



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.079>  
УДК 541(49+64):539.2

**В.І. ШТОМПЕЛЬ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0003-3437-0280

**С.І. СИНЕЛЬНИКОВ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0003-0746-9146

**С.М. КОБИЛІНСЬКИЙ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0002-4915-2502

**С.В. РЯБОВ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0003-2996-3794

## **СТРУКТУРА І МОРФОЛОГІЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СТЕХІОМЕТРИЧНОГО ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНОГО КОМПЛЕКСУ ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА Й МІДІ**

*Методами дифракції рентгенівських променів й трансмісійної електронної мікроскопії досліджено структуру та морфологію наноконкомпозитів типу полімер–метал на основі стехіометричного поліелектролітного комплексу (хітозан-хлорид і Na-фосфат крохмалю – функціоналізований Na-триполіфосфатом крохмаль воскової кукурудзи) та металевих наночастинок срібла й міді. Ідентифікація фосфату крохмалю проведена за допомогою ІЧ-Фур'є спектроскопії. Наноконкомпозити створені двома методами: термо-хімічним методом відновлені до металевого стану катіони  $Ag^+$  і  $Cu^{2+}$  (за  $T = 150$  і  $170$  °C відповідно), а також методом зеленого синтезу (із використанням екстракта зеленого чаю) відновлені катіони  $Cu^{2+}$ . Показано, що в об'ємі наноконкомпозитів металеві наночастинки срібла і міді, що отримані термо-хімічним методом, мають середній розмір 5,0 і 3,5 нм відповідно, тоді як середній розмір металевих наночастинок міді, отриманих методом зеленого синтезу, становить близько 12,0 нм. Значно менший розмір металевих наночастинок міді, створених термо-хімічним методом, порівняно із наночастинками міді, що отримані методом зеленого синтезу, є наслідком дії високої температури при їх формуванні.*

**Ключові слова:** поліелектролітний комплекс, хітозан, крохмаль, катіони срібла і міді, наноконкомпозити, металеві наночастинки, структура, морфологія.

### **Вступ**

В останні півтора десятиріччя у науковій літературі з'явилися публікації зі створення та дослідження структури, морфології та властивостей полімерних наноконкомпозитів типу полімер–метал на основі поліелектролітних комплексів (ПЕК) і наночастинок срібла, міді цинку

та інших перехідних металів [1–3]. Створення таких полімерних наноконкомпозитів виконується в три етапи:

- отримання ПЕК шляхом змішування малоконцентрованих (< 6 %) водних розчинів сильних чи слабких або змішаної іонної сили аніонного й катіонного поліелектролітів;
- формування поліелектроліт–металевих

Цитування: Штомпель В.І., Синельников С.І., Кобилінський С.М., Рябов С.В. Деградабельні властивості композицій на основі поліетилену та пластифікованого полівінілового спирту. *Полімерний журнал*. 2023. **45**, № 1. С. 79–86. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.079>

комплексів (ПМК) шляхом сорбції дисоційованих іонів (катионів й аніонів) певної солі металу перехідної групи, при цьому катіони металу ( $Me^{n+}$ ) є центральними атомами в утворених ними полімер-металевих комплексах типу хелат-макроліганд, утворюючи внутрішню координаційну сферу, а зв'язані з катіонами металу (кулонівськими силами) аніони – перебувають у зовнішній координаційній сфері на гранично близькій відстані. Формування ПМК відбувається за рахунок донорно-акцепторних та іонних зв'язків між полярними групами ПЕК й іонами солі перехідного металу, при цьому акцепторами електронів є катіони металів ( $Me^{n+}$ ), а донорами – атоми С, N й О (естерний чи карбонільний), при цьому іонні зв'язки утворюються при заміщенні катіонами металу протонів груп ( $-OH$ ), ( $-COOH$ ) та інших.

– відновлення катіонів металу в об'ємі ПМК із утворенням нанокompatитів типу полімер-метал на основі ПЕК і металевих наночастинок срібла, міді, заліза та інших перехідних металів відбувається за допомогою одного з методів:

а) хімічне відновлення  $Me^{n+}$  до неіонного стану із утворенням металевих наночастинок відбувається за допомогою солі  $NaBH_4$ , гідразину ( $NH_2NH_2 \cdot 2H_2O$ ), аскорбінової кислоти тощо);

б) термо-хімічне відновлення  $Me^{n+}$  відбувається при нагріванні ПМК, що містить катіони  $Ag^+$  і  $Cu^{2+}$  до температури  $\geq 150$  і  $\geq 170$  °C відповідно, при цьому експозиція зразка ПМК за відповідної температури становить від 10 до 30 хв. (поки не відбудеться зміна кольору);

в) радіаційно-хімічне відновлення катіонів металу відбувається при опроміненні зразка ПМК пучком електронів або гамма- чи рентгєнівським промінням [3];

г) метод зеленого синтезу катіонів металу, тобто їх відновлення із утворенням наночастинок цього металу, відбувається при зануренні та витримуванні протягом 10–30 хв. зразка ПМК (залежно від типу катіонів металу) в один із водних екстрактів: зеленого чаю ( $Cu^{2+}$ ) [4], шалфею лікарського ( $Ag^+$ ) [5] та інших [6].

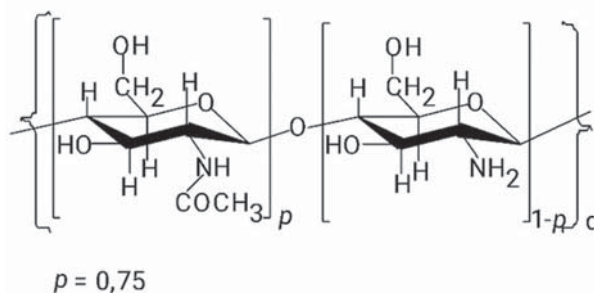
У відповідності з цим, ставилось за мету: створити зразки стехіометричного ПЕК на основі сильних катіонного й аніонного поліелектролітів природного походження; сформулювати два типи ПМК шляхом сорбції катіонів (й аніонів) солей  $AgNO_3$  та  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ; створити

полімер-металеві нанокompatити шляхом термо-хімічного відновлення катіонів  $Ag^+$  і  $Cu^{2+}$ , а також відновленням катіонів  $Cu^{2+}$  методом зеленого синтезу; провести ідентифікацію створених зразків ПЕК, ПМК і полімер-металевих нанокompatитів та дослідити їхню структуру і морфологію методами ІЧ-спектроскопії, дифракції рентгєнівських променів і трансмісійної електронної мікроскопії.

## Експериментальна частина

Для проведення досліджень використовували два протилежно заряджених поліелектроліти природного походження:

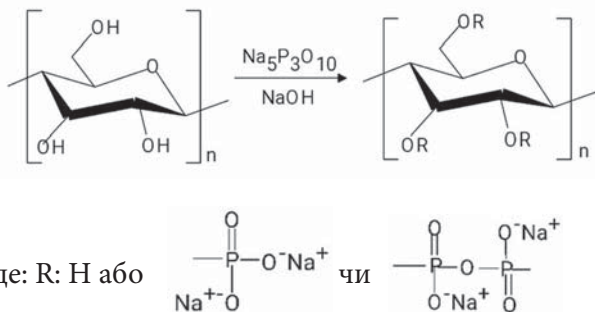
– хітозан, полісахарид із аміногрупами у глюкозидних циклах, продукт фірми Sigma-Aldrich, ступінь діацетилювання 75 %,  $MM=100000-200000$ , хімічна будова має вигляд:



Оскільки хітозан нерозчинний у воді, тому для створення стехіометричного ПЕК провели протонування його аміногруп за допомогою соляної кислоти із утворенням розчинного у воді сильного катіонного поліелектроліту – хітозан-хлориду з іонними групами  $>N^+H_2^-Cl$  й  $-N^+H_3^-Cl$ : необхідну кількість сухого хітозану помістили у воду (у розрахунку на його 5 %-вий розчин) і поступово (при перемішуванні) добавляли соляну кислоту до повного розчинення хітозану у воді, при цьому  $pH=6,8-7,0$ .

– крохмаль воскової кукурудзи, продукт фірми Sigma-Aldrich,  $MM=150000$ , функціоналізували Na-триполіфосфатом (Na-ТПФ) у водному середовищі за наявності NaOH, що дало змогу отримати розчинний у воді сильний аніоний поліелектроліт – Na-фосфат крохмалю. Синтез Na-фосфату крохмалю проводили за  $T=90$  °C протягом 1 год. Мольне співвідношення Na-ТПФ : ангідроглюкозний залишок (АГЗ) крохмалю становило 1:1.

Схема синтезу Na-фосфату крохмалю наведена нижче:



Створення зразків стехіометричного ПЕК на основі хітозан-хлориду та Na-фосфату крохмалю виконували шляхом змішування їх 5 %-вих водних розчинів, взятих за еквімольного співвідношення (у розрахунку на сухий остаток). Суміш 5 %-вих водних розчинів сильних катіонного і аніонного поліелектролітів змішували за температури  $20 \pm 2$  °C, при цьому, на початку змішування відбулось утворення згустків, як прояв «упізнання» протилежно заряджених макромолекул катіонного й аніонного поліелектролітів та їх самозбирання (self-assembly) з утворенням ПЕК. Ці згустки з часом утворили осад, який відмивали водою до  $\text{pH}=6,8-7,0$ , а потім вилили на силіконову пластину для утворення плівкових зразків ПЕК із подальшим їх висушуванням за  $T=22 \pm 2$  °C до постійної маси. Таким чином створили зразки стехіометричного ПЕК.

Формування зразків ПМК виконували шляхом занурення одного зі зразків стехіометричного ПЕК у водний розчин солі  $\text{AgNO}_3$  (безводна), а іншого зразка ПЕК у водний розчин солі  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , при цьому концентрація солі щоразу становила 0,1 моль/л. У результаті витримування протягом 30 хв., плівки ПЕК набули темно-червоного, у разі сорбції катіонів  $\text{Ag}^+$  (й аніонів  $\text{NO}_3^-$ ) або темно-синього кольору, у разі сорбції катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  (й аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Утворені два зразки ПМК сушили за температури  $22 \pm 2$  °C до постійної маси. Сорбовані катіони перехідних металів ( $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$ ) здатні утворювати в об'ємі ПМК комплекси типу хелат-макроліганд у результаті утворення катіонами  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$  донорно-акцепторних та іонних зв'язків із полярними групами макроліганда [7]. Раніше [8, 9], нами було виявлено утворення в об'ємі полярного полімеру (сегментованого поліуретану) полімер-мета-

левих комплексів між катіонами  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  та полярними групами поліуретану за появою на рентгенівських дифрактограмах малоінтенсивного дифузного дифракційного максимуму (гало) із вершиною в інтервалі кутів розсіяння рентгенівських променів ( $2\theta$ ) від 10 до 12°. При збільшенні концентрації чи величини заряду катіонів металу (при переході від  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ ) відбувається зміщення цього максимуму в бік більших значень  $2\theta$  але за  $2\theta \leq 12^\circ$ . Цей максимум характеризує ближній порядок при трансляції у просторі фрагментів макроланцюгів із полярними групами, координованими катіонами металів. Тобто, при переході від  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  спостерігали зменшення величини періоду ближнього упорядкування при трансляції у просторі координованих катіонами металів полярних груп фрагментів макроланцюгів макроліганда від 0,88 до 0,74 нм, тоді як період ближнього упорядкування фрагментів основної частини макроланцюгів полімерів різного типу, загалом, становить від 0,52 до 0,40 нм. Дані робіт [8, 9] є основою для ідентифікації утворення комплексів типу хелат-макроліганд у об'ємі ПМК.

На наступному етапі, провели відновлення катіонів  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$  у об'ємі відповідних ПМК термохімічним методом. Для цього зразок ПМК із катіонами  $\text{Ag}^+$  (й аніонами  $\text{NO}_3^-$ ) нагрівали до температури  $150 \pm 2$  °C й витримували протягом 10 хв., при цьому колір цього зразка поступово змінився із темно-червоного на сріблястий. Зразок ПМК із катіонами  $\text{Cu}^{2+}$  (й аніонами  $\text{SO}_4^{2-}$ ) нагрівали до температури  $170 \pm 2$  °C й витримували протягом 10 хв., доки колір цього зразка поступово змінився із темно-синього на коричневий.

Відновлювали катіони  $\text{Cu}^{2+}$  у об'ємі ПМК також методом зеленого синтезу за допомогою екстракту зеленого чаю. Екстракт зеленого чаю приготували відповідно до роботи [4]: 50 г. сухого зеленого чаю поміщали у 200 мл води, потім суміш нагрівали до  $T=60 \pm 2$  °C і витримували за цієї температури протягом 1 год. Із використанням фільтрувального паперу відфільтровували настій цього чаю. На наступному етапі отриманий фільтрат нагрівали до  $T=80 \pm 2$  °C і витримували до зменшення його об'єму в два рази з метою збільшення концентрації настою зеленого чаю. Потім його поступово остиджували до  $T=20 \pm 2$  °C і, таким

чином, отримували екстракт зеленого чаю. Відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  у об'ємі зразка ПМК проводили таким чином: зразок ПМК вагою 0,5 грама поміщали в склянку і добавляли 50 мл екстракту зеленого чаю. Стакан поміщали на магнітну мішалку (250–300 об./хв.) і перемішували за температури  $60 \pm 2$  °С, періодично перевіряючи колір зразка ПМК. Після того як колір зразка змінився на коричневий, рідину зливали, а зразок промивали водою і сушили за температури  $22 \pm 2$  °С до постійної маси.

Ідентифікацію наявності груп  $-\text{P}(\text{O})\text{O}^- \text{Na}^+$  у складі зразка крохмалю воскової кукурудзи, функціоналізованого  $\text{Na}$ -триполіфосфатом, провели методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR-спектроскопія) за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра Tensor 37 фірми Bruker.

Ідентифікацію полімер-металевих комплексів у об'ємі зразків ПМК із катіонами  $\text{Ag}^+$  (й аніонами  $\text{NO}_3^-$ ) і катіонами  $\text{Cu}^{2+}$  (й аніонами  $\text{SO}_4^{2-}$ ), а також дослідження структури сильних катіонного й аніонного поліелектролітів і створеного на їх основі зразків стехіометричного ПЕК, ПМК й нанокмполімерів типу полімер-метал із металевими наночастинками  $\text{Ag}^0$  і  $\text{Cu}^0$  провели методом дифракції рентгенівських променів (XRD). Для цього використовували рентгенівський дифрактометр ДРОН-4-07 із колімацією первинного пучка рентгенівських променів за методом Дебая-Шеррера (на проходження первинного пучка крізь досліджуваний зразок). Дослідження проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому  $\text{Ni}$ -фільтром, за довжини хвилі  $\lambda = 0,1542$  нм.

Морфологію (форму і розмір металевих нанорозмірних частинок  $\text{Ag}^0$  і  $\text{Cu}^0$ ) нанокмполімерів типу полімер-метал досліджували за допомогою просвічуючого (трансмісійного) електронного мікроскопа (ТЕМ) JEM-1230 (фірма JEOL, Японія) із роздільною здатністю 0,2 нм.

## Результати досліджень та їх обговорення

При співставленні FTIR-спектрів зразків нативного і  $\text{Na}$ -фосфату крохмалю воскової кукурудзи (рис. 1) виявили існування в спектрі функціоналізованого крохмалю характерних смуг поглинання, зокрема двох інтенсивних

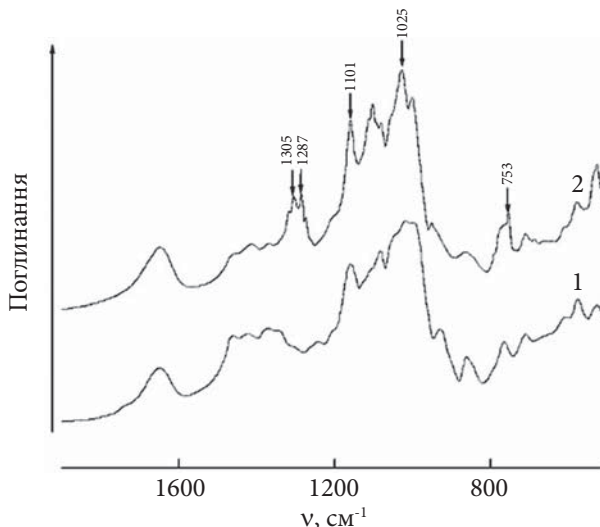


Рис. 1. FTIR-спектри зразків: нативного (1) і функціоналізованого  $\text{Na}$ -триполіфосфатом крохмалю воскової кукурудзи (2)

смуг (дублета) за  $\nu = 1305$  і  $1287$   $\text{cm}^{-1}$ , що характеризують коливання груп  $\text{P}=\text{O}$ , смуг за  $\nu = 1101$  і  $1025$   $\text{cm}^{-1}$ , що вказують на валентні коливання груп  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ , а смуга ( $\nu = 753$   $\text{cm}^{-1}$ ) ідентифікує валентні коливання груп  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . Вказані смуги поглинання у FTIR-спектрі  $\text{Na}$ -фосфату крохмалю ідентифікують крохмаль воскової кукурудзи, функціоналізований  $\text{Na}$ -триполіфосфатом.

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм вихідних зразків сильних катіонного (хітозан-хлориду) й аніонного ( $\text{Na}$ -фосфат крохмалю) поліелектролітів (рис. 2) виявили, що обидва зразки мають аморфно-кристалічну структуру різного рівня її кристалічності ( $X_{кр}$ ):

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

де:  $Q_{кр}$  і  $Q_{ам}$  – площі дифракційних максимумів, що характеризують, відповідно, кристалічну й аморфну структуру вказаних поліелектролітів у інтервалі кутів  $2\theta$  від 7 до 40°, що включає основну дифракційну картину обох поліелектролітів. Розрахунки величини цього структурного параметра показали, що рівень кристалічності сильного катіонного поліелектроліту становить 55 %, а сильного аніонного поліелектроліту – 21 %, при цьому відносна похибка вимірювань площі дифракційних максимумів не перевищувала 3 %.

При зіставленні рентгенівських дифрактограм хітозану і хітозан-хлориду (рис. 2а) добре

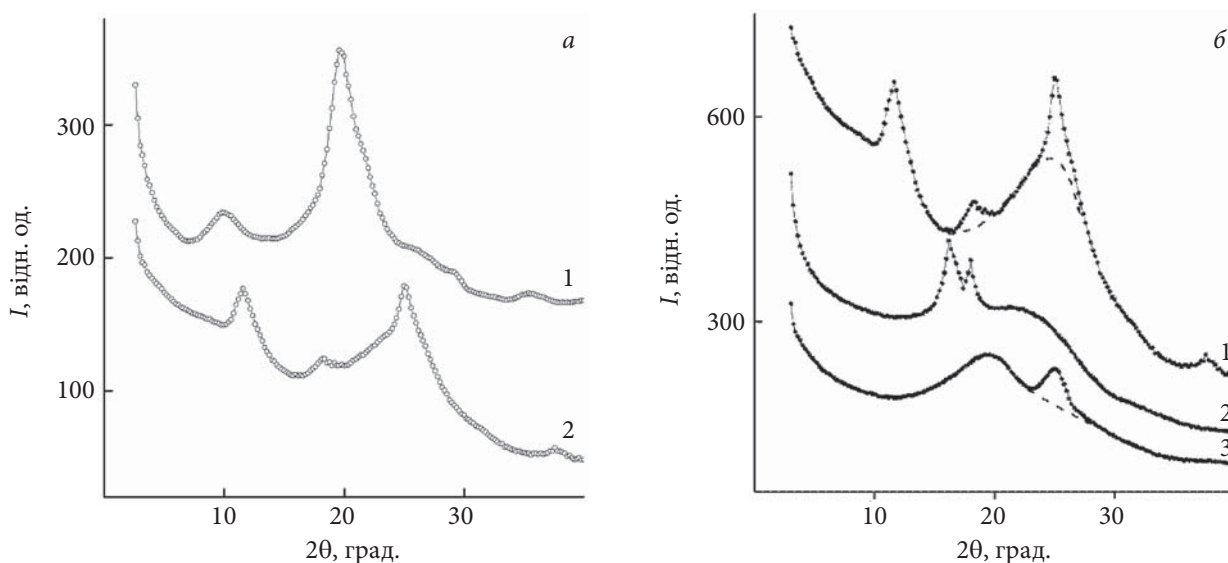


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми: а – хітозану (1) і хітозан-хлориду (2); б – хітозан-хлориду (1), Na-фосфат крохмалю (2) та створеного на їх основі стехіометричного ПЕК (3)

видно, що протонізація аміногруп цього полісахариду соляною кислотою викликає значну зміну його аморфно-кристалічної структури внаслідок існування далекодіючих (порівняно із водневими зв'язками) міжмолекулярних кулонівських сил між іонними групами. Проведені розрахунки виявили, що відносний рівень кристалічності структури хітозану і хітозан-хлориду практично однакові ( $X_{кр} \approx 55\%$ ), тоді як розмір кристалітів  $L$  (у напрямку, перпендикулярному до площини реєстрації), визначений за методом Шеррера [9]:

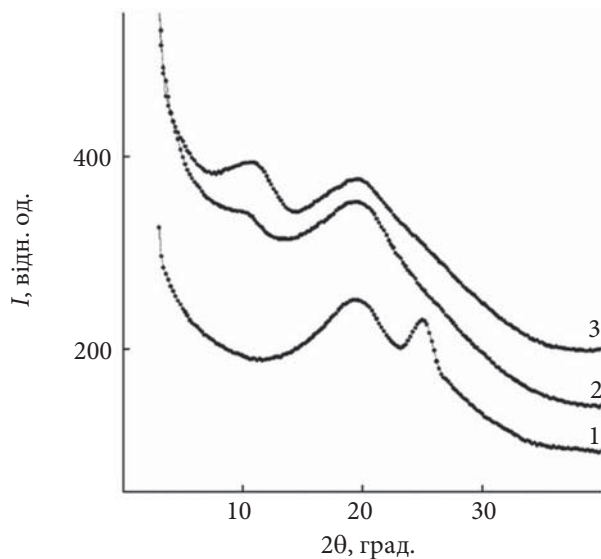
$$L = 0,89\lambda(\beta \cos \theta_m)^{-1},$$

де:  $\beta$  – кутова напівширина (ширина на половині висоти) дискретного дифракційного максимуму (в радіанах), а  $\theta_m = 2\theta_m/2$ , є дещо більшим у об'ємі сильного катіонного поліелектроліту внаслідок кулонівських взаємодій між іонними групами у хітозан-хлориду. Розрахунок розміру кристалітів хітозану виконували за основним за інтенсивністю дискретним дифракційним максимумом із кутовим положенням ( $2\theta_m$ ), рівним  $20,0^\circ$ , при цьому величина  $L_{20,0^\circ} \approx 4,5$  нм. Для розрахунків розміру кристалітів у об'ємі хітозан-хлориду використовували два інтенсивних дискретних дифракційних максимуми за  $2\theta_m = 11,0$  і  $25,0^\circ$  на рентгенівській дифрактограмі цього сильного катіонного поліелектроліту (рис. 2). Проведені розрахунки показали, що  $L_{11,0^\circ} = 5,0$  нм, а  $L_{25,0^\circ} = 7,4$  нм, при цьому середнє значення роз-

міру кристалітів хітозан-хлориду становить 6,2 нм.

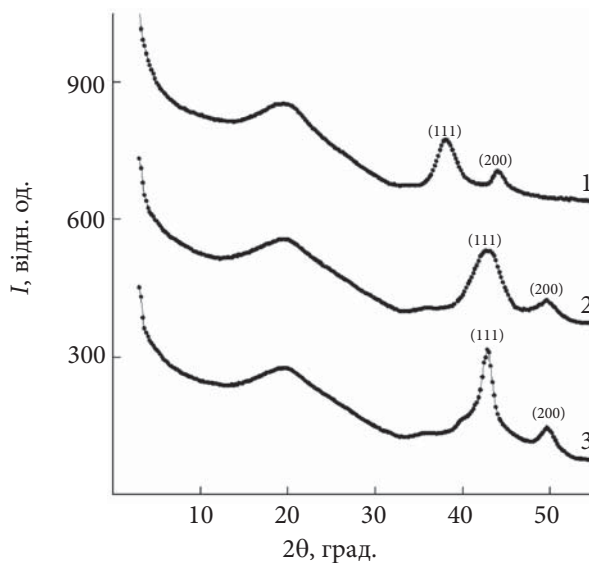
Як видно із рис. 2 а, аморфно-кристалічна структура хітозан-хлориду істотно відрізняється від аморфно-кристалічної структури хітозану. Зокрема кристалічну структуру хітозану, загалом, характеризує прояв мультіплетного дифракційного максимуму із вершиною за  $2\theta_m \approx 10,0^\circ$  і нерозділених двох інтенсивних дискретних максимумів за  $2\theta_m = 20,0$  і  $\sim 21,4^\circ$ , що перебувають на фоні уявного дифузного дифракційного максимуму (аморфне гало) за  $2\theta_m \approx 20,3^\circ$ . Кристалічна структура хітозан-хлориду представлена двома інтенсивними дискретними дифракційними максимумами із кутовим положенням ( $2\theta_m$ )  $11,0$  і  $25,0^\circ$  та двома малоінтенсивними максимумами за  $18,2$  і  $37,6^\circ$ , при цьому дифракційні максимуми за  $2\theta_m = 18,2$  і  $25,0^\circ$  мають прояв на фоні уявного дифузного дифракційного максимуму (аморфне гало) за  $2\theta_m \sim 24,0^\circ$  (показано пунктирною лінією на рис. 2б).

Кристалічну структуру Na-фосфату крохмалю характеризує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього сильного аніонного поліелектроліту (на фоні дифузного дифракційного максимуму – аморфного гало із вершиною за  $2\theta_m \approx 21,4^\circ$ ) двох дискретних дифракційних максимумів (дублета) за  $2\theta_m = 16,2$  і  $17,8^\circ$  (рис. 2б). Проведена оцінка величини розміру кристалітів у об'ємі Na-фосфату крохмалю виявила, що



**Рис. 3.** Рентгенівські дифрактограми: стехіометричного ПЕК (1) і двох зразків ПМК із катіонами срібла і міді (2 і 3 відповідно)

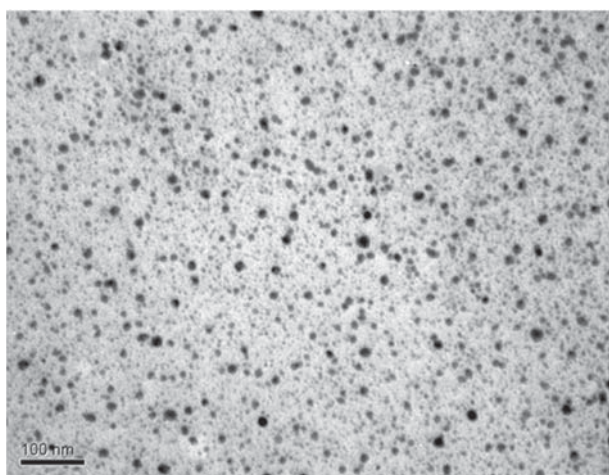
$L \approx 7,5$  нм. При визначенні розміру кристалітів Na-фосфату крохмалю виявили, що  $X_{кр} \approx 21$  %. Аналіз рентгенівської дифрактограми зразка стехіометричного ПЕК (рис. 2б, крива 3) показав, що як сильні катіонний і аніонний поліелектроліти, так і створений на їх основі ПЕК мають аморфно-кристалічну структуру. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі зразка ПЕК одного дискретного дифракційного максимуму за  $2\theta_m = 25,1^\circ$  на фоні дифузного дифракційного максимуму (аморфного гало),



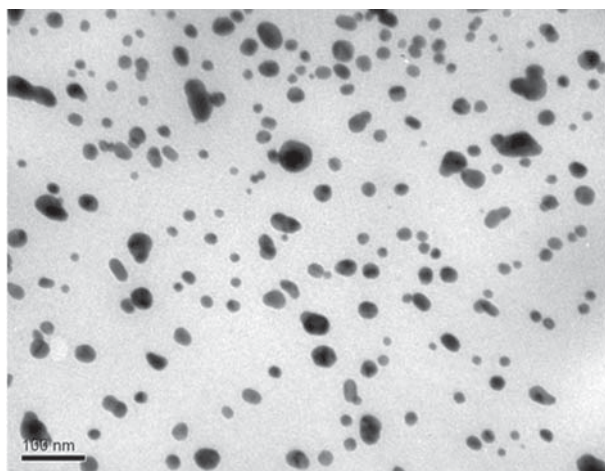
**Рис. 4.** Рентгенівські дифрактограми нанокompозитів типу полімер-метал, створених методом термохімічного відновлення катіонів  $Ag^+$  (1) і  $Cu^{2+}$  (2) та відновленням катіонів  $Cu^{2+}$  методом зеленого синтезу (3)

вершина якого за  $2\theta_m \approx 19,4^\circ$ . Визначення відносного рівня кристалічності зразка ПЕК показало, що  $X_{кр} \approx 14$  %. У свою чергу, розрахунок розміру кристалітів ( $L$ ) показав, що кристаліти в об'ємі ПЕК мають досить незначну величину (3,0 нм).

При зіставленні рентгенівських дифрактограм зразків ПМК, що містять у об'ємі катіони  $Ag^+$  (й аніони  $NO_3^-$ ) і  $Cu^{2+}$  (й аніони  $SO_4^{2-}$ ) ви-



а



б

**Рис. 5.** Мікрофотографії TEM нанокompозитів на основі ПЕК і металевих наночастинок  $Cu^0$ , створених відновленням катіонів  $Cu^{2+}$  термо-хімічним методом (а) та методом зеленого синтезу (б)

явлено, що на відміну від зразка ПЕК, обидва полімер–металеві комплекси мають аморфну структуру. Відсутність кристалічної фази в об'ємі полімер–металевих комплексів є наслідком утворення катіонами металів комплексів типу хелат–макроліганд. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах зразків ПМК (рис. 3) двох дифузних дифракційних максимумів (аморфних гало) різної інтенсивності (криві 2, 3), при цьому прояв менш інтенсивного гало за  $2\theta_m \approx 10,2^\circ$  і за  $2\theta_m \approx 10,8^\circ$  на дифрактограмах ПМК із катіонами  $\text{Ag}^+$  та із катіонами  $\text{Cu}^{2+}$  відповідно ідентифікує, згідно з роботами [8, 9], наявність полімер–металевих комплексів. Дещо вища інтенсивність аморфного гало, що ідентифікує існування комплексів типу хелат–макроліганд у об'ємі ПМК із катіонами  $\text{Cu}^{2+}$ , порівняно з інтенсивністю подібного гало на дифрактограмі ПМК із катіонами  $\text{Ag}^+$ , свідчить про більшу кількість фрагментів макроланцюгів ПЕК із полярними групами, координованих катіонами  $\text{Cu}^{2+}$ , порівняно із катіонами  $\text{Ag}^+$ . Основне за інтенсивністю аморфне гало ( $2\theta_m \approx 19,4^\circ$ ), що має прояв на рентгенівських дифрактограмах зразків полімер–металевих комплексів, характеризує аморфну структуру полімерної основи, тобто стехіометричного ПЕК.

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм наноконкомпозитів типу полімер–метал (рис. 4) на основі ПЕК і металевих наночастинок срібла ( $\text{Ag}^0$ ) та міді ( $\text{Cu}^0$ ), що отримані методом термо–хімічного відновлення катіонів  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ , а також відновлених катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  методом зеленого синтезу, виявили, що полімерна матриця (ПЕК) наноконкомпозитів має аморфну структуру, тоді як металеві наночастинки срібла і міді характеризуються аналогічною кристалічною структурою зі структурою металів срібла та міді. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах наноконкомпозитів,

що містять металеві наночастинки  $\text{Ag}^0$  і  $\text{Cu}^0$ , інтенсивного дискретного максимуму (з індексами Міллера (111)) за  $2\theta_m = 38,0$  і  $42,6^\circ$  відповідно (криві 1, 2) із кутовою напівшириною ( $\beta = 0,027$  і  $0,041$  рад. у разі наночастинок срібла та міді відповідно). Зокрема, розрахунок розміру кристалів металевих наночастинок  $\text{Ag}^0$  і  $\text{Cu}^0$  у об'ємі полімерних наноконкомпозитів, створених термо–хімічним методом, виявив, що він становить 4,1 і 2,8 нм відповідно. Разом з тим, розмір кристалів у об'ємі металевих наночастинок  $\text{Cu}^0$  полімерного наноконкомпозиту, створеного методом зеленого синтезу, значно більший, про що свідчить величина кутової напівширини ( $\beta = 0,019$  рад.) інтенсивного дифракційного максимуму ( $2\theta_m = 42,6^\circ$ ) на рентгенівській дифрактограмі цього наноконкомпозиту. Як показав розрахунок розміру кристалів у об'ємі “зелених” наночастинок  $\text{Cu}^0$ , проведений за методом Шеррера, величина  $L \approx 7,2$  нм.

## Висновки

Проведені дослідження методом ТЕМ морфології металевих наночастинок  $\text{Cu}^0$  (рис. 5) у об'ємі полімерних наноконкомпозитів типу полімер–метал, створених відновленням катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  термо–хімічним методом і методом зеленого синтезу. Показано, що при цьому середній розмір наночастинок міді ( $\text{Cu}^0$ ) становить 3,5 і 12,2 нм відповідно.

Виявили, що термо–хімічний метод відновлення катіонів металу і створення наноконкомпозитів дешевий і доступний, однак висока температура відновлення цих катіонів до металевого стану викликає утворення малих за розміром металевих наночастинок, на відміну від полімерного наноконкомпозиту, створеного методом зеленого синтезу, який є екологічним і відбувається за низьких температур [10].

## REFERENCES

1. Zezin A.B., V.B. Rogacheva, 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>.
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  $\text{CuSO}_4$ . Polym. Sci. Ser. B, 2014. **56**, no. 6: 927–934. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060049>.
3. Zezin A.A., Klimov D.I., Zezina E.A., Mkrtychyan K.V., Feldman V.I. Controlled radiation-chemical synthesis of metal polymer nanocomposites in the films of interpolyelectrolyte complexes: Principles, prospects and implications. Radiat. Phys. Chem. 2020. **169**: 108076–108082. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.030>.

4. Thomas A.A., Varghese R. M., Rajeshkumar S. Green Synthesis of Copper Nanoparticles using Green Tea and Neem Formulation and Assessment of its Antimicrobial Effects. *Indian J. Forens. Med. Toxicol.* 2022. **16**, no. 4: 119–124. <https://doi.org/10.37506/ijfmt.v16i4.18550>.
5. Albeladi Sh. Sh. R., Malik M. A., Al-thabaiti Sh. A. Facile biofabrication of silver nanoparticles using *Salvia officinalis* leaf extract and its catalytic activity towards Congo red dye degradation. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. **9**, no. 5: 10031–10044. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.074>.
6. Ying S., Guan Z., Ofoegbu P.C., Clubb P., Rico C., He F., Hong J. Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations /S. Ying, *Environ. Technol. Innov.* 2022. **26**, no. 10: 102336–102344. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102336>.
7. Shtompel V.I., Demchenko V.L., Riabov S.V. Structure, morphology and antimicrobial properties of nanocomposites based on polyelectrolyte complex and metallic nanoparticles silver and copper. *Ukr. Polym. J.* 2022. **44**, no. 2: 51–57. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.137>.
8. Shtompel V.I. Peculiarity of microfase structure and properties of modification urethane containing polymers. Author's abst. doct. sci. chemistry (02.00.06). Kyiv (IMC NAS Ukraine), 2003: 36.
9. Shtompel V.I., Kercha Yu. Yu. Structure of linear polyurethans, Kyiv: Science thought, 2008: 248.
10. Nieto-Maldonado A., Bustos-Guadarrama A.S., Espinoza-Gomes H., Flores-López L. Z., Ramirez-Acosta K., Alonso-Nuñez<sup>d</sup>G., Cadena-Nava R.D. Green synthesis of copper nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity. *J. Environm. Chem. Eng.* 2022. **10**, no. 2: 107130–107138. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107130>.

Received 06.03.2023

*Volodymyr Shtompel*,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

*Sergiy Sinelnikov*,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

*Sergiy Kobylinskyi*,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

*Sergiy Riabov*,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

#### STRUCTURE AND MORPHOLOGY NANOCOMPOSITES BASED ON STOICHIOMETRIC POLYELECTROLYTE COMPLEXES AND METALIC NANOPARTICLES SILVER AND COPPER

Using XRD and TEM methods structure and morphology of nanocomposites type polymer-metal based on stoichiometric polyelectrolyte complexes (chitosan-chloride and Na-phosphate of starch – starch of milk maize that Na-threepolyphosphate functionalised) and metallic nanoparticles of silver and copper were investigated. Using FTIR-spectroscopy phosphate of starch were identified. Nanocomposites were formed two methods: thermo-chemical reduced of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  cations (by 150 °C and 170 °C accordingly) and  $\text{Cu}^{2+}$  cations reduced by method green synthesis (using extract green tea) to metallic state. Show, that in volume of nanocomposites the metallic nanoparticles silver and copper, what acquired thermo-chemical method, have average size 5,0 nm and 3,5 nm accordingly, whereas nanoparticles copper, what acquired by method green synthesis, have average size 12,0 nm. Little size of metallic nanoparticles copper which obtained by thermo-chemical method in contrast to nanoparticles copper which obtained by method green synthesis, caused by action of high temperature.

*Key words:* polyelectrolyte complex, chitosan, starch, silver, copper, cations metal, nanoparticles, x-ray diffraction, morphology.