

Міністерство освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та фармації

Магістерська робота

на тему:

«Аргентумвмісні нанокompозити з ефективною антимікробною дією»

Виконала:

студентка другого
(магістерського) рівня,
групи **Хкм-21**
освітньо-професійної програми **«Хімія,
медична та фармацевтична хімія»**
зі спеціальності **102 Хімія**
Крук Анни Сергіївни

Наукові керівники:

к.х.н., доцент кафедри хімії та фармації
Москаленко О. В.
к.ф.-м. н., с.н.с. відділу модифікації
полімерів ІХВС НАН України
Демченко В. Л.

Рецензенти:

зав. відділу медичної хімії ДУ «Інститут
фармакології та токсикології», д.ф.н.,
проф., каф. хімії та фармації НДУ ім. М.
Гоголя
Демченко А. М.
д.х.н., професор, зав. відділу модифікації
полімерів ІХВС НАНУ
Рябов С. В.

Ніжин – 2019

Зміст

ВСТУП	4
РОЗДІЛ I. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛІМЕРНИХ ТА СРІБЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ (огляд літератури)	
1.1. Загальна характеристика полімерних наноконпозитів.....	7
1.2. Класифікація наноконпозитів.....	14
1.3. Срібловмісні наноконпозити та методи їх одержання	18
1.4. Використання срібловмісних наноконпозитів	21
РОЗДІЛ II. СИНТЕЗ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СРІБЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ	
2.1. Синтез срібловмісних наноконпозитів отриманих хімічним відновленням іонів срібла в полімерних плівках	24
2.1.1. Дослідження отриманих срібловмісних наноконпозитів на антимікробні властивості	26
2.2. Формування срібловмісних наноконпозитів методом термохімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках.....	26
2.3. Методи дослідження срібловмісних наноконпозитів.....	27
2.3.1. Електронна мікроскопія	27
2.3.2. Метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів ..	29
2.3.3. Електрофізичні методи дослідження (вимірювання електропровідності)	34
РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИМІКРОБНОЇ ДІЇ СРІБЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ	
3.1. Вплив типу відновника на структуру, морфологію та властивості срібловмісних наноконпозитів, одержаних шляхом хімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках.....	35
3.2. Структура, морфологія та антимікробні властивості срібловмісних наноконпозитів, одержаних шляхом термохімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках	42

3.3. Вплив концентрації наночастинок срібла на антимікробну активність нанокompозитів	46
3.4. Вплив типу відновника на електропровідні властивості срібловмісних нанокompозитів	46
ВИСНОВКИ	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	51

ВСТУП

Актуальність теми. Останні десятиліття характеризуються інтересом до вивчення наночастинок різних металів [1–4].

Це обумовлено унікальними характеристиками наночастинок, що кардинально відрізняються від мікрочастинок. Гібридні матеріали, що містять наночастинки аргентуму (срібла), є перспективними для проектування каталітичних систем, і тому широко використовуються в оптоелектроніці та нанофотоніці [5–10].

У свою чергу, нанокompозитні матеріали [10–12] із наночастинками срібла знайшли широке застосування як ефективні антибактеріальні та противірусні препарати.

Розробка аргентумвмісних нанокompозитів (срібловмісних нанокompозитів) неможлива без фундаментальних досліджень у вивченні їх структури та фізико-хімічних та механічних властивостей.

Полімерні нанокompозити що дисперговані в полімерній матриці, мають не лише науковий, але і практичний інтерес завдяки своїм унікальним поліфункціональним властивостям [5].

Мідь та срібло є токсичними для бактерій навіть у дуже малих концентраціях [6]. Завдяки цим властивостям дані метали у вигляді йонів або наночастинок використовуються в різних галузях. Ці метали є досить стійкими до корозії, тому активно використовуються як добавки у вигляді, йонів, наночастинок, у комплексі з різни носіями. Однією з найбільш актуальних проблем є включення металів у вигляді наночастинок у матриці пектин-полуетиленімін, для посилення їх антимікробних властивостей.

Мета роботи: дослідити антимікробні властивості срібловмісних нанокompозитів на основі поліелектролітних комплексів.

Основні завдання дослідження:

1. Провести огляд інформаційних джерел з антимікробних властивостей срібловмісних нанокompозитів

2. Дослідити вплив типу відновника (борогідриду натрію, аскорбінової кислоти, гідразин-гідрату) на структуру, морфологію та властивості срібловмісних нанокompatитів, отриманих шляхом хімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках;

3. Дослідити структури, морфологію та антимікробні властивості срібловмісних нанокompatитів, отриманих шляхом термохімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках;

4. Дослідити вплив концентрації наночастинок срібла на антимікробну активність нанокompatитів.

5. Дослідити вплив типу відновника на електропровідні властивості срібловмісних нанокompatитів

6. Встановити закономірності антимікробної дії від типу відновника, шляхів відновлення іонів срібла та концентрації наночастинок срібла.

Об'єкт дослідження – полімерні нанокompatити на основі полімерів природнього та синтетичного походження (пектину та поліетиленіміну) та наночастинок срібла.

Предмет дослідження – вивчення особливостей структуроутворення, морфології та антимікробних властивостей та закономірності формування нанокompatитів на основі полімерів природнього та синтетичного походження і наночастинок срібла, шляхом відновлення іонів срібла в полімерних плівках.

Методи дослідження: для виконання поставлених завдань магістерської роботи застосовано наступні спеціальні методи: електронна мікроскопія; хімічне відновлення іонів срібла в полімерних плівках; метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів; термохімічне відновлення іонів срібла в полімерних плівках.

Наукова новизна отриманих результатів: Експериментальна частина роботи виконана у відділі модифікації полімерів №3 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України під керівництвом Демченка В.Л.

Отримано срібловмісні наноккомпозити шляхом хімічного та термохімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках. Досліджено вплив типу відновника та концентрації наночастинок срібла на антимікробну активність. Дослідження структури наноккомпозитів проводилися шикорокотовим рентгеноструктурним аналізом та електронною мікроскопією.

Особистий внесок дослідника: магістрантом виконана експериментальна частина роботи. Ідея розробки належить науковому керівнику. Обговорення результатів дослідження, вдосконалення структури роботи, формулювання висновків проводились разом з керівником.

Апробація результатів дослідження:

Результати магістерської роботи доповідалися і обговорювалися на Ukrainian Conference with International Participation chemistry, physics and technology of surface and Workshop metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications. (Kyiv , 15-17 May 2019), на Школі-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2019)» (Ужгород, 27 - 31 травня 2019р.), та на VI Міжнародної заочної науково-практичної конференції молодих учених (Ніжин, 2019)

Публікації: За матеріалами магістерської роботи опубліковано статті в Полімерному журналі (2019 р, № 4) та в eXPRESS Polymer Letters (прийнято до друку).

Структура і обсяг магістерської роботи: робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаної літератури. Загальний обсяг роботи 58 сторінок. Список використаної джерел налічує 83 джерел.

РОЗДІЛ І. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛІМЕРНИХ ТА СРІБЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ (огляд літератури)

1.1. Загальна характеристика полімерних наноккомпозитів

Полімерними композиційними матеріалами (ПКМ) називаються багатокомпонентні матеріали, що складаються з кількох відмінних (не газоподібних) фазових областей в якому, принаймні, одна фазова область є неперервною фазою [13-15]. Вони є гетерогенними системами і можуть бути розділені на три основні класи за формою частинок наповнювача [16]: композиції, що складаються з неперервної фази - матриці та дисперсної фази, утвореної дискретними частинками (матричні дисперсії); композиції з волокнистим наповнювачем мінерального або органічного походження; композиції, які мають скелетну або взаємопроникну структуру двох або більше неперервних фаз. Їхні властивості визначаються властивостями й об'ємним співвідношенням компонентів, формою та розмірами дисперсних частинок, морфологією системи і характером взаємодії фаз на межі поділу.

Полімерні наноккомпозити (НК) - це клас ПКМ, які наповнені частинками, що мають хоча б один розмір нанометрового діапазону (не більше 100 нм) [17]. За розмірною ознакою розрізняють три типи наповнювачів [18]:

- Нульмірні (0D) - коли в усіх трьох вимірах частинки мають розмір близько нанометра (такими, зокрема, є сферичні силікатні наночастинки, отримані за «in situ» золь-гелевою технологією [19]). До квазі-нульмірних наночастинок можна віднести також напівпровідникові нанокластери [20], магнітні кластери, нанокристали, фулерени;

- Одномірні (1D) - частинки циліндричної форми з одним виміром у декілька мікрон і з двома нанометровими. До таких наночастинок відносять вуглецеві нанотрубки, нанострижні, нановолокна [21]. У цьому випадку один характерний розмір (довжина) на порядок більший ніж два інші;

- Двомірні (2D) - частинки наповнювачів (двовимірні пластинчасті утворення) характеризуються лише одним розміром нанометрового рівня. В

цьому випадку наповнювач є шаром, завтовшки від одного до декількох нанометрів і завдовжки сотні і, навіть, тисячі нанометрів.

Полімери, в яких використовуються наповнювачі третього типу, об'єднані під назвою полімер-силікатні наноккомпозити (НК). Ці матеріали утворюються шляхом інтеркаляції (проникнення) ланцюгів полімеру (або молекул мономеру, що згодом полімеризується), - «гостя» в міжшарові простори (галереї) наповнювача - «господаря» [22].

В останні десятиліття було помічено, що додавання низького вмісту нанонаповнювачів у полімер може призвести до поліпшення їх механічних, термічних, бар'єрних та горючих властивостей, не впливаючи на їх технологічність [23]. Ідеальна конструкція наноккомпозиту включає окремі наночастинки, гомогенно дисперговані в матричному полімері. Дисперсійний стан наночастинок є ключовим завданням для отримання повного потенціалу посилення властивостей. Така рівномірна дисперсія нанонаповнювачів може призвести до великої міжфазної області між складовими наноккомпозитів. Підсилюючу дію наповнювача пояснюють декількома факторами, такими як властивості полімерної матриці, природа та тип нанонаповнювача, концентрація полімеру та наповнювача, співвідношення розміру частинок, розмір частинок, орієнтація частинок та розподіл частинок. Для одержання наноккомпозитів з різними полімерами використовували різні типи наночастинок, такі як глини, вуглецеві нанотрубки, графен, наноцелюлоза та галлоїзит.

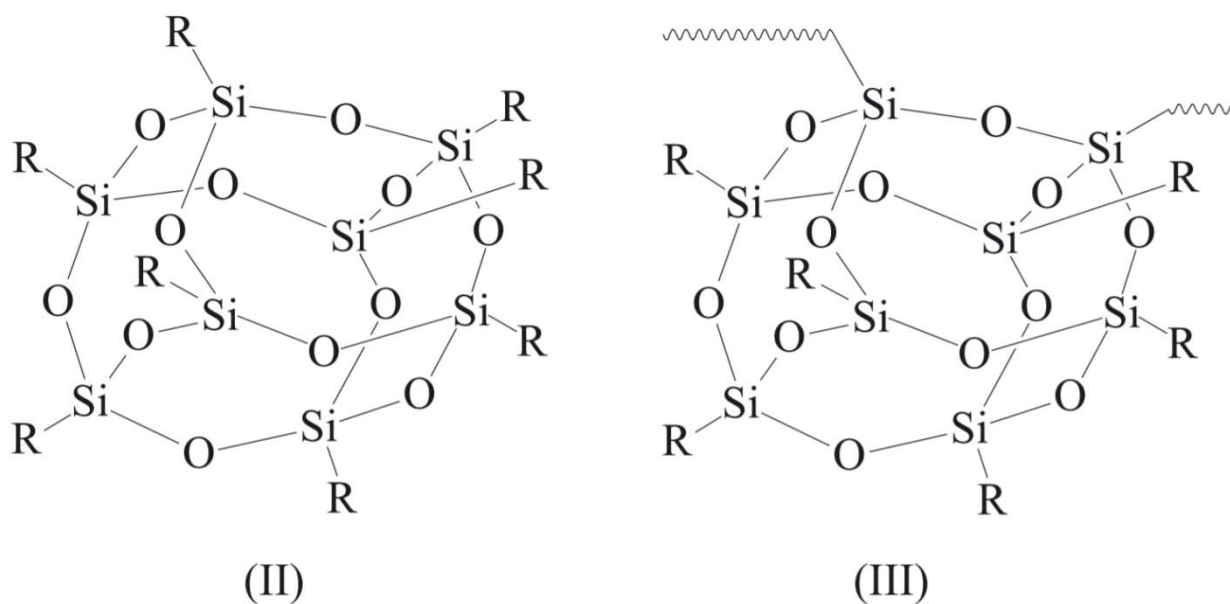
Для створення полімерних наноккомпозитів використовуються неорганічні та органічні частинки; неорганічно-органічні гібриди в яких один вимір - порядку нанометрів або десятків нанометрів [23-26].

Вони можуть виникнути у вигляді порошків (3D наповнювачі) волокон або стрижнів (наповнювачі 2D), або у вигляді пластин (типу 1D наповнювачі).

Використовуються наповнювачі на основі нанометалевих частинок (наприклад Au, Ag, Pt, Cu), колоїдний силіцій діоксид і оксиди металів

(наприклад Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , похідні Fe і Co, змішані оксиди Sb/Sn та In/Sn), крейда та інші солі, а також деякі різновиди вуглецю, такі як сажа або фулерен. Вони викликають великий інтерес останнім часом, містять 3D-гібридні нанонаповнювачі багатогранні олігосілесквіоксани (POSS). Це велика група сполук, що побудована з одиниць із сумарною формулою $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$, де R є будь-який органічний радикал]. Вони утворюють структуру форми клітини розмірами від десятка нм; після введення в органічну матрицю вони полімеризуються, внаслідок чого виникають манометричні кристаліти [27-28].

POSS включається до групи наповнювачів або реактивні, тобто ті, які можна комбінувати з ковалентним зв'язком полімерної матриці або іонний акумулятор. Цей тип нанокompatитів називають наногібриди. Формули (II) - (V) показують типову структуру POSS (II) та способи її з'єднання, Рис. 1.1.



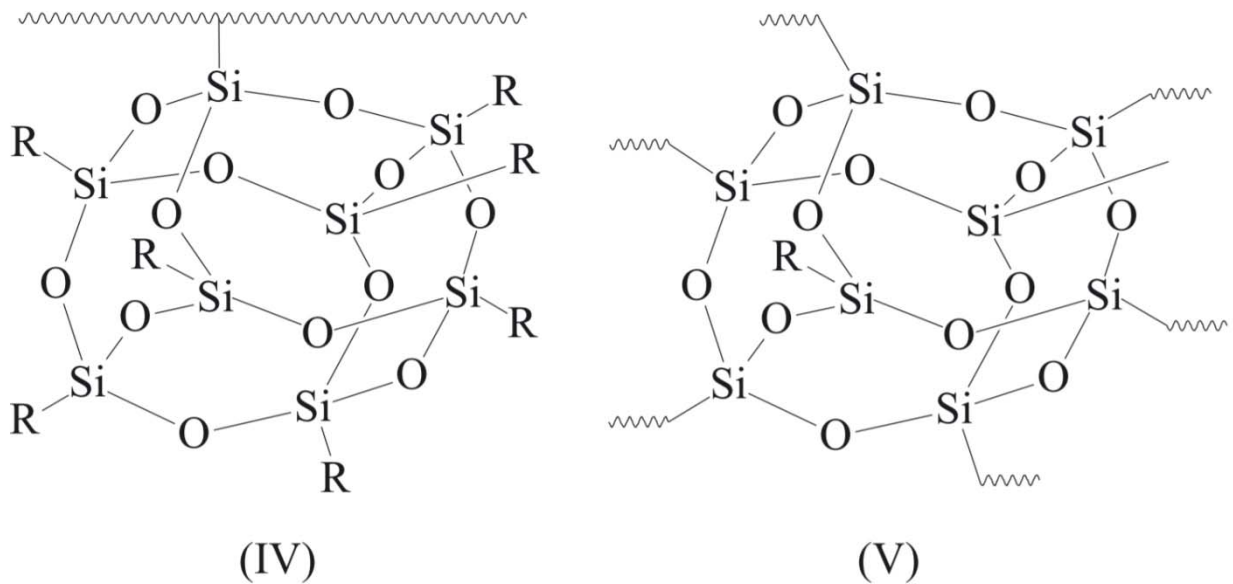


Рис. 1.1. Формули структури з'єднань наноккомпозитів

Отже, POSS може відображатись як фрагмент головного рядка (III), приєднаного до нього замісника збоку (IV), або утворюючого вузла полімерної мережі (V). Переважна більшість підготовчих процедур передбачає вакцинацію на функціоналізованих POSS молекулах органічних мономерів. Фактор де типом результуючого гібрида є кількість груп, що приєднані до однієї молекули POSS. Наявність однієї, двох або більше груп, що може реагувати з мономером, призводить до приймаючої структури відповідно (IV), (III) або (V). Валентна вакцинація POSS полімерами сприяє більш ефективному зменшенню стресу. Це викликає поліпшення механічних параметрів, напр. Модуль Юнга, міцність на розрив, стійкість до крихкого руйнування порівняно з полімерами, що складають їх матрицю. Такі матеріали виявляють більшу термостабільність та знижену горючість [23].

Відомо, що гібридні сполуки які містять POSS можуть використовуватися як матеріал функціональний з унікальними оптичними та напівпровідниковими властивостями.

Одержані композити, що містять 3D наповнювачі зазвичай промивають при змішуванні з полімером у розплавленому стані. Для забезпечення високої адгезії і зниження схильності до агломерату наповнювача в полімерній матриці їх поверхню зазвичай покривають жирними кислотами

або іншими органічними модифікаторами. Нанокompозити можна також одержати шляхом змішування 3D наповнювачів з полімерною дисперсією, що у воді здійснюють полімеризацію у присутності наповнювачів [23-24].

Найбільш відомі 2D наповнювачі є структури з вуглецевих нановолокон. У нанотехнології як полімерні композити використовують вуглецеві нанотрубки (CNT) одностінні (SWCNT) або багатостінні (MWCNT). Вони можуть змінювати властивості обох термореактивних полімерів (наприклад, епоксидні смоли, полііміди, фенольні смоли) а також термопластики, наприклад, PP, PS, поліметакрилат, поліметилметакрилат, поліаміди, поліефіримід або поліефіркетон [25,29].

Оцінка дисперсії нано наповнювача в полімерній матриці дуже важлива, оскільки механічні та теплові властивості сильно пов'язані з отриманими морфологіями. Залежно від ступеня поділу наночастинок можливі три типи нанокompозитних морфологій [10]: звичайні композити (або мікрокомпозити), інтеркаліровані нанокompозити та відшаровувані нанокompозити. Коли полімер не в змозі здійснювати інтеркаляцію між силікатними шарами, одержують композит окремих фаз, властивості якого знаходяться у тому ж діапазоні, що і в традиційних композитах [30].

Інтеркалізована структура, в якій один (а іноді і більше) один розширений полімерний ланцюг є інтеркальованим між шарами силікату, призводить до добре впорядкованої багатошарової морфології з інтеркальованими шарами полімеру та глини. Коли силікатні шари повністю і рівномірно диспергуються в суцільній полімерній матриці, структура відшаровується.

Полімерні нанокompозити є новим поколінням високомолекулярних матеріалів з низькою щільністю та багатофункціональними властивостями [31]. Основна перевага нанокompозитів - надзвичайно низька кількість наповнювача, необхідна для досягнення бажаних вимог, яка може бути на один або навіть два порядки меншою, ніж у звичайних мікронаповнювачів [31-32].

Для приготування нанокомпозитів полімер / метал можна виділити два загальні підходи залежно від того, де синтезуються наночастинки: (1) *in situ* з використанням полімерної матриці як реакційного середовища; та (2) *ex situ*, що означає, що частинка синтезується до їх включення в полімер, і таким чином матриця є просто дисперсійним середовищем. Перший підхід застосовується здебільшого для полімерних гідрогелевих нанокомпозитів, де присутність у макромолекул як кількох функціональних груп, так і у багатьох на воду середовищі покращує стабілізацію та дисперсію металу. Другий підхід в даний час застосовується в термопластичних композитах, де висока в'язкопружна матриця у стані розплаву покращує дисперсію наночастинок [33-42].

Біоцидну активність металів, впродовж століть, широко використовують у якості антимікробних засобів у сільському господарстві, охороні здоров'я та у промисловості. Металеві, оксидні або сольові сполуки на основі міді та срібла є одними з найбільш широко застосовуваних протимікробних засобів [43]. Однак використання цих металів у галузях промисловості має кілька проблем, пов'язаних з природою самого металу.

Перше застосування міді та срібла було у вигляді добавок на основі солі, наприклад, нітрату срібла, уникаючи його дуже дорогої металевої форми. Мідь дешевша за срібло, але піддається корозійним процесом у стандартних умовах. Сполуки купруму та аргентуму знайшли широке застосування для консервації деревини, виготовлення біостійких фарб та антибактеріального текстилю. Однак, завдяки останнім розробкам у галузі матеріалознавства, їх використання сьогодні може поширитися на металеві поверхні та покриття, хелати та наноматеріали [33]. Металеві наночастинки піддаються стресу через їх посилену антимікробну дію порівняно з традиційними матеріалами та їх здатність вбудовуватися в полімерні матриці.

Метал може бути надзвичайно токсичним для більшості бактерій та дріжджів у надзвичайно низьких концентраціях [33]. Через біоцидну активність деякі конкретні метали використовувались як антимікробні засоби

з давніх часів. Наприклад, посудини, виготовлені з Cu та Ag використовувались для дезінфекції води та збереження їжі [44].

Незалежно від частинок металу, що використовуються як добавка, механізм антимікробної дії полімерного композиту буде базуватися на вивільненні іонів металів.

Механізми одержання нанокомпозитів на основі термопластиків або щільних полімерів (Рис. 1.2.) [33-44].

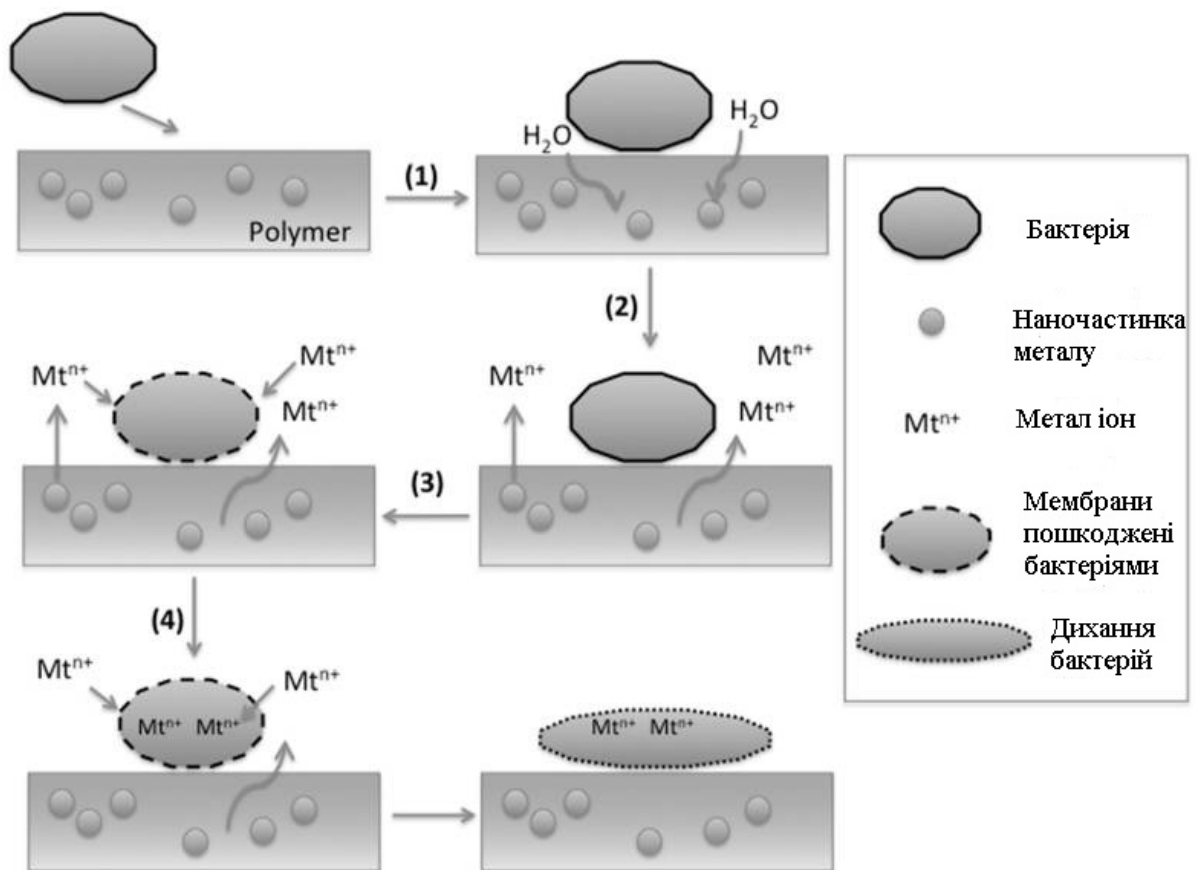


Рис. 1.2. Механізми антимікробної поведінки нанокомпозитів полімер / метал на основі термопластичних матриць

На Рис. 1.2. зображено: (1) адсорбція бактерій на поверхні полімеру, що викликає дифузію води через полімерну матрицю за рахунок середовища, оточеного бактеріями; (2) вода з розчиненим киснем потрапляє на поверхню вбудованих металевих наночастинок, забезпечуючи процеси розчинення або корозії, і таким чином вивільняються іони металів; (3) іони металів досягають складної поверхні, пошкоджуючи мембрану бактерій; (4) іони металів можуть дифундувати в бактерії.

Хоча ця структура являє собою полімерний нанокомпозит, але даний механізм можна екстраполювати на будь-які матеріали з подібної будови з біоцидним агентом, що вбудований у матрицю.

Додавання наночастинок металів до полімерів є універсальним способом покращення антимікробних властивостей. Це дає змогу створити нові біоцидні матеріали та дозволяє подальше розширення спектру застосування. Таким чином, наночастинки металу знайшли широке застосування для широкого кола полімерних нанокомпозитів з високим ступенем вивільнення іонів металів, що призводить до антимікробної активності [45].

1.2. Класифікація нанокомпозитів

Автори [46] визначають, що "Композит - це комбінація двох або більше різних матеріалів, які змішуються, намагаючись поєднати найкращі властивості обох ". Композиційний матеріал складається з двох або більше матеріалів різної природи, що складає єдине ціле і дозволяє одержувати більший спектр експлуатаційних характеристик, ніж у окремо взятих компонентів.

Переважаючий композитний матеріал складається з однієї або декількох розривних фаз, розподілених в одній безперервній фазі. Гібридні компоненти - це ті, що мають декілька розривних фаз різної природи [47-49].

Переривчаста фаза, як правило, є більш важкою і з кращими механічними властивостями, ніж суцільна фаза.

Неперервна фаза називається "матрицею". Переривчаста фаза називається «армуванням, або армуючим матеріалом [50].

Нанокомпозит - це композитний матеріал, в якому один із компонентів має наноскопічний розмір, який становить близько 10-9 м [51-53].

На основі їх інженерних застосувань нанокомпозити можна класифікувати за [54-57]:

- Функціональні матеріали, тобто засновані на електричній, магнетичній та/або оптичній поведінці, наприклад, наночаровий напівпровідник (напівпровідникова надрешітка), що складається з чергування шару монокристалічних GaAs та $GaAl_xAs_{1-x}$

- Конструктивні матеріали, тобто на основі їх механічних властивостей.

Також, наноконпозити класифікують за природою основи [55]:

- Полімерна основа
- Не полімерна основа

Наноконпозити на не полімерній основі можуть бути класифіковані [54]:

- Металевий / металевий наноконпозит
- Металевий / керамічний наноконпозит
- Керамічний / керамічний наноконпозит

Наноконпозит метал / метал [56]:

Біметалічні наночастинки у формі сплавів або серцевинних оболонки досліджуються через поліпшені каталітичні властивості та зміни електронних та оптичних властивостей, пов'язаних з окремими металами. Це обумовлює їх цікаві фізико-хімічні властивості, що є результатом поєднання двох видів металів та їх тонких структур.

Наноконпозити з металу / кераміки [56]:

У таких типах конпозитів поєднуються електричні, магнітні, хімічні, оптичні та механічні властивості обох фаз. Зменшення розміру компонентів до нанорозмірних компонентів викликає поліпшення вищезазначених властивостей і призводить до нового застосування.

Керамічні / керамічні наноконпозити [56]:

Керамічні наноконпозити можуть вирішити проблему розривів та переломів на штучних суглобах-імплантатах. Це підвищить мобільність пацієнта та усуне високу вартість операції.

Наноконпозит на основі полімеру класифікують [55]:

- Полімер / керамічний наноконпозит
- Наноконпозит неорганічного / органічного полімеру

- Неорганічний / органічний гібридний нанокompозит
- Полімерний / шаруватий силікатний нанокompозит
- Полімер / полімерний нанокompозит
- Біокompозит

Полімер / керамічний нанокompозит [58]:

Нанокompозити складаються з окремих керамічних шарів (товщиною 1 нм), однорідно диспергованих у суцільній матриці. Керамічний шар, як правило, орієнтується паралельно один одному завдяки диполь-дипольній взаємодії.

Натуральна кістка - це нанокompозитна кістка, що складається приблизно з 30% матричного (колагенного) матеріалу та 70% нанорозмірних мінералів (гідроксиапатит).

Нанокompозити неорганічних / органічних полімерів [58]:

Металеві полімерні нанокompозити привертають увагу завдяки унікальним властивостям металевих кластерів, які дисперговані в полімерній матриці. Типовий розмір такого металевого скупчення становить приблизно 1- 10 нм. Властивості кластерів і наночастинок (зазор смуги, спектральні властивості, транспорт електронів) сильно відрізняються від властивостей сипучих матеріалів та окремих атомів чи молекул.

Розмір гранули залежить від рухливості атомів металу на поверхні полімеру. Наприклад, у випадку поліметрілметакриліту (РММА) полімер розміру кластера залежить від кількості з'єднаних полімерів, що, змінює рухливість атомів металів.

Неорганічний / органічний гібридний нанокompозит [58]:

Гібридні неорганічні / органічні матеріали - це не просто фізичні суміші, а їх можна визначити як нанокompозити з органічно-змішаними та неорганічними компонентами. Гібриди є гомогенною системою, отриманою з мономерів та змішуваних органічних / неорганічних компонентів, або гетерогенними системами (нанокompозити), де хоча б один з компонентів має розмір нанометра.

Полімерні / шаруваті силікатні нанокомпозити [58]:

Матеріали з нанокомпозитів з полімерних / шаруватих силікатів (PLS) викликають значний інтерес до досліджень полімерних наук. В останні роки нанокомпозити PLS викликають великий інтерес як у промисловості, так і в наукових газулях, оскільки вони часто демонструють неабиякі вдосконалення матеріалів у порівнянні з незайманим полімером та звичайними макро- і мікрокомпозитами.

Гекторит і монтморилоніт є одними з найпоширеніших шаруватих силікатів типу смектиту для отримання нанокомпозитів.

Біокомпозити [58]:

Метали та металеві сплави застосовуються в ортопедії, стоматології та інших сферах застосування.

Кераміка використовується з акцентом на їх хімічно інертну природу, або на високу біоактивність. Всі полімери використовуються для заміщення м'яких тканин і використовуються для багатьох інших неструктурних застосувань [46].

Залежно від типу наповнювача, тобто нанорозмірного матеріалу нанокомпозитів, для застосування зондування вони поділяються на [51]:

- нанокомпозити на основі оксиду металу - оксиди металів,
- нанокомпозити на основі полімерів,
- нанокомпозити на основі вуглецю
- Нанокомпозити на основі благородних металів

Завдяки великим співвідношенням сторін (тобто співвідношенню розміру до об'єму), розміру субмікрометра та унікальним властивостям, наносенсори, нанопроби та інші наносистеми роблять революцію в галузі хімічного та біологічного аналізу. Каталіз, розділення, сорбція та паливні елементи - це інші важливі поля для нанокомпозитів. Нанокомпозити можна розглядати як тверді структури з повторною мірою нанометрової відстані між різними фазами [55].

Як правило, нанокompозити класифікуються як неорганічні матриці (неорганічно-неорганічні нанокompозити), органічні наповнювачі в органічних (органічно-органічні нанокompозити) та гібридні матеріали, тобто органічні в неорганічних або неорганічні в органічній матриці [58].

1.3. Срібловмісні нанокompозити та методи їх одержання

Протягом останніх десятиліть постійно зростає інтерес до вивчення нанорозмірних частинок різних металів та їх оксидів [1,2,4,59].

Це пов'язано з їх унікальними характеристиками, що кардинально відрізняються від їх аналогів що мають розміру 10^{-3} . Отже, цей факт відкриває нові можливості для різноманітних застосувань наноматеріалів, що мають поліфункціональні властивості у галузях промисловості. Гібридні матеріали, що містять наночастинки срібла, демонструють перспективні особливості для моделювання каталітичних систем. Вони в даний час широко використовуються в оптоелектроніці та нанофотоніці [5-10].

У свою чергу, нанокompозитні матеріали [10-12], що містять наночастинки срібла знайшли широке застосування як ефективні антибактеріальні та противірусні препарати. Протягом останніх років (через появу мікроорганізмів стійкий до відомих антимікробних засобів), попит на нові високоефективні речовини для просочення перев'язувальних матеріалів у медичних установах, а також для формування антимікробних покриттів для забезпечення стерильних умов у біологічних та медичних лабораторіях, для упаковки харчових продуктів, для проектування протиімкробних повітряних фільтрів вентиляції лікарень та мікробіологічних лабораторій тощо. Наночастинки металів, так як мідь, срібло та цинк, є у фокусі дослідників, що займаються розробкою ефективних протимікробних препаратів завдяки їх біоцидній активності та високій стійкості в екстремальних умовах [60].

Добре відомо, що срібло має широку антибактеріальну дію виявляючи низьку токсичність по відношенню до ссавців клітини [2].

Розробка таких матеріалів неможлива без фундаментальних досліджень та вивчення їх будови, фізико-хімічних та механічних властивостей. У дослідженнях [58] показано, що фізичні, механічні та антимікробні властивості нанокомпозитів, що містять Ag, та отримані хімічним або термічним відновленням іонів Ag^+ у комплексах поліелектролітів і металів є мало дослідженими. Розширення сфери практичного використання нанодисперсного срібла, в першу чергу, пов'язане із вдосконаленням методів одержання частинок необхідної форми і розмірів, стабілізацією дисперсій, а також створенням нових полімерних композитів на його основі.

Найбільш поширеним методом одержання дисперсій срібла залишається його відновлення зі сполук у конденсованій фазі [60]. Також, є відомості про експериментальні дані, пов'язані із фотографічними процесами [61], виготовленням дзеркал [62], використанням срібла в клеях і герметиках [60-62].

Одним із напрямів методів синтезу одновимірних наноструктур срібла, є синтез у вигляді нановолокна для зниження порога перколяції в електропровідних системах та антимікробних технологіях [63-64].

Срібло, як правило, використовується у формі нітратів для індукування антимікробних ефектів. Але коли використовуються наночастинки срібла, спостерігається значне збільшення доступної площі поверхні [22]. Найбільш виражений вплив наночастинок срібла полягає у метаболічній активності та мембрані. Це завдає шкоди клітинам та може призвести до великої кількості вторинних ефектів, таких як пошкодження ДНК [65].

Наночастинки срібла мають здатність адгезії до клітинної стінки бактерій і згодом проникати в неї, викликаючи проникність зміни клітинної мембрани, а згодом і загибель клітин [35.]. Також на поверхні клітини утворюється «яма», що збільшує накопичення наночастинок срібла на поверхні клітини [66]. Утворення вільних радикалів наночастинками срібла

також може розглядатися як пояснення загибелі клітин. Результати електронно-спінової резонансної спектроскопії свідчать про утворення вільних радикалів наночастинками срібла, коли вони контактують з бактеріями. Ці радикали можуть пошкодити клітинну мембрану і зробити її пористою, що призводить до її загибелі [67-68]. Незважаючи на всі ці механізми, вивільнення іонів срібла наночастинками також пропонується як основний токсичний механізм [69].

Металічне срібло широко використовується у нанодисперсній формі. Це обумовлено стабільністю, високою електропровідністю і каталітичною активністю, можливістю його одержання в м'яких умовах різними методами. Це знаходить все більш широке застосування в нанотехнологіях [67].

Високостійкі наночастинки срібла «*in situ*» синтезуються в гідрогелевих системах шляхом відновлення аргентум нітрату боргідридом натрію як відновником. Наноккомпозит срібла виявляє високу антибактеріальну активність на грампозитивні та грамнегативні мікроорганізми. Напівпроникаючі гідрогелі полімерної системи (IPN), що містять ланцюги полівінілпіролідону фізично були дисперговані у гелі поліакриламідю. Їх використано як нанореактори для одержання та стабілізації наночастинок металу [70].

Наночастинки срібла, здатні повністю усунути бактерії протягом 24 годин, тоді як мікрокомпозит, що містить 1,9 мас.% срібла, вбиває лише близько 80% бактерій за той же час. Швидкість вивільнення іонів срібла з наноккомпозитів приблизно на порядок вище порівняно з мікрокомпозитами через значно більшу питому поверхню наночастинок [32].

1.4. Використання срібловмісних наноккомпозитів

Одним із перспективних напрямків є розробка та дослідження полімерних наноккомпозитів. На сьогоднішній день композитні матеріали досить відомі та широко використовуються в медицині, будівництві, в

матеріалах для авіаційної та ракетної техніки, а галузі судобудівництва, залізничного транспорту, сільського господарства, в нафтовій промисловості. Незважаючи на це все одно існує постійний попит на нові композити з бажаними властивостями [4].

У роботі [71], проведено аналіз наночастинок срібла з нанорозмірними та суміжними композиційними матеріалами, а також їх застосування для каталізу, наноелектроніки, фотоніки та зниження порогу проникнення нановолокна для провідних систем. Основна увага зосереджена на керованому синтезі наночастинок срібла, що мають чітко визначені форми та розміри, та їх стабілізації у дисперсному стані. Оцінено одночасне утворення наночастинок срібла та полімерної матриці «in situ» з метою одержання високоефективних композицій.

Одержаний [72] біоактивний полімерний концентрат, що містить наночастинок срібла, використовувався для одержання волокнистих та легких матеріалів. Вони характеризуються пролонгованим бактеріостатичним ефектом. Ефективність використання біоактивних добавок підтверджено під час виготовлення волокнистих матеріалів (поліпропіленових і поліефірних волокон, бікомпонентних волокон і готових текстильних виробів на їх основі), а також литтєвих виробів, які одержані методом лиття під тиском термопластів.

Нанопокриття - це відносно нова технологія у галузі виробництва текстилю [53]. Останнім часом привертає до себе увагу завдяки широким дослідженням та розробкам. Полімерні нанокомпозитні покриття, де наночастинок дисперговані в полімерних матрицях, використовуються для нанесення покриттів на різні поверхні. Полімерні покриття на основі нанокомпозитів є найбільш перспективним способом розробки багатофункціонального та «інтелектуального» високоефективного текстилю.

Нанокомпозити включають матеріали, що мають принаймні один фізичний вимір у нанометровому діапазоні. Нанокомпозитна наука створює гнучку платформу для розробки деяких нових наноматеріалів, що мають

різні властивості та функціональні можливості, що робить його придатним, при лікуванні онкологічних захворювань [77].

Відсутність клітинної специфічності препаратів зумовлює необхідність використання цільової доставки ліків [51-55]. Нанокompозити проектують і створюють ефективні багатофункціональні групи, як необхідні для націлювання, доставки протиракового препарату.

Біонанокompозити, такі як наногелі, інтеркалізуються клітинами-мішенями, уникають накопичення в нецільових тканинах і мінімізують шкідливі побічні ефекти.

Отже, мінімізувати токсичність для здорових клітин під час хіміотерапії системами доставки наночастинок дозволяють підвищувати швидкість одуження пацієнтів [55]. Молекулярні транзакції взаємодіють між собою всередині людського тіла на молекулярному рівні [2]. Орієнтація на конкретні клітини, тканини чи органи можлива завдяки молекулярному зв'язку між нанокompозитом та біологічною структурою. Біологічний зв'язок нанокompозитів, завантажених лікарськими засобами, з рецепторами ракових клітин та відповідає за цільову доставку.

Дослідники [47] розробили метод виготовлення анодів для літєвих іонних батарей із композиту, утвореного з наносфер кремнію та наночастинок вуглецю. Аноди, виготовлені з нанокompозиту кремній-вуглець, тісніше контактують з літєвим електролітом, що дозволяє швидше акумулювати або вивільнити електричний струм [80].

Нанокompозит з целюлозних матеріалів і нанотрубок може бути використаний для виготовлення електропровідного паперу. У разі коли електропровідний папір просочений електролітом, відбувається утворення гнучкий гальванічний елемент [57].

РОЗДІЛ II. СИНТЕЗ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СРІБЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

2.1. Синтез срібловмісних наноккомпозитів отриманих хімічним відновленням іонів срібла в полімерних плівках

Для досліджень [74] використовували використовували слабкі поліелектроліти: (ПЕ): 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%-них водних розчинів пектину й ПЕІ, взятих у мольному співвідношенні 1:1, при $T = 20 \pm 2$ °C. 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 самої 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 з концентрацією 0,1 моль/л. При цьому прозорі безбарвні плівки ПЕК набували темно-червоного кольору. Сорбційну ємність (A , ммоль/г) плівок обчислювали за формулою:

$$A = (C_{II} - C_P)V/m,$$

де m – наважка сорбенту; V – об’єм розчину; C_{II} 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 – борогідрид натрію NaBH_4 , гідразин N_2H_4 та аскорбінова кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Відновлення іонів Ag^+ за допомогою NaBH_4 (МС $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 3,0$) проводили у лужному середовищі при рН 10,8, яке досягалося в процесі реакції у водному розчині протягом 3 год при $T = 20 \pm 2$ °С (до припинення виділення бульбашок газу).

Відновлення іонів Ag^+ за допомогою N_2H_4 (МС $[\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{Ag}^+] = 3,0$) проводили у лужному середовищі при рН 13 (МС $[\text{NaOH}] : [\text{N}_2\text{H}_4] = 1,0$) у водному розчині протягом 3 год при $T = 60 \pm 2$ °С.

Відновлення іонів Ag^+ за допомогою аскорбінової кислоти (МС $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] : [\text{Ag}^+] = 3,0$) проводили у водному середовищі при рН 2,7 протягом 3 год при $T = 60 \pm 2$ °С.

Концентрація відновників у водних розчинах становила 0,1 моль/л. У результаті відновлення плівки ПЕК, яка містила 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 -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda = 1,54$ Å), монохроматизованому Ni-фільтром, при 22 ± 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. Лінійний нагрів зразків здійснювали зі швидкістю 2,5 °С/хв у температурному інтервалі від –100 до +350 °С.

2.1.1. Дослідження отриманих срібловмісних нанокompatитів на антимікробні властивості

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-агарі на твердому поживному середовищі LB (Luria-Bertani). Чашки Петрі з поживним середовищем LB засівали 10 μL інокуляту тест-мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* з розрахунку $2 \cdot 10^5$ КУО/мл. Плівки нанокompatитів розміром 10 \times 10 мм поміщали на поверхню поживного 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.

2.2. Формування срібловмісних нанокompatитів методом термохімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках

Проводили дослідження [59,4] по одержанню нанокompatитів із наночастинками срібла (Рис. 2.1.).

Термохімічне відновлення іонів Ag^+ в об'ємі ПМК здійснювали шляхом нагрівання плівок поліелектроліт-металічних комплексів у діапазоні температури 100–160 °С протягом 30 хвилин. Зразки нагрівали в пічці за допомогою високоточного терморегулятора VRT-3. Точність вимірювання температури $\pm 0,5$ °С.

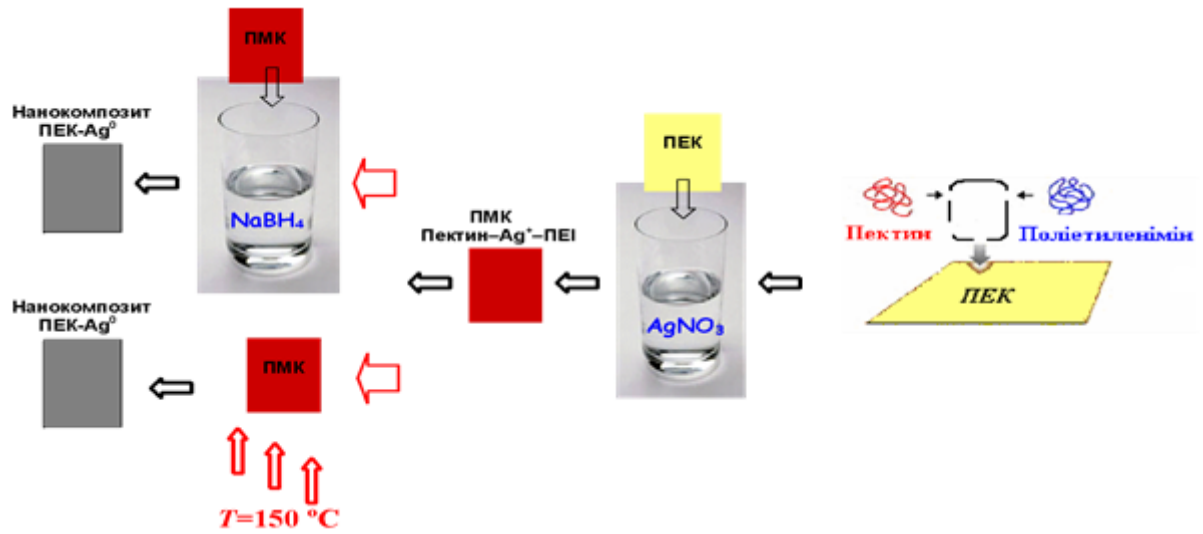


Рис. 2.1. Загальна схема синтезу срібловмісних нанокомпозитів

2.3. Методи дослідження срібловмісних нанокомпозитів

2.3.1. Електронна мікроскопія

Скануюча електронна мікроскопія [75] (сканування поверхні) використовується для дослідження поверхневої структури мікрооб'єкта і є ефективною для дослідження різного роду мембран та полімерних волокон (Рис. 2.2.).

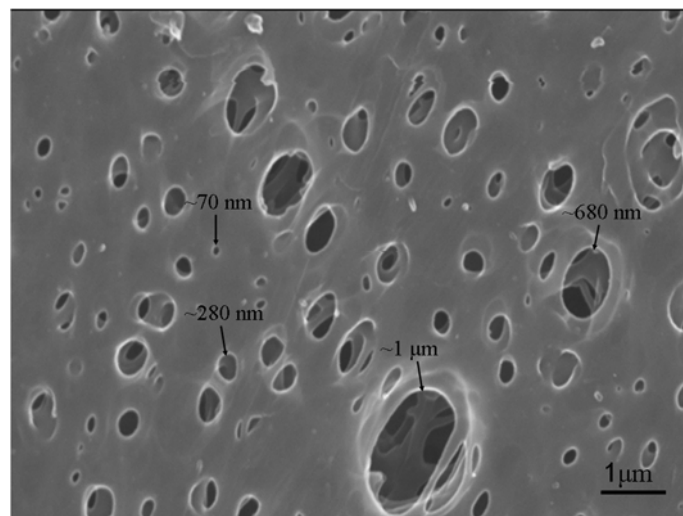


Рис. 2.2. Фото поверхні мембрани за допомогою скануючого електронного мікроскопа

Трансмісійна електронна мікроскопія (на просвіт) використовується для дослідження плівок товщиною менше 100 нм. Труднощі викликає складна методика приготування ультратонких плівок. Може використовуватись для дослідження полімерних композитів та нанокompозитів. Вивчення розміру та форми наночастинок. (мал. 2.3.) [76].

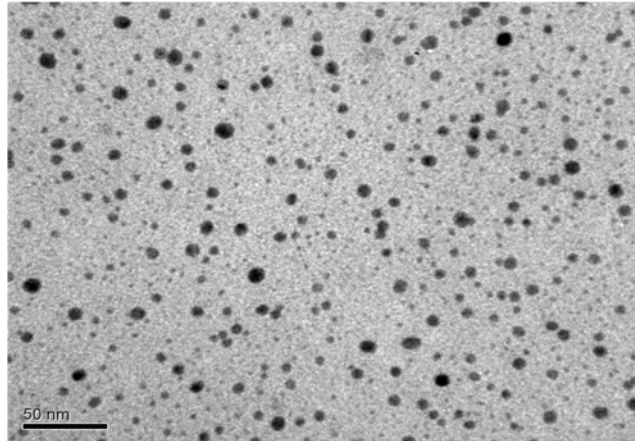


Рис. 2.3. Фото плівки зроблене за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа

Результати дослідження однакових нанокompозитів методом трансмісійної і скануючої електронної мікроскопії представлені на фото (Рис. 2.4.).

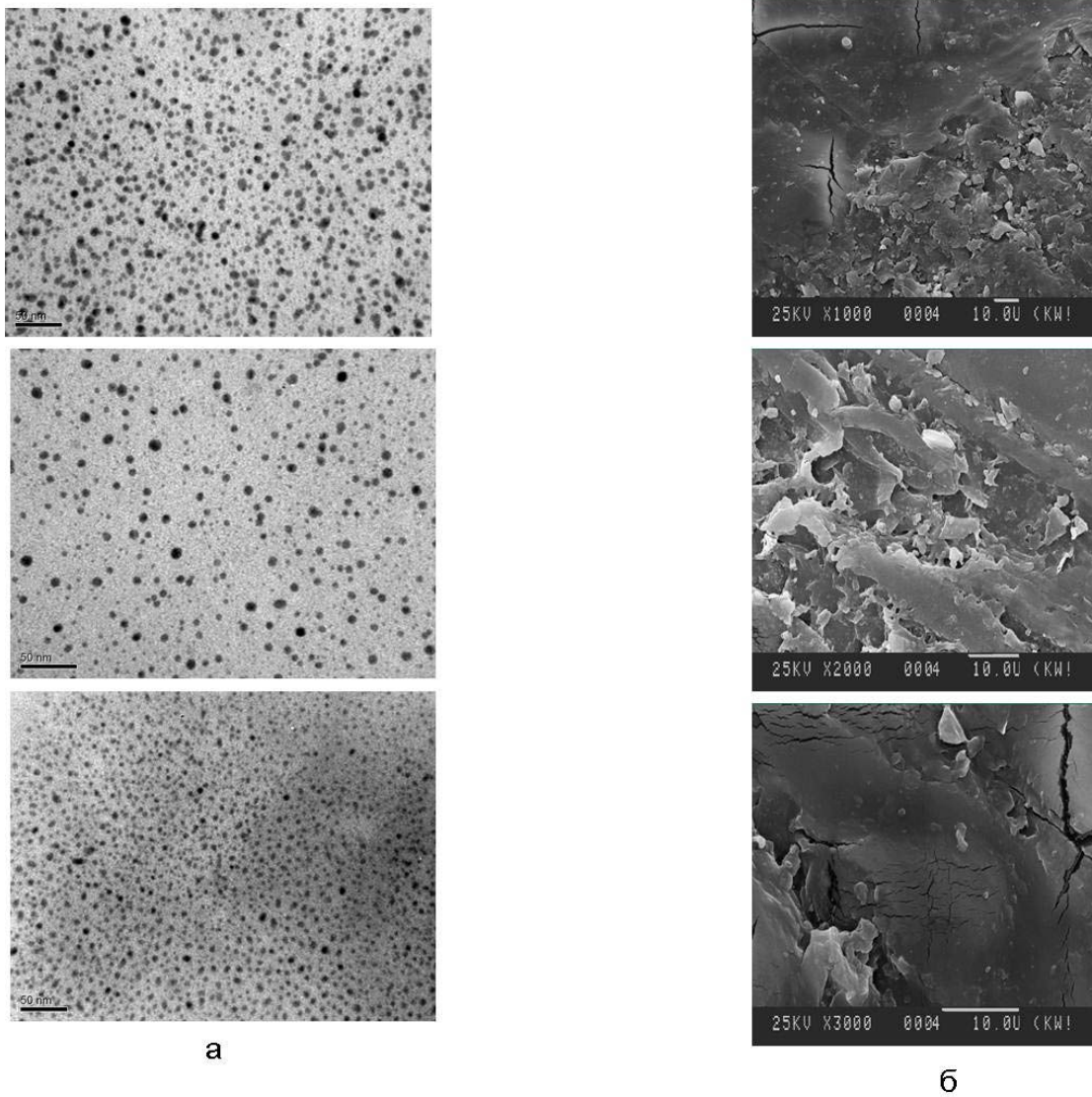


Рис. 2.4. а. Transmission Electron Microscopy, TEM
 б. Scanning Electron Microscopy, SEM

Ефективним методом дослідження нанокомпозитів є метод трансмісійної електронної мікроскопії.

2.3.2. Метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів

Для дослідження структури полімерних матеріалів використовують метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів і малокутового розсіювання рентгенівських променів [2].

Рентгеноструктурний аналіз заснований на використанні рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі в інтервалі від 0,1 до 100 Å.

Відмінності методів: WAXS 2-180° град. (як правило з 3 до 40-60°), на відбиття і на просвіт (працюємо переважно на просвіт зразків), молекулярний рівень, SAXS (від 5 мін. до 5-6°) у вакуумі і більша роздільна здатність 5-6 мін. (на просвіт) надмолекулярний рівень до 100 нм.

Одним із основних компонентів рентгенівських установок є рентгенівська трубка, яка генерує рентгенівське випромінювання. Для дослідження полімерних матеріалів як правило використовують рентгенівську трубку із мідним анодом ($\lambda=0,154$ нм для $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) (Рис. 2.5.).

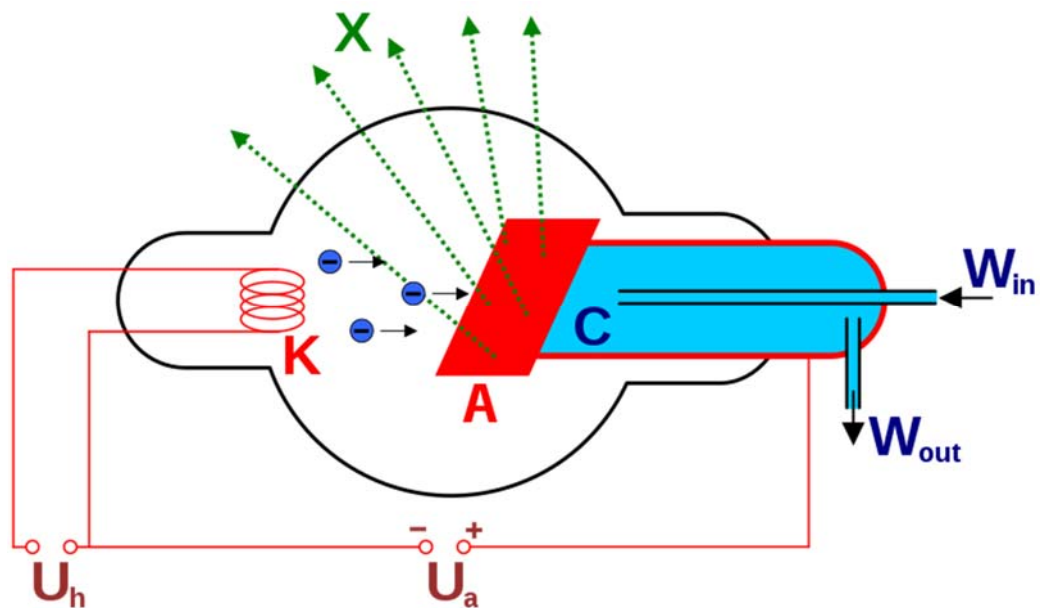


Рис. 2.5. Рентгенівське випромінювання

У рентгенівських трубках електрони, випущені катодом при нагріванні, прискорюються під дією різниці електричних потенціалів між анодом і катодом (при цьому рентгенівські промені не генеруються, бо прискорення надто мале) і вдаряються в анод, де відбувається їхнє різке гальмування. При цьому при вибиванні електронів із внутрішніх електронних оболонок атомів анода порожні місця в оболонках займаються іншими електронами атома.

При цьому випромінюються рентгенівські промені з характерним для матеріалу анода спектром енергій.

На Рис. 2.6. наведено блок-схема рентгенівського дифрактометра. Рентгенівське випромінювання генерується рентгенівською трубкою, розсіюється на структурних елементах зразка і фіксується детектором та передається на комп'ютер у вигляді графіка. На Рис. 2.7. наведена схема розсіювання рентгенівських променів на структурних елементах зразка.

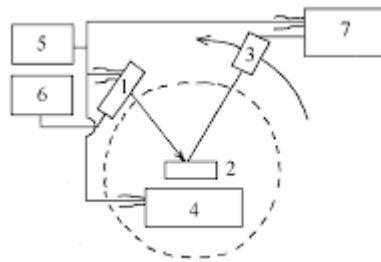


Рис 2.6. Блок-схема рентгенівського дифрактометра

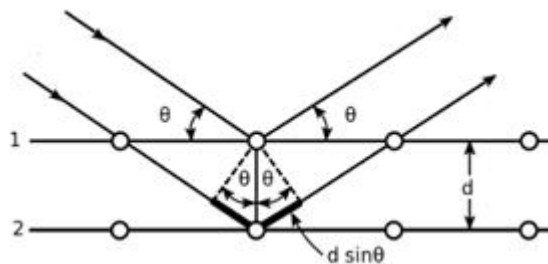


Рис. 2.7. Розсіювання рентгенівських променів на структурних елементах зразка

Загальний вигляд рентгенівської дифрактограми аморфного полімеру являє собою залежність інтенсивності рентгенівських променів розсіяних на структурних елементах зразка від кута розсіювання. При дослідженні на просвіт, трубка і зразок є нерухомими, а обертається детектор.

Методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів можна одержати певні структурні параметри.

Полімери можуть мати аморфну і аморфно-кристалічну структуру. Полімер не може кристалізуватися на 100%. Ступінь кристалізації складає близько 90% [77].

Структура аморфних полімерів може бути різною [78]. Лінійний полімер (поліетиленімін) – має один аморфний максимум, який характеризує ближнє упорядкування макроланцюгів даного полімеру. Вершина максимуму в області кута $19,2^\circ$ означає що при цьому куті під рентгенівське випромінювання попадає максимальна кількість структурних елементів даного полімеру. Лінійно-розгалужений полімер (П4ВП): аналіз атомного складу макромолекул П4ВП показав, що малоінтенсивний максимум при $2\theta_{\max} \approx 10,6^\circ$ характеризує ближнє упорядкування основних макроланцюгів, а при $2\theta_{\max} \approx 19,7^\circ$ – їхніх бокових відгалужень (піридинових циклів). Зшитий епоксидний полімер – епоксидна смола ЕД-20 + отвердник – триетилентетрамін. Аналіз атомного складу показав, що більш інтенсивний максимум характеризує структуру ЕД-20, а менш інтенсивний отвердника ТЕТА. (Рис. 2.8.)

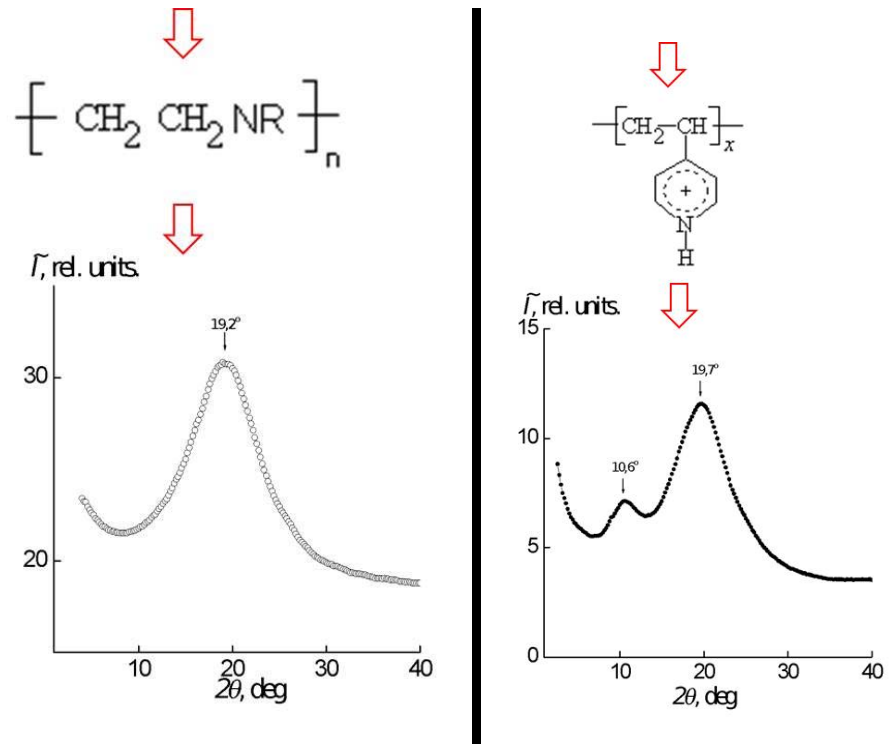


Рис 2.8. а. Лінійний полімер (Поліетиленімін)

б. Лінійно-розгалужений полімер (П4ВП)

(дифрактограми отримані в ІХВС НАНУ)

Структура аморфно-кристалічних полімерів. Аморфно-кристалічний полімер – пектин характеризується наявністю аморфного гало (аморфної складової) і кристалічних максимумів (кристалічної складової) (Рис. 2.9.).

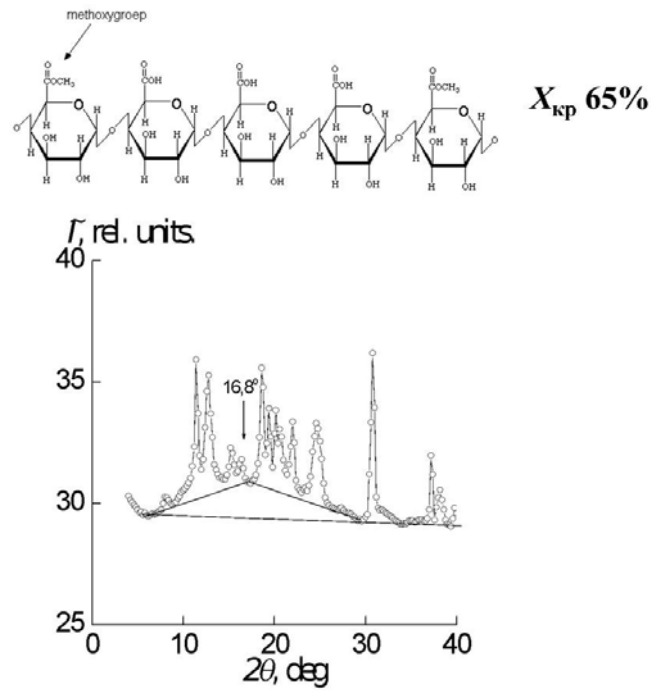


Рис. 2.9. Аморфно-кристалічний полімер – пектин
(дифракторграми отримані в ІХВС НАНУ)

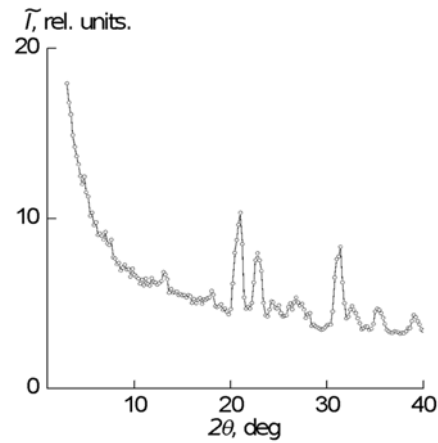


Рис. 2.10. Структура кристалічних речовин – LiClO_4
(дифракторграми отримані в ІХВС НАНУ)

Кристалічні речовини. На дифрактограмі LiClO_4 спостерігаються кристалічні максимуми і відсутнє аморфне гало. Ступінь кристалічності 85% (Рис. 2.10.).

2.3.2. Електрофізичні методи дослідження (вимірювання електропровідності)

Оцінку питомого опору композитів проводили шляхом вимірювання опору (R) плівок полімерів на постійному струмі (різниця потенціалів між електродами 10 В) двохелектродною схемою за допомогою тераомметра Е6-13А [78]. Для проведення вимірювань однорідну плівку завтовшки 0,001 м поміщали між плоскими нікелево-бронзовими електродами діаметром 0,015 м. З метою забезпечення надійного контакту електродів з полімерною плівкою на них тиснули тиском, який дорівнює 0,1 МПа. Дослідження температурної залежності електропровідності проводили за лінійної швидкості розігріву зразка 3 К/хв. Дослідження проводили у температурному інтервалі від 293 до 423 К. Значення електропровідності σ (См/м) обраховували зі співвідношення:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S},$$

де R – опір зразка, виміряний тераомметром;

h – товщина зразка;

S – площа зразка.

Вимірювання проводили на трьох зразках одного полімеру з подальшим усередненням отриманих результатів.

РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИМІКРОБНОЇ ДІЇ СРІБЛОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ (результати та їх обговорення)

3.1. Вплив типу відновника на структуру, морфологію та властивості срібловмісних наноккомпозитів, отриманих шляхом хімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках

Методом рентгеноструктурного аналізу було встановлено [79], що стехіометричний ПЕК, утворений еквімольними кількостями аніонного та катіонного поліелектролітів пектину та поліетиленіміну, характеризується близьким упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів (ПЕ), які входять до його складу. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі зразка ПЕК одного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 20,8^\circ$ (Рис. 3.1., крива 1).

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

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

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

Сорбція AgNO_3 зразком ПЕК та формування поліелектроліт-металічних комплексів пектин- Ag^+ -ПЕІ супроводжується зміною дифракційної картини. На дифрактограмах з'являється інтенсивний дифузний дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує структуру поліелектроліт-металічного комплексу пектин- Ag^+ -ПЕІ (крива 2) [63]. Водночас зникає аморфне гало при $2\theta_m \sim 20,8^\circ$, 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 мольним співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+] = 3,0$, яке є оптимальним [63], з утворенням нанокompозиту на основі ПЕК і наночастинок Ag на дифрактограмі (Рис.3.1., крива 3) відсутній дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 11,2^\circ$, який характеризує структуру поліелектроліт-металічних комплексів, і з'являються два інтенсивні максимуми при $2\theta_m = 38,2^\circ$ 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 [2]:

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

де K – стала, пов'язана з формою кристалітів (при невідомій їх формі $K = 0,9$), а β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) синглетного дифракційного максимуму дискретного типу, показала, що для срібловмісних нанокompозитів, одержаних відновленням іонів срібла борогідридом натрію $L \approx 2,3$ нм (Рис.3.1., крива 3).

Срібловмісні нанокompозити пектин–Ag–ПЕІ, одержані 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 $L \approx 3,5$ і $3,4$ нм відповідно.

Аналіз мікрофотографій срібловмісних нанокompозитів, отриманих хімічним відновленням іонів срібла за допомогою різних відновників [64], показав, що найменший розмір наночастинок утворюється при відновленні іонів срібла борогідридом натрію (3,8 нм), а найбільший – при відновленні аскорбіновою кислотою (17,5 нм) (Рис. 3.2). 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 наноккомпозитів.

Аналіз термомеханічної кривої плівки ПЕК (Рис. 3.3.а, крива 1) [81] показав, що температурні переходи, пов'язані з температурою склування і в'язкої течії, лежать у діапазонах 25–145 °С і 265–335 °С відповідно. Крім того, в інтервалі температур 150–245 °С спостерігається температурний перехід, обумовлений плавленням кристалітів пектину в ПЕК (криві 1, 2) [1].

Виявлено різну термомеханічну поведінку срібловмісних наноккомпозитів залежно від типу відновника. На всіх термомеханічних кривих спостерігається температурний перехід у діапазоні температур 195–220 °С, пов'язаний із плавленням пектинової складової наноккомпозитів. Тобто в процесі нагрівання зразків відбувається кристалізація аніонного поліелектроліту з подальшим його плавленням [1]. На термомеханічній кривій наноккомпозиту, отриманого при відновленні іонів срібла за допомогою аскорбінової кислоти, спостерігається температурний перехід у діапазоні температур 120–170 °С, який ймовірно, пов'язаний із кристалізацією та плавленням кристалічної фази, що утворюється внаслідок приєднання надлишку аскорбінової кислоти до ПЕІ. При відновленні іонів срібла за допомогою гідразину формується наноккомпозит з температурою склування $T_g = 83$ °С, тоді як для наноккомпозитів, сформованих із застосування борогідриду натрію чи аскорбінової кислоти, $T_g = 50$ і 69 °С. Такий ефект, імовірно, пов'язаний з вузьким розподілом за розмірами наночастинок срібла в полімерній матриці при використанні гідразину як відновника. Значення температурних переходів досліджуваних полімерних систем наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Температурні переходи срібловмісних наноккомпозитів

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

Дослідження антимікробних властивостей наноккомпозитів ПЕК–Ag, сформованих шляхом хімічного відновлення іонів Ag⁺ у поліелектроліт-металічних комплексах з використанням різних хімічних відновників [82], показали, що вони виявляють високу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli*. Після інкубації протягом 24 год при 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.

Антимікробна активність досліджуваних срібловмісних наноккомпозитів наведена в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Антимікробна активність нанокompозитів ПЕК–Ag

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±0,6	ПЕК–Ag 20±0,6
C ₆ H ₈ O ₆	ПЕК–Ag 18,1±0,6	ПЕК–Ag 18±0,6
Контрольний зразок	ПЕК 0	ПЕК 0

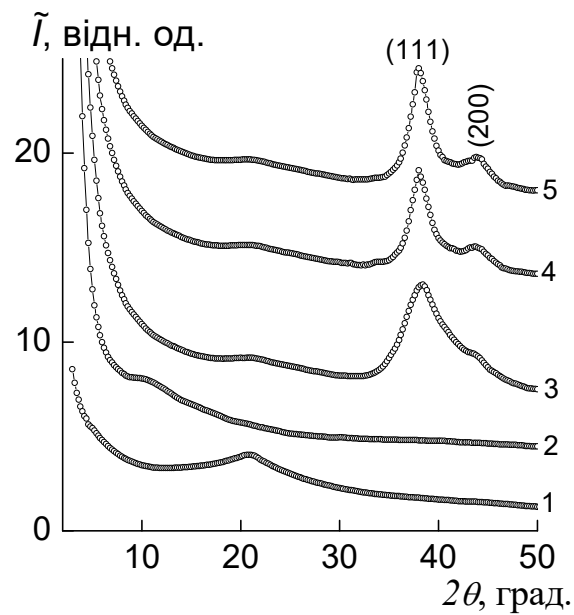
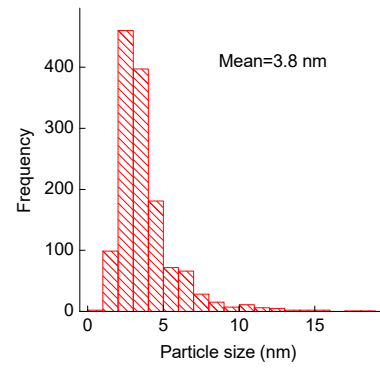
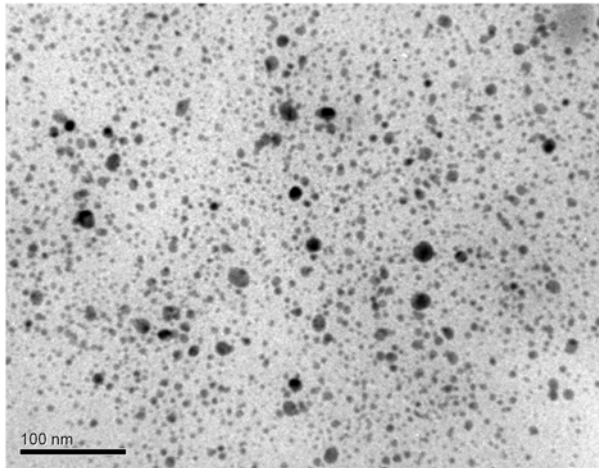
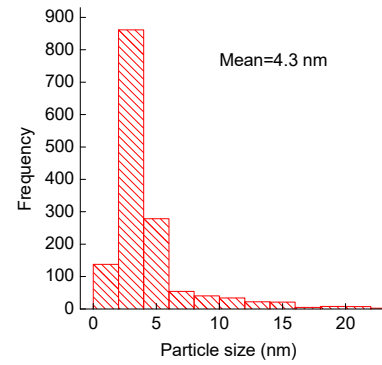
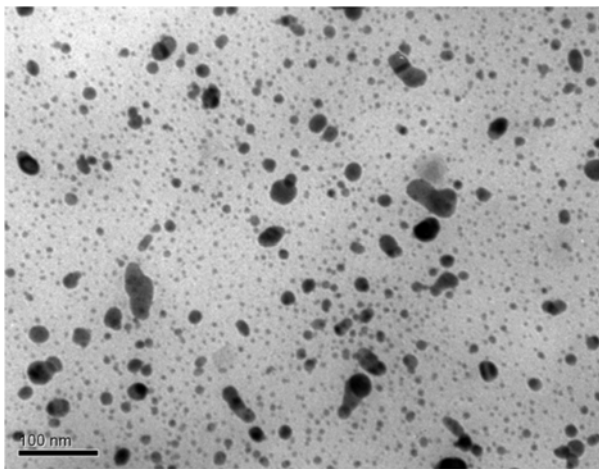


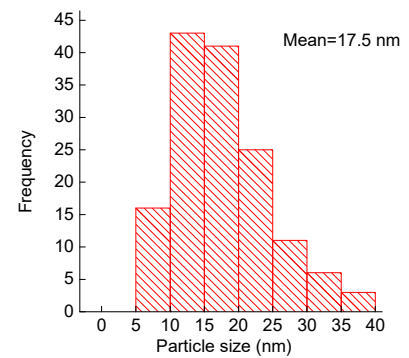
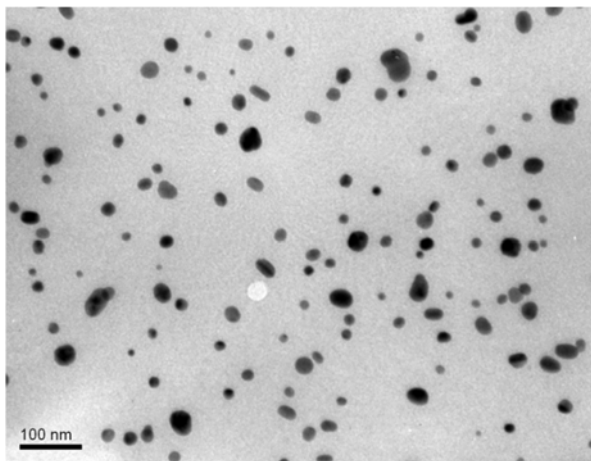
Рис. 3.1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПМК (2) та срібловмісних нанокompозитів, отриманих методом хімічного відновлення іонів срібла за допомогою борогідриду натрію (3), гідразину (4), аскорбінової кислоти (5)



а



б



в

Рис. 3.2. Мікрофотографії ТЕМ срібловмісних нанокompозитів, отриманих відновленням іонів срібла за допомогою різних відновників: (а) борогідриду натрію; (б) гідразину; (в) аскорбінової кислоти.

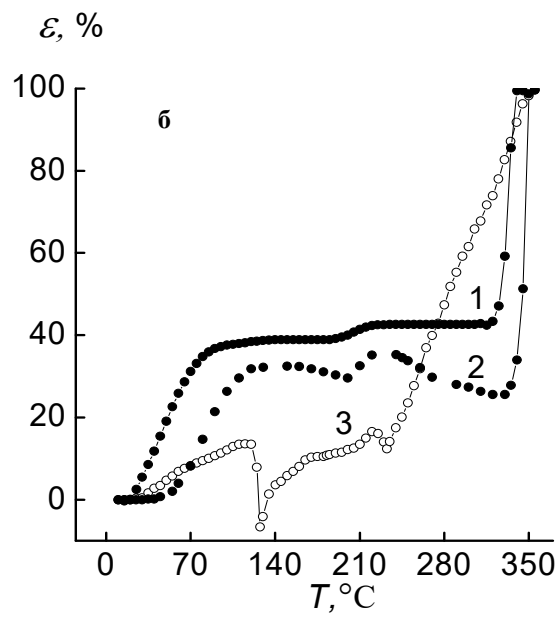
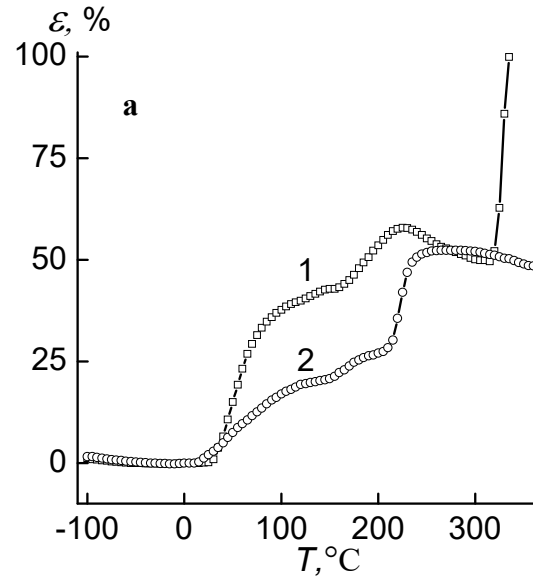


Рис. 3.3. Термомеханічні криві (а) ПЕК (1), пектину (2) та срібловмісних нанокompозитів (б), отриманих хімічним відновленням іонів срібла за допомогою борогідриду натрію (1), гідразину (2), аскорбінової кислоти (3)

3.2. Структура, морфологія та антимікробні властивості срібловмісних наноконпозитів, отриманих шляхом термохімічного відновлення іонів срібла в полімерних плівках

Аналіз дифрактограм срібловмісних наноконпозитів [83], одержаних шляхом термохімічного відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах у широкому діапазоні температур (100–160 °C) показав, що при поступовому підвищенні температури до 150 °C зростає вміст наночастинок срібла в полімерній матриці. На це вказує збільшення інтенсивності двох дифракційних максимумів при $2\theta_m = 38,2^\circ$ та $43,8^\circ$, які характеризують структуру металічного срібла в системі (Рис. 3.4., криві 3–8). Подальше підвищення температури до 160 °C не змінило інтенсивності дифракційних максимумів, що характеризують структуру срібла (Рис. 3.4. , криві 8–9).

Тому, згідно з даними ширококутової рентгенографії, можна зробити висновок, що оптимальною температурою для відновлення іонів Ag^+ в поліелектроліт-металічних комплексах (з утворенням наноконпозиту) є 150°C. У свою чергу, виявлено, що термохімічне відновлення іонів срібла відбувається за рахунок перенесення електронів від атомів азоту поліетиленіміну до іонів Ag^+ .

Наноконпозити ПЕК–Ag, сформовані шляхом термохімічного відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах при $T = 150^\circ\text{C}$ протягом 30 хвилин (Рис. 3.5.), демонструють вищу антимікробну активність проти штамів *S. aureus* та *E. coli* порівняно з наноконпозитами ПЕК–Ag, синтезованими хімічним відновленням. Після інкубації протягом 24 год при 37°C можна спостерігати чітку зону навколо контурів плівок, що підтверджує пригнічення росту бактерій.

Діапазон зони інгібуючого зростання бактерій *S. aureus* становив 27,6мм для зразків, сформованих термохімічним відновленням, і 18,2 мм для тих, що отримані шляхом хімічного відновлення. Для *E. coli* ці значення 26,6 мм і 17,6 мм, відповідно (табл.3.3.).

Таблиця 3.3.

Антимікробна активність нанокompозитів ПЕК–Ag, отриманих методом термохімічного та хімічного відновлення іонів срібла

Метод одержання нанокompозитних плівок	Діаметр інгібуючої зони, мм	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
Термохімічне відновлення	ПЕК–Ag 27,6±1,2	ПЕК–Ag 26,6±1,2
Хімічне відновлення	ПЕК–Ag 18,2±0,8	ПЕК–Ag 17,6±0,6
контрольний зразок	ПЕК 0	ПЕК 0

Аналіз таблиці 3.3., дозволяє зробити висновок, про те що термохімічне відновлення є більш ефективним методом одержання срібловмісних нанокompозитів антимікробною активністю.

У контрольних зразках (полімерна плівка без наночастинок) спостерігався активний ріст досліджуваних бактерій.

Проведені дослідження особливостей структурної організації та антимікробних властивостей нанокompозитів на основі пектину, поліетиленіміну та наночастинок Ag. Встановлено, що при хімічному відновленні іонів срібла за мольного співвідношення $[BH_4^-]:[Ag^+] = 2,0$ повною мірою реалізується структурний прояв наночастинок срібла. Вперше розроблено новий метод отримання срібловмісних нанокompозитів – термохімічним відновленням іонів срібла в поліелектроліт-металічних комплексах. Виявлено, що при термохімічному відновленні іонів Ag^+ оптимальною температурою процесу є 150 °C. Дослідження антимікробних властивостей отриманих нанокompозитів показали, що вони володіють високою антимікробною активністю щодо штамів *S. aureus* та *E. coli*.

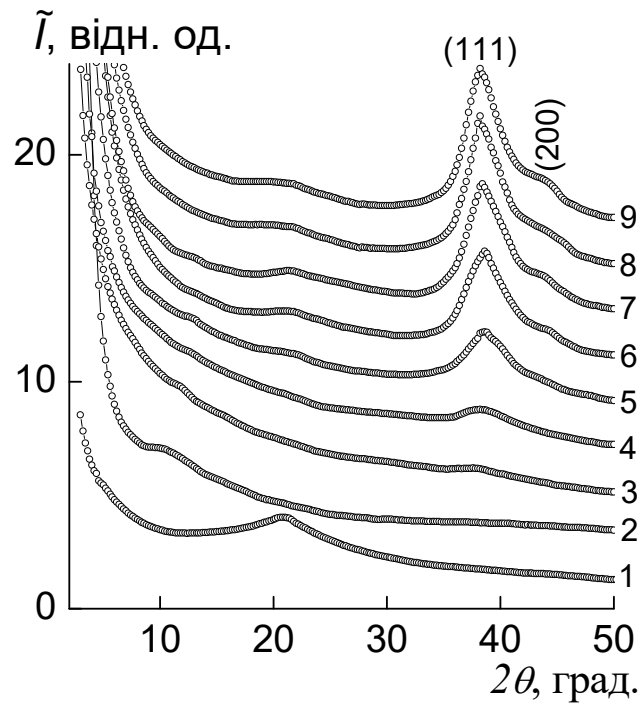


Рис. 3.4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (крива 1), ПМК (крива 2) та срібловмісних нанокompозитів, одержаних методом термохімічного відновлення іонів срібла протягом 30 хв за температури 100 (крива 3), 110 (крива 4), 120 (крива 5), 130 (крива 6), 140 (крива 7), 150 (крива 8), 160 °С (крива 9)

Аналіз дифрактограми 3, свідчить, що оптимальна температура для термохімічного відновлення є 150°C. При температурі 150°C та 160°C піки є однаковими.

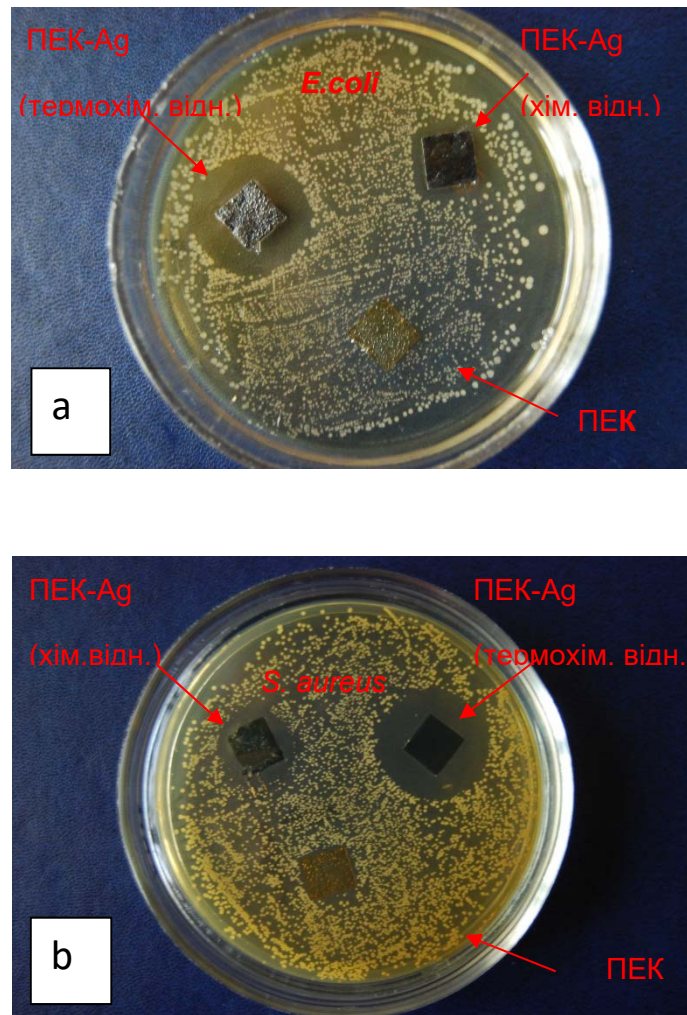


Рис. 3.5. Зображення результатів випробувань антимікробної активності для нанокмпозитів ПЕК–Ag, одержаних шляхом хімічного та термохімічного відновлення іонів Ag^+ проти штамів *E. coli* (a) та *S. Aureus* (b)

Аналіз Рис. 3.5., дозволяє зробити висновок, що при термохімічному відновленні срібловмісний нанокмпозит має більшу антимікробну властивість.

3.3. Вплив концентрації наночастинок срібла в полімерних плівках на антимікробну активність нанокомпозитів

Аналіз даних антимікробної активності срібловмісних нанокомпозитів на основі поліелектролітних комплексів пектин–поліетиленімін показав, що антимікробна активність проявляється при 0,1,-0,5 мас.% срібла в плівках лише для грам-позитивної бактерії *S. aureus*. При збільшенні вмісту наночастинок срібла в полімерних плівках антимікробна активність зростає [82].

Таблиця 3.4.

<i>d</i> зразка		Діаметр зони		Назва зразка
<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	
10	10	–	12	пектин-ПЕІ1-1Agтерм.відн.150°С-30minC _{AgN03} мас.=0,1
10	10	–	12	пектин-ПЕІ1-1Agтерм.відн.150°С-30minC _{AgN03} мас.=0,5
10	10	11	12	пектин-ПЕІ1-1Agтерм.відн.150°С-30minC _{AgN03} мас.=1
10	10	10	12	пектин-ПЕІ1-1Agтерм.відн.150°С-30minC _{AgN03} мас.=5
10	10	16	15	пектин-ПЕІ1-1Agтерм.відн.150°С-30minC _{AgN03} мас.=10

3.4. Вплив типу відновника на електропровідні властивості срібловмісних нанокомпозитів

Вивчення частотної залежності реальної частини комплексної електропровідності $\sigma_{ac}(f)$ показало [78], що ІРЕС і нанокомпозит ІРЕС – Ag, отримані з гідразину та аскорбінової кислоти, демонструють діелектричні

властивості, наноккомпозит ІРЕС – Ag, отриманий з боргідриду натрію є напівпровідником (рис. 4а).

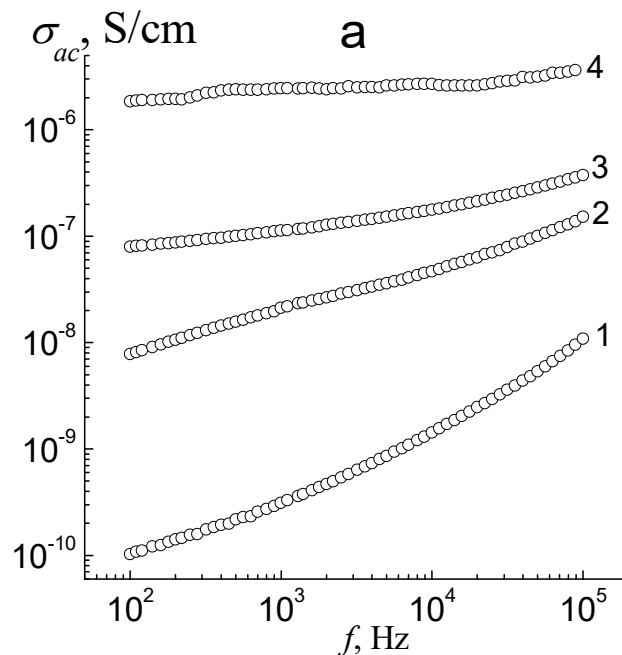


Рис. 1. Частота залежності електропровідності реальної частини при змінному струмі за $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

Встановлено, що під час переходу від ІРЕС до наноккомпозитів ІРЕС- Ag, σ_{ac} при температурі навколишнього середовища збільшувався на 2-4 порядки. При підвищеній температурі різниця була значно меншою (приблизно на порядок менше). Високе значення провідності при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігалось для зразку, отриманого за допомогою NaBH_4 , але при підвищеній температурі ($80\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$) σ_{ac} була вищою для наноккомпозиту, отриманого з використанням аскорбінової кислоти. Така поведінка пояснюється різницею температури склування зразків.

Енергія активації (E_a) отриманих композитів оцінюється зі схилу ділянок Арреніуса, використовуючи наступне рівняння:

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$$

де σ_T - електропровідність, σ_0 - попередньо експоненціальний коефіцієнт, а E_a - енергія активації зразків, k - константа Больцмана.

Лінійна зміна ділянок провідності (крім зразка ІРЕС-Аg (NaBH₄)) дозволяє припустити що речовини термічно активований тип мають типу Арренія. Залежність електропровідності та температури, показані на таблиці 3.5.

Таблиця 3.5.

Значення провідності ІРЕС та ІРЕС-Аg при різних температурах

Samples	σ_{ac} , S/cm					
	20 °C	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	100 °C
ІРЕС	$3.12 \cdot 10^{-10}$	$1.10 \cdot 10^{-9}$	$1.39 \cdot 10^{-8}$	$2.56 \cdot 10^{-8}$	$2.95 \cdot 10^{-7}$	$1.40 \cdot 10^{-6}$
ІРЕС-Аg (NaBH ₄)	$2.74 \cdot 10^{-6}$	$3.09 \cdot 10^{-6}$	$3.09 \cdot 10^{-6}$	$3.17 \cdot 10^{-6}$	$4.01 \cdot 10^{-6}$	$6.64 \cdot 10^{-6}$
ІРЕС-Аg (N ₂ H ₄)	$2.13 \cdot 10^{-8}$	$9.42 \cdot 10^{-8}$	$3.47 \cdot 10^{-7}$	$7.58 \cdot 10^{-7}$	$2.88 \cdot 10^{-6}$	$4.95 \cdot 10^{-6}$
ІРЕС-Аg (C ₆ H ₈ O ₆)	$1.13 \cdot 10^{-7}$	$1.32 \cdot 10^{-6}$	$2.08 \cdot 10^{-6}$	$4.91 \cdot 10^{-6}$	$1.41 \cdot 10^{-5}$	$3.27 \cdot 10^{-5}$

Згідно даних таблиці 3.5. встановлено, що ІРЕС та ІРЕС – Аg наноккомпозит, що отриманий з використанням гідразину та аскорбінової кислоти демонструють діелектричні властивості. Наноккомпозит ІРЕС – Аg, що отриманий з використанням боргідрид натрію є напівпровідником.

ВИСНОВКИ

1. Здійснено аналіз наукової літератури та встановлено, що полімерні наноккомпозити є новим поколінням високомолекулярних матеріалів. Основна перевага наноккомпозитів - надзвичайно низька кількість наповнювача, необхідна для досягнення головних вимог. Наноккомпозитні матеріали, що містять наночастинки срібла знайшли широке застосування як ефективні антибактеріальні та противірусні препарати

2. Встановлено, що в результаті хімічного відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах за допомогою NaBH_4 утворюються наноккомпозити на основі поліелектролітного комплексу пектин-поліетиленімін і наночастинок Ag , а при мольному співвідношенні $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+ = 2,0$ повною мірою реалізується структурний прояв металічної фази Ag .

3. Дослідження антимікробних властивостей отриманих наноккомпозитів показали, що наноккомпозити отримані термохімічним відновленням іонів срібла володіють вищою антимікробною активністю ніж наноккомпозити отримані хімічним відновленням щодо штамів *S. aureus* та *E. coli*.

4. Встановлено прояв антимікробних властивостей срібловмісних наноккомпозитів вже при 0,1, та 0,5 мас.% срібла в плівках, а також збільшення антимікробної активності при збільшенні вмісту срібла у плівках.

5. Дослідження електричних властивостей срібловмісних наноккомпозитів показали, що ІРЕС та ІРЕС – Ag наноккомпозит, отримані з використанням гідразин та аскорбінова кислота демонструють діелектричні властивості, наноккомпозит ІРЕС – Ag , отримані з використанням боргідрид натрію є напівпровідником. Було встановлено, що під час переходу від ІРЕС до наноккомпозитів ІРЕС – Ag , σ_{ac} збільшувались до 2-4 порядків при температурі навколишнього середовища для різних типів відновників.

6. Встановлено, що при використанні NaBH_4 формуються наноккомпозити із розмірами кристалітів $L \approx 2.3$ нм, тоді як при використанні N_2H_4 і $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ $L \approx 3.5$ та 3.4 нм відповідно. Методом ТЕМ показано, що середній розмір наночастинок срібла при використанні різних відновників

становить 3.8 нм (NaBH_4), 4.3 нм (N_2H_4), та 17.3 нм ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), що корелює з даними WAXS. Результати скринінгу на антимікробну активність нанокompозитів свідчать про його ефективність по відношенню до *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli*

Результати досліджень магістерської роботи можуть бути використані у навчальному процесі з хімічних дисциплін у різнорівневих закладах освіти медичного та фармацевтичного спрямування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Demchenko V., Shtompel V., Riabov S. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex and Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles: Structure, thermomechanical and electric properties. *European Polymer Journal*. 2016. P. 310–316.
2. Demchenko V. L., Shtompel' V. I., Riabov S. V. DC Field Effect on the Structuring and Thermomechanical and Electric Properties of Nanocomposites Formed from Pectin–Cu²⁺–Polyethyleneimine Ternary Polyelectrolyte–Metal Complexes. *Polymer Science, Ser. A*. 2015. No 5. P. 635–643.
3. Palza H Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. *Int J Mol Sci*. 2015. No 16. P. 2099–2116.
4. Demchenko V. L., Shtompel V. I. Structuring, Morphology, and Thermomechanical Properties of Nanocomposites Formed from Ternary Polyelectrolyte–Metal Complexes Based on Pectin, Polyethyleneimine, and CuSO₄. *Polymer Science, Ser. B*. 2014. No 6. P. 927–934.
5. Pomogailo A. D, Kestelman V. N. Metallopolymer nanocomposites. *Springer*, New York. 2005. P. 564.
6. Rosi N. L, Mirkin C. A Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical Reviews*. 2005. P. 1547–1562.
7. Ballauff M, Lu Y “Smart” nanoparticles: preparation, characterization and applications. *Polymer*. 2007. No. 48. P. 1815–1823.
8. Ruiz P, Macanas J, Munoz M, Muraviev D. N Intermatrix synthesis: easy technique permitting preparation of polymer-stabilized nanoparticles with desired composition and structure. *Nanoscale Res Lett*. 2011. No. 6. P. 343–346.
9. Bruening M. L, Dotzauer D. M, Jain P, Ouyang L, Baker G. L Creation of functional membranes using polyelectrolyte multilayers and polymer brushes. *Langmuir*. 2008. No. 24. P. 7663–7673.
10. 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. No. 4. P. 5625–5632.

11. 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 watersoluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles. *Int J Nanomed.* 2014.No. 9. P. 1883–1889.
12. Barud H. S, Regiani T, Marques R. F. C, Lustri W. R, Messaddeq Y, Ribeiro S. J. L Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes. *J Nanomater.* 2011. P. 1–8.
13. Work W. J., Horie K., Hess M., Stepto R. F. T. *Pure Appl. Chem.* 2004. №11. P. 1985–2007.
14. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
15. Rangelov, S., Pispas, S., Polymer and Polymer-Hybrid Nanoparticles: From Synthesis to Biomedical Applications. *CRC Press.* 2014.
16. Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S. K., Goda K, Sreekala M. S. Polymer composites. Macro- and micro-composites. *Weinheim.: Wiley & Sons.* 2012. Vol. 1. P. 814.
17. Kumar A. P., Depan D., Tomer N. S., Singh R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. *Progr. Polymer Sci.* 2009. Vol. 34. №6. P. 479–515.
18. Thostenson E. T., Li C., Chou T.-W. Nanocomposites in. context. *Compos. Sci. Tech.* 2005. №3-4. P. 491–516.
19. Reynaud E., Gauthier C, Perez J. Nanophases in polymers. *Rev. Metall. Cah. Inf. Tech.* 1999. No. 96. P. 169–176.
20. Herron N., Thorn D.L. Nanoparticles. Uses and relationships to molecular clusters. *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10, №15. P. 1173–1184.
21. Hussain E., Hojjati M., Okamoto M.I, Gorga E.R. J. Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application. *J Compos. Mater.* 2006. Vol. 40, №17. P. 1511–1575.

22. Мішуров Д. О., Авраменко В. Л., Бровко О. О. Уанокомпозити на основі полімерів і шаруватих силікатів. *Полімерний журнал*. 2013. Т.35 №3. С. 217–230.
23. В. В. Корсканов, В. В. Клепко, І. Л. Карпова Вплив нанонаповнювачів різної ізометрії і хімічної природи на теплофізичні та релаксаційні властивості епоксидного полімеру. *Полімерний журнал*. 2014. Т.36, №3. С. 262–268.
24. Alexandre M., Dubois P. *Macromolecular Engineering — Precise Synthesis, Materials Properties, Applications* / red. Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim. 2007. Tom 4, P. 2033–2070.
25. Thostenson E. T., Li C., Chou T.-W. Nanocomposites in context. *Composites Sci. Technol.* 2005. No. 65 P. 491.
26. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 2000. No. 28. P. 1–63.
27. Kanahara M., Shimomura M., Yab, H. Fabrication of gold nanoparticle-polymer composite particles with raspberry, core-shell and amorphous morphologies at room temperature via electrostatic interactions and diffusion. *Soft Matter*. 2014. No. 10. P. 275–280.
28. Luo Q., Hickey R. J., Park S.-J. Controlling the location of nanoparticles in colloidal assemblies of amphiphilic polymers by tuning nanoparticle surface chemistry. *ACS Macro Lett.* 2013. No. 2. P. 107–111.
29. Thostenson E. T., Ren Z. F., Chou T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Sci. Technol.* 2001. No. 61. P. 1899–1912.
30. Hood M. A.; Gold C. S. Beyer F. L.; Sands J. M.; Li C. Y. Extraordinarily high plastic deformation in polyurethane/silica nanoparticle nanocomposites with low filler concentrations. *Polymer*. 2013. No. 54. P. 6510–6515.

31. Pol D. R., Robeson L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*. 2008. No. 49. P. 3187–3204.
32. Damm C., Munstedt H., Rosch A. Protective performance of polyamide 6 / medium nanocomposites. *Mater. Him. Phys.* 2008. No. 108. P. 61–66.
33. Lemire J.A., Harrison J.J., Turner R.J. Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications. *Nat. Rev. Microbiol.* 2013. No. 11. P. 371–384.
34. Cometa S., Iatta R., Ricci M.A., Ferretti C., de Giglio E. Analytical characterization and antimicrobial properties of novel copper nanoparticles-loaded electrosynthesised hydrogel coatings. *J. Bioact. Compat. Polym.* 2013. No. 28. P. 508–522.
35. Prabhu S., Poulouse E.K. Silver nanoparticles: Mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *Int. Nano Lett.* 2012. No. 32. P. 2–10.
36. Gaetke L. M., Chow C. K. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology*. 2003. No. 189. P. 147–163.
37. Grass G., Rensing C., Solioz M. Metallic copper as an antimicrobial surface. *Appl. Environ. Microbiol.* 2011. No. 77. P. 1541–1548.
38. Xia X., Xie C., Cai S., Yang Z., Yang X. Corrosion characteristics of copper microparticles and copper nanoparticles in distilled water. *Corros. Sci.* 2006. No. 48. P. 3924–3932.
39. Muñoz-Bonilla A., Fernández-García M. Polymeric materials with antimicrobial activity. *Prog. Polym. Sci.* 2012. No. 37. P. 281–339.
40. Palomba M., Carotenuto G., Cristino L., di Grazia M.A., Nicolais F., de Nicola S. Activity of antimicrobial silver polystyrene nanocomposites. *J. Nanomater.* 2012. Vol. 2012. No. 117.
41. Sharma S., Sanpui P., Chattopadhyay A., Ghosh S.S. Fabrication of antibacterial silver nanoparticle—Sodium alginate-chitosan composite films. *RSC Adv.* 2012. No. 2. P. 5837–5843.

42. Pinto R. J., Daina S., Sadocco P., Pascoal Neto C., Trindade T. Antibacterial activity of nanocomposites of copper and cellulose. *Antibacterial Activity of Nanocomposites of Copper and Cellulose. Biomed. Res. Int.* 2013. Vol. 2013. P. 187–207.
43. Gunawan C., Teoh W. Y., Marquis C. P., Amal R. Cytotoxic origin of copper(II) oxide nanoparticles: Comparative studies with micron-sized particles, leachate, and metal salts. *ACS Nano.* 2011. No. 5. P. 7214–7225.
44. Kumar V., Jolivalt C., Pulpytel J., Jafari R., Arefi-Khonsari F. Development of silver nanoparticle loaded antibacterial polymer mesh using plasma polymerization process. *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2013. No. 101. P. 1121–1132.
45. Humberto Palza Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles. *Int J Mol Sci.* 2015 Jan. (No. 16(1)). P. 2099–2116.
46. Chen W., Li C. M., Chen P., and Sun C.Q. Electrosynthesis and characterization of polypyrrole/Au nanocomposite. *Electrochim.* 2006. Vol. 52. P. 1082–1086.
47. Caseri W. Nanocomposites. *Chemistry of Nanostructured Materials. World Scientifi.* Singapore, 2003. P. 359.
48. Zezin, A.A., Feldman, V.I., Zezina, E.A., Belopushkin, S.I., Tsybina, E.V., Abramchuk, S.S., Zezin, S.B., 2011b. The formation of metal nanoparticles in polyacrylic acid-poly-ethyleneimine complex upon reduction of copper(II) ions using X-ray irradiation. *High Energy Chem.* Vol. 45. P. 99–103.
49. Li C., Tostenson E. T., and Chou T.-W. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Sci. Technol.* 2008. No. 6. P. 1227–1249.
50. Liu F. J, Huang L. M, Wen T. C, Gopalan A, Hung J. S. Interfacial synthesis of platinum loaded polyaniline wires in poly(styrene sulfonic acid). *Materials Letters.* 2007. No. 61. P. 4400–4405.
51. Lu C, Guan C, Liu Y, Cheng Y, Yang B. PbS/polymer nanocomposite optical materials with high refractive index. *Chemistry of Materials.* 2005. No. 17. P. 2448–2454.

52. Malinauskas A., Malinauskiene J., and Ramanavicius A. Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects. *Nanotechnology*. 2005. No. 16. P. 51–62.
53. Shi J. L., Hua Z. L., Zhang L.-X. Nanocomposites from ordered mesoporous materials. *Journal of Materials Chemistry*. 2004. No. 14. P. 795–806.
54. Shi D. L., Feng X. Q., Huang Y. G. Y., Hwang K. C., Gao H. J. The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites. *J. Eng. Mater. Technol.* 2004. No. 126. P. 250–257.
55. Tai H., Jiang Y., Xie G., Yu J., Chen X., and Ying Z. Influence of polymerization temperature on NH₃ response of PANI/TiO₂ thin film gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 2008. No. 129. P. 319–326
56. Tan O. K., Cao W., Zhu W., Chai J. W., and Pan J. S. Ethanol sensors based on nano-sized α -Fe₂O₃ with SnO₂, ZrO₂, TiO₂ solid solutions. *Sens. Actuators B*. 2003. No. 93. P. 396–401.
57. Штрмель В. І., Демченко В. Л., Сінельніков С. І., Радченко О. А., Рябов С. В. Особливості структури та термомеханічні властивості поліелектролітів комплексів і сформованих із них металовмісних наноконкомпозитів на основі функціоналізованих крохмалів і поліетиленіміну. *Полімерний журнал*. 2019. Вип. 41. № 1. С. 34–40.
58. Zezina E. A., Emel'yanov A. I., Pozdnyakov A. S., Prozorova G. F., Abramchuk S. S., Feldman V. I., Zezin A. A. Radiation-induced synthesis of copper nanostructures in the films of interpolymer complexes. *Radiation Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 158. P. 115–121.
59. Demchenko V., Riabov S., Rybalchenko N., Goncharenko L., Kobylinskyi S., Shtompel' V. X-ray study of structural formation, thermomechanical and antimicrobial properties of copper-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method. *European Polymer Journal*. 2017. Vol. 96. P. 326–336.

60. Géczi Z., Hermann P., Kőhidai L., Láng O., Kőhidai Z., Mészáros T., Barócsi A., Lenk S., Zelles T. Antimicrobial Silver-Polyethyleneimine-Polylactic Acid Polymer Composite Film for Coating Methacrylate-Based Denture Surfaces. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018. No. 9.
61. James T. The theory of the photographic process. / Under. ed. A.L. Kartuzhansky. L.: *Chemistry*. 2017. P. 672.
62. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд І. Є. Наночастинки металів в полімерах. М.: *Хімія*. 2019. С. 672.
63. Wu H. P., Liu J. F., Wu X. J. of Adhesion and Adhesives. *Internat. J.* 2006. No. 26. P. 617–621.
64. Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R.M. and Chiellini, E. Chitosan-A Versatile Semi-Synthetic Polymer in Biomedical Applications. *Progress in Polymer Science*. 2011. No. 36. P. 981-1014.
65. Park M.V.D.Z., Neigh A. M., Vermeulen J. P., de la Fonteyne L.J.J., Verharen H. W., Briedé J. J., van Loveren H., de Jong W. H. The effect of particle size on the cytotoxicity, inflammation, developmental toxicity and genotoxicity of silver nanoparticles. *Biomaterials*. 2011. No. 32. P. 9810–9817.
66. Sadeghi-Kiakhani, M.; Safapour, S. Eco-friendly dyeing of treated wool fabrics with reactive dyes using chitosanpoly (propylene imine) dendreimer hybrid. *Clean Technol. Environ. Policy*. 2015. No. 17. P. 1019–1027.
67. Kim J. S., Kuk E., Yu K., Kim J. H., Park S. J., Lee H. J., Kim S. H., Park Y. K., Park Y. H., Hwang C. Y. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine*. 2007. No. 3. P. 95–101.
68. Danilcauk M., Lund A., Saldo J., Yamada H., Michalik J. Conduction electron spin resonance of small silver particles. *Spectrochim. Acta Part A*. 2009.m No. 63. P. 189–191.
69. Feng Q. L., Wu J., Chen G. Q., Cui F. Z., Kim T. N., Kim J. O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J. Biomed. Mater. Res*. 2008. No. 52. P. 662–668.

70. Murthy P. S. K., Mohan Y. M., Varaprasad K., Sreedhar B., Raju K. M. First successful design of semi-IPN hydrogel-silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application. *J. Colloid Int. Sci.* 2008. No. 318. P. 217–224.
71. Gres, O. V., Lebedev, E. V., Matyushov, V. F. Silver-containing polymer nanocomposites. *Polymer Journal*. 2008, Vol. 30 Issue 3. P. 186–191.
72. Аришина И. В. Разработка биоактивных полимерных концентратов, содержащих наносеребро, и их использование при изготовлении функциональных полимерных материалов. *Пластические массы*. 2013. №11. С. 13–20.
73. Sailor, M. J., Park, J.-H. Hybrid nanoparticles for detection and treatment of cancer. *Adv. Mater.* 2012. No. 24. P. 779–802.
74. Demchenko V., Riabov S., Rybalchenko N., Shtompel' V. Structure, Morphology and Properties of Copper-containing Polymer Nanocomposites. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics – Springer, Cham.* 2017. Vol. 195. P. 641–659.
75. Спосіб одержання металонаповнених полімерних нанокомпозитів: пат. 114386 Україна. МПК (2017.01) C08J 3/00 B82Y 30/00 B82B 3/00. заявл. 13.07.2016; опубл. 25.05.2017, Бюл. № 10. 2 с.
76. Спосіб одержання металонаповнених полімерних нанокомпозитних матеріалів: патю № 116751 Україна. МПК (2018.01) C08J 3/00 C08J 3/20 (2006.01) B82B 3/00 B82Y 30/00. заявл. 17.06.2017; опубл. 25.04.2018, Бюл. 8.
77. Demchenko V., Riabov S., Shtompel' V. X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 235–240.
78. Demchenko V., Riabov S., Kobylinskyi S., Goncharenko L., Rybalchenko N., Kruk A., Moskalenko O. Influence of the type of reducing agent on the structure, morphology, thermomechanical, electrical and antimicrobial properties of silver-containing nanocomposites. (до друку)

79. Demchenko V. L., Shtompel' V. I., Goncharenko L. A. Peculiarities of structural organization and antimicrobial activity of silver-containing nanocomposites. *Polymer Journal*. 2018. Vol. 40. P. 31–35.
80. Демченко В. Л., Крук А. С., Рябов С. В., Рибальченко Н. П., Кобилінський С. М., Гончаренко Л. А., Москаленко О. В. Вплив типу відновника на структуру, морфологію, термомеханічні та антимікробні властивості срібловмісних нанокompозитів. *Полімерний журнал*. 2019. № 4. С. 240–245.
81. Демченко В. Л., Рябов С. В., Крук А. С., Москаленко О. В., Кобилінський С. М. Структура та антимікробні властивості срібловмісних нанокompозитів пектин–Ag–хітозан. Школа-конференція молодих вчених Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології. Ужгород, 2019. 27 - 31 травня. С. 152–153.
82. Demchenko V. L., Riabov S. V., Rybalchenko N. P., Kruk A. S., Moskalenko O. V. Structure, morphology and antimicrobial properties of silver-containing nanocomposites// Ukrainian Conference with International Participation chemistry, physics and technology of surface and Workshop metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications. Kiev, 2019. 15-17 May С. 53.
83. Крук А. С, Демченко В. Л., Рябов С. В., Рибальченко Н. П., Москаленко О. В. Вплив типу відновника на структуру та властивості срібловмісних нанокompозитів// за мат. VI Міжнародної заочної науково-практичної конференції молодих учених. Ніжин, 2019. 24 квітня С. 55–59.