



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.137>
УДК 541(49+64):539.2

В.І. ШТОМПЕЛЬ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-3437-0280

В.Л. ДЕМЧЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0001-9146-8984

С.В. РЯБОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-2996-3794

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ Й АНТИМІКРОБНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНОГО КОМПЛЕКСУ ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА І МІДІ

Методами дифракції рентгенівських променів, трансмісійної електронної мікроскопії та антимікробних тестів із використанням тест-культур E.coli і S.aureus проведени дослідження нанокмпозитів типу полімер-метал на основі стехіометричного поліелектролітного комплексу (ПЕК) і металевих наночастинок срібла та міді. Зразки ПЕК із аморфною структурою отримали на основі поліелектролітів природного походження – На-карбоксиметилцелюлози і функціоналізованого аміногрупами β-циклодекстрину. Шляхом сорбції плівками ПЕК іонів солей AgNO₃ і Cu₂SO₄, розчинених у воді за концентрації 0,1 моль/л, були отримані потрійні поліелектроліт-металеві комплекси (ПМК). Методом дифракції рентгенівських променів виявлено утворення в об'ємі ПМК областей із аморфною структурою, утворених фрагментами макроланцюгів ПЕК (макроліганда), координованих катіонами як Cu²⁺, так і Ag⁺. У результаті хімічного відновлення (за допомогою солі NaBH₄) цих катіонів перехідних металів в об'ємі ПМК були сформовані полімерні нанокмпозити із металевими наночастинами срібла і міді, що підтверджено даними методу дифракції рентгенівських променів. Методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що металеві наночастинки міді мають середній розмір 12,4 нм, а наночастинки срібла – 4,3 нм. Проведені антимікробні тести полімер-металевих нанокмпозитів виявили, що антимікробні властивості мають нанокмпозити із наночастинами як срібла, так і міді.

Ключові слова: поліелектролітний комплекс, На-карбоксиметилцелюлоза, функціоналізований β-циклодекстрин, катіони металів, нанокмпозити, металеві наночастинки, антимікробні властивості.

Вступ

Один із основних напрямів дослідження полімерів присвячений вивченню особливостей формування, структури та властивостей полімер-полімерних комплексів, серед яких найбільший інтерес викликають ті, що утворені в результаті кооперативної іонообмінної реакції при змішуванні водних чи інших

розчинів аніонного і катіонного поліелектролітів, тобто поліелектролітних комплексів (ПЕК) [1–3]. Це зумовлено тим, що процеси формування ПЕК відбуваються також у біологічних об'єктах, прикладом чого є найбільш досліджені біспіралі ДНК [4, 5]. Крім цього, ПЕК мають широке практичне застосування, зокрема у сільському господарстві для закріплення ґрунтів від вітрової і водної

Цитування: Штомпель В.І., Демченко В.Л., Рябов С.В. Структура, морфологія й антимікробні властивості нанокмпозитів на основі поліелектролітного комплексу та металевих наночастинок срібла і міді. *Полімерний журнал*. 2022. 44, № 2. С. 137–144. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.137>

ерозій [6], у хімічній промисловості як пер-вопораційні мембрани [7], у паперовій про-мисловості ці полімерні системи використо-вуються як флокулянти для очищення води [8] і в інших аспектах.

Слід відмітити, що за останні півтора десяти-ліття у науковій літературі з'явилися публі-кації, присвячені формуванню та дослідженню полімерних наноконкомпозитів типу полімер-метал на основі ПЕК і металевих наночастинок [9–11].

Зважаючи на вищесказане, ставилось за мету сформуванню стехіометричний ПЕК на осно-ві поліелектролітів природного походження, а також два типи потрійних поліелектроліт-металевих комплексів (ППМК) шляхом сорб-ції стехіометричним ПЕК іонів солей AgNO_3 і Cu_2SO_4 , при цьому, хімічним відновленням катіонів Ag^+ і Cu^{2+} у об'ємі ППМК створити полі-мер-металеві наноконкомпозити на основі ПЕК і металевих нанорозмірних частинок срібла та міді.

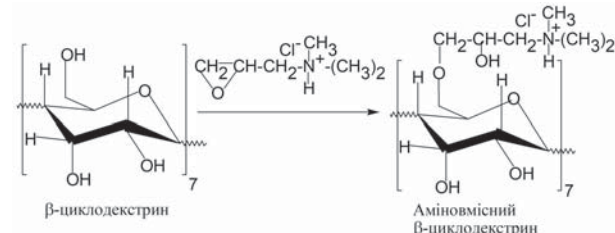
Експериментальна частина

Для проведення досліджень використовували: – Na-сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) – продукт фірми Sigma-Aldrich, індекс поліме-ризації якої становив 400, а ступінь заміщення протонів $-\text{CH}_2\text{OH}$ -груп на $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{Na}^+$ групи – 85 %;

– β -циклодекстрин (олігомерний сахарид мак-роциклічної будови) – продукт фірми Cyclolab із $M_n=1135$.

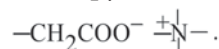
Методика модифікації β -ЦД аміновмісними молекулами така: в скляний реактор ємністю 100 мл налили 15 мл дистильованої води, у яку засипали 2,72 г гідроксиду натрію (NaOH) і змішували їх до повного розчинення луку. До цього розчину добавляли (при перемішу-ванні) 9,1 г (8 г сухої речовини) β -ЦД. Змішу-вали протягом 10 хв. до повного розчинення β -ЦД. Потім у цей розчин добавляли 11,5 г 90 %-го водного розчину гліцидилтриметил-амоній хлориду (ГТМАХ), який перемішували ще протягом 20 хв. Реакційну масу витриму-вали протягом 2 год. за $T=78^\circ\text{C}$. Продукт реак-ції осаджували ізопропіловим спиртом (ІПС), при цьому співвідношення створений роз-чин : ІПС = 1 : 6. Утворений осад сушили за $T=50^\circ\text{C}$ до постійної маси (протягом 12 ÷

20 год.). Отриманий продукт переносили на фільтр і промивали 3 рази по 100 мл суміші вода : етанол, взятих за об'ємного співвідно-шення 1 : 3. Загальна схема модифікації β -ЦД має вигляд:



Ступінь заміщення протонів $-\text{OH}$ -груп амі-новмісними молекулами, прищепленими до глюкозидних циклів β -ЦД – 45 %.

Для створення стехіометричного ПЕК на основі сильного аніонного і слабого катіон-ного поліелектролітів, змішували 5 %-ві водні розчини Na-КМЦ і аміновмісного β -ЦД, взятих за еквімольного співвідношення (у роз-рахунку на суху речовину) за $T=100^\circ\text{C}$, оскільки Na-КМЦ розчинна у воді за $T=95-97^\circ\text{C}$. У процесі змішування розчинів поліелектролітів спостерігали практично миттєве утворення згустків, які з часом випадали в осад, як про-яв процесів молекулярного “розпізнавання” та самозбирання протилежного заряду іонних груп у макромолекулярних ланцюгах аніонно-го і катіонного ПЕН внаслідок перебігу між ними іонообмінних реакцій, у результаті чого утворено стехіометричний ПЕК із інtermоле-кулярними іонними групами типу:



Утворений осад відмивали водою до $\text{pH}=6,8-7,0$, потім виливали на силіконову пластину для утворення плівкових зразків ПЕК і сушили за $T=22^\circ\text{C}$ до постійної маси.

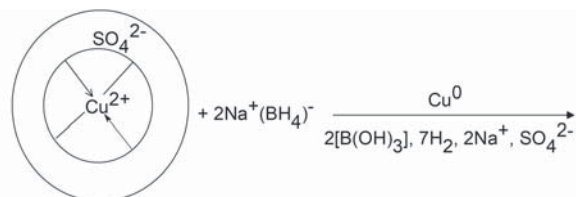
Формували плівкові зразки ППМК шля-хом занурення утворених плівкових зраз-ків стехіометричного ПЕК у водні розчини солей перехідних металів AgNO_3 (безводна сіль) і $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, при цьому концентрація солі в обох випадках становила 0,1 моль/л. Після витримування протягом 30 хв., без-барвні плівки ПЕК набули темно-червоного кольору, у випадку сорбції іонів Ag^+ і NO_3^- , або темно-синього кольору, у випадку сорб-ції іонів Cu^{2+} і SO_4^{2-} . Утворені, таким чином,

плівки двох ППМК сушили за $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної маси.

Слід відмітити, що сорбовані катіони Cu^{2+} здатні утворювати метало-полімерні комплекси в об'ємі ППМК. Зокрема, раніше нами було показано [12, 13], що утворення в об'ємі полімерів (лінійних поліуретанів поліблокового типу) координаційних центрів типу хелат-макроліганд із катіонами Cu^{2+} і Fe^{3+} як центрального атома викликає появу на рентгенівській дифрактограмі малоінтенсивного дифузного максимуму, кутове положення вершини якого лежить в інтервалі кутів розсіяння рентгенівських променів (2θ) від $10,0$ до $12,0^{\circ}$. При збільшенні концентрації чи величини заряду катіонів металів (при заміні центрального атома – Cu^{2+} на Fe^{3+}) відбувається зміщення цього максимуму в бік більших значень 2θ але $\leq 12^{\circ}$. Такий же максимум нами спостерігався також і в дослідженнях ПЕК різного типу із сорбованими катіонами Cu^{2+} [14, 15]. Цей максимум вказує на ближнє упорядкування фрагментів макроланцюгів при трансляції в об'ємі поліуретану чи ПЕК, що містять полярні групи (донори електронів), які координовані катіонами металів (акцепторами електронів). Тобто, період ближнього порядку координованих катіонами металів фрагментів макроланцюгів, що містять полярні групи (ліганди), становить $0,88\text{--}0,74$ нм, а фрагментів макроланцюгів полімерів різного типу – $0,52\text{--}0,40$ нм. Це вказує, що XRD-дані однозначно ідентифікують існування метало-полімерних комплексів.

На третьому етапі отримали нанокмполімери типу полімер-метал на основі стехіометричного ПЕК і металевих наночастинок срібла і міді за методикою, описаною в роботі [9]. Хімічне відновлення іонів Ag^+ (Cu^{2+}) в об'ємі ППМК виконували за допомогою NaBH_4 (МС $[\text{BH}_4^-]$: $[\text{Ag}^+] = 1.0$), (МС $[\text{BH}_4^-]$: $[\text{Cu}^{2+}] = 2.0$) у лужному середовищі за рН $10,8$ у суміші розчинників вода-ізопропанол (4:1 об.%) протягом 3 год за $T = 20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (до припинення виділення бульбашок газу). Концентрація NaBH_4 у водно-спиртовому розчині $0,1$ моль/л. У результаті відновлення плівки ППМК, які містили іони солі AgNO_3 , змінили колір на сріблястий, а у випадку іонів CuSO_4 – на темно-коричневий. Схема хімічного відновлення іонів солі CuSO_4 подана нижче, при цьому привертає увагу утворення

великої кількості водню (H_2), проявом чого є виділення бульбашок цього газу:



1-а і 2-а координаційні сфери

У результаті хімічного відновлення іонів Ag^+ (Cu^{2+}) в об'ємі ППМК плівкові зразки отриманих нанокмполімерів на основі ПЕК і наночастинок срібла та міді мають металевий блиск.

Ідентифікацію функціоналізованого β -ЦД, стехіометричного ПЕК, двох зразків ППМК і двох зразків нанокмполімерів на основі ПЕК і металевих наночастинок срібла та міді виконували за допомогою методів:

- ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR-спектроскопія) з використанням ІЧ-Фур'є спектрометра Tensor 37 фірми Bruker.
- Дифракції рентгенівських променів (XRD) із використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 із рентгенооптичною схемою, виконаною за методом Дебая-Шерера – на "проходження" первинного пучка рентгенівських променів крізь товщину досліджуваного зразка. Дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda=0,1542$ нм), монохроматизованому Ni-фільтром і каналом амплітудного дискримінатора [16].

Морфологію (розмір і розподіл металевих наночастинок у об'ємі ПЕК) полімерних нанокмполімерів на основі ПЕК і наночастинок срібла та міді досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 (фірма JEOL, Японія) з роздільною здатністю $0,2$ нм.

Антимікробні властивості полімер-металевих нанокмполімерів на основі стехіометричного ПЕК і металевих наночастинок срібла та міді досліджували із використанням грам-негативних (*Escherichia coli*) і грам-позитивних (*Staphylococcus aureus*) тест-культур (бактерій).

Результати досліджень та їх обговорення

Із аналізу FTIR-спектрів зразків вихідного (крива 1) і функціоналізованого аміновмісними

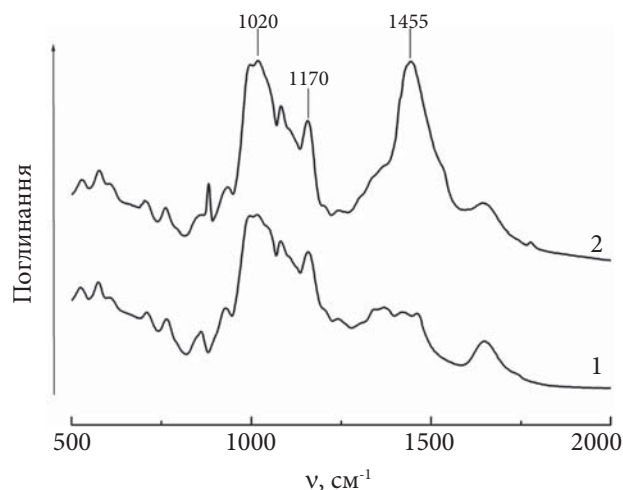


Рис. 1. FTIR-спектри зразків β-ЦД: вихідного (1) і аміновмісного (2)

молекулами β-ЦД (крива 2) виявили характерні смуги поглинання в області частот $\nu=1020\text{--}1170\text{ см}^{-1}$, що належать до коливань груп С-О глюкозидних циклів (рис. 1). У спектрі функціоналізованого аміногрупами зразка β-ЦД є смуга поглинання за $\nu=1455\text{ см}^{-1}$, що характеризує наявність солі третинного аміну.

Особливості структури вихідних поліелектролітів і стехіометричного ПЕК, створеного на їх основі, отримали методом XRD. Так, прояв на рентгенівській дифрактограмі Na-КМЦ (рис. 2, крива 1) двох асиметричних дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало) із кутовим положенням ($2\theta_m$) $8,4^\circ$ (малоінтенсивного гало) і $20,0^\circ$ (інтенсивного гало), вказують на аморфну структуру цього сильного аніонного поліелектроліту. Виходячи із кількості атомів (електронів) у глюкозидному циклі і його метилкарбоксилатному бічному відгалуженні, інтенсивне аморфне гало ($2\theta_m \approx 20,0^\circ$) характеризує ближню упорядкованість при трансляції у просторі фрагментів основних макроланцюгів, а менш інтенсивне ($2\theta_m \approx 8,4^\circ$) – ближню упорядкованість фрагментів карбоксилатвмісних бічних відгалужень. Середня величина періоду (d) ближнього порядку при трансляції у просторі фрагментів основних макромолекулярних ланцюгів Na-КМЦ, згідно із рівнянням Брегга: $d=\lambda(2\sin\theta_m)^{-1}$, становить $0,44\text{ нм}$, а їхніх бічних відгалужень – $1,05\text{ нм}$. Слід відмітити, що на дифрактограмі Na-КМЦ є також прояв дифузного дифракційного максимуму (гало) досить низької інтенсивності

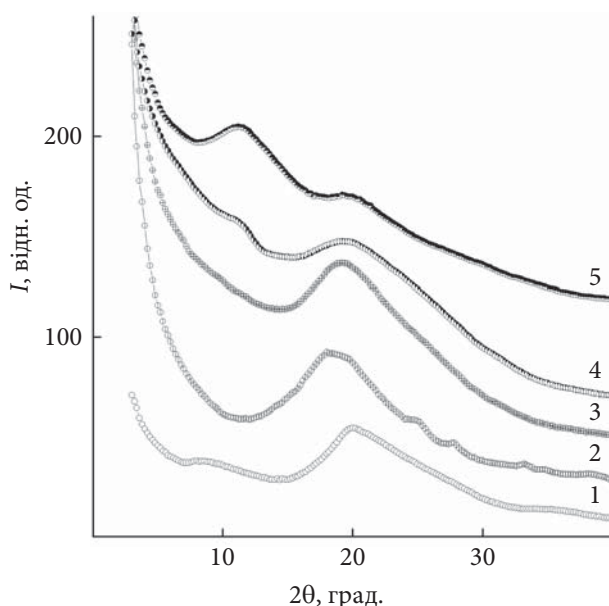


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків: Na-КМЦ (1); аміновмісного β-ЦД (2); стехіометричного ПЕК (3) та ППК із катіонами Ag^+ (4) і Cu^{2+} (5)

($2\theta_m \approx 35,6^\circ$), який, ймовірно, зумовлений ближнім порядком при трансляції у просторі первинних -ОН-груп, що перебувають у бічному відгалуженні глюкозидних циклів Na-КМЦ.

На рентгенівській дифрактограмі функціоналізованого аміновмісними молекулами β-ЦД (катіонний β-ЦД) мають прояв (на фоні аморфного гало за $2\theta_m \approx 18,7^\circ$) три основні по інтенсивності дискретні дифракційні максимуми за $2\theta_m = 18,0; 25,1$ і $27,8^\circ$ (крива 2), що вказують на аморфно-кристалічну структуру цього слабого катіонного поліелектроліту. Визначаючи відносний рівень кристалічності ($X_{кр}$) катіонного крохмалю:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}) \times 100,$$

виявили, що його величина становить $\approx 16\%$. Слід відмітити, що в цьому співвідношенні $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну структуру, $Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіяння ($2\theta_1 \div 2\theta_2$), в якому має прояв аморфно-кристалічна структура цього слабого катіонного поліелектроліту.

При проведенні аналізу рентгенівської дифрактограми зразка стехіометричного ПЕК (крива 3), виявили, що він має аморфну структуру, незважаючи на те, що слабкий катіонний поліелектроліт (функціоналізований β-ЦД) має аморфно-кристалічну структуру з незначною

величиною $X_{кр}$. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі ПЕК одного інтенсивного дифузного дифракційного максимуму за $2\theta_m \approx 19,2^\circ$.

Важливими є рентгенографічні дослідження зразків ППМК, що містять у своєму об'ємі катіони Ag^+ і Cu^{2+} (і відповідні їм аніони). Зокрема, при проведенні аналізу рентгенівської дифрактограми зразка ППМК із катіонами Ag^+ (крива 4) привертає увагу прояв малоінтенсивного дифузного дифракційного максимуму за $2\theta_m \approx 11,2^\circ$, а також інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу, що характеризує аморфну структуру ПЕК, інтенсивність якого дещо менша, ніж на дифрактограмі чистого зразка стехіометричного ПЕК (крива 3). Як відмічалось вище (у експериментальній частині), катіони Cu^{2+} , що мають координаційне число 4, здатні утворювати хелатні комплекси типу метал-макроліганд в об'ємі ПЕК за рахунок донорно-акцепторних і іонних зв'язків [12, 13]. Однак прояв на дифрактограмі зразка ППМК із катіонами Ag^+ малоінтенсивного дифузного дифракційного максимуму за $2\theta_m \approx 11,2^\circ$ вказує на те, що катіони Ag^+ , координаційне число яких лише 2, також здатні утворювати метало-полімерні комплекси в об'ємі ПЕК за рахунок донорно-акцепторних й іонних зв'язків. Це виявлено нами вперше. Період d ближнього порядку при розміщенні фрагментів макромолекулярних ланцюгів ПЕК, координуваних катіонами Ag^+ , становить 0,79 нм.

На рентгенівській дифрактограмі зразка ППМК із катіонами Cu^{2+} (крива 5) спостерігали досить інтенсивний дифузний дифракційний максимум за $2\theta_m \approx 11,1^\circ$, що вказує на існування комплексів типу Cu^{2+} -макроліганд (ПЕК) та малоінтенсивний дифракційний максимум дифузного типу ($2\theta_m \approx 19,2^\circ$), який характеризує аморфну структуру ПЕК. Середня відстань d між фрагментами молекулярних ланцюгів ПЕК, координуваними катіонами Cu^{2+} , становить 0,80 нм.

При проведенні хімічного відновлення катіонів Ag^+ і Cu^{2+} в об'ємі ППМК до металевого стану (Ag^0 і Cu^0) за допомогою борогідриду натрію і, таким чином, отриманні наноконкомпозитів на основі ПЕК і металевих наночастинок срібла чи міді, методом дифракції рентгенівських променів встановили, що ці наноконкомпозити мають різну кристалічну структуру

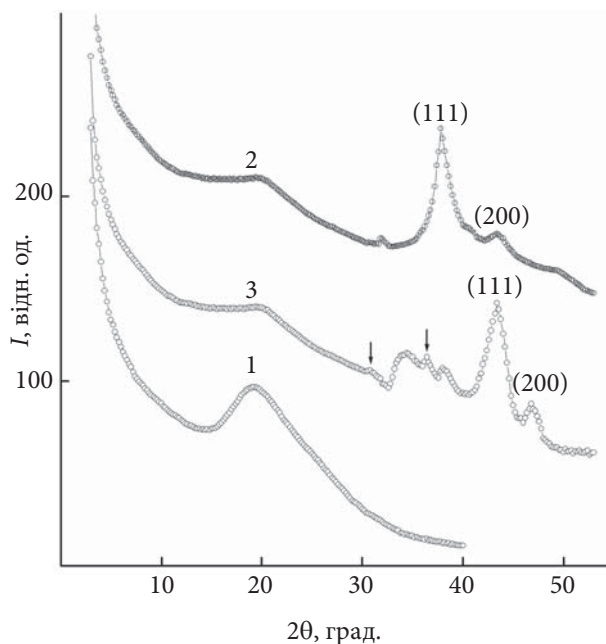


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків: стехіометричного ПЕК (1); наноконкомпозитів із металевими наночастинами срібла (2) та міді (3)

металевих наночастинок (рис. 3). Зокрема, аналізуючи рентгенівські дифрактограм ПЕК і полімер-металічних наноконкомпозитів виявили, що на відміну від аморфної структури стехіометричного ПЕК (крива 1), наноконкомпозит на основі ПЕК і металевих наночастинок срібла (крива 2) має, крім дифузного дифракційного максимуму $2\theta_m \approx 19,2^\circ$, який вказує на аморфну структуру полімерної матриці (ПЕК), два чіткі дифракційні максимуми дискретного типу ($2\theta_m = 37,8$ і $43,4^\circ$), що ідентифікують площини (111) і (200) кристалічної ґратки металевого срібла. Однак наноконкомпозит на основі ПЕК і металевих наночастинок Cu^0 має кристалічну структуру як металевої міді, так і її оксиду (Cu_2O). На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі наноконкомпозиту на основі ПЕК і металевих наночастинок міді (крива 2) двох найбільш інтенсивних дифракційних максимумів дискретного типу за $2\theta_m = 43,2$ і $47,4^\circ$, що ідентифікують кристалічну ґратку металевої міді (Cu^0) із площинами (111) і (200) та двох малоінтенсивних дифракційних максимумів (вказані стрілкою), що характеризують незначну кількість ($\sim 15\%$) оксиду міді (Cu_2O).

При проведенні методом трансмісійної електронної мікроскопії досліджень морфології

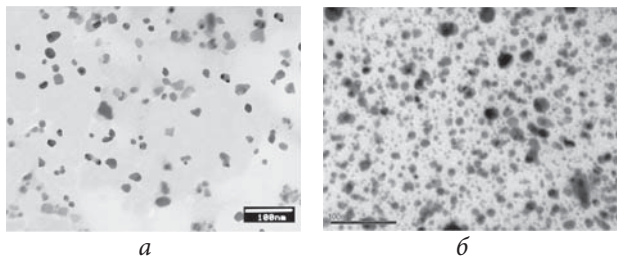


Рис. 4. Дані трансмісійної електронної мікроскопії нанокompatитів на основі стехіометричного ПЕК і металевих наночастинок міді (а) та срібла (б)

нанокompatитів на основі стехіометричного ПЕК і металевих наночастинок міді і срібла (рис. 4) встановили, що наночастинок металеві міді (Cu^0) близькі за розміром (середній розмір 12,4 нм), при цьому їх значно менше в одиниці площі (наприклад 100×100 нм), ніж наночастинок металевого срібла (Ag^0) у такій же площі. Відмічена значна полідисперсність за розміром наночастинок Ag^0 (середній розмір 4,3 нм), при цьому ці наночастинок мають переважно сферичну чи еліпсоїдальну форму.

Для того, щоб оцінити стійкість зразків полімер-металевих нанокompatитів на основі стехіометричного ПЕК і наночастинок Cu^0 і Ag^0 до грам-позитивних (*Staphylococcus aureus*) і грам-негативних (*Escherichia coli*) тест-культур (бактерій) із метою виявлення можливості ви-

користання цих нанокompatитів на практиці у медико-біологічному аспекті були проведені відповідні дослідження. Встановлено (рис. 5), що зразок стехіометричного ПЕК на основі Na-КМЦ і аміновмісного β -ЦД не має антибактеріальних властивостей (A_5, B_5), тоді як срібловмісний (A_5, B_5) і мідьвмісний (A_4, B_4) нанокompatити мають відмінні антибактеріальні властивості.

Отже, проведені дослідження дали змогу вперше встановити здатність катіонів Ag^+ (координаційне число 2) утворювати полімер-металеві комплекси із макролігандом (електрондонорними полярними групами) за рахунок донорно-акцепторних й іонних зв'язків. Показано, що в нанокompatитах типу полімер-метал на основі ПЕК і наночастинок Ag^0 кристалічна структура наночастинок повністю відповідає кристалічній структурі металевого срібла, судячи з кутового положення дифракційних максимумів, які утворені відбиттям рентгенівських променів від кристалічних площин (111) і (200). Разом з тим, нанокompatит із наночастинок міді містить як металеві наночастинок міді (Cu^0), так і незначну кількість оксиду міді (Cu_2O). При проведенні досліджень морфології нанокompatитів на основі ПЕК і наночастинок міді виявлено, що вони мають практично однаковий розмір (середній розмір 12,4 нм), а їх кількість значно менша в

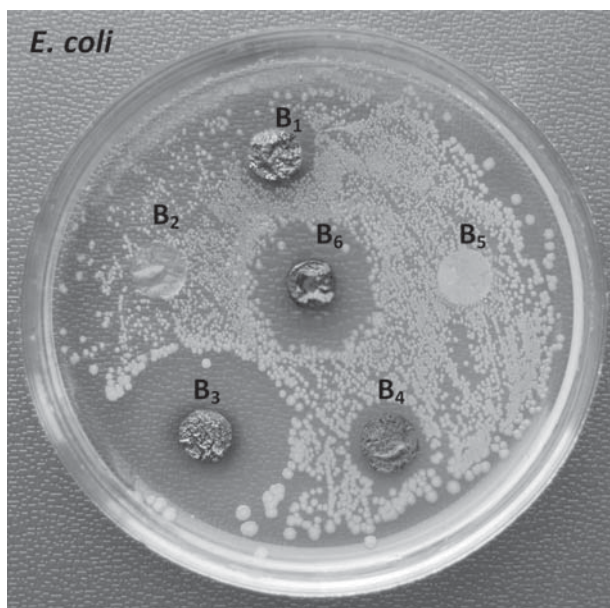
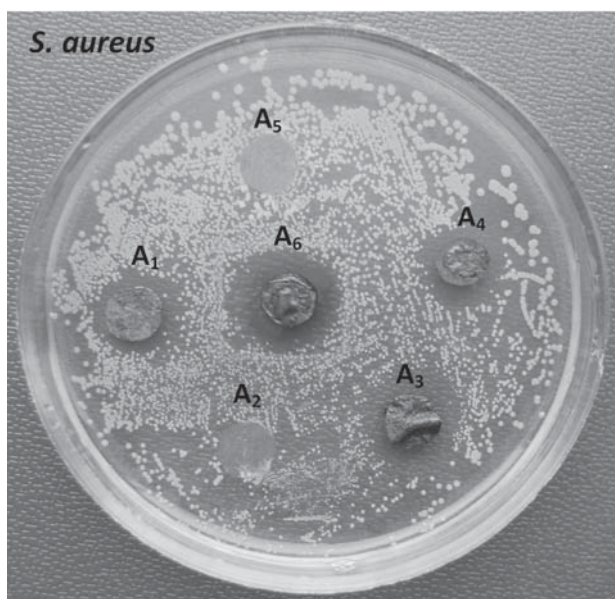


Рис. 5. Результати досліджень антимікробної активності нанокompatитів на основі стехіометричного ПЕК і металевих наночастинок міді (A_4, B_4) та срібла (A_6, B_6)

одиниці площі, ніж наночастинок срібла, які переважно полідисперсні за розміром (середній розмір 4,3 нм). Із застосуванням стандартних тест-культур (бактерій) *Escherichia coli* і *Staphylococcus aureus* встановлено високу антимікробну активність зразків нанокмпозитів

із металевими наночастинами як срібла, так і міді, але нанокмпозит на основі стехіометричного ПЕК і металевих наночастинок срібла має більшу антимікробну активність, ніж нанокмпозит із металевими наночастинами міді.

REFERENCES

1. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolimernnye kompleksy. Alma-Ata: Nauka, 1977: 264.
2. Dragan S., Cristea M. Polyelectrolyte complexes. IV. Interpolyelectrolyte complexes between some polycations with N,N-dimethyl-2-hydroxypropyleneammonium chloride units and poly(sodium styrenesulfonate) in dilute aqueous solution. Polymer, 2002, **43**: 55–62. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00598-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00598-5).
3. Kabanov V.A. Polielektrolitnyye kompleksy v rastvore i v kondensirovannoy faze. Uspehi himii, 2005, **74**: 5–23.
4. Lee J. Popov Yu.O., Fredrickson G.H. Complex coacervation: A field theoretic simulation study of polyelectrolyte complexation. J. Chem. Phys, 2008, **128**: 4908–4921. <https://doi.org/10.1063/1.2936834>.
5. Kabanov A.V., Kabanov V.A. Interpolielektrolitnyye kompleksy nukleinykh kislot kak sredstvo dostavki geneticheskogo materiala v kletku. Vyisokomolekulyar. soed. Ser. A-B, 1994, **36**: 198–211.
6. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasankin V.A., Yaroslavov A.A., Topchiev D.A. Polielektrolitnyye v reshenii ekologicheskikh zadach. Uspehi himii, 1991, **60**: 595–601. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n03ABEH001063>.
7. Zhao Q., Qian J.W., An Q.F. et al. A faciel route for fabricating novel polyelectrolyte complex membrane with high pervaporation performance in isopropanol dehydration. J. Membr. Sci, 2008, **320**: 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.040>.
8. Dinu I.A. Mihai M., Dragan E.S. Comparative study on the fomatation and flocculation properties of polyelectrolyte complex dispersions based on synthetic and natural polycations. Chem. Eng. J, 2010, **160**: 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.018>.
9. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Valueva S.P., Nikonorova N.I., Zezin A.A. From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to nanocomposite polymer-metall. Russian thechnology, 2006, **1**: 191–200.
10. 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 Sci. Part B, 2014, **56**: 927–934. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060049>.
11. Zezin A.B. Rogacheva V.B., Felgman V.I., Afanasiev P., Zezin A.A. From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites. Adv. Coll. Interface Sci, 2010, **158**: 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.09.002>.
12. Shtompel V.I. Osoblyvosti mikrofazovoi struktury i vlastyivosti modyfikovanykh uretanovmisnykh polimeriv. Avtoref. dys. dokt. khim. nauk (02.00.06). Kyiv (IKhVS NAN Ukrainy), 2003: 36.
13. Shtompel V.I., Kercha Yu.Yu. Struktura lineynykh poliuretanov. Kiev: Nauk. dumka, 2008: 248.
14. Zezin A.A., Felgman V.I., Abramchuk S.S., Ivanchenko V.K., Zezina E.A., Shmakova N.A., Shvedunov V.I. Formation of metal-polymer hybrid nanostructure during radiation-induced reduction of metal ions in poly(acrylic acid)-poly(ethyleneimine) complexes. Polymer Sci. Ser.C, 2011, **6**: 53–61. <https://doi.org/10.1134/S1811238211060038>.
15. 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. Eur. Polym. J. 2017, **96**: 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.057>.
16. Mirkin L.I. Rentgenostrukturnyy analiz. Spravochnoe rukovodstvo. Poluchenie i izmerenie rentgenogramm. M.: Nauka, 1976: 327.

Received 09.06.2022

Volodymyr Shtompel,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Valery Demchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Sergiy Ryabov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES NANOCOMPOSITES BASED ON POLYELECTROLYTE COMPLEXES AND METALIC NANOPARTICLES ARGENTUM AND CUPRUM

Using methods of x-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and antimicrobial properties with test-bacteriums *E. coli* and *S. aureus* were investigated nanocomposites type polymer-metal based on stoichiometric polyelectrolyte complexes (PEC) and metallic nanoparticles argentum and cuprum. Samples PEC with amorphous structure were formed based on polyelectrolytes natural parentage: Na-carboxymethyl cellulose and β -cyclodextrin that functionalized amino groups. Using sorption by samples PEC of ions salts AgNO_3 and Cu_2SO_4 , that losing in water (concentration 0,1 mole/l) were formed samples of triples polyelectrolyte-metallic complexes (TPMC). By using method XRD showed existence in volume TPMC of areas (with amorphous structure) of fragmented macromolecular coils of PEC (macroligande) that co-ordinated as cations Cu^{2+} , so cations Ag^+ . In result of chemical reduced (using salt NaBH_4) this cations transition metals in volume TPMC, were formed polymer-metallic nanocomposites with metal nanoparticles argentum and cuprum, what shown using method XRD. By using method TEM were installed, what in nanocomposites metallic nanoparticles cuprum whose middle size 12,4 nm, whereas nanoparticles argentum – 4,3 nm. Antimicrobial tests polymer-metal nanocomposites shown, that antimicrobial properties possess nanoparticles argentum and cuprum.

Key words: polyelectrolyte complex, carboxymethyl cellulose, functionalised β -cyclodextrin, cations metal, nanocomposites, metal nanoparticles, antimicrobial properties.