



<https://doi.org/10.15407/polymerj.41.04.246>  
УДК 541(49+64):539.2

**В.І. ШТОМПЕЛЬ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
E-mail: vishtomp@bigmir.net  
ORCID: 0000-0001-5055-1917

**В.Л. ДЕМЧЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
E-mail: dvaleriy@ukr.net  
ORCID: 0000-0001-9146-8984

**С.І. СИНЕЛЬНИКОВ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
ORCID: 0000-0001-7959-3176

**О.А. РАДЧЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
**С.В. РЯБОВ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
E-mail: imcnasusr@ukr.net  
ORCID: 0000-0001-9430-7270

## **СТРУКТУРА ТА ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ТИПУ ПОЛІМЕР-МЕТАЛ НА ОСНОВІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНОГО КОМПЛЕКСА (ХІТОЗАН – КАРБОКСИЛЬОВАНИЙ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКТРИН) ТА НАНОЧАСТИНОК $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ І $\text{Ag}^0$**

За допомогою методів дифракції рентгенівських променів (дифрактометр ДРОН-4-07,  $\text{CuK}_\alpha$  – випромінювання, рентгенооптична схема Дебая-Шеррера) і термомеханічного аналізу (термомеханічна установка УИП-70, метод пенетрації, навантаження на зразок 0,5 МПа) досліджені наноккомпозити типу полімер-метал на основі стехіометричного поліелектролітного комплексу, створеного в результаті змішування 5 %-вих водних розчинів еквімолярної кількості протилежно заряджених поліелектролітів – хітозан і карбоксильований  $\beta$ -циклодекстрин. Поліелектролітний комплекс модифікували солями  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{AgNO}_3$  (безводна сіль) з утворенням двох потрібних поліелектроліт-металічних комплексів. Наноккомпозити типу полімер-метал отримали в результаті хімічного відновлення (за допомогою солі  $\text{NaBH}_4$ ) катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Ag}^+$  в об'ємі потрібних поліелектроліт-металічних комплексів (мольне співвідношення  $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 1,0$  або  $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ ).

Показано, що на відміну від вихідного зразка  $\beta$ -циклодекстрину, карбоксильований  $\beta$ -циклодекстрин має нижчий рівень кристалічності. За допомогою методу дифракції рентгенівських променів встановлено, що полімер-металічні наноккомпозити містять наночастинки у вигляді кристалів  $\text{Cu}^0$  (із малою добавкою кристалів  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) та  $\text{Ag}^0$ . Показано, що полімер-металічні наноккомпозити мають більш високотемпературний перехід зі склоподібного у високоеластичний стан порівняно із поліелектролітним комплексом. Наноккомпозит із наночастинками  $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$  в інтервалі температур 190–200 °С має температурний перехід докристалізації полімерної матриці із наступним повільним її розм'якшенням, тоді як поліелектролітний комплекс і наноккомпозит із наночастинками  $\text{Ag}^0$  мають малоінтенсивний температурний перехід плавлення кристалічної фази.

**Ключові слова:** поліелектролітний комплекс, наноккомпозит, хітозан,  $\beta$ -циклодекстрин, дифракція рентгенівських променів, термомеханічний аналіз, структура, властивості.

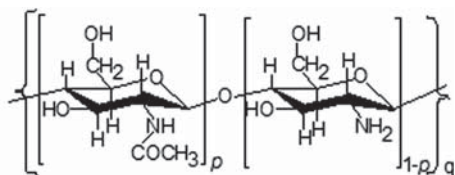
Цитування: В.І. Штомпель, В.Л. Демченко, С.І. Синельников, О.А. Радченко, С.В. Рябов. Структура та термомеханічні властивості наноккомпозитів типу полімер-метал на основі поліелектролітного комплексу (хітозан - карбоксильований  $\beta$ -циклодекстрин) та наночастинок  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  і  $\text{Ag}^0$ . *Полімерний журнал*. 2020. **42**, № 1. С. 55–62. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.055>

## Вступ

Останнім часом у науковій літературі з'явилися публікації [1–3], присвячені формуванню та дослідженню полімерних наноконкомпозитів типу полімер–метал на основі поліелектролітних комплексів і металовмісних наночастинок. Ці наноконкомпозити отримують переважно за три етапи: формують поліелектролітний комплекс (ПЕК) шляхом змішування малокоцентрованих (< 6 %) водних розчинів аніонного та катіонного поліелектролітів (ПЕ), тобто полікислоту і полімерну основу, на наступному етапі отримують потрібні поліелектроліт-металічні комплекси (ППЕМК) шляхом сорбції зразком ПЕК однієї з солей перехідних металів, розчиненої у воді чи в іншому розчиннику, а після цього проводять відновлення катіонів металу до металічного стану [2, 4]. Для відновлення катіонів металів до металічного стану існують наразі три методи: хімічний (переважно за допомогою солі  $\text{NaBH}_4$ , гідразину  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та інших сполук) [1], радіаційно-хімічний [3, 4] і термохімічний, описаний уперше в роботі [5]. Такі поліелектроліт-металічні наноконкомпозити можуть застосовуватися в датчиках, в оптичних системах, у мікросхемах тощо [4]. Метою цієї роботи є дослідження особливостей структури і термомеханічних властивостей металовмісних полімерних наноконкомпозитів на основі ПЕК, створеного зі слабких протилежно заряджених ПЕ та солей срібла(I) і міді(II).

## Експериментальна частина

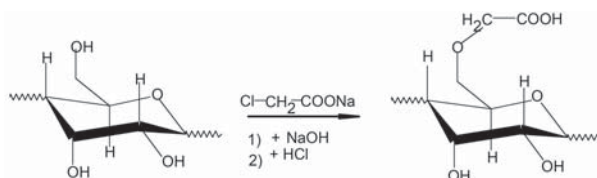
Для проведення досліджень використовували: – слабкий катіонний ПЕ – хітозан, полісахарид з аміногрупами в глюкозидних циклах, продукт фірми Sigma-Aldrich, ступінь діацетилювання 75%,  $\text{MM}=100000\text{--}200000$ , хімічна будова має вигляд:



$p = 0,75$ .

– слабкий аніонний ПЕ – функціоналізований –COOH-групами  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД), для синтезу якого використовували  $\beta$ -ЦД –

макроциклічний олігосахарид виробництва фірми “Cyclolab” із  $M_n=1135$ . Синтез функціоналізованого –COOH-групами  $\beta$ -ЦД ( $\beta$ -ЦД-COOH) проводили у водно-спиртовій суміші шляхом введення при перемішуванні 1 моля  $\beta$ -ЦД в ізопропіловий спирт з подальшим перемішуванням протягом 10 хв. В отриману суспензію додавали краплями протягом 2 хв 50 %-вий водний розчин NaOH (7 молів) з подальшим перемішуванням протягом 20 хв. На наступному етапі синтезу в реакційну суміш додали 7 молів Na-солі монохлороцтової кислоти з подальшим перемішуванням протягом 20 хв. Отриману суміш витримували 2 год за  $T = 78^\circ\text{C}$ . Після цього в реакційну суміш добавляли 36 %-вий водний розчин соляної кислоти (7 молів). Отриманий продукт відфільтровували і 5 разів промивали 100 мл суміші вода-етанол, взятих за об'ємного співвідношення 1 : 3. Очищений продукт сушили за  $T = 50^\circ\text{C}$  до сталої маси. Схематичне зображення отримання карбоксильованого  $\beta$ -ЦД таке:



Для отримання зразка ПЕК карбоксильований  $\beta$ -ЦД переводили в сольову форму шляхом додавання 1N водного розчину NaOH у розчин  $\beta$ -ЦД-COOH за еквімолярного співвідношення.

Створення зразка стехіометричного ПЕК на основі хітозану та карбоксильованого  $\beta$ -ЦД виконували шляхом додавання 3 %-го розчину гідрохлориду хітозану до 5 %-го водного розчину  $\beta$ -ЦД-COONa, взятих за еквімолярного співвідношення, з подальшим перемішуванням протягом 30 хв за  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Створений колоїдний ПЕК виливали на поліетиленову пластину і сушили плівки за  $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$  до сталої маси.

Формування потрібних поліелектроліт-металічних комплексів виконували шляхом занурення плівкових зразків стехіометричного ПЕК у водний розчин  $\text{AgNO}_3$  (безводна сіль) або  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  за концентрації солі 0,1 моль/л. У результаті сорбції прозорі безбарвні плівки ПЕК набули темно-червоного, у разі катіонів

$\text{Ag}^+$ , або темно-синього кольору, в разі катіонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Утворені плівки ППЕМК сушили за  $T = 22 \pm 2$  °C до сталої маси.

Металовмісні наноккомпозити отримували хімічним методом відновлення катіонів  $\text{Ag}^+$  чи  $\text{Cu}^{2+}$  до металічного стану за допомогою солі  $\text{NaBH}_4$  (мольне співвідношення  $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 1,0$  або  $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ ) у лужному середовищі ( $\text{pH} = 10,8$ ) у суміші розчинників вода-ізопропанол, взятих за співвідношення їх об'ємних часток 4 : 1, протягом 3 год за  $T = 20 \pm 2$  °C (до припинення виділення бульбашок газу) за методикою, описаною в роботі [1]. Концентрація  $\text{NaBH}_4$  у водно-спиртовому розчині – 0,1 моль/л. У результаті відновлення плівки ППЕМК, що містили сорбовані катіони  $\text{Ag}^+$ , змінили колір з темно-червоного на сріблястий, а у випадку катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  – темно-синій колір змінили на темно-коричневий. У процесі відновлення катіонів металів до металічного стану температуру фіксували за допомогою високоточного терморегулятора VRT-3. Створені металовмісні полімерні наноккомпозити на основі стехіометричного ПЕК і наночастинок сушили за  $T = 22 \pm 2$  °C до сталої маси.

Ідентифікацію  $-\text{COOH}$ -груп у складі карбоксильованого зразка  $\beta$ -ЦД проводили методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR-спектроскопії) за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра Tensor 37 фірми Bruker.

Дослідження структури функціонализованого  $-\text{COOH}$ -групами зразка  $\beta$ -ЦД, стехіометричного ПЕК, створеного на основі хітозану й карбоксильованого  $\beta$ -ЦД, та ідентифікацію металовмісних наноккомпозитів провели методом дифракції рентгенівських променів (XRD) за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07. Рентгенооптична схема дифрактометра виконана за методом Дебая-Шерера (на "проходження" первинного пучка рентгенівських променів через зразок). Дослідження провели в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні (довжина хвилі  $\lambda = 0,154$  нм), монохроматизованому Ні-фільтром, за  $T = 20 \pm 2$  °C.

Термомеханічні дослідження зразків металовмісних полімерних наноккомпозитів проводили в інтервалі температур від 20 до 350 °C за допомогою установки УИП-70 (швидкість нагрівання досліджуваного зразка 2,5 град/хв) в режимі пенетрації. Навантаження на зразки діаметром 10 мм – 0,5 МПа.

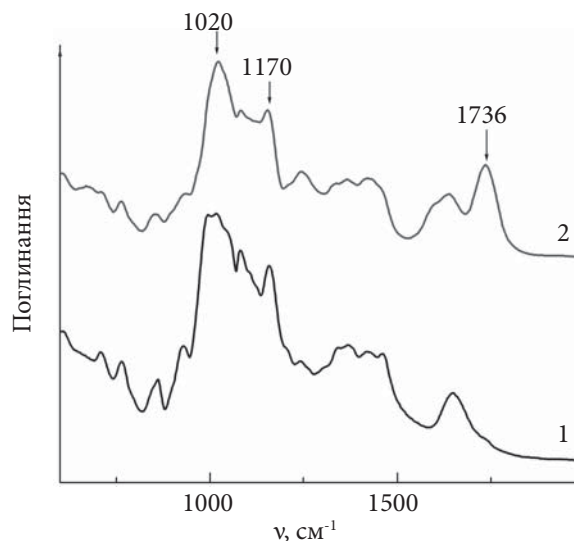


Рис. 1. FTIR-спектри: 1 –  $\beta$ -ЦД; 2 – карбоксильований  $\beta$ -ЦД

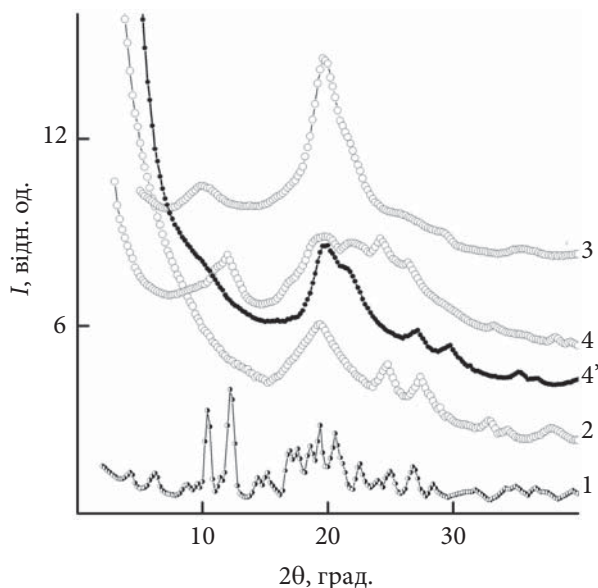


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми: 1 –  $\beta$ -ЦД; 2 – карбоксильований  $\beta$ -ЦД; 3 – хітозан; 4, 4' – стехіометричний ПЕК (експериментальна і розрахункова дифрактограми відповідно)

## Результати дослідження та їх обговорення

### FTIR-спектроскопія.

При порівнянні FTIR-спектрів вихідного зразка  $\beta$ -ЦД і зразка  $\beta$ -ЦД, функціонализованого  $-\text{COOH}$ -групами (рис. 1), виявили зміни в прояві характерних смуг поглинання в області частот  $\nu = 1020 - 1170$   $\text{cm}^{-1}$ , які належать до коливань  $-\text{C}-\text{O}$ -груп глюкозидних циклів. Крім

цих смуг, у спектрі зразка карбоксильованого  $\beta$ -ЦД (крива 2) зафіксовано смугу поглинання за  $\nu_{C=O} = 1735 \text{ см}^{-1}$ , яка ідентифікує коливання  $-\text{COOH}$ -груп в об'ємі зразка.

**XRD-дослідження.**

При аналізі рентгенівських дифрактограм вихідного  $\beta$ -ЦД, аніонного (карбоксильованого  $\beta$ -ЦД) і катіонного (хітозан) ПЕ та сформованого з них стехіометричного ПЕК (рис. 2) виявлено, що всі ці полімери мають аморфно-кристалічну структуру. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах, на фоні уявного дифузного дифракційного максимуму (аморфного гало), синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів дискретного типу, що відображають кристалічну структуру досліджуваних полімерів. Кутове положення ( $2\theta_m$ ) уявного аморфного гало на рентгенівських дифрактограмах залежить від хімічної будови досліджуваних полімерів ( $\beta$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД-СООН і хітозану) та стехіометричного ПЕК (таблиця). Привертає увагу те, що аморфно-кристалічна структура зразка  $\beta$ -ЦД-СООН, як і очікували, відображає основні елементи структури вихідного зразка  $\beta$ -ЦД. Зокрема, основні за інтенсивністю групи синглетних максимумів (в області кутів розсіяння рентгенівських променів ( $2\theta$ ) від  $9,9$  до  $15,9^\circ$  і від  $15,9$  до  $23,2^\circ$ ) на рентгенівській дифрактограмі  $\beta$ -ЦД містяться також і на дифрактограмі зразка  $\beta$ -ЦД-СООН. На це вказує зміна інтенсивності рентгенівських променів в області  $2\theta$  від  $11,7$  до  $15,3^\circ$  та в прояві мультиплетного максимуму з вершиною за  $2\theta_m = 19,3^\circ$ , а також двох синглетних дифракційних максимумів за  $2\theta_m = 24,6$  і  $27,4^\circ$  (криві 1, 2).

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

Стехіометричний ПЕК має зовсім іншу аморфно-кристалічну структуру порівняно зі структурою протилежно заряджених ПЕ, на основі яких він сформований. Зокрема, на рентгенівській дифрактограмі ПЕК проявляються основні за інтенсивністю дві групи

**Таблиця. Структурні параметри вихідних поліелектролітів, ПЕК і металовмісних полімерних наноккомпозитів**

Зразки	$2\theta_m^*$ , град.	$X_{кр}$ , %	L, нм	$2\theta_m^{**}$ , град.
$\beta$ -ЦД	$\sim 19$	85	8,2	26,9
$\beta$ -ЦД-СООН	$\sim 19$	55	6,8	25,4
Хітозан	$\sim 20$	60	4,4	19,8
ПЕК	$\sim 22$	60	5,8	26,4
Наноккомпозит (Cu/Cu <sub>2</sub> O)	$\sim 22$	60	-	-
Наноккомпозит (Ag <sup>0</sup> )	$\sim 22$	60	-	-

\*кутове положення вершини уявного аморфного гало;  
\*\*кутове положення синглетного дифракційного максимуму, який використовували для розрахунку L.

дискретних дифракційних максимумів, що характеризують структуру кристалітів у його об'ємі: за  $2\theta_m = 11,2$  і  $11,9^\circ$  та (на фоні уявного аморфного гало ( $2\theta_m \sim 22^\circ$ )) за  $2\theta_m \approx 17,1$ ;  $24,2$  і  $26,4^\circ$ , а також двох мультиплетних максимумів з вершинами за  $2\theta_m \approx 19,5$  і  $22,0^\circ$  (рис. 2, крива 4). Для того, щоб виявити відмінність рентгенівської дифрактограми цього зразка ПЕК від дифракційної кривої механічної суміші складових, порівняли експериментальну рентгенівську дифрактограму ПЕК із дифрактограмою, розрахованою за принципом адитивних внесків протилежно заряджених ПЕ у дифракційну картину:

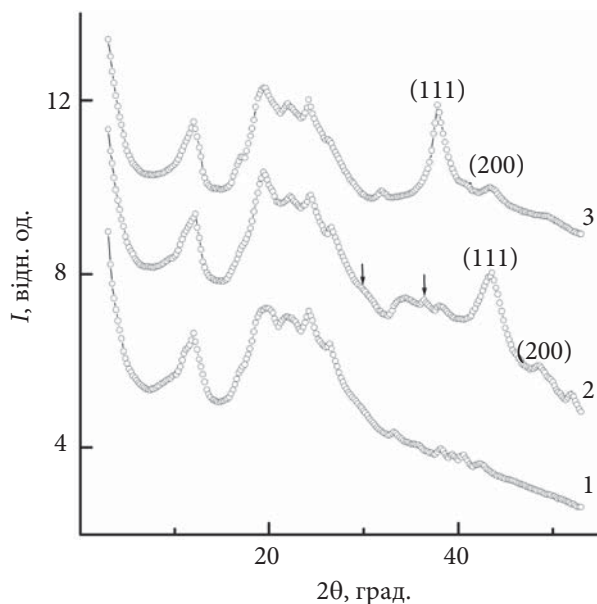
$$I_{add} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де:  $w_1, w_2$  і  $I_1, I_2$  – мольні частки й інтенсивність розсіяння рентгенівських променів зразками  $\beta$ -ЦД-СООН і хітозану ( $w_1 + w_2 = 1$ ). З аналізу зазначених дифрактограм (рис. 2, криві 4, 4') видно, що вони істотно відрізняються внаслідок інтермолекулярної кулонівської взаємодії макроланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі стехіометричного ПЕК.

Для більш повної характеристики досліджуваних слабких аніонного і катіонного ПЕ та стехіометричного ПЕК, створеного на їх основі, визначили відносний рівень кристалічності ( $X_{кр}$ ) їх структури:

$$X_{кр} = \frac{Q_{кр}}{Q_{кр} + Q_{ам}} \times 100,$$

де:  $Q_{кр}$  і  $Q_{ам}$  – площі дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну структуру поліелектролітів і ПЕК, та їх аморфного гало



**Рис. 3.** Рентгенівські дифрактограми: 1 – стехіометричний ПЕК; 2, 3 – полімер-металічні нанокомпозити з наночастинками Cu/Cu<sub>2</sub>O і Ag<sup>0</sup> відповідно

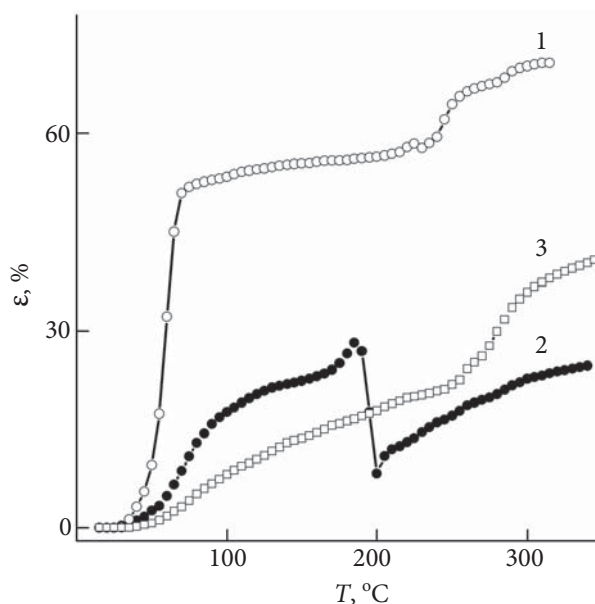
у спільному інтервалі кутів  $2\theta$  (від 7 до 37°), який включає основну дифракційну картину досліджуваних полімерів. Встановлено, що функціоналізований  $\beta$ -ЦД ( $\beta$ -ЦД-СООН) має найменший  $X_{кр}$ , тоді як хітозан і ПЕК – однакову величину  $X_{кр}$  (таблиця).

Визначення ефективного розміру (порядку величини) кристалітів ( $L$ ) слабких аніонного і катіонного ПЕ та стехіометричного ПЕК провели з використанням рівняння Шеррера [6] для полімерів:

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

де:  $K = 1$  – для ламелярного типу кристалітів;  $K = 0,9$  – у разі невідомого типу кристалітів в об'ємі полімеру;  $\lambda$  – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання;  $\beta$  – кутова напівширина (ширина на половині висоти) найбільш інтенсивного і чіткого синглетного дифракційного максимуму;  $\theta_m$  – половинне значення кутового положення ( $2\theta_m$ ) дифракційного максимуму. Як показали розрахунки, стехіометричний ПЕК має дещо менший розмір кристалітів, ніж слабкі аніонний і катіонний поліелектроліти (таблиця).

При аналізі рентгенівських дифрактограм зразків нанокомпозитів на основі стехіометричного ПЕК і металовмісних наночастинок (рис. 3) виявлено, що залежно від типу катіонів



**Рис. 4.** Термомеханічні криві: 1 – стехіометричний ПЕК; 2, 3 – полімер-металічні нанокомпозити з наночастинками Cu/Cu<sub>2</sub>O і Ag<sup>0</sup> відповідно

перехідних металів (Cu<sup>2+</sup> чи Ag<sup>+</sup>) при їх хімічному відновленні за допомогою солі NaBH<sub>4</sub> до металічного стану формуються металовмісні наночастинки різного складу. Так, при відновленні катіонів Cu<sup>2+</sup> (з об'єму ППЕМК) на рентгенівській дифрактограмі, крім основної дифракційної картини в області  $2\theta$  від 7,0 до 31,5°, притаманної вихідному зразку ПЕК (крива 1), зафіксовано кілька дискретних дифракційних максимумів, серед яких найбільшими є два максимуми різної інтенсивності за  $2\theta_m = 43,3^\circ$  і  $48,6^\circ$ , які у відповідності з роботою [7] є наслідком дифракції рентгенівських променів кристалічними площинами з індексами Міллера 111 і 200 кристалічної ґратки Cu (крива 2). Крім того, на цій дифрактограмі проявляються малоінтенсивні дифракційні максимуми за  $2\theta_m = 29,6^\circ$  і  $36,4^\circ$  (вказані стрілками), які, згідно з роботами [7, 8], характеризують дифракцію рентгенівських променів кристалічними площинами 111 і 200 кристалічної ґратки Cu<sub>2</sub>O. Решта дифракційних максимумів (за  $2\theta_m = 34,2^\circ$ ,  $38,0^\circ$  і  $51,8^\circ$ ) – не ідентифіковані. Виходячи з того, що величина інтенсивності дифракційних максимумів пропорційна кількості площин 111 і 200 кристалічної ґратки, від яких відбувається дифракція рентгенівських променів [9], а відповідно пропорційна масі кристала, до

якого входять ці площини, в мідьвмісних наночастинках домінуючу кількість становлять кристали Cu (~80 %), значно меншу кількість кристали Cu<sub>2</sub>O (~10 %) і неідентифікована домішка (~10 %).

При аналізі рентгенівської дифрактограми срібловмісного полімерного нанокompозиту виявили, що крім прояву основної дифракційної картини в області  $2\theta$  від 7,0 до 30,2°, прияманної полімерній матриці – ПЕК (крива 1), містяться два найінтенсивніші дискретні дифракційні максимуми за  $2\theta_m = 37,9^\circ$  і  $43,4^\circ$  (крива 3), які, згідно з даними роботи [10], характеризують дифракцію рентгенівських променів площинами 111 і 200 кристалічної ґратки Ag<sup>0</sup> (крива 3). Слід відзначити, що три малоінтенсивні дискретні дифракційні максимуми ( $2\theta_m = 31,8^\circ$ ,  $40,6^\circ$  і  $49,2^\circ$ ) на дифрактограмі срібловмісного нанокompозиту стосуються неідентифікованої домішки, при цьому наночастинки містять ~90 % кристалів Ag<sup>0</sup>.

*Термомеханічні дослідження.*

Аналіз термомеханічних кривих досліджуваних зразків (рис. 4) показав, що полімерметалічні нанокompозити деформуються при переході зі склоподібного у високоеластичний стан на 12–17 % сильніше порівняно з відпо-

відним переходом вихідного ПЕК (деформація понад 50 %). Привертає увагу також те, що нанокompозити мають вищі середьінтервальні значення температури переходу зі склоподібного у високоеластичний стан (76 і 83 °C для композитів із наночастинками Cu/Cu<sub>2</sub>O і Ag<sup>0</sup> відповідно) порівняно з ПЕК (68 °C). За даними термомеханічних досліджень полімерметалічний нанокompозит на основі ПЕК і наночастинок Cu/Cu<sub>2</sub>O має інтенсивний процес рекристалізації полімерної матриці в інтервалі температур від 184 до 200 °C із подальшим повільним розм'якшенням цього зразка (крива 2). Натомість для композиту з наночастинками срібла, як і для зразка вихідного ПЕК, властивий процес плавлення кристалітів.

## Висновки

Отже, на основі проведених досліджень встановлено, що стехіометричний ПЕК, сформований на основі хітозану і карбоксильованого β-ЦД, має аморфно-кристалічну структуру. Створені на основі ПЕК полімерметалічні нанокompозити, шляхом хімічного відновлення катіонів Cu<sup>2+</sup> і Ag<sup>+</sup>, містять кристалічні наночастинки Cu/Cu<sub>2</sub>O і Ag<sup>0</sup>.

## REFERENCES

1. 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 technology. 2006. **1**, no. 1–2: 191–200.
2. Demchenko V.L., Shtompel' V.I. Structuring, morphology and thermomechanical properties of nanocomposites formed from ternary polyelectrolyte-metal complexes based on pectin, polyethyleneimine, and CuSO<sub>4</sub>. Polymer Sci. Series B. 2014. **56**, N6: 927–934. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060049>
3. 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**, no. 1–2: 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.09.002>
4. Zezin A.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Ivanchenko V.K., Zezina E.K., Shmakova N.A., Shvedunov V.I. Formation of metal-polymer hybrid nanostructures during radiation-induced reduction of metal ions in poly(acrylic acid)-poly(ethylenimine) complexes. Polymer Sci. Series C. 2011. **53**, no. 1: 53–61. <https://doi.org/10.1134/S1811238211060038>
5. 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>
6. Martinov M.A., Vilechjanina K.A. Rentgenografia polymerov. Leningrad: Khimiya. 1972: 96.
7. Kou T., Jin C., Zhang C., Sun J., Zhang Z. Nanoporous core-shell Cu@Cu<sub>2</sub>O nanocomposites with superior photocatalytic properties towards the degradation of methyl orange. RSC Advances. 2012. **2**: 12636–12643. <https://doi.org/10.1039/c2ra21821f>
8. Xu L., Jiang L.-P., Zhu J.-J. Sonochemical synthesis and photocatalysis of porous Cu<sub>2</sub>O nanospheres with controllable structures. Nanotechnology. 2009. **20**: 1–6. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/4/045605>
9. Guinie A. Theorie et technique de la radiocristallographie. 2<sup>e</sup> edition. Paris: Dunod. 1956: 450.
10. Sun L., Liu A., Tao X., Zha Y. A green method for synthesis of silver nanodendrites. J. Mater Sci. 2011. **46**: 839–845. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4826-4>

Recieved 27.11.2019

*В.И. Штомпель,*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,  
E-mail: vishtomp@bigmir.net

*В.Л. Демченко,*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,  
E-mail: dvaleriy@ukr.net

*С.И. Синельников,*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,  
*О.А. Радченко,*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,  
*С.В. Рябов,*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,  
E-mail: imcnasusr@ukr.net

#### СТРУКТУРА И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ТИПА ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА (ХИТОЗАН – КАРБОКСИЛИРОВАННЫЙ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКТРИН) И НАНОЧАСТИЦ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ И $\text{Ag}^0$

С помощью методов дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр ДРОН-4-07,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, рентгено-оптическая схема Дебая-Шеррера) и термомеханического анализа (термомеханическая установка УИП-70, метод пенетрации, нагрузка на образец 0,5 МПа) исследованы нанокompозиты типа полимер-металл на основе стехиометрического полиэлектrolитного комплекса, полученного в результате смешения 5 %-ных водных растворов эквивалентного количества противоположно заряженных полиэлектrolитов – хитозан и карбоксилированный  $\beta$ -циклодекстрин. Полиэлектrolитный комплекс модифицировали солями  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AgNO}_3$  (безводная соль) с образованием двух тройных полиэлектrolит-металлических комплексов. Нанокompозиты типа полимер-металл получили в результате химического восстановления (с помощью соли  $\text{NaBH}_4$ ) катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  в объеме тройных полиэлектrolит-металлических комплексов (мольное соотношение  $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 1,0$  и  $[\text{BH}_4^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 2,0$ ). Показано, что в отличие от исходного образца  $\beta$ -циклодекстрина карбоксилированный  $\beta$ -циклодекстрин имеет более низкий уровень кристалличности. С помощью метода дифракции рентгеновских лучей установлено, что полимер-металлические нанокompозиты имеют наночастицы в виде кристаллов  $\text{Cu}^0$  (с малой добавкой кристаллов  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и  $\text{Ag}^0$ . Показано, что полимер-металлические нанокompозиты имеют более высокотемпературный переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние по сравнению с полиэлектrolитным комплексом. Нанокompозит с наночастицами  $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$  в интервале температур 190–200 °С имеет температурный переход докристаллизации полимерной матрицы со следующим медленным ее размягчением, тогда как полиэлектrolитный комплекс и нанокompозит с наночастицами  $\text{Ag}^0$  имеют малоинтенсивный температурный переход плавления кристаллической фазы.

**Ключевые слова:** полиэлектrolитный комплекс, нанокompозит, хитозан,  $\beta$ -циклодекстрин, дифракция рентгеновских лучей, термомеханический анализ, структура, свойства.

*V.I. Shtompel,*

Institute of Macromoleculare Chemie of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

E-mail: vishtomp@bigmir.net

*V.L. Demchenko,*

Institute of Macromoleculare Chemie of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

E-mail: dvaleriy@ukr.net

*S.I. Synelnykov,*

Institute of Macromoleculare Chemie of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

*O.A. Radchenko,*

Institute of Macromoleculare Chemie of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

*S.V. Riabov,*

Institute of Macromoleculare Chemie of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

E-mail: imcnasusr@ukr.net

STRUCTURE AND THERMOMECHACAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES  
TYPE POLYMER-METAL BASED ON POLYELECTROLYTE COMPLEXE (CHITOSAN AND  
CARBOXYLISED  $\beta$ -CYCLODEXTRIN) AND NANOPARTICLES Cu/Cu<sub>2</sub>O AND Ag<sup>0</sup>

Using methods of x-ray diffraction (diffractometre DRON-4-07, CuK <sub>$\alpha$</sub> -radiation, x-ray – optical scheme of Debai-Sherer's) and thermomechanical analysis (thermomechanical plant UIP-70, methode penetration, burden 0,5 MPa) were investigated of nanocomposites of type polymer-metal based on stehiometric polyelectrolyte complexe that was obtained from 5% water losung of contrary charge of polyelectrolytes – chitosan and carboxylised  $\beta$ -cyclodextrin. By modificate of polyelectrolyte complex by salts of CuSO<sub>4</sub> and AgNO<sub>3</sub> was acquired triple polyelectrolyte-metal complexe. During chemical reduced with the help salt NaBH<sub>4</sub> of metal cations of Cu<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> in volyme of triple polyelectrolyte-metal complexe (molar ratio [BH<sup>4-</sup>] : [Ag<sup>+</sup>] = 1,0 and [BH<sup>4-</sup>] : [Cu<sup>2+</sup>] = 2,0) was acquired of polymer - metallic nanocomposites. Identification of carboxylised  $\beta$ -cyclodextrin was using FTIR-spectroscopy.

Shown that in contrast to initial  $\beta$ -cyclodextrin the carboxylised  $\beta$ -cyclodextrin have smaller index crystallinity. By using x-ray diffraction established that polymer - metallic nanocomposites have nanoparticles as crystals of Cu<sup>0</sup> (with insignificant amount crystals of Cu<sub>2</sub>O) and Ag<sup>0</sup>. Shown that nanocomposites have more high temperature transition from glassy to highelastic states in comparison polyelectrolyte complexe. Discovered that nanocomposite with nanoparticles Cu<sup>0</sup>/Cu<sub>2</sub>O by temperatures 190–200 °C heve transition of precrystallization of polymer matrix with further her slow softening, whereas polyelectrolyte complex and nanocoposite with nanoparticles Ag<sup>0</sup> heve temperature transition of melting of crystalline phase. This polymer - metallic nanocomposites have antibacteriales properties.

**Key words:** *polyelectrolyte complex, polymer - metallic nanocomposite, chitosan, carboxylised of  $\beta$ -cyclodextrin, x-ray diffraction. thermomechamical analysis, structure, properties.*