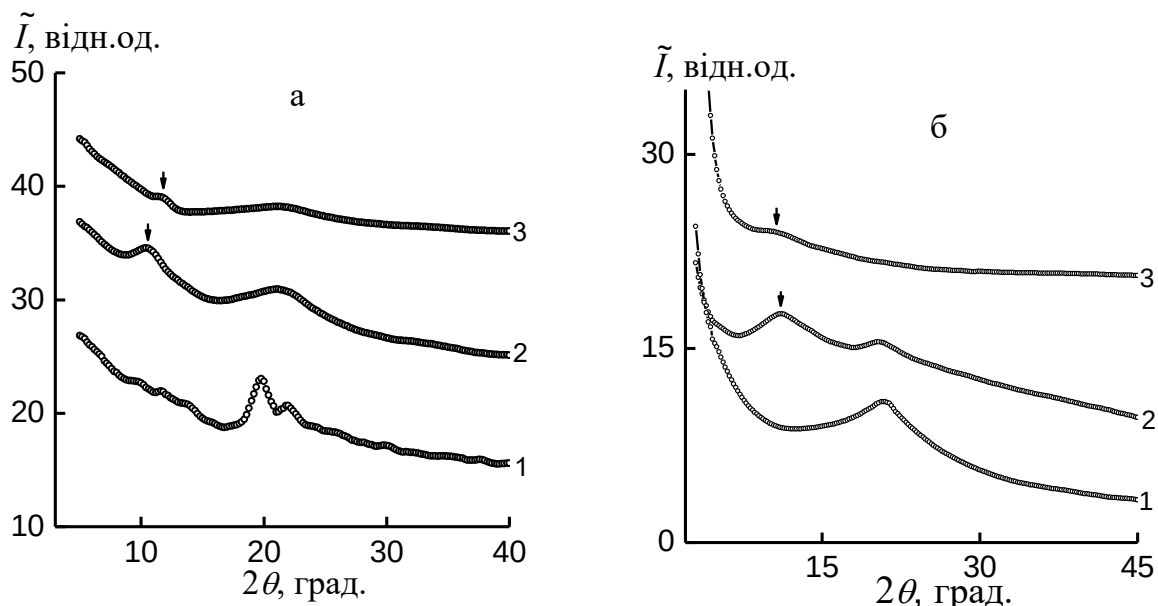


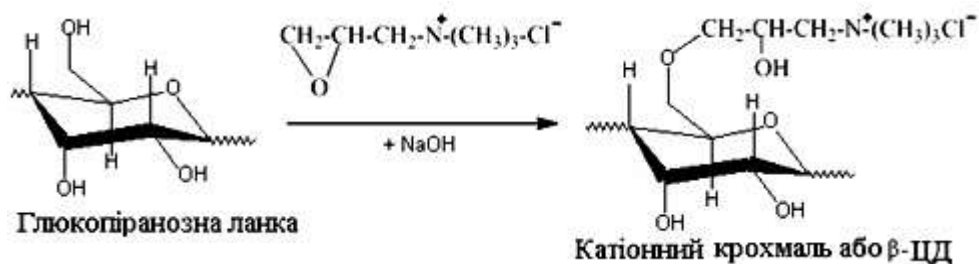
Рис. 5. Ширококутові рентгенівські дифрактограми поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів (а) Пек-Хіт (1), Пек- Cu^{2+} -Хіт (2) і Пек- Ag^+ -Хіт (3); (б) Пек-ПЕІ (1), Пек- Cu^{2+} -ПЕІ (2) і Пек- Ag^+ -ПЕІ (3).

Структура, морфологія та властивості металовмісних наноконкомпозитів, сформованих термохімічним відновленням іонів металів

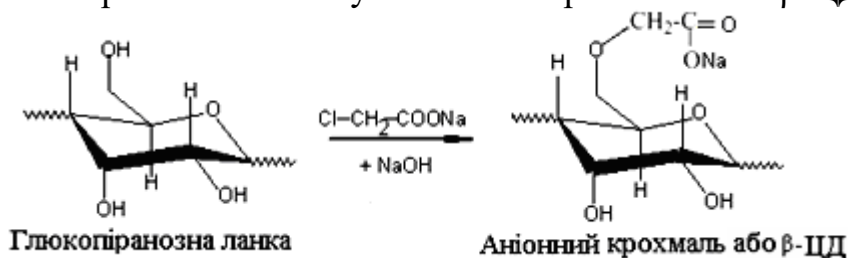
Срібловмісні наноконкомпозити на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид-к-полісахарид

Формування срібловмісних наноконкомпозитів проводили термохімічним відновленням іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах на основі аніонного і катіонного полісахаридів (зокрема пектин- Ag^+ -хітозан, пектин- Ag^+ -катіонний крохмаль, КМЦ- Ag^+ -катіонний β -ЦД та аніонний крохмаль- Ag^+ -катіонний крохмаль).

Синтез катіонного крохмалю або β -ЦД здійснювали за схемою:



Схематичне зображення синтезу аніонного крохмалю або β -ЦД:



Методом ширококутової рентгенографії встановлено, що при термохімічному відновленні іонів Ag^+ у ПМК на основі аніонного та катіонного полісахаридів за температури 150°C протягом 30 хв утворюються срібловмісні наноккомпозити, про що свідчить присутність на рентгенівських дифрактограмах максимумів при $2\theta_m \sim 38,0^\circ$ і $44,0^\circ$, які підтверджують наявність металічного срібла в полімерній системі (рис. 6, криві 1–4). Термохімічне відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах $\text{COO}^- \cdots \text{Ag}^+ \cdots \text{NO}_3^- \cdots \text{N}^+ \text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ для хітозану, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$ для катіонних крохмалю і β -ЦД) відбувається при перетворенні гідроксильних груп у глюкопіранозних ланках до кетонних чи альдегідних. Такий механізм був підтверджений методом ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу на прикладі нефункціоналізованого крохмалю. На рис. 7 зображено ІЧ-спектри крохмалю (крива 1), його комплексу з AgNO_3 (крива 2) і наноккомпозиту крохмаль– Ag (крива 3), одержаного термообробкою комплексу крохмаль– AgNO_3 при 150°C протягом 30 хв.

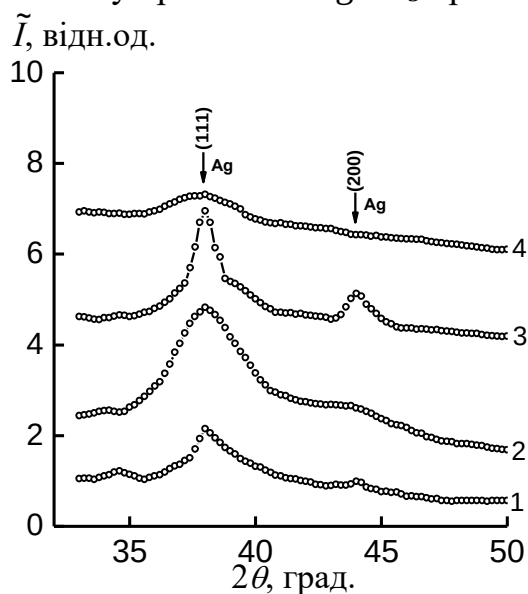


Рис. 6. Ширококутові рентгенівські дифрактограми наноккомпозитів Пек– Ag –Хіт (1), Пек– Ag –к–Кр (2), КМЦ– Ag –к– β -ЦД (3) і а–Кр– Ag –к–Кр (4).

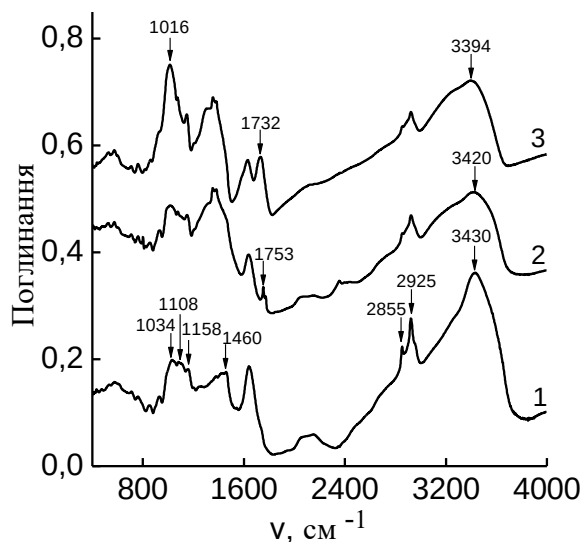


Рис. 7. ІЧ-спектри зразків крохмалю (1), Кр– AgNO_3 (2) та Кр– Ag (3).

Наявність у спектрі зразка крохмаль– AgNO_3 (крива 2) смуги при 1753 cm^{-1} свідчить про часткове окиснення гідроксильних груп крохмалю з одночасним відновленням іонів срібла вже за кімнатної температури (рис. 8). Ця смуга, ймовірно, відноситься до $\nu(\text{C}=\text{O})$ циклічного кетону, як зображено на рис. 8. Прогрівання цього зразка за температури 150°C протягом 30 хв спричинює перетворення вторинних гідроксильних груп на альдегідні, що підтверджується появою в ІЧ-спектрі смуги при 1732 cm^{-1}

(рис. 7, крива 3 і рис. 8).

Крім цього, в ІЧ-спектрі термовідновленого зразка крохмаль–Ag відбуваються зміни, які підтверджують реакцію окиснення гідроксильних груп, а саме: зменшення інтенсивності валентних коливань ОН-груп (3430 см^{-1}) з одночасним їх зсувом 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} (рис. 7, крива 3).

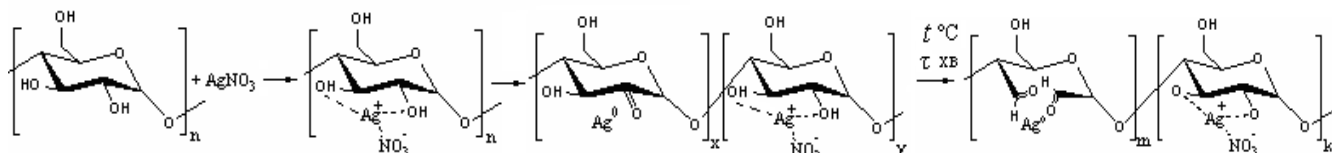


Рис. 8. Схематичне зображення процесу термохімічного відновлення іонів Ag^+ у глюкопіранозній ланці крохмалю з подальшим формуванням наноконкомпозитів.

Термохімічне відновлення іонів Ag^+ у матриці крохмалю також підтверджується методом ширококутової рентгенографії. Зокрема на дифрактограмі зразка крохмалю, наповненого AgNO_3 та підданого дії температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв, присутні 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. 9).

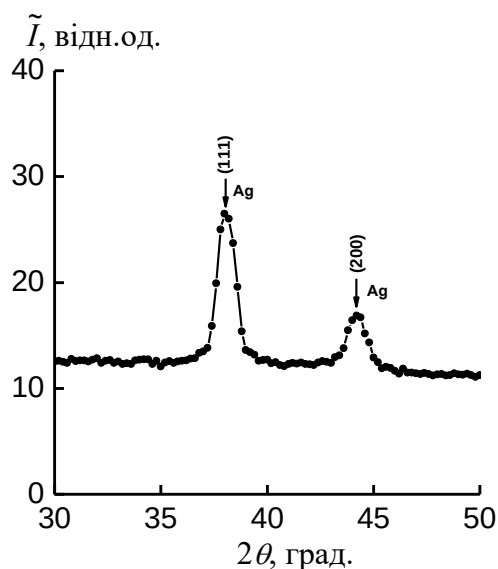


Рис. 9. Ширококутова рентгенівська дифрактограма зразка крохмалю, наповненого AgNO_3 та підданого дії температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв.

Перетворення поліелектроліт-металічних комплексів на наноконкомпозити підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 10).

Аналіз мікрофотографії показав, що середній розмір наночастинок Ag у поліелектролітних матрицях полісахаридів, отриманих на основі поліелектролітів у сольовій формі Na-пектин–хітозан*HCl, Na-пектин – катіонний крохмаль*Cl та Na-КМЦ – катіонний β -ЦД*Cl становить 4,7, 5,3 та 6,3 нм відповідно. У полімерних матрицях,

отриманих із поліелектролітів у змішаній кислотно-сольовій формі, наприклад аніонний крохмаль – катіонний крохмаль*Cl, середній розмір наночастинок становить 9 нм.

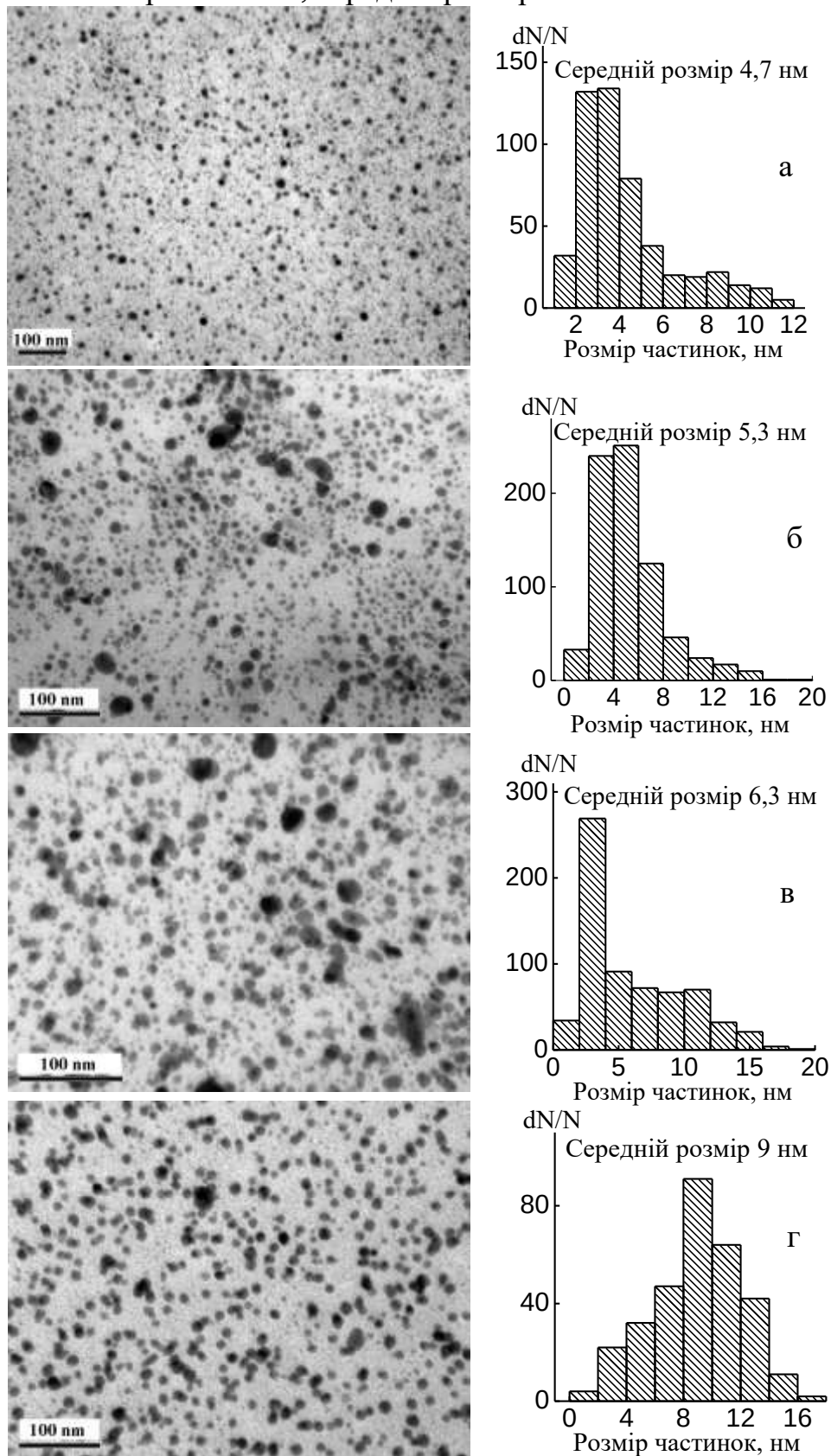


Рис. 10. Мікрофотографії ТЕМ і гістограми розподілу наночастинок за розміром у нанокompозитах Пек-Ag-Xit (а), Пек-Ag-к-Кр (б), КМЦ-Ag-к-β-ЦД (в) та а-Кр-Ag-к-Кр (г), отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК при $T = 150^\circ\text{C}$ протягом 30 хв.

Встановлено кореляцію між розмірами наночастинок срібла, які стабілізуються у поліелектролітних матрицях на основі аніонного і катіонного полісахаридів та антимікробною дією зразків. Зокрема наноккомпозити із меншим розміром наночастинок срібла проявляють вищу антимікробну активність. Також виявлено, що срібловмісні наноккомпозити, сформовані термохімічним відновленням ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ хв}$) проявляють значно вищу антимікробну активність порівняно з аналогічними наноккомпозитами, отриманими хімічним відновлення з використанням аскорбінової кислоти ($\text{МС } [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]:[\text{Ag}^+] = 3,0$), що обумовлено особливостями стабілізації наночастинок у матрицях поліелектролітів (табл. 3).

Таблиця 3

Антимікробна активність срібловмісних наноккомпозитів, сформованих термохімічним і хімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК

Полімерна система	Діаметр зони затримки росту, мм			
	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>	
	хімічне відновлення	термохімічне відновлення	хімічне відновлення	термохімічне відновлення
Пек–Хіт	0	0	0	0
Пек–Ag–Хіт	15,6±0,6	19,7±0,9	14±0,7	32,6 ±1,2
Пек–к–Кр	0	0	0	0
Пек–Ag–к–Кр	12±0,6	20±0,8	25±1,0	25±1,0
КМЦ–к–β–ЦД	0	0	0	0
КМЦ–Ag–к–β–ЦД	18±0,8	21±0,9	14±0,8	25±0,9
а–Кр–к–Кр	0	0	0	0
а–Кр–Ag–к–Кр	20±0,9	17±0,7	22±0,9	22,6±0,8

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

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм мідьвмісних наноккомпозитів на основі пектину і ПЕІ показав (рис. 11), що при покроковому підвищенні температури термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} у ПМК від 120 до 190 $^{\circ}\text{C}$ (криві 3–9) наночастинок металічної міді утворюються за температури 170 $^{\circ}\text{C}$ і вище (криві 7–9). На це вказують два дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 43,0^{\circ}$ і $50,0^{\circ}$, що відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки міді, які характеризуються індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічної міді в полімерній системі. При цьому послаблюється інтенсивність дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 11,2^{\circ}$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Cu^{2+} –ПЕІ (криві 2–9).

За даними термогравіметричного аналізу (ТГА) при витримуванні зразка пектин– Cu^{2+} –ПЕІ за температури 170 $^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв втрата його ваги становила $\sim 8,2\%$ (рис. 12). При подальшому нагріванні спостерігаються максимуми на кривій диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГА) (при $T = 207,2$, 267,8 та 444,6 $^{\circ}\text{C}$), пов'язані з руйнуванням пектину та ПЕІ відповідно.

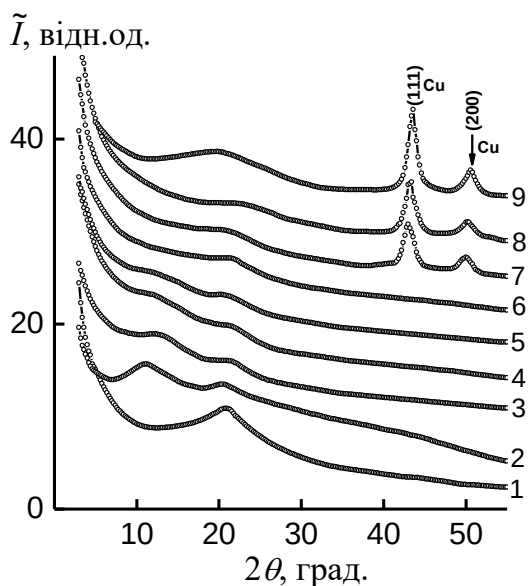


Рис. 11. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1) та ПМК Пек- Cu^{2+} -ПЕІ (2–9), підданих дії температури 20 (2), 120 (3), 140 (4), 150 (5), 160 (6), 170 (7), 180 (8) та 190 °C (9) протягом 30 хв.

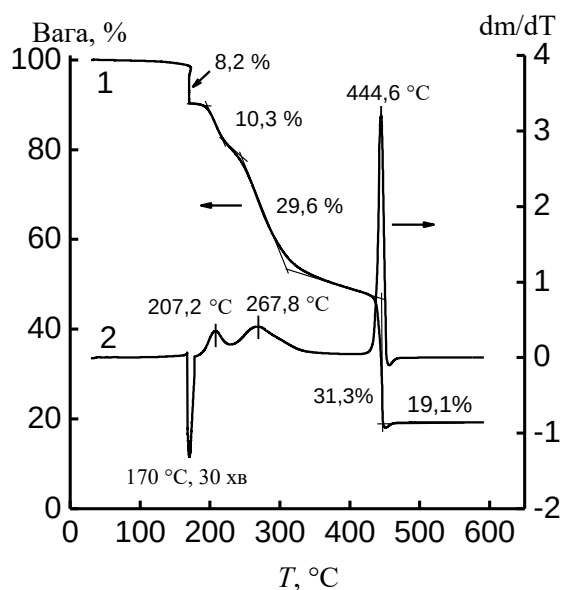


Рис. 12. Криві ТГА (1) та ДТГА (2) зразка Пек- Cu^{2+} -ПЕІ.

Вихід на лінійну ділянку кривої ТГА за температури вище 450 °C при зольному залишку 19,1 % зумовлений наявністю металічної міді чи її оксиду.

За допомогою методу мас-спектрометрії фіксували леткі продукти, які виділялися в процесі термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК за температури 170 °C на 5-тій та 10-тій хвилині (рис. 13).

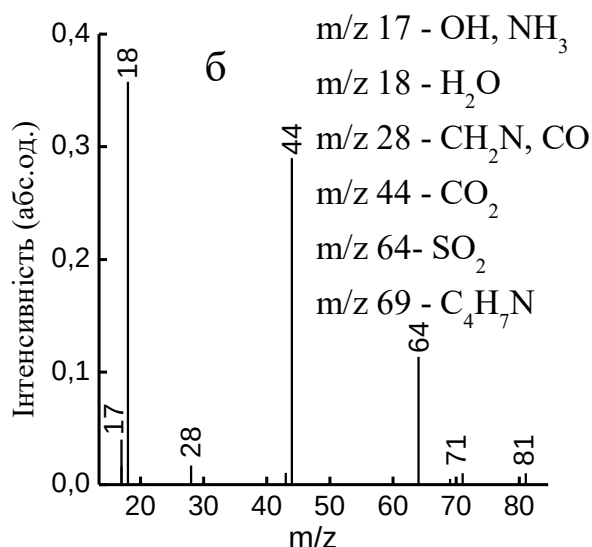
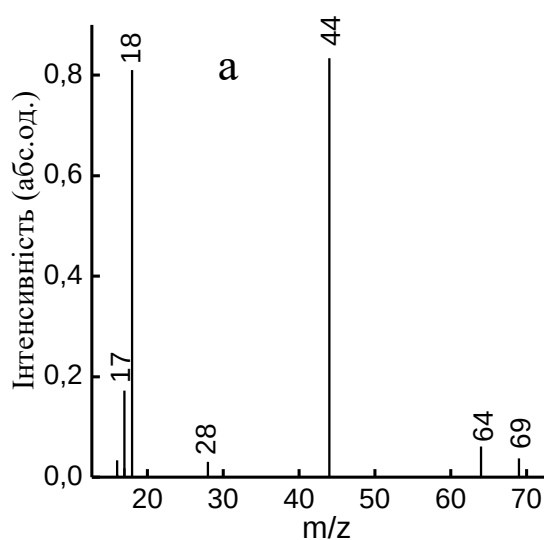


Рис. 13. Мас-спектри летких продуктів термохімічного відновлення іонів міді в ПМК Пек- Cu^{2+} -ПЕІ за температури 170 °C протягом 5 хв (а) та 10 хв (б).

Як видно з мас-спектрів, 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.

Слід відзначити, що ІФ з $m/z = 64$ може відповідати фрагменту SO_2 , який утворюється унаслідок деструкції аніону солі CuSO_4 .

Термохімічне відновлення у мідьвмісних нанокompозитах відбувається за рахунок передавання електронів від атомів азоту аміногруп поліетиленіміну до іонів Cu^{2+} при руйнуванні поліелектроліт-металічних комплексів при $T = 170^\circ\text{C}$ і вище.

Як видно з мікрофотографій TEM, при термохімічному відновленні іонів Cu^{2+} у ПМК утворюються наночастинки міді середнього розміру 8,4 нм, статистично розподілені в полімерній матриці поліелектролітів (рис. 14).

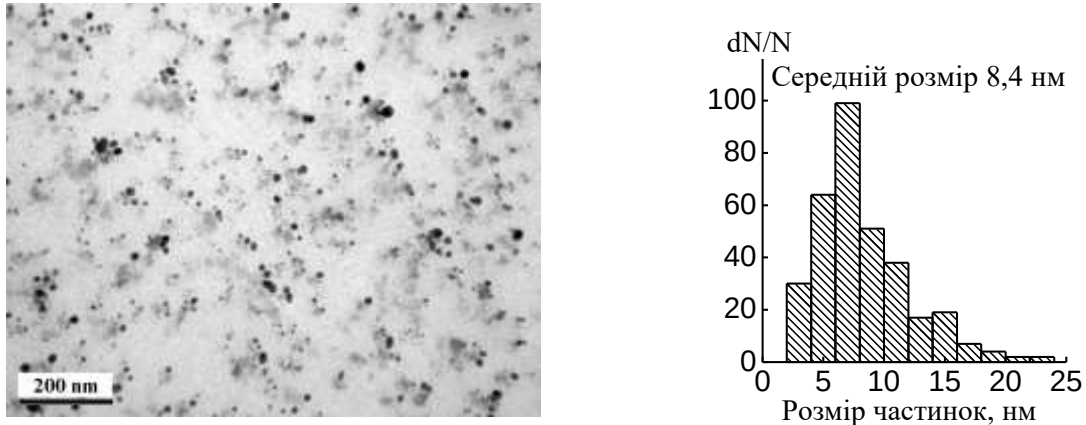


Рис. 14. Мікрофотографія TEM і гістограма розподілу наночастинок за розміром у нанокompозиті Пек-Сu-ПЕІ, отриманому термохімічним відновленням іонів Cu^{2+} у ПМК за температури $T = 170^\circ\text{C}$ і тривалості відновлення 30 хв.

Вивчення термомеханічної поведінки досліджуваних полімерних систем показало, що термохімічне відновлення іонів Cu^{2+} у ПМК при 130, 150 та 160°C за тривалості відновлення 30 хвилин приводить до послідовного зменшення інтенсивності максимуму в області температур 210–215 $^\circ\text{C}$, зумовленого плавленням солі CuSO_4 (рис. 15, а, криві 1–3), що вказує на зменшення вмісту поліелектроліт-металічних комплексів у полімерній системі.

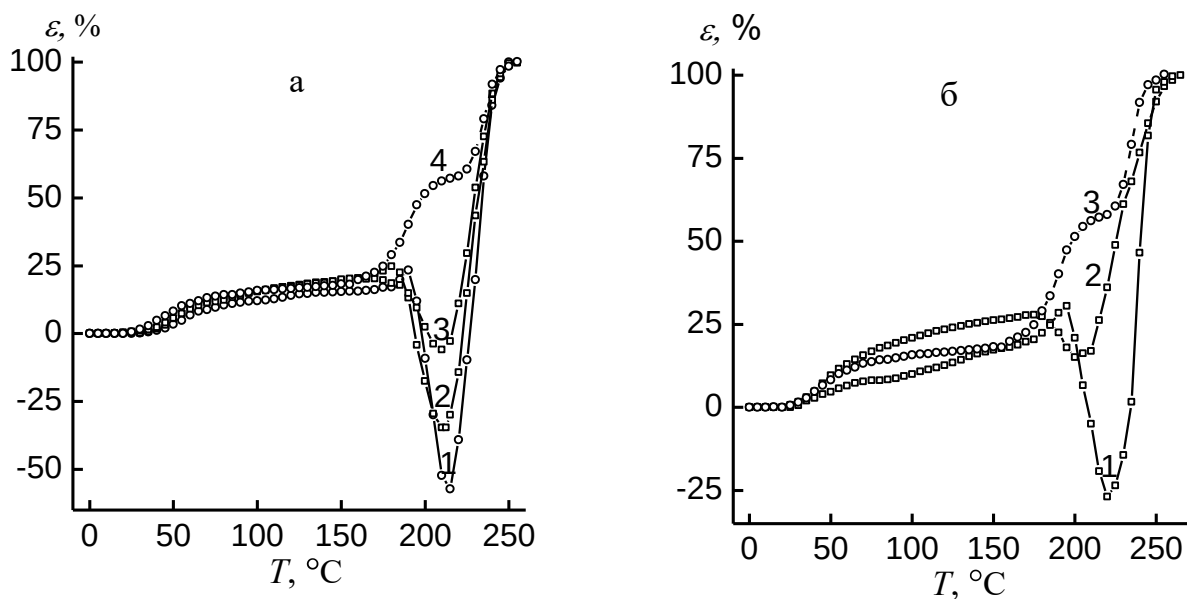


Рис. 15. Термомеханічні криві ПМК і нанокompозитів, отриманих за температури 130 (1), 150 (2), 160 (3) і 170°C (4) за тривалості відновлення 30 хв (а) та отриманих за температури 170°C і тривалості відновлення 5 (1), 20 (2), 30 хв (3) (б).

Форма термомеханічної кривої полімеру, отриманого при $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв, свідчить про повне відновленні іонів Cu^{2+} і утворення нанокompозиту пектин–Cu–ПЕІ (крива 4).

Дані термомеханічного аналізу корелюють з даними рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 15, а та рис. 11). Також було вивчено термомеханічну поведінку полімерних систем, отриманих при $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ за різної тривалості термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК (5, 20 і 30 хв) (рис. 15, б). З рисунка видно, що протягом 30 хвилин відбувається повне відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК. Про це свідчить відсутність на термомеханічній кривій 3 нанокompозиту пектин–Cu–ПЕІ, отриманого при $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв, максимуму в температурній області 200–220 $^{\circ}\text{C}$, зумовленого плавленням солі CuSO_4 (рис. 15, а, криві 1–3).

Встановлено, що нанокompозити пектин–Cu–ПЕІ, 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* порівняно з нанокompозитами пектин–Cu/ Cu_2O –ПЕІ, синтезованими хімічним відновленням ($[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$), що пояснюється різними умовами стабілізації наночастинок у матриці поліелектролітів (рис. 16 і табл. 4).

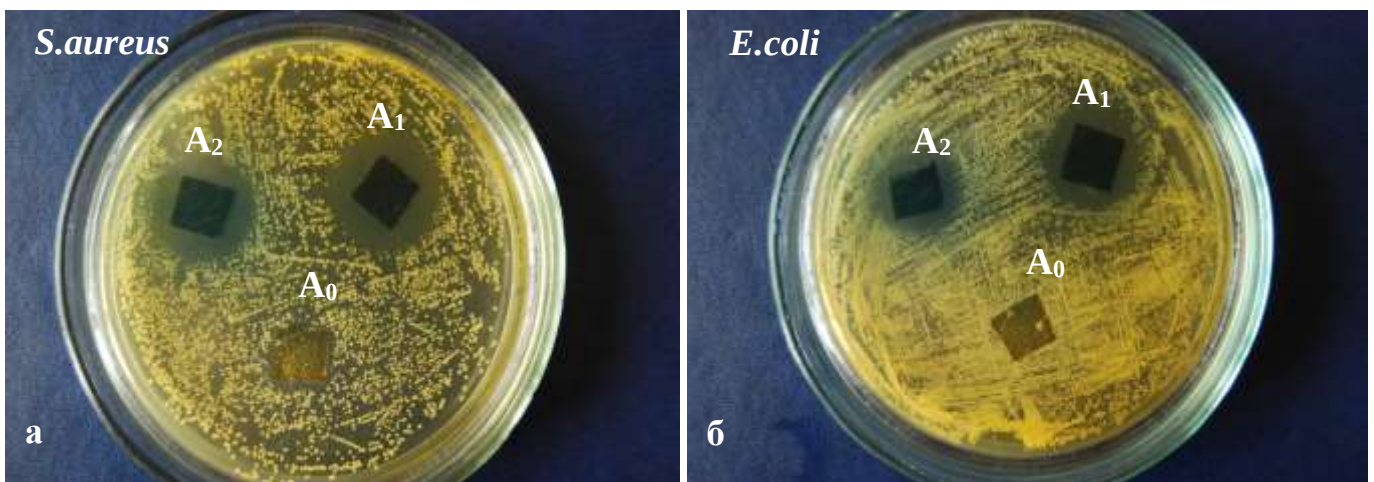


Рис. 16. Антимікробна активність нанокompозитів Пек–ПЕІ–Cu чи Cu/ Cu_2O , сформованих термохімічним та хімічним відновленням іонів Cu^{2+} у ПМК, щодо умовно патогенних мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli*.

Таблиця 4

Антимікробна активність нанокompозитів Пек–ПЕІ–Cu (Cu/ Cu_2O), отриманих термохімічним і хімічним відновленням іонів Cu^{2+} у ПМК

Метод отримання нанокompозитів	Діаметр зони 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_2O (A_2)	ПЕК–Cu/ Cu_2O (A_2)
	22,4±0,9	18,1±0,6
контрольний зразок	ПЕК (A_0)	ПЕК (A_0)
	0	0

З аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм срібловмісних наноккомпозитів пектин–Ag–ПЕІ видно, що при покроковому підвищенні температури термохімічного відновлення іонів срібла від 100 до 150 °С зростає інтенсивність дифракційних максимумів дифузного типу при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$ і $44,2^\circ$, які характеризують структуру металічного срібла, що свідчить про збільшення вмісту наночастинок срібла в поліелектролітній матриці (рис. 17, а, криві 3–8).

При подальшому підвищенні температури від 150 до 160 °С структура срібловмісних наноккомпозитів не змінюється (криві 8–9). Також було встановлено, що при покроковому збільшенні тривалості термохімічного відновлення іонів срібла від 5 до 30 хв підвищується інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$ і $44,2^\circ$, які відповідають за структуру Ag (рис. 17, б, криві 3–6), а подальше збільшення тривалості відновлення від 30 до 40 хв не змінює структуру наноккомпозитів (криві 6, 7).

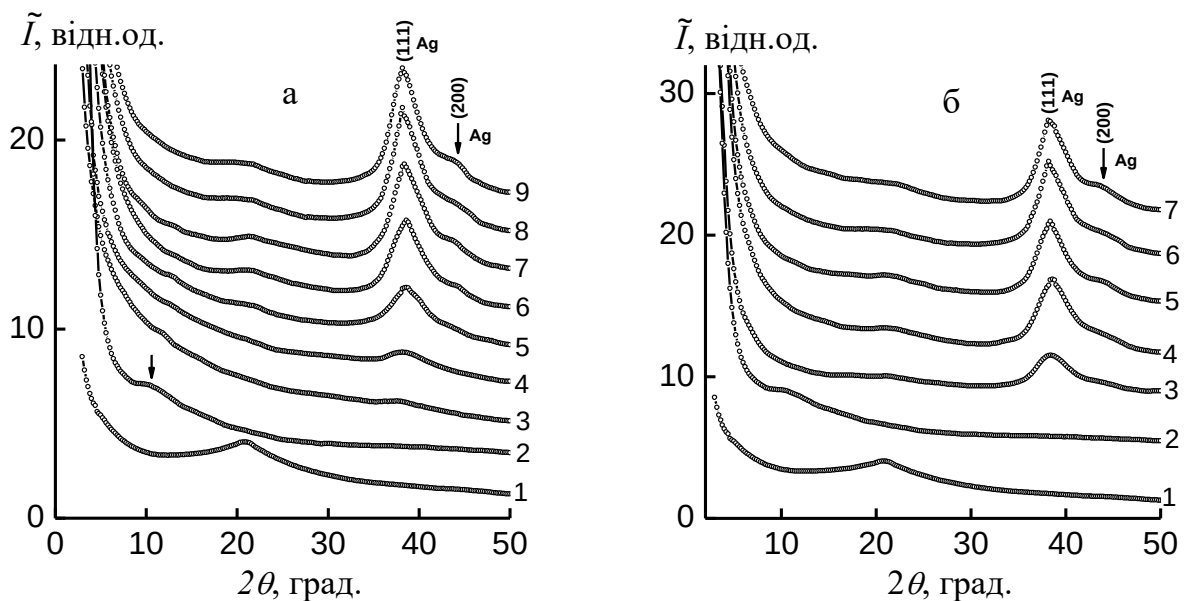


Рис. 17. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (Пек–ПЕІ) (1), ПМК (Пек–Ag⁺–ПЕІ) (2) і наноккомпозитів (Пек–Ag–ПЕІ) (3–9), отриманих термохімічним відновленням іонів Ag⁺ у ПМК за температури 100 (3), 110 (4), 120 (5), 130 (6), 140 (7), 150 (8) і 160 °С (9) протягом 30 хв (а) та за температури 150 °С і тривалості відновлення 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6) і 40 хв (7) (б).

Як видно з мікрофотографій наноккомпозитів на основі поліелектролітних комплексів пектин–ПЕІ і наночастинок Ag, отриманих термохімічним відновленням іонів Ag⁺ за тривалості відновлення 30 хв, середній розмір наночастинок, сформованих при 120 °С, становить 5,8 нм, а при 150 °С – 4,1 нм (рис. 18, а, б). Такий ефект, на нашу думку, зумовлений тим, що вища температура сприяє більш швидкому утворенню центрів зародкоутворення наночастинок Ag по всьому об'єму полімеру і це сприяє утворенню менших за розміром частинок і з більш рівномірним їх розподілом у полімерній матриці.

Результати дослідження гетерогенної структури срібловмісних наноккомпозитів, сформованих термохімічним відновленням іонів Ag⁺ за різної температури, корелюють з даними ширококутової рентгенографії та трансмісійної електронної мікроскопії.

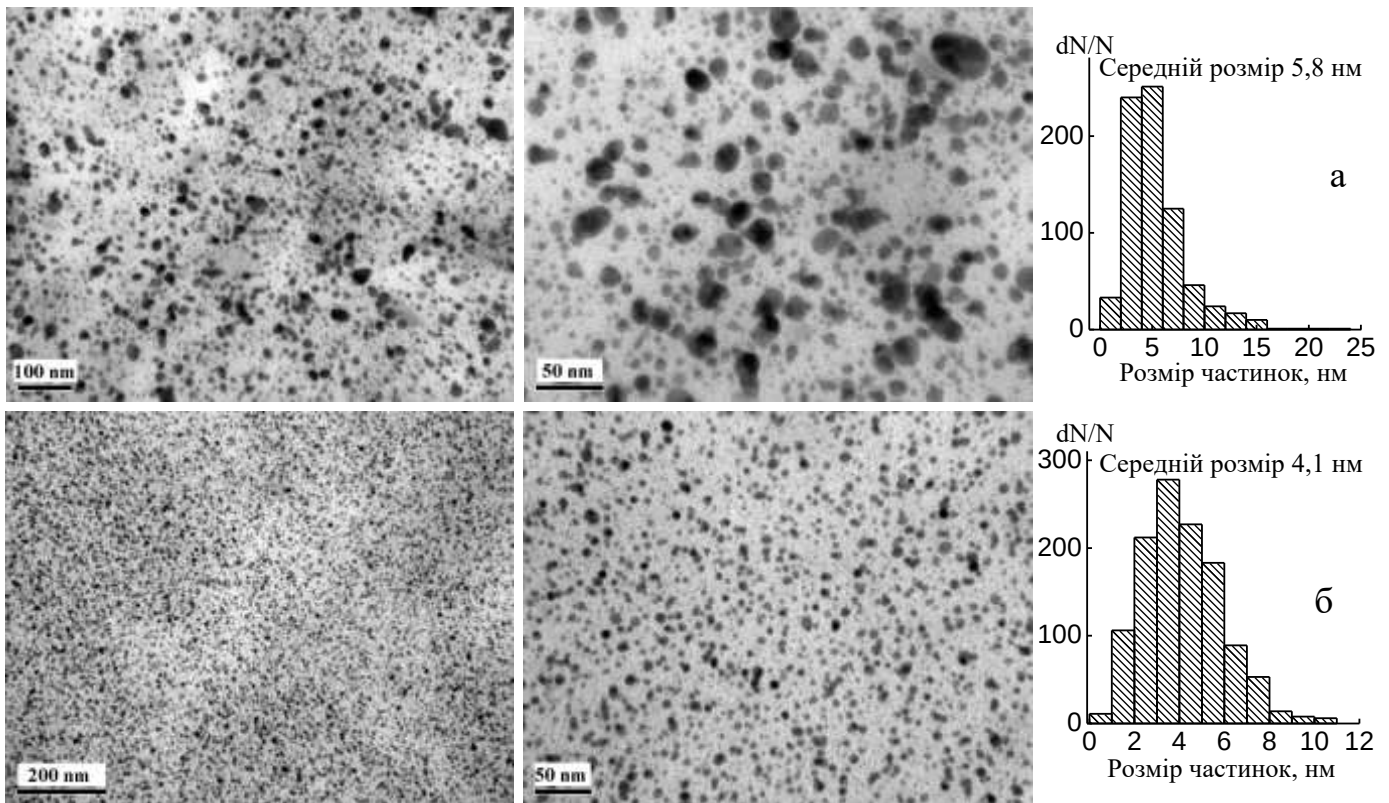


Рис. 18. Мікрофотографії TEM і гістограми розподілу наночастинок за розміром у нанокompозитах Пек–Ag–ПЕІ, сформованих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК при $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) та $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) за тривалості відновлення 30 хв.

Зокрема з підвищенням температури відновлення формуються нанокompозити з меншим ефективним розміром областей гетерогенності та зростає рівень гетерогенності їх структури, що пов'язано зі збільшенням вмісту наночастинок у полімерній матриці (табл. 5).

Таблиця 5

Структурні параметри досліджуваних нанокompозитів на основі ПЕК Пек–ПЕІ

Зразок	l_p , нм	Q' , відн. од.
ПЕК–Ag (110 $^{\circ}\text{C}$)	7,7	11
ПЕК–Ag (130 $^{\circ}\text{C}$)	5,8	31
ПЕК–Ag (150 $^{\circ}\text{C}$)	5,7	36

Термохімічне відновлення у срібловмісних нанокompозитах відбувається за рахунок переходу електронів від атомів азоту аміногруп поліетиленіміну до іонів Ag^+ під час руйнування поліелектроліт-металічних комплексів при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище.

Для дослідження процесів, які відбуваються при термохімічному відновленні іонів Ag^+ у ПМК, використовували методи ТГА й мас-спектрометрії. За допомогою термогравіметричного аналізу проводили експерименти, в яких зразок пектин– Ag^+ –ПЕІ нагрівали з лінійною швидкістю $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до температури $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витримували протягом 30 хв, після чого продовжували нагрівати даний зразок із зазначеною швидкістю до повної деструкції полімерного нанокompозиту. За даними ТГА при витримуванні

зразка пектин–Ag⁺–ПЕІ за температури 150 °С протягом 30 хв втрата його ваги становила ~3,7 % (рис. 19, а). При подальшому нагріванні спостерігаються два максимуми на кривій ДТГА (при $T = 208,7$ та $452,7$ °С), пов'язані з руйнуванням пектину та ПЕІ відповідно. Вихід на лінійну ділянку кривої ТГА за температури понад 450 °С (зольний залишок при цьому становив 24,6 %) пов'язаний з наявністю металічного срібла. За допомогою методу мас-спектрометрії фіксували леткі продукти, які виділялися в процесі термохімічного відновлення іонів Ag⁺ в ПМК за температури 150 °С на 5-тій, 20-тій та 30-тій хвилині (рис. 19, б–г). Як видно з мас-спектрів, найбільші за інтенсивністю виділялися іонні фрагменти (ІФ) з m/z 18 та 44, що може бути зумовлено десорбцією H₂O та CO₂. Наявність фрагментів з m/z 28 та 30 підтверджує досліджений нами механізм відновлення за рахунок переходу електрона від атома азоту до іона металу з утворенням у ланцюзі ПЕІ катіон-радикалу [R–CH₂–CH₂–N⁺H₂]. Тобто відбувається перегрупування та розрив зв'язку C–C, який знаходиться між атомами азоту, що зумовлює виділення таких фрагментів, як CH₂=N⁺H₂ та CH₂=N⁺ (рис. 19). Слід відзначити, що ІФ з $m/z = 30$ також може відповідати фрагменту NO, який утворюється унаслідок деструкції аніону солі AgNO₃. Примітно, що ІФ з $m/z = 30$ до 30-тої хвилини повністю зникає; це може свідчити про повне відновлення іонів Ag⁺ в ПМК, що корелює з даними ширококутової рентгенографії.

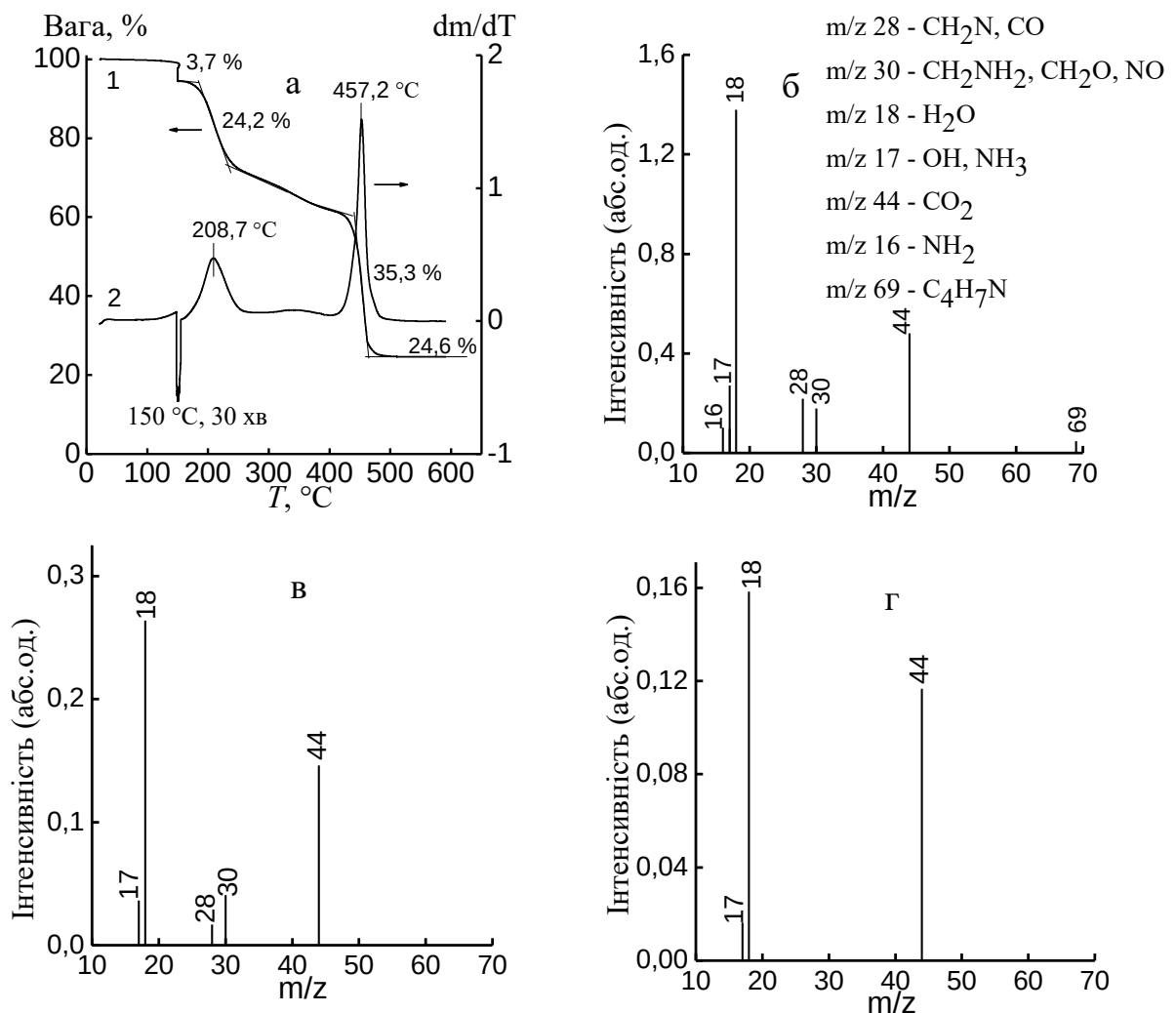


Рис. 19. Криві ТГА (1) та ДТГА (2) зразка Пек–Ag⁺–ПЕІ (а) та мас-спектри летких продуктів виділення за температури 150 °С протягом 5 (б), 20 (в) та 30 хвилин (г).

Наноккомпозити пектин–Ag–ПЕІ, сформовані термохімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хвилин, проявляють більшу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli* порівняно з аналогічними наноккомпозитами пектин–Ag–ПЕІ, отриманими за такої самої тривалості при $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, що може бути пов'язано з меншим розміром утворених частинок (рис. 20 та табл. 6).

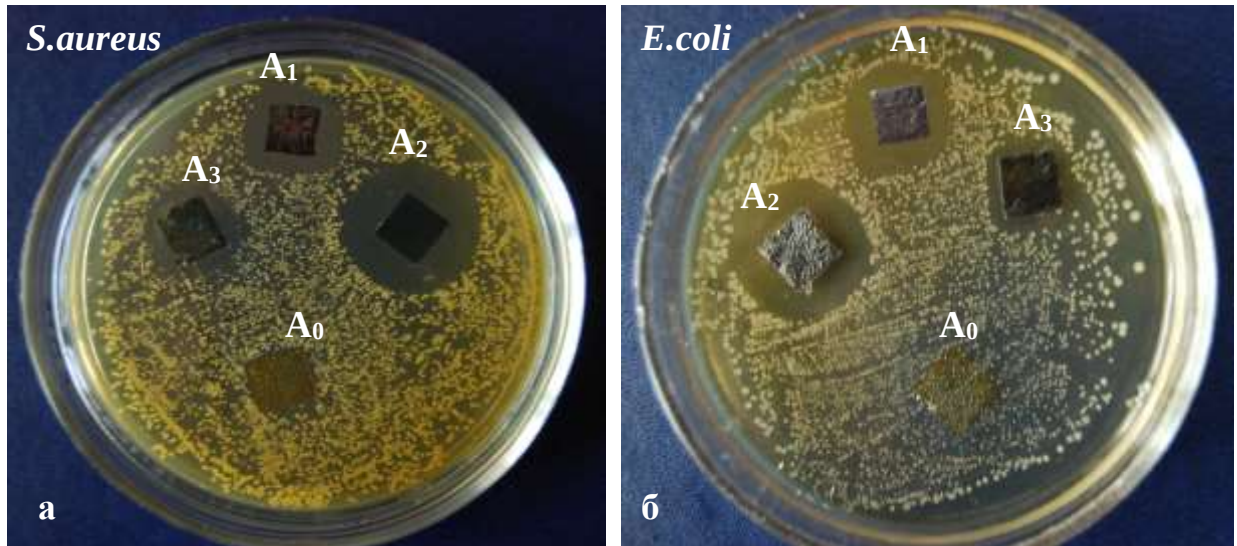


Рис. 20. Антимікробна активність наноккомпозитів Пек–Ag–ПЕІ, отриманих термохімічним та хімічним відновленням іонів Ag^+ в ПМК, щодо штамів *S. aureus* (а) і *E. coli* (б).

Також було встановлено, що антимікробна активність срібловмісних наноккомпозитів, отриманих термохімічним відновленням при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 хв, значно вища, ніж в аналогічних наноккомпозитів, синтезованих хімічним відновленням ($[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$), що пояснюється особливостями стабілізації наночастинок у полімерній матриці (рис. 20 та табл. 6).

Таблиця 6

Антимікробна активність наноккомпозитів Пек–Ag–ПЕІ, сформованих термохімічним та хімічним іонів Ag^+ в ПМК

Метод отримання наноккомпозитів	Діаметр зони затримки росту, мм		
	Зразок	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
термохімічне відновлення	A ₁ (ПЕК–Ag, 120 °C, 30 хв)	22,5±1,1	23,8±1,0
термохімічне відновлення	A ₂ (ПЕК–Ag, 150 °C, 30 хв)	27,6±1,2	26,6±1,2
хімічне відновлення	A ₃ (ПЕК–Ag, $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$)	18,2±0,8	17,6±0,6
контрольний зразок	A ₀ ПЕК	0	0

*Наноккомпозити полілактид–Ag–хітозан та полілактид–Ag–ПЕІ,
сформовані за різної температури*

Виявлено різну структуру, морфологію та антимікробну активність срібловмісних наноккомпозитів на основі біополімеру полілактиду (ПЛА) і поліелектролітів природного (хітозан) та синтетичного (ПЕІ) походження, сформованих термохімічним відновленням.

З аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм срібловмісних наноккомпозитів ПЛА–Ag–хітозан видно, що термохімічне відновлення іонів Ag^+ відбувається за температури $160\text{ }^\circ\text{C}$ і погіршується при підвищенні температури до $170\text{ }^\circ\text{C}$, що, ймовірно, може бути пов'язано з плавленням полілактидної матриці (рис. 21, криві 1–5).

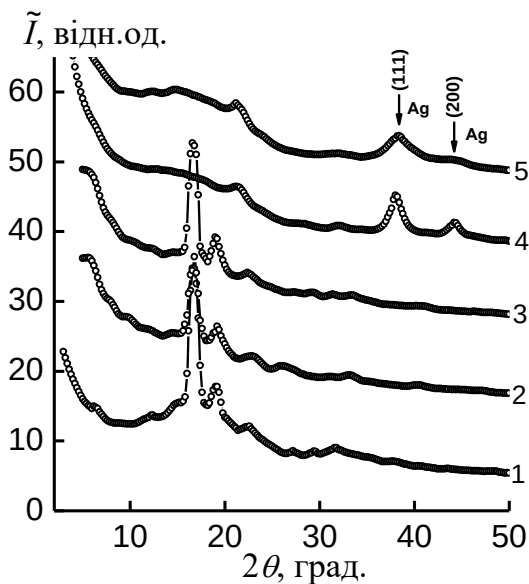


Рис. 21. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЛА (1), ПЛА– $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$ –Хіт (2) і наноккомпозитів ПЛА–4%Ag–Хіт (3–5), сформованих за температури 150 (3), 160 (4), $170\text{ }^\circ\text{C}$ (5) протягом 5 хв.

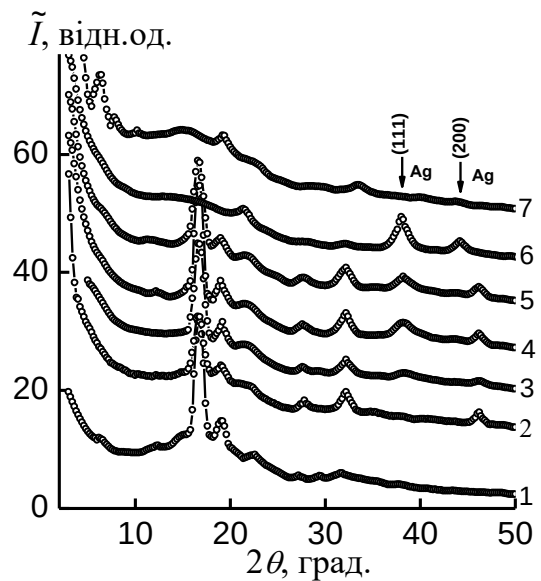


Рис. 22. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЛА (1), ПЛА– $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOAg}$ –ПЕІ (2) і наноккомпозитів ПЛА–4%Ag–ПЕІ (3–7), сформованих за температури 100 (3), 130 (4), 150 (5), 160 (6), $170\text{ }^\circ\text{C}$ (7) протягом 5 хв.

Інша дифракційна картина спостерігається для наноккомпозитів ПЛА–Ag–ПЕІ. При покроковому підвищенні температури термохімічного відновлення від 100 до $160\text{ }^\circ\text{C}$ за оптимальної тривалості відновлення 5 хв збільшується інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 38,4^\circ$ і $46,2^\circ$, які характеризують структуру срібла (рис. 22, криві 2–6).

Подальше підвищення температури відновлення від 160 до $170\text{ }^\circ\text{C}$ (криві 6, 7) не приводить до формування наноккомпозитів (про це свідчить відсутність дифракційних максимумів, які характеризують структуру частинок срібла), що, ймовірно, може бути зумовлено плавленням полілактидної матриці.

На мікрофотографіях ТЕМ видно, що при використанні хітозану як відновника і стабілізатора наночастинок у полілактидній матриці їх середній розмір становить $4,2\text{ нм}$, а при використанні ПЕІ – $6,7\text{ нм}$ (рис. 23).

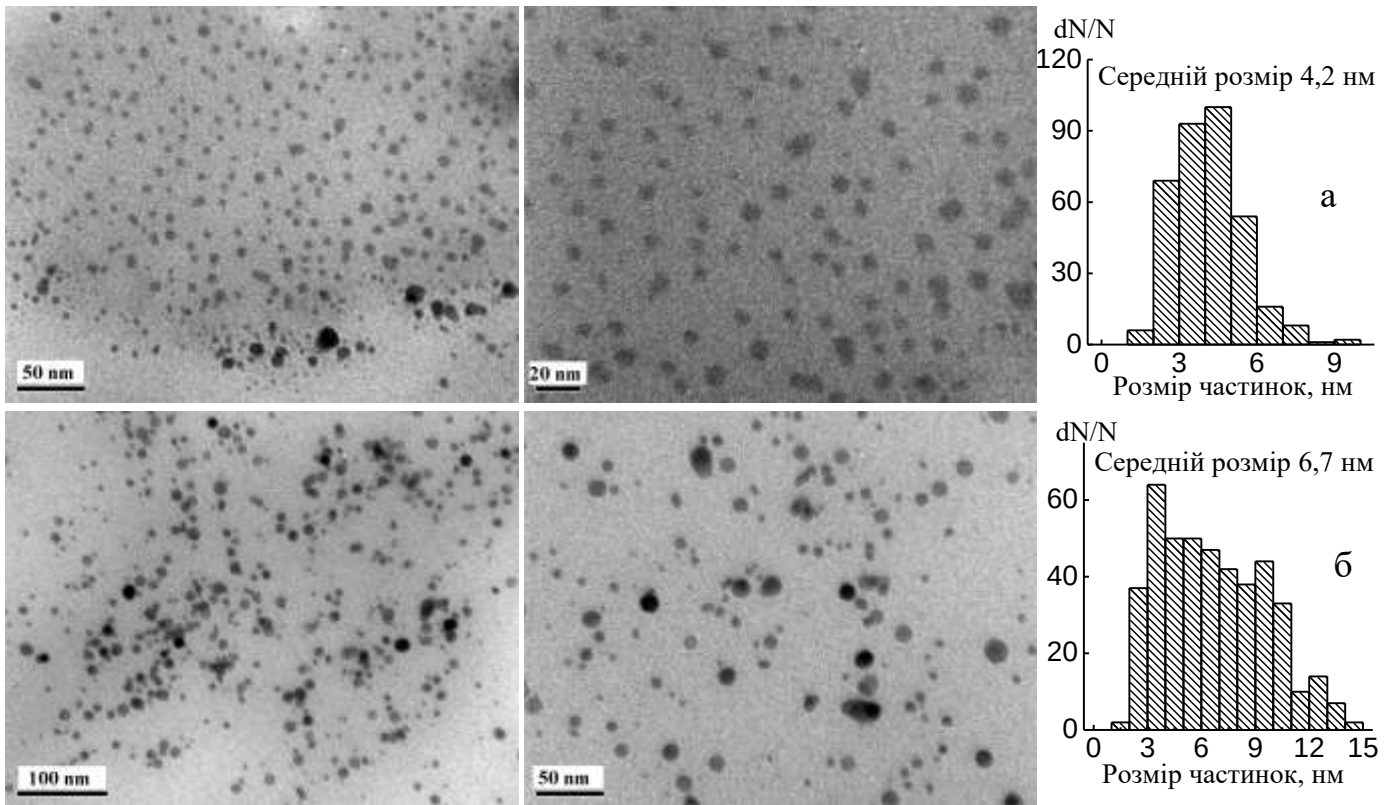


Рис. 23. Мікрофотографії TEM і гістограми розподілу наночастинок за розміром у нанокомпозитах ПЛА–Ag–хітозан (а) та ПЛА–Ag–ПЕІ (б), отриманих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у полімерних плівках при $T = 160^\circ\text{C}$ протягом 5 хв.

Нанокомпозити ПЛА–Ag–хітозан, сформовані шляхом термохімічного відновлення іонів Ag^+ у полімерних плівках при $T = 160^\circ\text{C}$ протягом 5 хв, демонструють вищу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli* порівняно з нанокомпозитами ПЛА–Ag–ПЕІ, отриманими аналогічним чином, що може бути пов'язано з вужчим розподілом наночастинок за розмірами (рис. 23 та рис. 24 і табл. 7). Також спостерігалось підвищення антимікробної активності для обох типів срібловмісних нанокомпозитів на основі ПЛА та хітозану чи ПЕІ зі збільшенням вмісту наночастинок срібла в полімерній матриці (табл. 7).

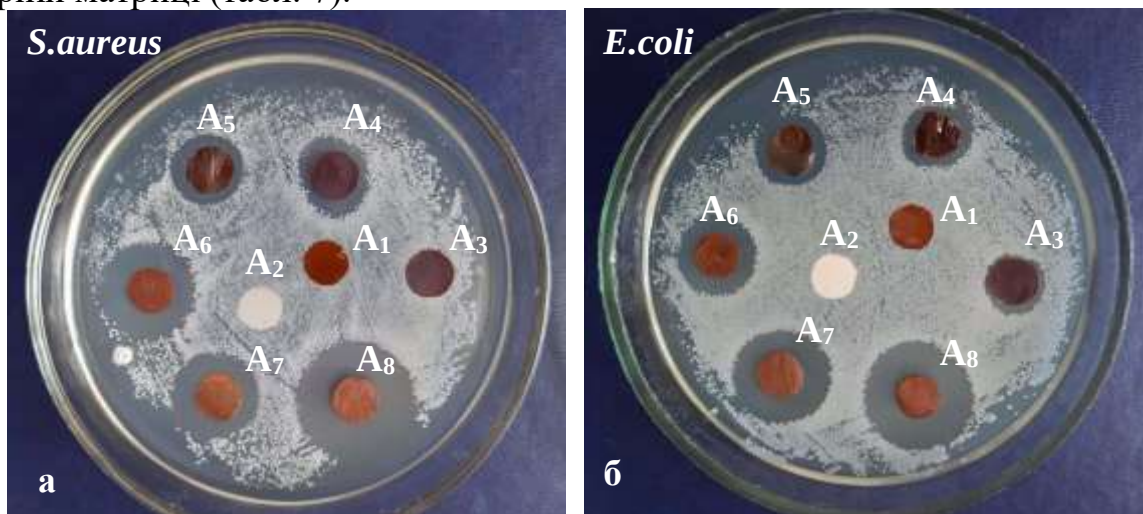


Рис. 24. Антимікробна активність срібловмісних нанокомпозитів, сформованих термохімічним відновленням іонів Ag^+ у полімерних плівках щодо штамів *E. coli* (а) і *S. aureus* (б).

Антимікробна активність нанокompозитів з різним вмістом наночастинок Ag

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

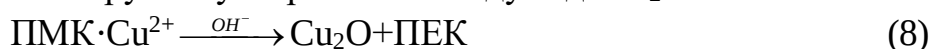
Особливості структури, морфологія та властивості металовмісних нанокompозитів, сформованих хімічним відновленням іонів металів

Мідьвмісні нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів α-полісахарид – κ-синтетичний поліелектроліт, сформовані за різного мольного співвідношення [BH₄⁻] : [Cu²⁺] та тривалості відновлення іонів міді

Хімічне відновлення іонів Cu²⁺ безпосередньо в поліелектроліт-металічних комплексах можна представити у вигляді реакції (Зезин А.Б. и др. *Рос. нанотехнологии*. 2006. Т. 1, № 1–2. С. 191–200):



У зазначеній реакції продуктом відновлення є комплекс ПМК·Cu⁺. Як відомо, відновний потенціал NaBH₄ становить –1,24 В. Оскільки відновний потенціал для відновлення в комплексі з катіонним синтетичним поліелектролітом, наприклад ПЕІ, Cu²⁺ до Cu⁺ становить –0,15 В, а Cu²⁺ до Cu⁰ становить –2,7 В, відновлення Cu²⁺ борогідридом натрію відбувається до Cu⁺. При цьому в лужному середовищі відбувається заміщення ПМК лігандів на ОН-групи з утворенням оксиду міді Cu₂O:



Після хімічного відновлення іонів Cu²⁺ в ПМК за допомогою борогідриду натрію при покроковому збільшенні кількості відновника [BH₄⁻] : [Cu²⁺] від 0,5 до 6,0 (рис. 25, а, криві 3–9) спостерігалось послаблення інтенсивності дифракційних максимумів при 2θ_м ~ 35,6° та 2θ_м ~ 40,0°, які характеризують структуру наночастинок Cu₂O в об'ємі ПЕК і збільшення інтенсивності максимумів при 2θ_м ~ 42,8° та 49,6°, що ідентифікують структуру металічної міді. При цьому зменшувалась інтенсивність дифракційного максимуму при 2θ_м ~ 11,2°, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів пектин–Cu²⁺–ПЕІ (криві 2–10). Встановлено, що за МС [BH₄⁻] : [Cu²⁺] = 6,0 повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази Cu у нанокompозитах на основі ПЕК пектин–ПЕІ і наночастинок типу ядро-оболонка Cu/Cu₂O, оскільки подальше збільшення кількості відновника до МС [BH₄⁻] : [Cu²⁺] = 10,0 не змінює структури нанокompозитів (криві 9–10). У зв'язку з виявленням оптимального

мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$, за якого при тривалості відновлення $t = 180$ хв повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді, було досліджено вплив тривалості відновлення іонів Cu^{2+} на структуру мідьвмісних нанокомпозитів. Встановлено, що прояв металічної фази Cu повною мірою реалізується за тривалості відновлення $t = 120$ хв (рис. 25, б, криві 3–6).

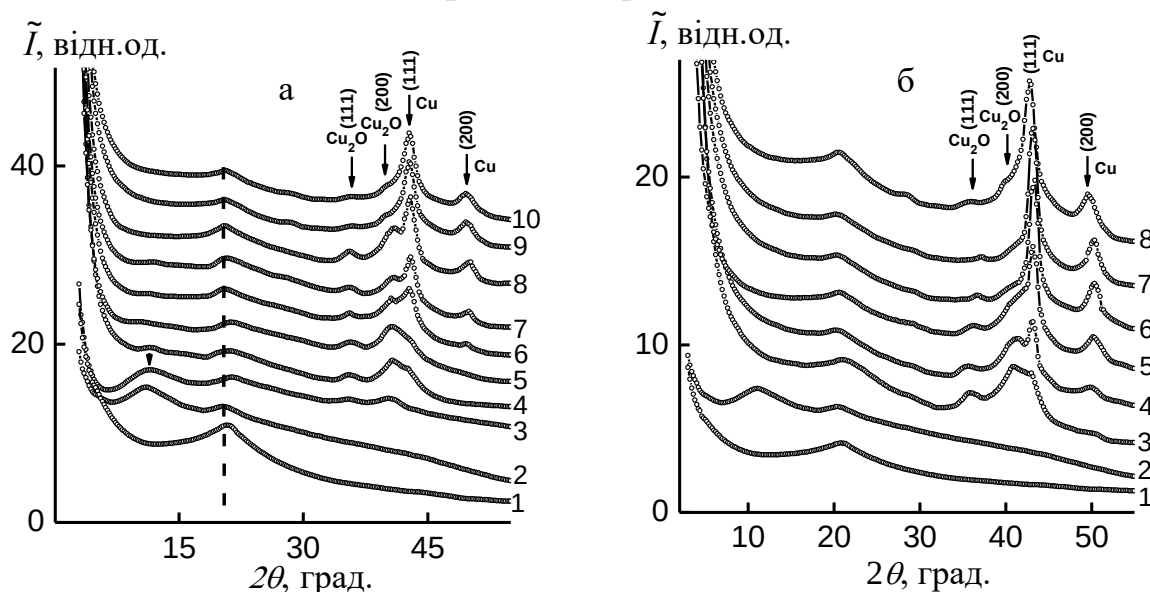


Рис. 25. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) і нанокомпозитів Пек– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ –ПЕІ, сформованих хімічним відновленням іонів Cu^{2+} в ПМК протягом 180 хв при $T = 20 \pm 2$ °С за мольного співвідношення $\text{BH}_4^- : \text{Cu}^{2+} = 0,5$ (3), 1,0 (4), 2,0 (5), 3,0 (6), 4,0 (7), 5,0 (8), 6,0 (9) і 10,0 (10) (а); за мольного співвідношення $\text{BH}_4^- : \text{Cu}^{2+} = 6,0$ і тривалості відновлення 40 хв (3), 60 хв (4), 90 хв (5), 120 хв (6), 150 хв (7) і 180 хв (8) (б).

Подальше збільшення тривалості відновлення до 150 хв і 180 хв не змінює структуру нанокомпозиту (криві 6–8). Розраховано відносний вміст Cu_2O в нанокомпозитах залежно від МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 0,5 - 100\% \text{ Cu}_2\text{O}$, $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0 - 31,2\% \text{ Cu}_2\text{O}$, $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 4,0 - 13\% \text{ Cu}_2\text{O}$, $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0 - 5,2\% \text{ Cu}_2\text{O}$ і тривалості 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 . Як видно, відносний вміст Cu_2O зменшується зі збільшенням МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ та тривалості відновлення іонів міді в поліелектроліт-металічних комплексах.

Оцінка ефективного розміру кристалітів наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ в об'ємі ПЕК, проведена з використанням рівняння Шеррера:

$$L = 0,9\lambda(\beta\cos\theta_m)^{-1}, \quad (9)$$

де β – кутова півширина і-го дифракційного максимуму дискретного типу, показала, що середнє значення $L \sim 5,8$ нм (для розрахунку були використані дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 42,8^\circ$ і $49,6^\circ$ (рис. 25, а, крива 9)).

При аналізі профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних полімерних систем пектин–ПЕІ, пектин– Cu^{2+} –ПЕІ та нанокомпозитів пектин– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ –ПЕІ встановлено, що всі ці системи, за винятком ПЕК, 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 об'ємі як ПМК, так і нанокомпозитів наявні не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ .

Для напівкількісної оцінки відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних полімерних систем порівнювали значення їх інваріанта Порода Q' :

$$Q' = \int_0^{\infty} q \tilde{I}(q) dq \quad (10)$$

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

$$Q' \propto \langle \Delta \rho^2 \rangle, \quad (11)$$

де $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, при цьому φ_1, φ_2 і ρ_1, ρ_2 – об'ємна частка і електронна густина областей гетерогенності ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$) у двофазовій системі.

З порівняння значень Q' для досліджуваних нанокомпозитів 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. 26, а, крива 1). Для мідьвмісних нанокомпозитів, сформованих при відновленні іонів Cu^{2+} у ПМК за різної тривалості відновлення, величина Q' змінюється за лінійним законом (рис. 26, б, крива 1).

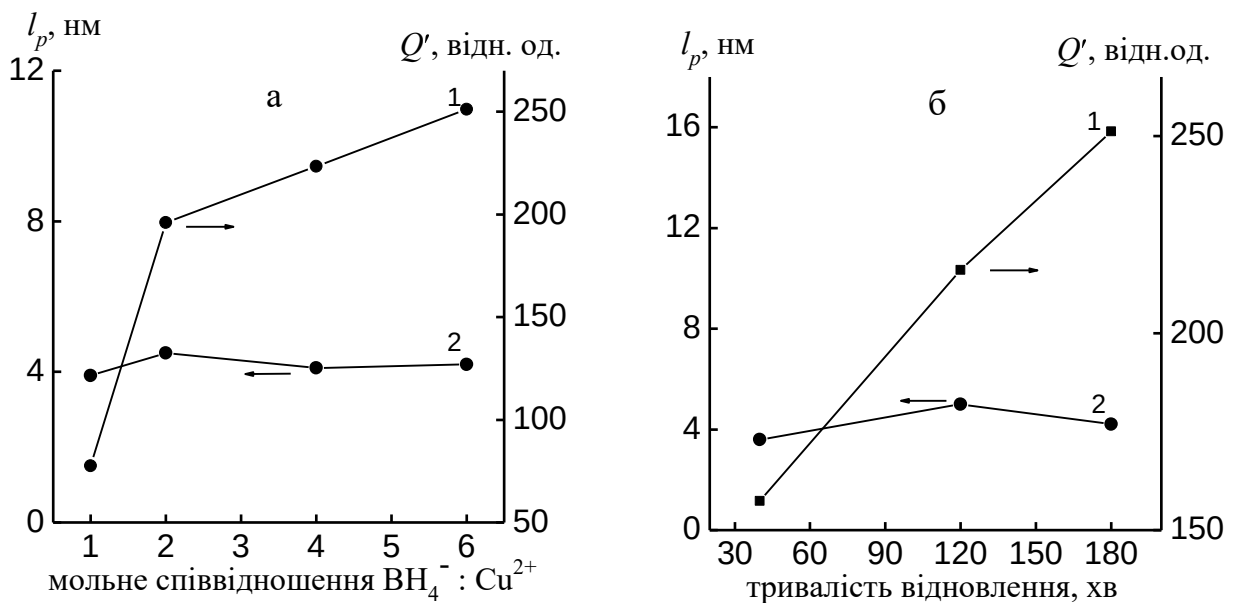


Рис. 26. Графічна залежність інваріанта Порода Q' (1) і ефективного розміру областей гетерогенності (2) нанокомпозитів Пек–Cu/Cu₂O–ПЕІ від мольного співвідношення $[\text{ВН}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ за тривалості відновлення 180 хв (а); від тривалості відновлення при МС $[\text{ВН}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ (б).

Ефективний розмір (порядок величини) областей гетерогенності, існуючих в об'ємі нанокомпозитів пектин–Cu/Cu₂O–ПЕІ, визначали шляхом розрахунку такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p , який безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром областей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle, \langle l_2 \rangle$) у двофазовій системі:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle \quad (12)$$

При обчисленні ефективного розміру областей гетерогенності, що існують у досліджуваних нанокompозитах пектин–Cu/Cu₂O–PEI, встановлено, що при збільшенні МС [ВН₄⁻] : [Cu²⁺] від 1,0 до 2,0 величина l_p різко зростає, а при збільшенні до 4,0 і 6,0 виходить на лінійну ділянку (рис. 26, а, крива 2).

Аналогічна картина спостерігається і при формуванні нанокompозитів за різної тривалості відновлення іонів Cu²⁺ в ПМК (рис. 26, б, крива 2).

Структурні параметри досліджуваних нанокompозитів наведено в таблиці 8.

Таблиця 8

Структурні параметри мідьвмісних нанокompозитів Пек–Cu/Cu₂O–PEI

Полімерна система	Тривалість відновлення, хв	МС [ВН ₄ ⁻] : [Cu ²⁺]	l_p , нм	Q' , відн. од.
Пек–PEI	—	—	—	—
Пек–Cu ²⁺ –PEI	—	—	12,0	6,0
Пек–Cu/Cu ₂ O–PEI	180	1,0	3,9	77,5
Пек–Cu/Cu ₂ O–PEI	180	2,0	4,5	196
Пек–Cu/Cu ₂ O–PEI	180	4,0	4,1	223,4
Пек–Cu/Cu ₂ O–PEI	180	6,0	4,2	251,2
Пек–Cu/Cu ₂ O–PEI	40	6,0	3,6	157,4
Пек–Cu/Cu ₂ O–PEI	120	6,0	5,0	216

Перетворення ПМК пектин–Cu²⁺–PEI у нанокompозити пектин–Cu/Cu₂O–PEI підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 27).

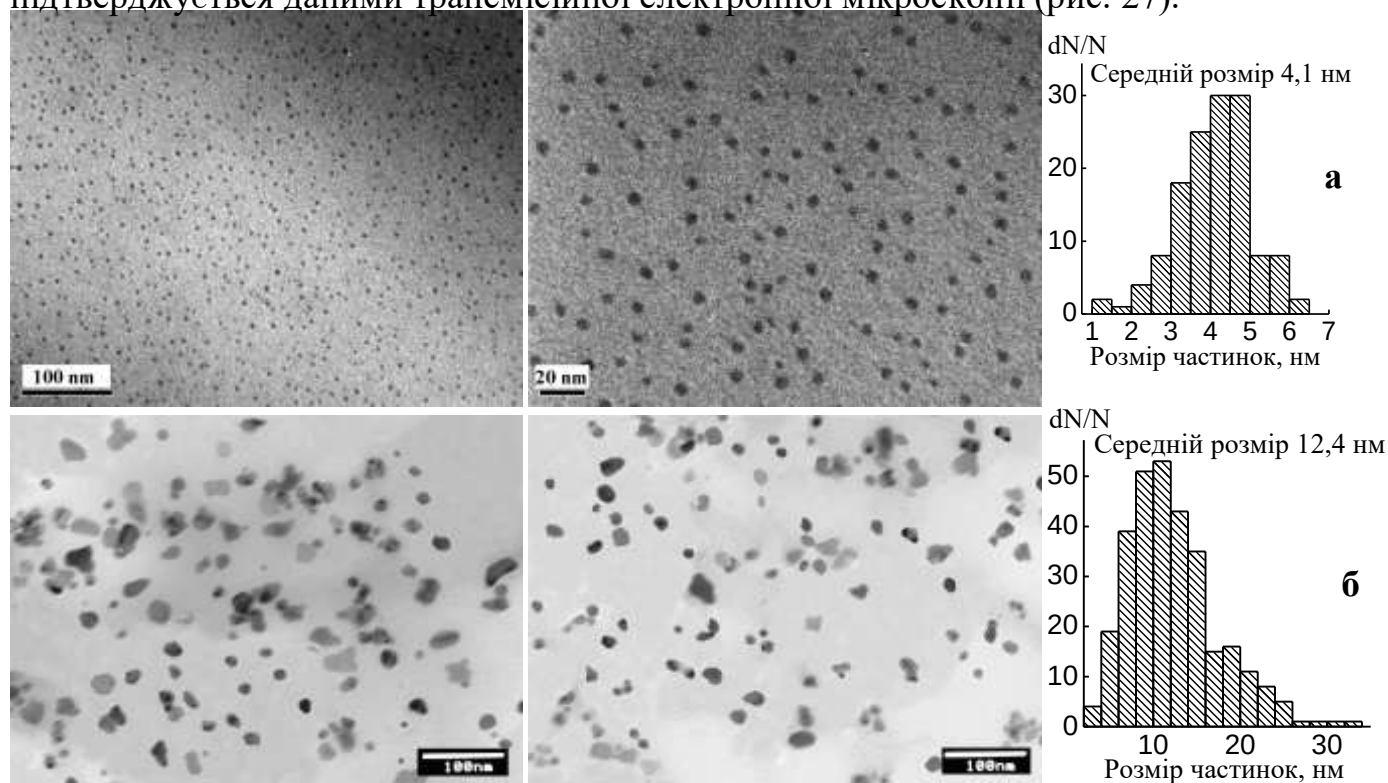


Рис. 27. Мікрофотографії ТЕМ і гістограми розподілу наночастинок за розміром у нанокompозитах Пек–Cu/Cu₂O–PEI, сформованих хімічним відновленням іонів Cu²⁺ в ПМК (МС [ВН₄⁻] : [Cu²⁺] = 6,0) за тривалості відновлення 40 хв (а) і 180 хв (б).

Аналіз мікрофотографій ТЕМ показав, що при МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ за тривалості відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК – 40 хв формуються наночастинки з середнім розміром 4,1 нм (рис. 27, а), а за тривалості відновлення 180 хв – 12,4 нм (рис. 27, б), що корелює зі зміною ефективного розміру областей гетерогенності l_p . У досліджуваних наноконкомпозитах розподіл наночастинок у полімерній матриці є досить рівномірним.

Аналіз теплопровідності ПЕК пектин–ПЕІ показав, що при розморожуванні сегментальної рухливості теплопровідність зростає, а потім залишається сталою при переході полімеру у вискоеластичний стан (рис. 28, крива 1). З рис. 28 видно, що для мідьвмісних наноконкомпозитів λ_t закономірно зростає при підвищенні температури, а також МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}]$, яке обумовлює збільшення розміру наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ за тривалості відновлення 180 хв (криві 2, 3).

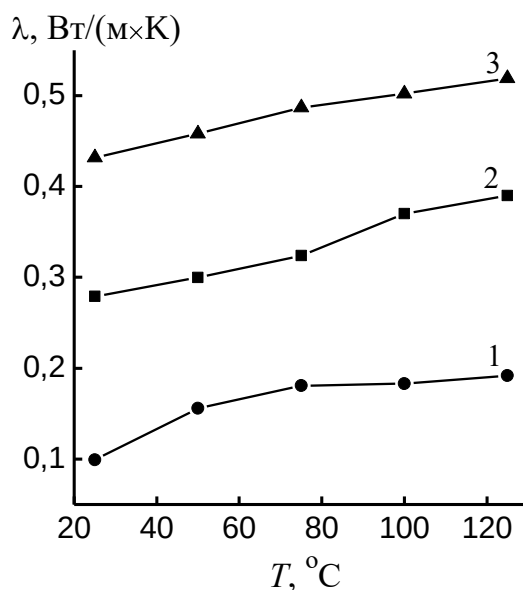
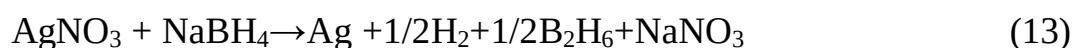


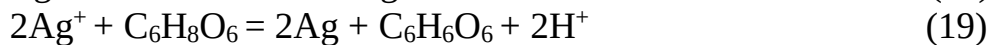
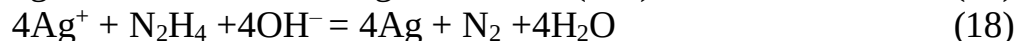
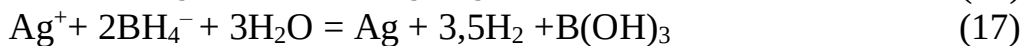
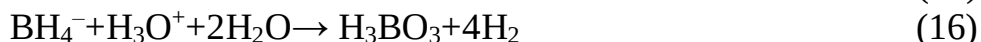
Рис. 28. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності зразків ПЕК (1) та наноконкомпозитів Пек– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ –ПЕІ, сформованих за МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ (2) та 6,0 (3).

Срібловмісні наноконкомпозити на основі поліелектролітних комплексів α-полісахарид – κ-синтетичний поліелектроліт, сформовані за різного мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+]$ та при використанні різних хімічних відновників

Як видно з ширококутових рентгенівських дифрактограм срібловмісних наноконкомпозитів на основі пектину і ПЕІ, після сорбції AgNO_3 зразком ПЕК з'являється інтенсивний дифракційний максимум дифузного типу при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, що характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Ag^+ –ПЕІ (рис. 29, криві 1, 2). У свою чергу, послаблюється аморфне гало при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$, що характеризує структуру ПЕК пектин–ПЕІ (криві 1, 2).

Відновлення іонів Ag^+ за допомогою різних хімічних відновників (NaBH_4 (Sobczak-Kupiec A. et al. Micro & Nano Letters. 2011. Vol. 6, No 8. P. 656–660), N_2H_4 (Wang Y. et al. Journal of Solid State Chemistry. 2012. Vol. 191. P. 19–26), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Singha D. et al. Journal of Colloid and Interface Science. 2014. Vol. 413. P. 37–42)) у водних розчинах можна описати такими реакціями:





Після хімічного відновлення іонів Ag^+ в об'ємі ПМК за допомогою борогідриду натрію при покроковому збільшенні кількості відновника $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+]$ від 1,0 до 2,0 (криві 3, 4) зростає інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$ та $43,8^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, характеризуються індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічного срібла в системі. При цьому зменшується інтенсивність дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів пектин- Ag^+ -ПЕІ. Збільшення кількості відновника (мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 3,0$) не змінює структури наноккомпозитів на основі ПЕК та наночастинок Ag (криві 4, 5).

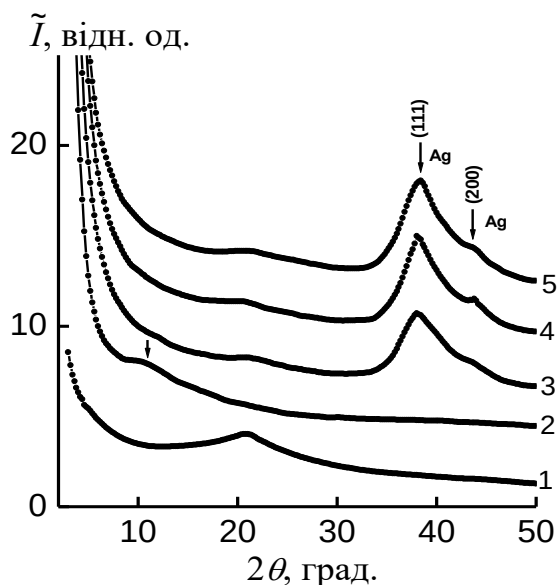


Рис. 29. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) і срібловмісних наноккомпозитів Пек- Ag -ПЕІ, отриманих методом хімічного відновлення іонів срібла протягом 180 хв за мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 1,0$ (3), 2,0 (4) і 3,0 (5).

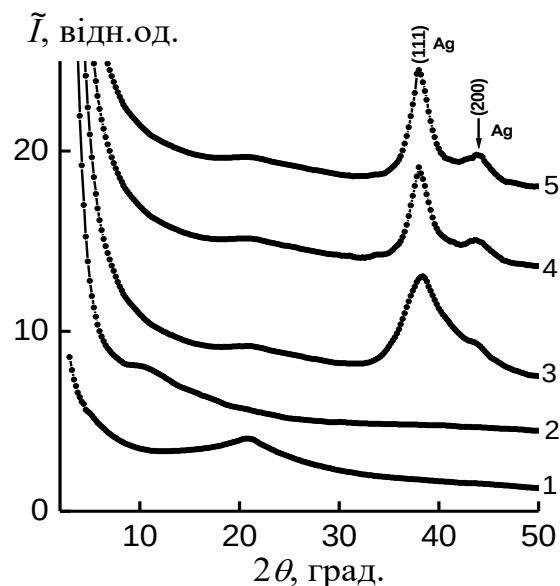


Рис. 30. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) та срібловмісних наноккомпозитів Пек- Ag -ПЕІ, отриманих методом хімічного відновлення іонів срібла протягом 180 хв при МС [відновник] : $[\text{Ag}^+] = 3,0$ за допомогою NaBH_4 (3), N_2H_4 (4), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (5).

Срібловмісні наноккомпозити пектин- Ag -ПЕІ, отримані шляхом хімічного відновлення іонів срібла за допомогою гідразину й аскорбінової кислоти, мають дещо іншу структуру. Зокрема середній розмір кристалітів наночастинок срібла в таких наноккомпозитах становить $L \sim 3,2$ нм, а для наноккомпозиту, отриманого з використанням борогідриду натрію, $L \sim 2,7$ нм. Для розрахунків були використані дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 38,2^\circ$ та $43,8^\circ$ (рис. 30, криві 3–5).

На мікрофотографіях срібловмісних наноконкомпозитів пектин–Ag–ПЕІ, отриманих хімічним відновленням іонів срібла за допомогою різних відновників, видно, що менші наночастинки утворюються при відновленні борогідридом натрію (3,8 нм) та гідрaziном (4,3 нм) і значно більші – при відновленні аскорбіною кислотою (15,8 нм), що зумовлено окисно-відновним потенціалом цих відновників (рис. 31).

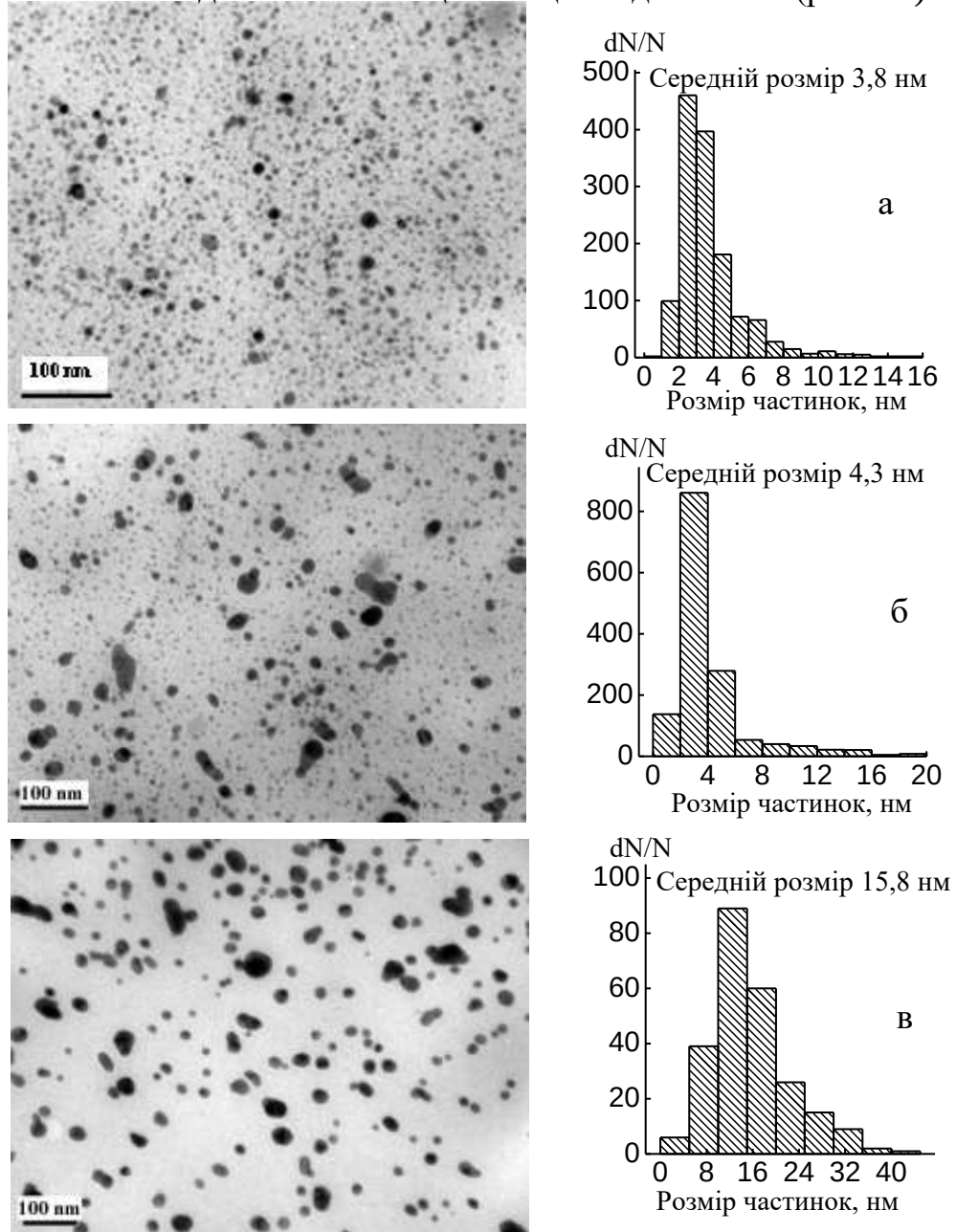


Рис. 31. Мікрофотографії ТЕМ і гістограми розподілу наночастинок за розміром у наноконкомпозитах Пек–Ag–ПЕІ, отриманих відновленням іонів срібла за допомогою різних відновників: NaBH_4 (а), N_2H_4 (б), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (в) при МС [відновник] : $[\text{Ag}^+] = 3,0$.

Дослідження частотної залежності дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ показали, що ПЕК пектин–ПЕІ проявляє діелектричні властивості, а наноконкомпозити пектин–Ag–ПЕІ – напівпровідникові властивості (рис. 32). Встановлено, що при переході від ПЕК Пек–ПЕІ до наноконкомпозитів Пек–Ag–ПЕІ, отриманих із використанням різних відновників, величина σ_{ac} збільшується на 2–4 порядки за кімнатної температури.

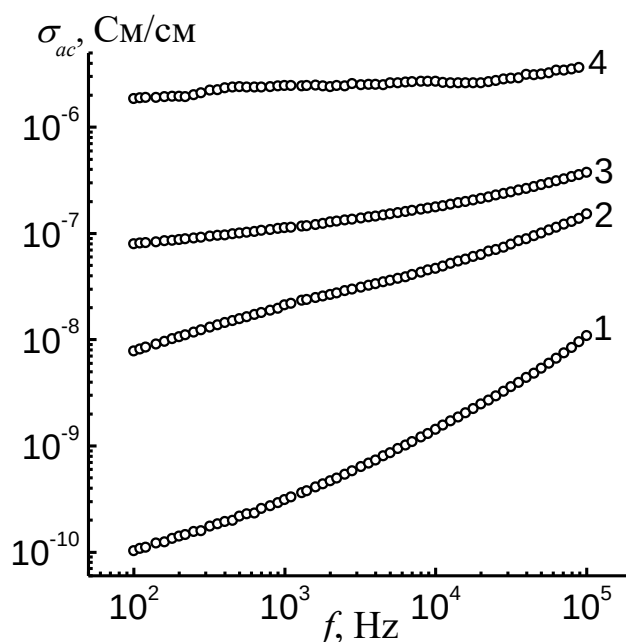


Рис. 32. Частотна залежність дійсної частини комплексної провідності $\sigma_{ac}(f)$ за температури $T = 20 \pm 2$ °С для зразків Пек–ПЕІ (1) і Пек–Ag–ПЕІ, сформованих із використанням N_2H_4 (2), $C_6H_8O_6$ (3) і $NaBH_4$ (4) при МС [відновник] : $[Ag^+] = 3,0$.

Тестування антимікробних властивостей срібловмісних наноконкомпозитів показало високу активність щодо штамів *S. aureus* і *E. coli* (табл. 9).

Наноконкомпозити, сформовані з використанням борогідриду натрію і гідразину, мають вищу антимікробну активність порівняно з наноконкомпозитами, в яких відновником була аскорбінова кислота, що може бути пов'язано з меншим розміром наночастинок срібла. Антимікробна активність срібловмісних наноконкомпозитів наведена в таблиці 9.

Таблиця 9

Антимікробна активність Ag-вмісних наноконкомпозитів на основі ПЕК Пек–ПЕІ, сформованих з використанням різних відновників при МС [відновник] : $[Ag^+] = 3,0$

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_2H_4	ПЕК –Ag (A_2) 19±0,6	ПЕК –Ag (A_2) 20±0,6
$C_6H_8O_6$	ПЕК –Ag (A_3) 17±0,6	ПЕК –Ag (A_3) 16±0,6
контрольний зразок	ПЕК (A_0) 0	ПЕК (A_0) 0

**Структура та властивості металовмісних наноккомпозитів
на основі поліелектролітичних комплексів α -полісахарид– κ -синтетичний
поліелектроліт, сформованих хімічним відновленням іонів металів
під дією фізичних полів**

Для формування мідь- та срібловмісних наноккомпозитів хімічним відновленням під дією магнітного або електричного поля використовували відновник NaBH_4 , який має найвищий від'ємний редокс-потенціал порівняно з N_2H_4 та $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

З порівняння ширококутових рентгенівських дифрактограм срібловмісних наноккомпозитів, отриманих на основі натрієвої солі пектину та П4ВП гідрохлориду, видно, що магнітне та електричне поля сприяють швидшому хімічному відновленню іонів Ag^+ у ПМК.

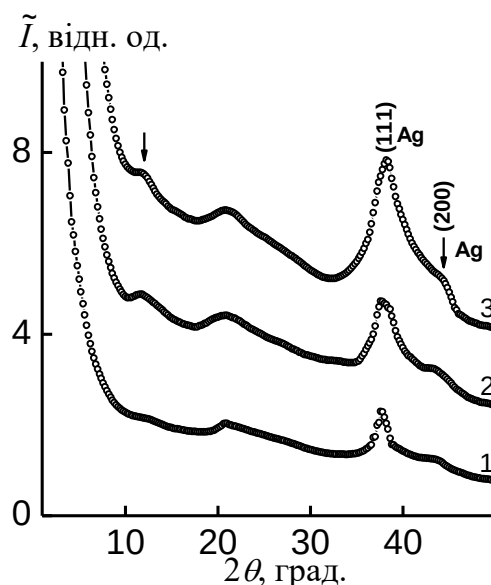


Рис. 33. Ширококутові рентгенівські дифрактограми наноккомпозитів Пек–Ag–П4ВП, отриманих хімічним відновленням іонів Ag^+ у ПМК при МС $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+]=6,0$ у вихідному стані (1) та під дією ПЕП $\perp 10^6 \text{ В/м}$ (2) або ПМП $\perp 0,2 \text{ Тл}$ (3).

На це вказує значно вища інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 37,8^\circ$ і $43,6^\circ$, які характеризують кристалічну структуру срібла, та більша величина інваріанта Порода порівняно з наноккомпозитами, сформованими за відсутності поля, що зумовлено більшим вмістом наночастинок у полімерній матриці (рис. 33, криві 1 – 3 і табл. 10).

Таблиця 10

**Структурні параметри та температурні переходи
досліджуваних полімерних систем**

Зразок	l_p , нм	Q' , відн. од.
ПЕК Пек–П4ВП	35	10
ПМК Пек– Ag^+ –П4ВП	43	24
Пек–Ag–П4ВП	15	39
Пек–Ag–П4ВП (ПМП $\perp 0,2 \text{ Тл}$)	9	58
Пек–Ag–П4ВП (ПЕП $\perp 10^6 \text{ В/м}$)	10	41

Примітно, що під дією магнітного та електричного полів формуються срібловмісні наноккомпозити з меншим розміром областей гетерогенності (табл. 10).

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 наноккомпозитів, а також встановлення особливостей структури, морфології і властивостей одержаних наноккомпозитів, що дає змогу регулювати розмір наночастинок металу залежно від кінцевого призначення полімерного наноккомпозиту.

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 наноккомпозитів 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 наноккомпозитів. У поліелектролітних матрицях, отриманих з аніонного й катіонного поліелектролітів Na-пектин-хітозан^{*}Cl, Na-пектин-катіонний крохмаль^{*}Cl та Na-КМЦ-катіонний β-ЦД^{*}Cl у процесі термохімічного відновлення формуються наночастинок срібла меншого середнього розміру (~5–6 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 наноккомпозитів, сформованих при термохімічному відновленні іонів Ag^+ ; у присутності ПЕІ або хітозану в складі ПЕК формуються менші за розміром наночастинок (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 наноккомпозитів 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 $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ хв}$, а для систем пектин- Ag^+ -ПЕІ $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ хв}$, 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 наноконкомпозитів на основі біополімеру полілактиду. При термохімічному відновленні ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, тривалість відновлення $t = 5\text{ хв}$) іонів срібла в полімерних системах хітозан- Ag^+ -полілактид формуються наночастинок 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 наноконкомпозитів на основі поліелектролітних комплексів а-полісахарид-к-синтетичний поліелектроліт і наночастинок типу ядро-оболонка Cu/Cu₂O 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-Cu/Cu₂O-ПЕІ МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ і тривалість відновлення $t \geq 120\text{ хв}$, для систем пектин-Ag-ПЕІ МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 2,0$ та тривалість відновлення $t \geq 120\text{ хв}$. Показано, що середній розмір наночастинок типу ядро-оболонка зростає від $\sim 4\text{ нм}$ до $\sim 12\text{ нм}$ 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 наноконкомпозитів.

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 наноконкомпозити з наночастинками типу ядро-оболонка пектин-Cu/Cu₂O-ПЕІ, а при використанні N_2H_4 – з наночастинками лише металічної міді. Показано, що середній розмір наночастинок Ag у наноконкомпозитах пектин-Ag-ПЕІ зростає зі зменшенням від'ємного значення редокс-потенціалу відновника (E_0) і становить 3,8 нм ($E_{0\text{NaBH}_4} = -1,24\text{ В}$), 4,3 нм ($E_{0\text{N}_2\text{H}_4} = -1,15\text{ В}$) та 15,8 нм ($E_{0\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = -0,35\text{ В}$).

8. Встановлено, що в процесі хімічного відновлення іонів міді в ПМК а-полісахарид- Cu^{2+} -к-синтетичний поліелектроліт за допомогою NaBH_4 формуються мідьвмісні наноконкомпозити з наночастинками типу ядро-оболонка Cu/Cu₂O, 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 а-полісахарид-к-синтетичний поліелектроліт. Показано, що хімічне відновлення іонів Ag^+ у ПМК на основі Na-КМЦ і ПЕІ*HCl та Na-пектин і П4ВП*HCl у постійному магнітному чи електричному полях сприяє збільшенню вмісту металічних частинок у наноконкомпозитах 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 наноккомпозити 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 наноккомпозитами, синтезованими хімічним відновленням, що зумовлено особливостями стабілізації наночастинок металів у поліелектролітних матрицях.

Основний зміст дисертації опублікований у роботах:

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., 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.
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 нанокомпозитів, 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 нанокомпозитів на основі карбоксиметилцелюлози, 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 нанокомпозитів 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 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.
28. Демченко В.Л. Структура потрійних полімер-металічних комплексів і нанокомпозитів 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–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.
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 наноконкомпозитів 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. Наноконкомпозити 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 нанокompозитів на основі карбоксиметилцелюлози, поліетиленіміну та наночастинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. *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 нанокompозитів 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 нанокompозити 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 нанокompозитів / 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.

Анотація

Демченко В.Л. Нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів і наночастинок міді та срібла. – Рукопис.

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 наноконкомпозитів на основі поліелектролітних комплексів складу аніонний полісахарид–катионний полісахарид і аніонний полісахарид–катионний синтетичний поліелектроліт, синтезованих методами термохімічного та хімічного відновлення іонів металів у потрійних поліелектроліт–металічних комплексах. Встановлено особливості формування мідь- і срібловмісних наноконкомпозитів при термохімічному відновленні іонів Cu^{2+} чи Ag^+ у потрійних поліелектроліт–металічних комплексах різного складу залежно від температури і тривалості відновлення. Встановлено оптимальні величини мольного співвідношення [відновник] : [іон металу] та тривалості процесу хімічного відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт–металічних комплексах аніонний полісахарид– M^{n+} –катионний синтетичний поліелектроліт, за яких повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази міді або срібла. Виявлено вплив типу хімічного відновника NaBH_4 , N_2H_4 та аскорбінової кислоти ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} та Ag^+ у поліелектроліт–металічних комплексах аніонний полісахарид– M^{n+} –катионний синтетичний поліелектроліт на структуру, морфологію та антимікробну активність мідь- і срібловмісних наноконкомпозитів. Виявлено, що магнітне або електричне поле в процесі хімічного відновлення іонів міді або срібла за допомогою NaBH_4 дає змогу регулювати вміст і розмір наночастинок міді та срібла в поліелектролітних матрицях аніонний полісахарид–катионний синтетичний поліелектроліт. Виявлено вищу антимікробну активність у наноконкомпозитів, сформованих термохімічним відновленням, порівняно з наноконкомпозитами, синтезованими хімічним відновленням, що зумовлено особливостями стабілізації наночастинок у поліелектролітних матрицях. Встановлено, що антимікробна активність мідь- та срібловмісних наноконкомпозитів щодо референтних штамів досліджуваних мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* зростає зі зменшенням розміру наночастинок.

Ключові слова: поліелектролітні комплекси, поліелектроліт–металічні комплекси, мідьвмісні наноконкомпозити, срібловмісні наноконкомпозити, структура, морфологія, властивості.

Аннотація

Демченко В.Л. Наноконкомпозиты на основе полиэлектролитных комплексов полисахаридов и наночастиц меди и серебра. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертационная работа посвящена исследованию структуры, морфологии и свойств медь- и серебросодержащих наноконкомпозитов на основе полиэлектролитных комплексов различного состава (анионный полисахарид–катионный полисахарид и анионный полисахарид–катионный синтетический полиэлектролит), синтезированных методами термохимического и химического восстановления ионов металлов в тройных полиэлектролит–металлических комплексах. Формирование исходных полиэлектролитных комплексов подтверждается различными структурными и теплофизическими методами. Методом широкоугольной рентгенографии обнаружено, что исследуемые полиэлектролитные комплексы имеют аморфно-кристаллическую или аморфную структуру, отличную от структуры ПЭК, рассчитанной по аддитивному принципу

на основании дифрактограмм индивидуальных противоположно заряженных полиэлектролитов. Обнаружены особенности формирования полиэлектролит-металлических комплексов с участием солей меди и серебра. Структурные исследования широкого спектра полиэлектролит-металлических комплексов показали, что на всех дифрактограммах полимерных систем полианион- Cu^{2+} -поликатион, полианион- Ag^+ -поликатион в области углов рассеяния рентгеновских лучей $2\theta_m \sim 10-13^\circ$ фиксируется дифракционный максимум диффузного типа, характеризующий существование комплексов между ионами Cu^{2+} или Ag^+ и анионной и катионной составляющими ПЭК. В полиэлектролитных матрицах анионный полисахарид-катионный полисахарид, полученных на основе полиэлектролитов в солевой форме, в процессе термохимического восстановления образуются более мелкие наночастицы серебра, чем в матрицах на основе полиэлектролитов в смешанной кислотно-солевой форме. Исследованы особенности термохимического восстановления ионов Ag^+ в полиэлектролит-металлических комплексах различного состава. Найдена оптимальная температура и продолжительность термохимического восстановления ионов Cu^{2+} и Ag^+ в ПМК на основе пектин-ПЭИ, при которых в полной мере реализуется структурное проявление металлической фазы меди или серебра, при этом средний размер наночастиц Cu составил 8,4 нм, а Ag – 4,1 нм. Установлено влияние полиэлектролитов природного (хитозан) и синтетического (ПЭИ) происхождения на восстановление и стабилизацию наночастиц Ag в полимерной матрице полимолочной кислоты. В ходе термохимического восстановления ионов пальмитата серебра при оптимальных условиях в полимерной системе полилактид- Ag^+ -хитозан формировались наночастицы Ag среднего размера 4,2 нм, а в системе полилактид- Ag^+ -ПЭИ – 6,7 нм, что обусловлено различными условиями восстановления. Установлены оптимальные величины мольного соотношения [восстановитель]: [ион металла] и продолжительности восстановления ионов Cu^{2+} и Ag^+ в полиэлектролит-металлических комплексах анионный полисахарид- M^{n+} -катионный синтетический полиэлектролит, при которых в полной мере реализуется структурное проявление металлической фазы меди или серебра. Установлена зависимость размера наночастиц типа ядро-оболочка Cu/Cu₂O от продолжительности восстановления ионов меди в полиэлектролит-металлических комплексах анионный полисахарид- M^{n+} -катионный синтетический полиэлектролит, что коррелирует с величиной эффективного размера областей гетерогенности l_p , а также с характеристиками электропроводности и теплопроводности нанокомпозитов. Обнаружено, что при использовании химических восстановителей NaBH_4 и аскорбиновой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) в полиэлектролит-металлических комплексах анионный полисахарид- M^{n+} -катионный синтетический полиэлектролит формируются наночастицы типа ядро-оболочка Cu/Cu₂O, а при использовании N_2H_4 – наночастицы Cu. Показано, что средний размер наночастиц Ag в нанокомпозитах пектин-Ag-ПЭИ увеличивается с уменьшением отрицательного значения редокс-потенциала восстановителя (E_0). Показано, что магнитное или электрическое поле в процессе химического восстановления ионов меди или серебра с помощью NaBH_4 позволяет регулировать содержание и размер наночастиц металлов в полиэлектролитных матрицах анионный полисахарид-катионный синтетический полиэлектролит. Обнаружена повышенная антимикробная активность нанокомпозитов, сформированных термохимическим восстановлением, по сравнению

с нанокompозитами, синтезированными химическим восстановлением, что обусловлено особенностями стабилизации наночастиц в полиэлектролитных матрицах. Установлено, что антимикробная активность медь- и серебросодержащих нанокompозитов по отношению к референтным штаммам исследуемых микроорганизмов *S. aureus* и *E. coli* растет при уменьшении размера наночастиц.

Ключевые слова: полиэлектролитные комплексы, полиэлектролит-металлические комплексы, медьсодержащие нанокompозиты, серебросодержащие нанокompозиты, структура, морфология, свойства.

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 of composition anionic polysaccharide–cationic polysaccharide and anionic polysaccharide–cationic synthetic polyelectrolyte synthesized by methods of thermochemical and chemical reduction of metal ions in triple polyelectrolyte metal complexes. Peculiarities of the formation of copper- and silver-containing nanocomposites in the thermochemical reduction of Cu^{2+} or Ag^+ ions in triple polyelectrolyte-metal complexes of different composition depending on the temperature and duration of reduction have been established. The optimal values of the molar ratio [reducing agent]: [metal ion] and the duration of the process reduction of Cu^{2+} and Ag^+ ions in polyelectrolyte-metal complexes anionic polysaccharide– M^{n+} –cationic synthetic polyelectrolyte are determined, at which the structural manifestation of the copper or silver metal phase is fully realized. The influence of the type of chemical reducing agent NaBH_4 , N_2H_4 and ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) in the chemical reduction of Cu^{2+} and Ag^+ ions in polyelectrolyte-metal complexes anionic polysaccharide– M^{n+} –cationic synthetic polyelectrolyte on the structure, morphology and antimicrobial activity of copper and silver-containing nanocomposites was revealed. It was found that the magnetic or electric field in the process of chemical reduction of copper or silver ions with NaBH_4 allows to regulate the content and size of nanoparticles of copper and silver in polyelectrolyte matrices anionic polysaccharide– M^{n+} –cationic synthetic polyelectrolyte. Higher antimicrobial activity was detected in nanocomposites formed by the thermochemical reduction compared to nanocomposites synthesized by the chemical reduction, which is due to the peculiarities of nanoparticle stabilization in in polyelectrolyte matrices. 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.

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