

УДК 541(49+64):539.2

<https://doi.org/10.15407/polymerj.41.04.240>

Вплив типу відновника на структуру, морфологію, термомеханічні та антимікробні властивості срібловмісних наноккомпозитів

В.Л. Демченко¹, А.С. Крук², С.В. Рябов¹, Н.П. Рибальченко³, С.М. Кобилінський¹, Л.А. Гончаренко¹, О.В. Москаленко²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
2, вул. Графська, Ніжин, 16600, Україна

³Інститут мікробіології і вірусології імені Д.К. Заболотного НАН України
154, вул. академіка Заболотного, Київ, 03143, Україна

*Досліджено особливості структурної організації, морфологію, термомеханічні та антимікробні властивості наноккомпозитів на основі поліелектролітних комплексів пектин–поліетиленімін і наночастинок срібла, які були отримані хімічним відновленням іонів срібла в поліелектроліт-металічних комплексах пектин–Ag⁺–поліетиленімін. Показано, що використання різних за силою відновників: борогідриду натрію, гідразину та аскорбінової кислоти впливало на середній розмір наночастинок Ag у полімерній матриці, який становив 3,8; 4,3 та 17,3 нм відповідно, тобто збільшувався зі зменшенням окисно-відновного потенціалу відновника. Встановлено вплив розміру наночастинок срібла у полімерній матриці на антимікробну активність наноккомпозитів. Діаметр зони затримки росту бактерій *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli* був найбільшим (19 і 20 мм) для наноккомпозиту, отриманого з використанням гідразину.*

Ключові слова: поліелектролітні комплекси, поліелектроліт-металічні комплекси, срібловмісний наноккомпозит, структура, морфологія, антимікробна активність.

Вступ.

Протягом останніх десятиліть інтерес до вивчення нанорозмірних частинок різних металів постійно зростає [1, 2]. Це пояснюється насамперед їхніми унікальними характеристиками, які різко відрізняють їх від аналогів – мікромасштабних об'єктів.

Гібридні матеріали, що містять наночастинок срібла, перспективні для проектування каталітичних систем, а також для використання в оптоелектроніці та нанофотоніці [3, 4]. Наноккомпозитні матеріали з наночастинками срібла [5–7] широко застосовуються як ефективні антибактеріальні та противірусні препарати.

Розробка таких матеріалів неможлива без фундаментальних досліджень їхніх структури, морфології, фізико-механічних і антимікробних властивостей.

Отже, метою роботи є вивчення особливостей структурної організації, морфології, термомеханічних та антимікробних властивостей наноккомпозитів на основі поліелектролітних комплексів, що включають природну та синтетичну складові (пектин–поліетиленімін), і наночастинок срібла, отриманих хімічним відновленням іонів срібла.

Експериментальна частина.

Для досліджень використовували слабкі поліелектроліти: аніонний поліелектроліт – пектин цитрусовий виробництва “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), $M = 3 \cdot 10^4$; катіонний поліелектроліт – поліетиленімін (ПЕІ) розгалуженої будови (безводний) виробництва фірми “Aldrich”, $M_n = 1 \cdot 10^4$, $M_w = 2,5 \cdot 10^4$. Борогідрид натрію (NaBH_4) (“Aldrich”), гідразин ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (“Merck”), аскорбінова кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (“Aldrich”).

Поліелектролітні комплекси формували шляхом змішування 5 %-вих водних розчинів пектину й ПЕІ, взятих за мольного співвідношення, рівного 1:1, за $T = 20 \pm 2$ °С. Отримані таким чином ПЕК виливали на політетрафторетиленові пластини й сушили за тієї ж температури до сталої маси. Сухі плівки ПЕК промивали в дистильованій воді до досягнення нейтрального рН і знову сушили за такої ж температури до сталої маси. Товщина плівок ПЕК становила 100 мкм.

Зразки поліелектроліт-металічних комплексів (ПМК) отримували, занурюючи плівки ПЕК у водний розчин солі AgNO_3 за концентрації 0,1 моль/л. При цьому прозорі безбарвні плівки ПЕК набували

темно-червоного кольору. Сорбційну ємність (A , ммоль/г) плівок обчислювали за формулою:

$$A = (C_n - C_p)V/m,$$

де: m – наважка сорбенту; V – об'єм розчину; C_n і C_p – початкова й рівноважна концентрація іонів срібла. Сорбційна ємність досліджуваних плівок становила 5 ммоль/г.

Хімічне відновлення іонів Ag^+ в об'ємі ПМК виконували за допомогою таких відновників як борогідрид натрію ($NaBH_4$), гідразин (N_2H_4) та аскорбінова кислота ($C_6H_8O_6$).

Відновлення іонів Ag^+ за допомогою $NaBH_4$ (МС $[BH_4^-] : [Ag^+] = 3,0$) проводили у лужному середовищі за рН 10,8, яке досягалося в процесі реакції у водному розчині протягом 3 год за $T = 20 \pm 2$ °С (до припинення виділення бульбашок газу).

Відновлення іонів Ag^+ за допомогою N_2H_4 (МС $[N_2H_4] : [Ag^+] = 3,0$) проводили у лужному середовищі за рН 13 (МС $[NaOH] : [N_2H_4] = 1,0$) у водному розчині протягом 3 год за $T = 60 \pm 2$ °С.

Відновлення іонів Ag^+ за допомогою аскорбінової кислоти (МС $[C_6H_8O_6] : [Ag^+] = 3,0$) проводили у водному середовищі за рН 2,7 протягом 3 год за $T = 60 \pm 2$ °С.

Концентрація відновників у водних розчинах становила 0,1 моль/л. У результаті відновлення плівки ПЕК, які містили $AgNO_3$, змінювали колір з червоного на сріблястий. Всі зразки після відновлення промивали спиртом і сушили за кімнатної температури до сталої маси.

Дослідження структури ПЕК (пектин–ПЕІ), ПМК (пектин– Ag^+ –поліетиленімін) і нанокompatитів ПЕК– Ag проводили методом ширококутової дифракції рентгенівських променів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптичну схему якого виконано за методом Дебая–Шерера на “проходження” первинного пучка рентгенівських променів через зразок. Дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda = 1,54$ Å), монохроматизованому Ni-фільтром, за $T = 22 \pm 2$ °С.

Розмір наночастинок Ag та їх розподіл у полімерній матриці досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 (“JEOL”, Японія).

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

Антимікробну активність нанокompatитів ПЕК– Ag , отриманих методом хімічного відновлення іонів Ag^+ у ПМК, вивчали щодо референтних штамів умовно-патогенних мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 та *Escherichia coli* ATCC 35218 як модельних грампозитивних і грамнегативних бактерій. Дослідження виконували методом дифузії в агар на твердому живильному середовищі LB (Luria-Bertani). Чашки Петрі

з живильним середовищем LB засівали 10 μ L інокуляту тест-мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* з розрахунку $2 \cdot 10^8$ КУО/мл. Плівки нанокompatитів розміром 10 \times 10 мм поміщали на поверхню живильного середовища, засіяного тест-мікроорганізмами. Чашки інкубували 24 год за температури 37 °С. Показником антимікробної активності була наявність чіткої зони, вільної від мікроорганізмів, навколо плівки срібловмісного нанокompatиту. Контролем слугувала плівка ПЕК.

Результати дослідження та їх обговорення.

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що стехіометричний ПЕК, утворений еквімолярними кількостями аніонного та катіонного поліелектролітів пектину та поліетиленіміну, характеризується близьким упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів (ПЕ), що входять до його складу. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі зразка ПЕК одного дифракційного максимуму дифузного типу за $2\theta_m \approx 20,8^\circ$ (рис. 1, крива 1).

Середня величина періоду близького упорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ПЕК (брегтівська відстань між шарами макромолекул аніонного й катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК), згідно з рівнянням Бреґга:

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

де: λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 1,54$ Å для CuK_α -випромінювання), становить 4,3 Å.

Сорбція $AgNO_3$ зразком ПЕК і формування поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Ag^+ –ПЕІ супроводжується зміною дифракційної картини. На дифрактограмах з'являється інтенсивний дифузний

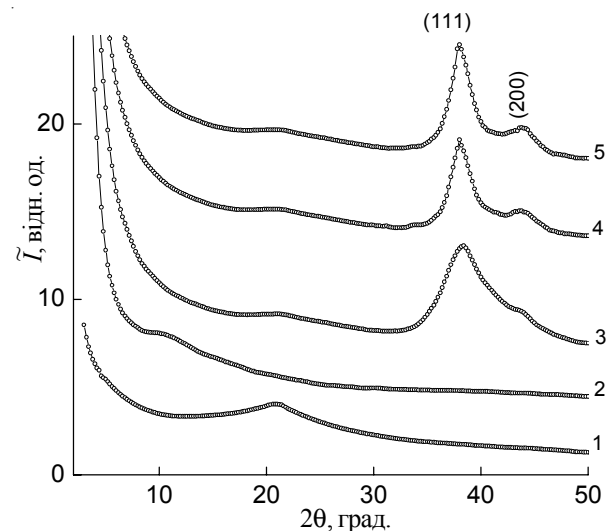


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) та срібловмісних нанокompatитів, отриманих методом хімічного відновлення іонів срібла за допомогою борогідриду натрію (3), гідразину (4), аскорбінової кислоти (5)

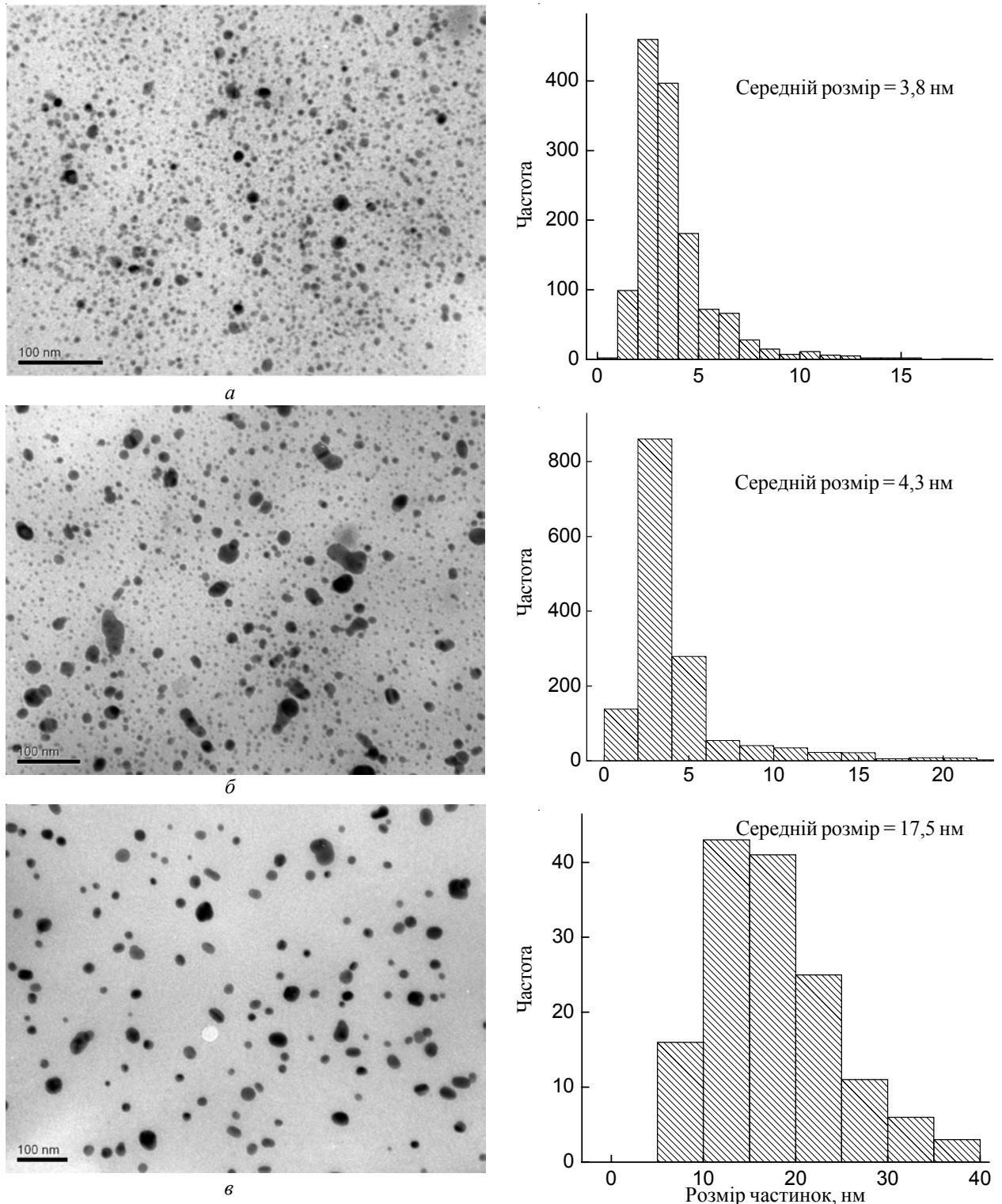


Рис. 2. Мікрофотографії TEM та гістограми розподілу на Ag за розмірами срібловмісних нанокompatивів, отриманих відновленням іонів срібла за допомогою: борогідриду натрію (а); гідразину (б); аскорбінової кислоти (в)

дифракційний максимум за $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує структуру поліелектроліт-металічного комплексу пектин- Ag^+ -ПЕІ (крива 2) [8]. Водночас зникає аморфне гало за $2\theta_m \sim 20,8^\circ$, що характеризує структуру ПЕК пектин-ПЕІ. Це вказує на повне перетворення

поліелектролітних комплексів на поліелектроліт-металічні комплекси в процесі сорбції іонів срібла.

Після хімічного відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах з використанням борогідриду натрію за мольного співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+] =$

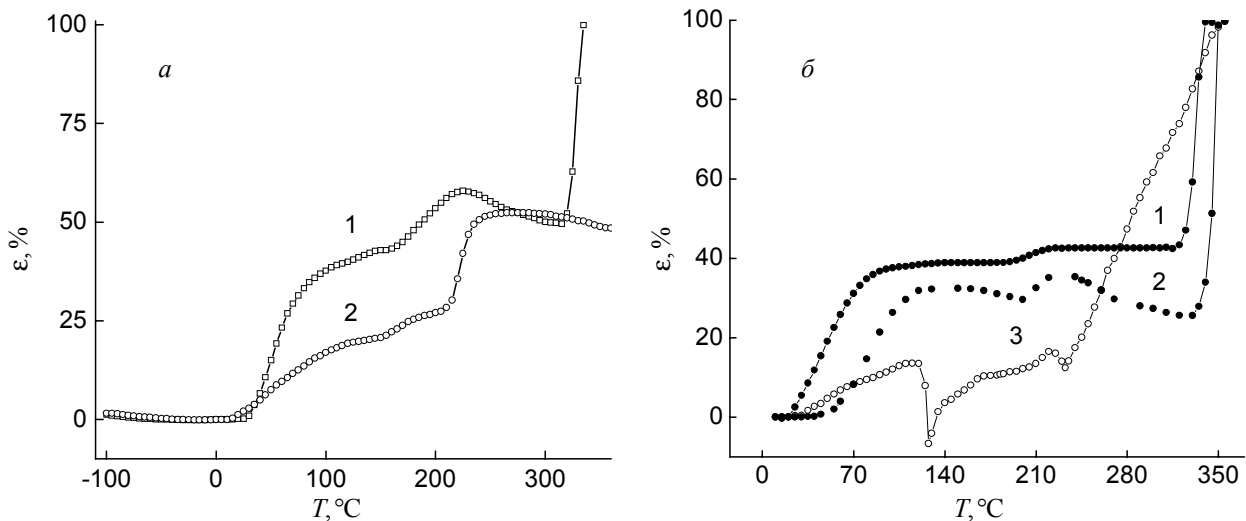


Рис. 3. Термомеханічні криві (а) ПЕК (1), пектину (2) та срібловмісних нанокompозитів (б), отриманих хімічним відновленням іонів срібла за допомогою борогідриду натрію (1), гідразину (2), аскорбінової кислоти (3)

3,0, яке є оптимальним [8], з утворенням нанокompозиту на основі ПЕК і наночастинок Ag на дифрактограмі (рис. 1, крива 3) відсутній дифракційний максимум за $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує структуру поліелектроліт-металічних комплексів, і з'являються два інтенсивні максимуми за $2\theta_m = 38,2$ та $43,8^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, які характеризуються індексами (111) і (200) відповідно і підтверджують наявність металічного срібла в системі.

Оцінка ефективного розміру кристалітів наночастинок Ag в об'ємі ПЕК, проведена за методом Шеррера [9]:

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

де: K – стала, пов'язана з формою кристалітів (при невідомій їх формі $K = 0,9$); β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) синглетного дифракційного максимуму дискретного типу, показала, що для срібловмісних нанокompозитів, отриманих відновленням іонів срібла борогідридом натрію, $L \approx 2,3$ нм (рис. 1, крива 3).

Срібловмісні нанокompозити 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 нанокompозитах становить 3,5 і 3,4 нм відповідно.

Аналіз мікрофотографій срібловмісних нанокompозитів, отриманих хімічним відновленням іонів срібла за допомогою різних відновників, показав, що найменшого розміру наночастинок утворюються при відновленні іонів срібла борогідридом натрію (3,8 нм), а найбільшого – при відновленні аскорбіновою кислотою (17,5 нм) (рис. 2). Водночас найвужчий розподіл наночастинок срібла за розмірами в полімерній матриці характерний при відновленні іонів срібла за допомогою гідразину. У зв'язку з виявленими структурними й

морфологічними особливостями важливо також було дослідити термомеханічну поведінку срібловмісних нанокompозитів. Аналіз термомеханічної кривої плівки ПЕК (рис. 3а, крива 1) показав, що температурні переходи, пов'язані з температурою склування і в'язкої течії, лежать у діапазонах 25–145 і 265–335 °C відповідно. Крім того, в інтервалі температур 150–245 °C спостерігається температурний перехід, зумовлений плавленням кристалітів пектину в ПЕК (криві 1, 2) [2].

Виявлено різну термомеханічну поведінку срібловмісних нанокompозитів залежно від типу відновника. На всіх термомеханічних кривих спостерігається температурний перехід у діапазоні температур 195–220 °C, пов'язаний із плавленням пектинової складової нанокompозитів. Тобто в процесі нагрівання зразків відбувається кристалізація аніонного поліелектроліту з подальшим його плавленням [2]. На термомеханічній кривій нанокompозиту, отриманого при відновленні іонів срібла за допомогою аскорбінової кислоти, спостерігається температурний перехід у діапазоні температур 120–170 °C, пов'язаний, імовірно, з кристалізацією та плавленням кристалічної фази, що утворюється внаслідок приєднання надлишку аскорбінової кислоти до ПЕІ. При відновленні іонів срібла за допомогою гідразину формується нанокompозит з температурою

Таблиця 1. Температурні переходи срібловмісних нанокompозитів

Полімерні системи, отримані при використанні різних відновників	T_g , °C	T_f , °C
Пектин	60	–
ПЕК	53	319
ПЕК–Ag (NaBH ₄)	50	324
ПЕК–Ag (N ₂ H ₄)	83	339
ПЕК–Cu (C ₆ H ₈ O ₆)	69	232

Таблиця 2. Антимікробна активність нанокompatитів ПЕК–Ag, отриманих хімічним відновленням іонів срібла з використанням різних відновників

Хімічний відновник	Діаметр інгібуючої зони, мм	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
NaBH ₄	ПЕК–Ag 18,2±0,8	ПЕК–Ag 17,6±0,6
N ₂ H ₄	ПЕК–Ag 19,0±0,6	ПЕК–Ag 20,0±0,6
C ₆ H ₈ O ₆	ПЕК–Ag 18,1±0,6	ПЕК–Ag 18,0±0,6
Контрольний зразок	ПЕК 0	ПЕК 0

склування $T_g = 83$ °C, тоді як для нанокompatитів, сформованих із застосування борогідриду натрію чи аскорбінової кислоти, $T_g = 50$ і 69 °C відповідно. Такий ефект, імовірно, пов'язаний із вузьким розподілом за розмірами наночастинок срібла в полімерній матриці при використанні гідрозину як відновника. Значення температурних переходів досліджуваних полімерних систем наведено в табл. 1.

Висновки.

Дослідження антимікробних властивостей нанокompatитів ПЕК–Ag, сформованих шляхом хімічного відновлення іонів Ag⁺ у поліелектроліт-металічних комплексах з використанням різних хімічних відновників,

показали їхню високу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli* (табл. 2). Після інкубації протягом 24 год за $T = 37$ °C зафіксовано чітку зону навколо контурів плівок, вільну від мікроорганізмів, що свідчить про пригнічення росту бактерій. У контрольних зразках (полімерна плівка без наночастинок) спостерігався активний ріст досліджуваних бактерій.

Срібловмісні нанокompatити, отримані хімічним відновленням іонів срібла за допомогою гідрозину, мають вищу антимікробну активність порівняно з двома іншими досліджуваними системами, що пояснюється вузьким розподілом наночастинок срібла за розмірами в полімерній матриці.

Література

1. 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>
2. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex and Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles: Structure, thermomechanical and electric properties, *Eur. Polym. J.*, 2016, 75: 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.004>
3. Pomogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer nanocomposites. Springer, New York, 2005: 564 p.
4. Ballauff M., Lu Y. "Smart" nanoparticles: preparation, characterization and applications, *Polymer*, 2007, 48: 1815–1823. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.004>
5. Deng Z., Zhu H., Peng B., Chen H., Sun Y.F., Gang X.D., Jin P.J., Wang J.L. Synthesis of PS/Ag Nanocomposite Spheres with Catalytic and Antibacterial Activities, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4: 5625–5632. <https://doi.org/10.1021/am3015313>
6. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Fadeeva T.V., Sosedova L.M. Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles, *Int. J. Nanomed.*, 2014, 9: 1883–9. <https://doi.org/10.2147/IJN.S57865>
7. Barud H.S., Regiani T., Marques R.F.C., Lustrri W.R., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L. Antimicrobial Bacterial Cellulose-Silver Nanoparticles Composite Membranes, *J. Nanomater.*, 2011: 1–8. <https://doi.org/10.1155/2011/721631>
8. Demchenko V.L., Shtompel' V.I., Goncharenko L.A. Peculiarities of structural organization and antimicrobial activity of silver-containing nanocomposites, *Polymer Journal*, 2018, 40: 31–35. <https://doi.org/10.15407/polymerj.40.01.031>
9. 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, *Polym. Sci.* 2015, A 57: 635–643. <https://doi.org/10.1134/S0965545X15050065>

Надійшла до редакції 4 вересня 2019 р.

Влияние типа восстановителя на структуру, морфологию, термомеханические и антимикробные свойства серебросодержащих нанокompозитов

В.Л. Демченко¹, А.С. Крук², С.В. Рябов¹, Н.П. Рыбальченко³, С.Н. Кобылинский¹, Л.А. Гончаренко¹, О.В. Москаленко²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, ул. Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Нежинский государственный университет имени Николая Гоголя
2, ул. Графская, Нежин, 16600, Украина

³Институт микробиологии и вирусологии имени Д.К. Заболотного НАН Украины
154, ул. акад. Заболотного, Киев, 03143, Украина

*Исследованы особенности структурной организации, морфология, термомеханические и антимикробные свойства нанокompозитов на основе полиэлектролитных комплексов пектин–полиэтиленимин и наночастиц серебра, полученных химическим восстановлением ионов серебра в полиэлектролит-металлических комплексах пектин–Ag⁺–полиэтиленимин. Показано, что использование различных по силе восстановителей: борогидрида натрия, гидразина, аскорбиновой кислоты влияет на средний размер наночастиц Ag в полимерной матрице, составлявший 3,8, 4,3 и 17,3 нм соответственно, т.е. возраставший с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала восстановителя. Установлено влияние размера наночастиц серебра в полимерной матрице на антимикробную активность нанокompозитов. Диаметр зоны задержки роста бактерий *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli* был наибольшим (19 и 20 мм) для нанокompозита, полученного с использованием гидразина.*

Ключевые слова: полиэлектролитные комплексы, полиэлектролит-металлические комплексы, серебросодержащий нанокompозит, структура, морфология, антимикробная активность.

Influence of the type of reducing agent on the structure, morphology thermomechanical and antimicrobial properties of silver-containing nanocomposites

V.L. Demchenko¹, A.S. Kruk², S.V. Riabov¹, N.P. Rybalchenko³, S.M. Kobylinskyi¹, L.A. Goncharenko¹, O.V. Moskalenko²

*The objective of this work is to study the peculiarities of structural organization, morphology, thermomechanical and antimicrobial properties of nanocomposites based on pectin-polyethyleneimine polyelectrolyte complexes and silver nanoparticles in dependence of the type of reducing agent, which was applied for chemical reduction of silver ions. It was shown that the average size of Ag nanoparticles was increased with decreasing the power of reducing agent and equals 3,8; 4,3 and 17,3 nm when using sodium borohydride, hydrazine and ascorbic acid respectively. It was found that the crystallite size of Ag also was the smallest for NaBH₄ as reducing agent, although the narrowest size distribution of silver nanoparticles in the polymer matrix is observed when reducing silver ions by hydrazine. The influence of the size of silver nanoparticles in the polymer matrix on the antimicrobial activity of nanocomposites has been established. The inhibition zone diameter of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* were the highest (19 and 20 mm, respectively) for the nanocomposite obtained using hydrazine.*

Keywords: polyelectrolyte complexes, polyelectrolyte-metal complexes, silver containing nanocomposite, structure, morphology, antimicrobial activity.