

УДК 678.664:661.857:66.096.4

Структура и свойства серебросодержащих гибридных олигоуретан–силоксановых систем, полученных золь-гель методом

А.Л. Толстов¹, В.Ф. Матюшов¹, О.Н. Маланчук², Д.А. Климчук³, Е.В. Лебедев¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина; E-mail: tolstov@nas.gov.ua

²Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины
150, ул. Академика Заболотного, Киев, 03680, Украина

³Институт ботаники им. Н.Г. Холодного НАН Украины
2, ул. Терещенковская, 2, Киев, 01601, Украина

Синтезированы гибридные материалы взаимодействием олигодиизоцианата с 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТС) и золь-гель конденсацией олигомер–мономерной системы. Гибридная сетчатая структура композитов, образующаяся при реакции –NCO-групп олигодиизоцианата и –NH₂-групп АПТС с дальнейшей конденсацией концевых –Si(OC₂H₅)₃ фрагментов модифицированного олигомера и избытка АПТС подтверждается данными ИК-спектроскопии. С ростом концентрации АПТС с 50 до 70 % мас. в гибридных системах происходит обращение фаз, о чем свидетельствуют результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Расчеты показали, что с увеличением содержания продуктов гидролиза АПТС с 30 до 70 % мас. расстояние между узлами шивки увеличивается с 525 до 554 дальтон, плотность шивки уменьшается с 1,51 до 1,38 ммоль/см³, а теоретический линейный размер ячейки гибридной матрицы возрастает с 2,6 до 4,1 нм. Характерные изменения структурных параметров гибридной матрицы и ее химическая природа объясняют рост сорбционной емкости композитов по отношению к Н₂О с 700 до 2400 %. Введение серебра и дополнительная обработка УФ-излучением придает материалам высокую бактерицидную активность.

Ключевые слова: олигоуретан, силсесквиоксан, гибридные материалы, золь-гель синтез, бактерицидная активность.

Введение.

Современные тенденции в области полимерной химии и технологии способствуют разработке новых типов материалов с требуемым сочетанием полезных свойств – оптических, электрических, магнитных, мембранных, антикоррозионных, биологической активности и др. [1, 2]. К таким материалам, наряду с широко распространенными полимерными композитами, относятся и гибридные полимерные материалы как относительно новый класс материалов, в которых сочетание двух и более компонентов различной химической природы посредством химических связей обеспечивает проявление новых свойств и делает такие материалы незаменимыми в производстве высокотехнологичных изделий [3, 4]. Важное место среди гибридных материалов занимают органо-неорганические гибридные композиты, объединяющие в себе свойства как неорганического, так и органического компонента, а также характеристики, не присущие ни одной из

составных частей системы [5].

Среди широкого спектра органо-неорганических гибридных композитов ключевое значение имеют системы с неорганической фазой SiO₂ или его частично замещенных аналогов (например, силсесквиоксанов) [6–12]. Этому способствует широкий выбор кремний-органических соединений разнообразной химической структуры, их высокая реакционная способность и относительная дешевизна.

Известно использование материалов гибридного типа для защиты поверхности от внешнего воздействия [6, 7]. Однако усилия исследователей направлены и на разработку гибридных систем биомедицинского использования. В этой области такие композиты обладают рядом преимуществ: хорошей биосовместимостью, регулируемой лиофильностью и транспортными свойствами, возможностью контроля механических характеристик, что особенно важно для заменителей

костной ткани [8, 11, 12]. Существенный практический интерес в этом направлении представляет разработка гибридных систем, обладающих бактерицидными свойствами [13, 14].

Способы формирования гибридных полимерных материалов могут существенно отличаться, объединяя в себе как широко известные методы реакционного формования полимерных систем с участием эпоксидных, изоцианатных, ненасыщенных и иных высокореакционных групп [9, 10, 12, 14], так и относительно новые – золь-гель синтез, контролируемая полимеризация [15, 16].

Большинство известных гибридных полимерных материалов с противомикробной активностью получают традиционными методами. Например, бактерицидные гибридные материалы получали иммобилизацией активного компонента (ZnO , Ag , $R_4N^+Cl^-$) в акрилатной или силоксановой полимерной матрице [17–19]. Другие типы и способы формования гибридных систем также используют в лабораторной практике [19, 20], но для их практического применения необходима серьезная технологическая доработка [21, 22]. При этом относительно простой золь-гель метод получения антимикробных гибридных композитов практического распространения не получил.

Целью работы было исследование возможности синтеза гибридных уретан-силоксановых композитов на основе высокорекреакционной олигомер–мономерной системы, обладающих бактерицидной активностью, изучение их структуры, в том числе на молекулярном уровне, и эксплуатационных характеристик.

Экспериментальная часть.

Гибридные композиты получали двустадийным способом. Олигоуретандиизоцианат (ОУИ) получали взаимодействием олигоэтиленгликоля (ОЭГ) с молекулярной массой 1000 и толуиленидиизоцианата (ТДИ; смесь 2,4- и 2,6-изомеров с массовым соотношением 80/20). Молярное соотношение ОЭГ/ТДИ составляло 1/2, время реакции 4 ч, температура 80 °С. Ход реакции контролировали по изменению содержания NCO-групп. Для синтеза олигоуретана (ОУ) с концевыми –Si(OC₂H₅)₃-группами полученный ОУИ разбавляли N,N-диметилформамидом (ДМФА) до образования

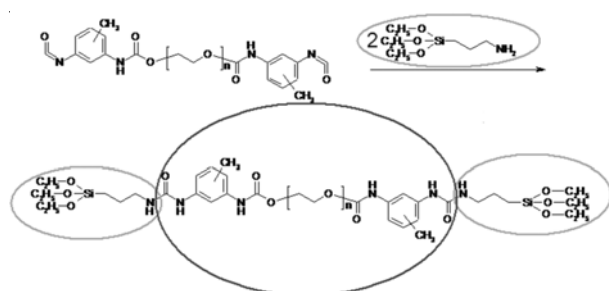


Рис. 1. Синтез олигоуретана с концевыми триэтоксисилильными фрагментами

Таблица 1. Состав гибридных полимерных композитов

Образец	Состав, % мас.			NCO/NH ₂ , моль/моль
	ОЭГ	ТДИ	АПТС*	
ОУ-АПТС ³⁰	56,4	13,6	30	1,0/1,8
ОУ-АПТС ⁵⁰	40,3	9,7	50	1,0/4,1
ОУ-АПТС ⁷⁰	24,2	5,8	70	1,0/9,1

* в перерасчете на содержание фрагментов –SiO_{1,5}(CH₂)₃NH₂ в конечном композите.

50 %-ного раствора, после чего в раствор при перемешивании добавляли 50 %-ный раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТС) в ДМФА и смесь выдерживали 1 ч при комнатной температуре (схема реакции представлена на рис. 1). Конечная система представляет собой смесь АПТС и модифицированного олигомера.

Пленки гибридных материалов получали добавлением в полученную олигомер–мономерную систему расчетного количества H₂O, содержащей катализатор HNO₃, интенсивным перемешиванием смеси в течение 30 мин и поливом на инертную подложку. Золь-гель процесс формирования гибридной сетчатой структуры органо-неорганических систем схематически показан на рис. 2. Состав композитов представлен в табл. 1. Гибридные материалы, содержащие серебро, получали введением 10⁻³ М раствора AgNO₃ в ДМФА в олигомер-мономерную смесь с последующим проведением золь-гель синтеза. Содержание серебра в композитах варьировали от 1,9·10⁻³ до 4,9·10⁻² % мас.

ИК-спектральный анализ образцов проводили на спектрометре Bruker Tensor® 37 в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 0,5 см⁻¹. Спектральные исследования пленок, содержащих серебро, в УФ-видимом диапазоне проводили на приборе ULAB UV-108. Морфологию композитов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на комплексе JEOL JSM 6060 LA, оборудованном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), позволяющей провести элементный микроанализ. Для оценки лиофильности и расчета структурных параметров гибридной сетки композитов [23] проведен эксперимент по сорбции H₂O в изотермических условиях. Бактерицидные свойства композитов оценивали,

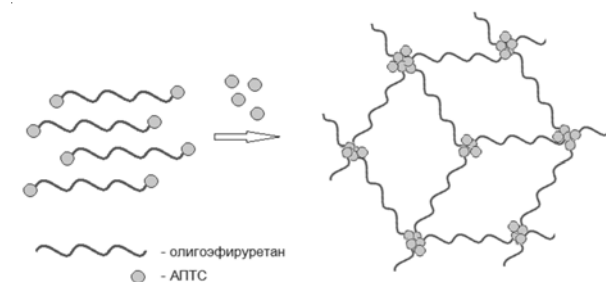


Рис. 2. Схема формирования гибридной сетчатой структуры композитов

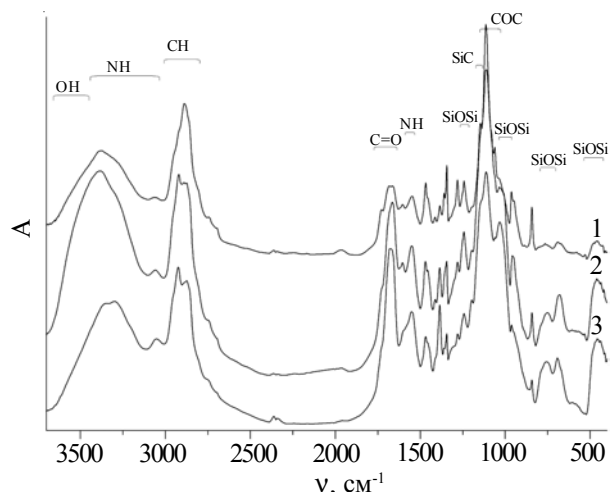


Рис. 3. ИК-спектры гибридных композитов: ОУ-АПТС³⁰ (1); ОУ-АПТС⁵⁰ (2); ОУ-АПТС⁷⁰ (3)

измеряя размер образовавшихся зон лизиса тестового патогена *Escherichia coli* вокруг пленок образцов толщиной 25 ± 5 мкм при температуре 37°C и времени экспозиции 16 ч.

Результаты исследования и их обсуждение.

Как указывалось ранее, синтез гибридных композитов состоит из стадии (1) синтеза олигоуретандиизоцианата, (2) его модифицирования введением концевых $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ -групп и (3) золь-гель синтеза композита из олигомер–мономерной системы (табл. 1). В результате последовательных химических реакций на конечной стадии образуются системы с пространственно сшитой структурой, состоящие из олигоуретановых цепей с олигосилсесквиоксанными узлами сшивки (рис. 2).

Химическую структуру полученных сшитых систем исследовали методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведены ИК-спектры поглощения гибридных композитов. Образец ОУ-АПТС³⁰ (кривая 1), образовавшийся при минимальном избытке АПТС, характеризуется наличием следующих типичных полос поглощения: полосы валентных колебаний силанольных групп (νOH), не участвующих в образовании трехмерной сетчатой структуры, в области $>3400\text{ cm}^{-1}$, широкой мультимодальной полосы νNH в диапазоне $3400\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$, полосы деформационных колебаний γNH с максимумом $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$, обусловленной присутствием в структуре матрицы $>\text{NH}$ ($-\text{NH}_2$)-групп, полосы νCH в диапазоне $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, полосы $\nu\text{C}=\text{O}$ уретановых (~ 1725 и 1684 cm^{-1}) и мочевиных групп

($\sim 1660\text{ cm}^{-1}$). Ряд полос $\nu\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с максимумами при 1241 , ~ 1035 , 751 и 460 cm^{-1} , а также полоса валентных колебаний связи $\text{Si}-\text{C}$ ($\nu\text{Si}-\text{C}$) с максимумом при $1199\text{--}1194\text{ cm}^{-1}$, обусловлены наличием кремнийорганической составляющей в гибридном композите. Кроме того можно отметить и ряд других характеристических полос поглощения ($\nu\text{C}-\text{N}/\nu\text{CH}$, δNH , $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$, $\delta\text{C}=\text{O}$ и др.), дополнительно подтверждающих гибридную структуру матрицы композитов.

Увеличение содержания АПТС в гибридных системах ведет к росту интегральной интенсивности полос νOH , νNH , γNH , δNH , $\nu\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\nu\text{Si}-\text{C}$, что обусловлено увеличением содержания соответствующих функциональных групп. Важно отметить, что первоначально бимодальная полоса $\nu\text{C}=\text{O}$ уретановых групп композита ОУ-АПТС³⁰ на спектрах других образцов трансформируется в унимодальную с одновременным сдвигом максимума в область меньших ν ($1678 \pm 2\text{ cm}^{-1}$). Аналогичный сдвиг максимумов поглощения зафиксирован для полос νNH и $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Указанные изменения спектральных характеристик безусловно связаны с разрушением доменной структуры олигоуретановой составляющей с последующим взаимодействием $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{NH}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп олигоуретановых фрагментов с $-\text{NH}_2$ и $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -группами олигомерных силсесквиоксанов (продуктов гидролиза АПТС).

Лиофильные характеристики гибридных систем исследованы методом сорбции H_2O из жидкой фазы (табл. 2). Результаты сорбции свидетельствуют о высокой гидрофильности композитов, которая растет с увеличением содержания АПТС, достигая максимума ($\sim 2400\%$) при содержании 70% мас. АПТС. Как известно, в процессе сорбции происходят заполнение свободного объема матрицы молекулами сорбата и активная сольватация ее макроцепей (взаимодействие молекул H_2O со структурными фрагментами $-\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\}_n-$ и $-\{\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\}_n-$), что, вероятно, энергетически более выгодно, чем межмолекулярное взаимодействие между функциональными группами матрицы. Повышенное содержание кремнийорганической фазы влияет и на степень структурирования олигоуретановой составляющей матрицы, а именно способствует разрушению ее доменной структуры (см. ИК-спектроскопия), разупорядочивает систему в целом и облегчает процесс диффузии молекул сорбата в гибридную матрицу.

Используя данные сорбционных исследований, были рассчитаны молекулярные параметры гибридной

Таблица 2. Параметры сетчатой структуры гибридных композитов

Образец	Водопоглощение, $w_{\text{H}_2\text{O}}$ (20°C), %	Расстояние между узлами сшивки (M_c), Да	Плотность сшивки ($\rho_c \cdot 10^{-3}$), моль/ cm^3	Теоретический размер ячейки матрицы (ξ), нм
ОУ-АПТС ³⁰	755	525	1,51	2,6
ОУ-АПТС ⁵⁰	1120	541	1,44	3,1
ОУ-АПТС ⁷⁰	2410	554	1,38	4,1

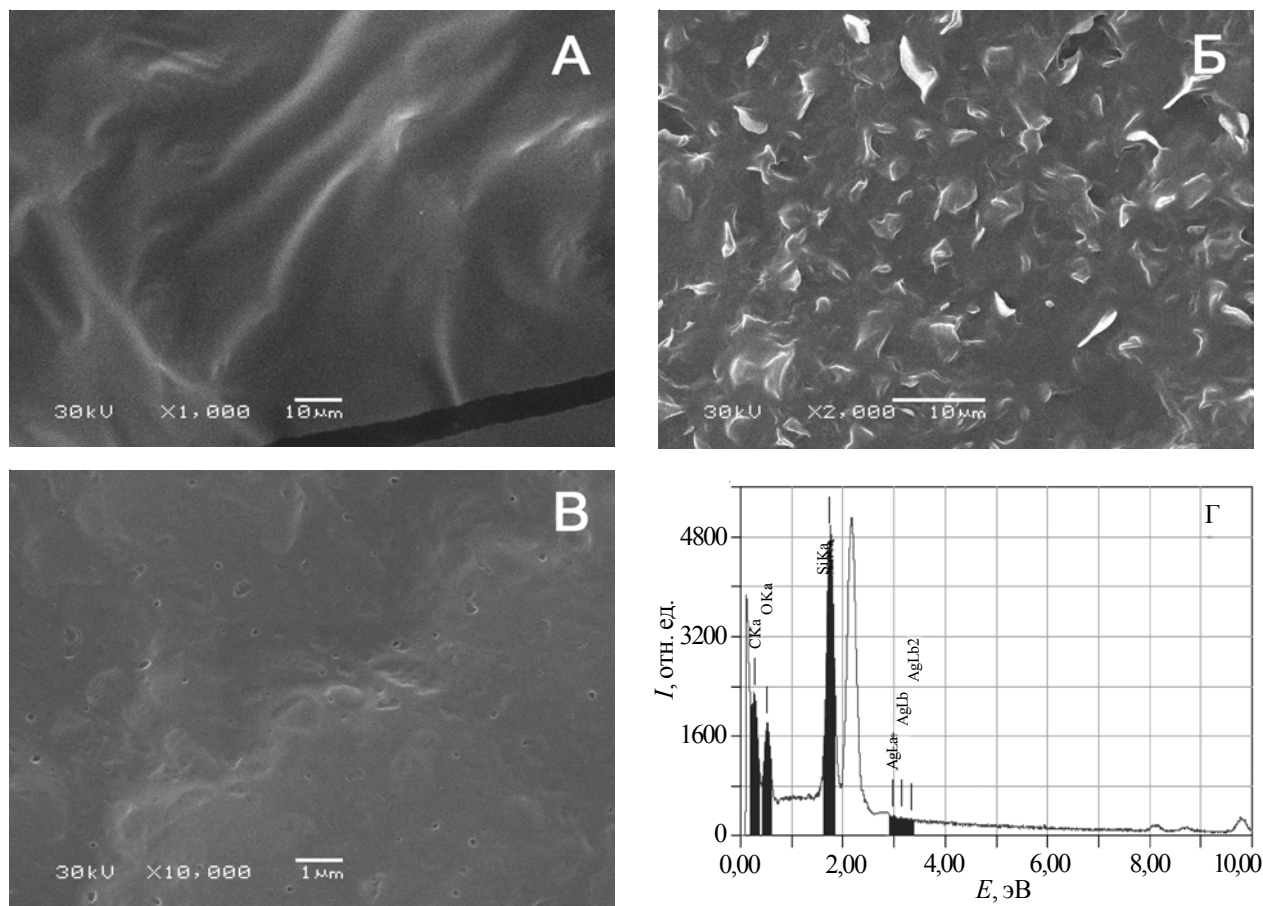


Рис. 4. СЭМ микрофотографии поверхности Ag-содержащих композитов ОУ-АПТС³⁰-Ag (А); ОУ-АПТС⁵⁰-Ag (Б); ОУ-АПТС⁷⁰-Ag (В) и спектр ЭДРС композита ОУ-АПТС⁷⁰-Ag (Г) Расчетное содержание серебра для указанных образцов составляет $4,9 \cdot 10^{-2}$ % мас.

сетчатой структуры композитов (табл. 2), подтверждающие сделанные выводы. Возрастание доли АПТС ведет к увеличению расстояния между узлами шивки, (M_c), и теоретического размера ячейки гибридной матрицы (ξ), а также уменьшению плотности шивки гибридной матрицы (ρ_c). Следствием такого изменения структуры композитов является высокий показатель сорбции H_2O гибридной матрицей. Важно отметить, что параметры M_c и ρ_c меняются не так существенно по сравнению с ξ , что объясняется преимущественным вкладом химической природы ОУ составляющей в расчет M_c и ρ_c , тогда как для ξ важное значение имеет и химическая структура (состав) конечной системы.

Анализ морфологии композитов показал, что для образца ОУ-АПТС³⁰ характерна однородная структура поверхности с непрерывной ОУ фазой. При этом четко обозначить размерные характеристики дисперсной кремнийорганической фазы не удалось (рис. 4А). В образце ОУ-АПТС⁵⁰ отмечено выделение олигомерных продуктов гидролиза АПТС в отдельную фазу с размером частиц от 1 до 8 мкм в непрерывной ОУ фазе. Отсутствие четкой границы раздела фаз в композите свидетельствует о межкомпонентном взаимодействии между олигомерными составляющими гибридной

матрицы. Дальнейшее увеличение доли АПТС приводит к образованию однородной структуры поверхности с заметной пористостью. Принимая во внимание данные ЭДРС микроанализа, демонстрирующие увеличение содержания Si в поверхностном слое

Таблица 3. Бактерицидные свойства серебросодержащих гибридных материалов

Образец	Содержание серебра ($C_{Ag} \cdot 10^{-2}$), %		Зона лизиса, мм
	Теор.	ЭДРС	
ОУ-АПТС ³⁰ -Ag	0,19	-	0,3±0,1
	4,9	5,3	1,5±0,2
ОУ-АПТС ⁵⁰ -Ag	0,19	-	0,4±0,2
	0,57	-	-
	1,7	-	0,9±0,2
ОУ-АПТС ⁵⁰ -Ag*	4,9	5,5	1,6±0,4
	4,9	-	3,0±1,1
ОУ-АПТС ⁷⁰ -Ag	0,19	-	1,3±0,3
	0,57	-	1,6±0,5
	1,7	-	3,8±1,2
	4,9	6,6	4,5±1,6

* обработка УФ-излучением с $\lambda_{\text{макс}} = 254$ нм в течение 10 мин.

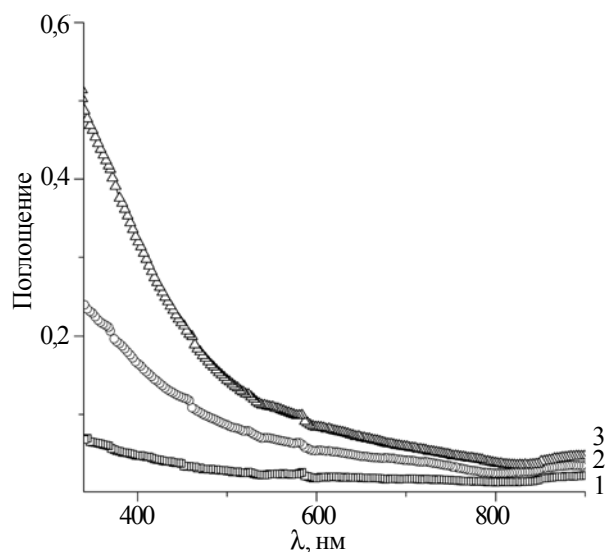


Рис. 5. Спектры поглощения в УФ-видимой области композита ОУ-АПТС⁷⁰-Ag с содержанием серебра: 0,0019 (1); 0,017 (2) и 0,049 (3)

композитов с 24,2 (ОУ-АПТС⁵⁰) до 39,9 % мас. (ОУ-АПТС⁷⁰), непрерывную фазу в ОУ-АПТС⁷⁰ образуют олигомерные продукты гидролиза АПТС. Результаты ЭДРС микроанализа концентрации серебра (C_{Ag}) в композитах (табл. 3; рис. 4Г) свидетельствуют об отклонении экспериментальных значений C_{Ag} ($5,3\text{--}6,6 \cdot 10^{-2}$ % мас.) от теоретических ($4,9 \cdot 10^{-2}$ % мас.), что особенно видно для образца ОУ-АПТС⁷⁰. Принимая во внимание особенности метода ЭДРС (анализ поверхностного слоя материала) и высокое сродство серебра (ионов, наночастиц) к NH_2 -группам [24], результаты исследований демонстрируют преимущественную локализацию серебра на поверхности композита.

О наличии в составе композитов серебра в ионной и наноразмерной металлической формах свидетельствует характер спектра поглощения в УФ-видимой области (рис. 5). Для композита ОУ-АПТС⁷⁰-Ag отмечается наличие широкой полосы поглощения в диапазоне λ 300–500 нм, что обусловлено суперпозицией полос поглощения комплексов $[\text{Ag}^+\text{-амин}]$ в диапазоне 280–370 нм и стабилизированных наночастиц серебра в области 370–550 нм [25]. Увеличение интегральной интенсивности поглощения в области 400–500 нм с ростом C_{Ag} объясняется увеличением доли восстановленных форм серебра (кластеры, наночастицы) в структуре гибридных композитов.

Результаты структурных исследований и спектрального анализа (ЭДРС, УФ) объясняют высокую бактерицидную активность серебросодержащих гибридных композитов (табл. 3). Заметная бактерицидная активность композитов отмечается уже при $C_{Ag} = 0,0019$ % мас. и далее растет с увеличением C_{Ag} . Рост содержания АПТС в композитах также сопровождается увеличением их бактерицидной активности, что, вероятно, связано как с высокой степенью микрофазового

разделения в таких системах, следствием чего является рост пористости матрицы, ее проницаемости для молекул сорбата и ускорение миграции бактерицидного агента (ионы и наночастицы серебра) во внешнюю среду, так и преимущественным распределением серебра в поверхностном слое композитов. Активация композита УФ-излучением повышенной энергии ($\lambda_{\text{макс}} = 254$ нм) увеличивает противомикробную активность материалов, вероятно, за счет адсорбции излучения наночастицами серебра в структуре композита и последующей их ионизацией, увеличивая концентрацию высокоактивных ионов Ag^+ , обладающих большей скоростью диффузии во внешнюю среду.

Выводы.

В результате выполнения работы синтезированы гибридные композиты на основе олигоуретандиизоцианата и избытка 3-аминопропилтриэтоксисилана с последующей золь-гель конденсацией мономер–олигомерной системы. Структура композита доказана появлением --NH--C(=O)--NH-- и --Si--O--Si-- групп в составе матрицы композитов как результат взаимодействия --NCO-- групп олигодиизоцианата и --NH_2 -групп АПТС, и дальнейшей конденсации концевых $\text{--Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ фрагментов модифицированного олигомера с избытком АПТС в трехмерную гибридную сетчатую структуру. Формирование гибридных композитов подтверждается результатами исследования их лиофильных характеристик, а именно высокой степенью водопоглощения, достигающей 2400 % при содержании 70 % мас. АПТС. Анализ структурных характеристик на основе сорбционной активности композитов демонстрирует малое влияние состава композитов на рассчитанные значения расстояния между узлами сшивки и плотности сшивки гибридной матрицы ($\Delta M_c = 3\text{--}6$ %; $\Delta \rho_c = 5\text{--}9$ %), поскольку основной вклад в эти значения вносят химическая природа олигоуретановой составляющей и характер ее взаимодействия с молекулами сорбата. В то же время с изменением соотношения ОУ/АПТС теоретический размер ячейки гибридной матрицы изменяется более заметно ($\Delta \xi = 19\text{--}58$ %), что объясняется существенным вкладом в данную величину химического состава композитов. С ростом содержания АПТС в составе композита, согласно данным морфологического анализа, происходит укрупнение дисперсной кремнийорганической фазы, состоящей из олигомерных продуктов гидролиза АПТС, химически связанного посредством --Si--O--Si-- групп с олигоуретановой составляющей. При содержании 70 % мас. АПТС кремнийорганическая фаза становится непрерывной. Это также подтверждается результатами ЭДРС микроанализа. В композите с максимальной долей кремнийорганической фазы экспериментально полученное значение концентрации серебра в поверхностном слое заметно выше теоретического, что говорит о преимущественном распределении серебра в NH_2 -содержащей кремнийорганической

фазе. Заметная степень микрофазового разделения, повышенная концентрация аминогрупп с высокой координационной активностью по отношению к ионам и наночастицам серебра, а также высокая гидрофильность гибридной матрицы и ее проницаемость по отношению к бактерицидному компоненту (Ag^+) позво-

ляют получать гибридные композиты с высокой бактерицидной активностью, апробированной на тестовом штамме патогенных микроорганизмов *Escherichia coli*. Дополнительная обработка материалов УФ-излучением увеличивает их активность за счет дополнительной ионизации наночастиц серебра.

Литература

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, 2007: 22950. ISBN 9780471238966.
2. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Weinheim: John Wiley & Sons, Inc., 2004: 12344. ISBN 9780471440260.
3. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / G. KICKELBICK (Ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007: 498. ISBN 9783527312993.
4. Functional Hybrid Materials. P. Gomez-Romero, C. Sanchez (Eds.). Boston: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004: 417. ISBN 9783527304844.
5. Fahmi A., Pietsch T., Mendoza C., Cheval N. Functional hybrid materials. Mater. Today, 2009, **12**: 44-50.
6. Textor T., Mahltig B. A sol-gel based surface treatment for preparation of water repellent antistatic textiles. Appl. Surface Sci., 2010, **256**: 1668-1674.
7. Pathan S., Ahmad S. Synergistic effects of linseed oil based waterborne alkyd and 3-isocyanatopropyl triethoxysilane: highly transparent, mechanically robust, thermally stable, hydrophobic, anticorrosive coatings. ACS Sustain. Chem. Eng., 2016, **4**: 3062-3075.
8. Dieudonne X., Montouillout V., Jallot E., Fayon F., Lao J. Bioactive glass hybrids: a simple route towards the gelatin-SiO₂-CaO system. Chem. Commun, 2014, **50**: 8701-8704.
9. Pietras P., Przekop R., Maciejewski H. New approach to preparation of gelatine/SiO₂ hybrid systems by the sol-gel process. Ceramics-Silikaty, 2013, **57**, no. 1: 58-65.
10. Ren L., Tsuru K., Hayakawa S., Osaka A. Synthesis and characterization of gelatin-siloxane hybrids derived through sol-gel procedure. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2001, **21**: 115-121.
11. Martin R.A., Yue S., Hanna J.V., Lee P.D., Newport R.J., Smith M.E., Jones J.R. Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol-gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration. Phil. Trans. R. Soc. A., 2012, **370**: 1422-1443.
12. Mahony O., Yue S., Turdean-Ionescu C., Hanna J.V., Smith M.E., Lee P.D., Jones J.R. Silica-gelatin hybrids for tissue regeneration: inter-relationships between the process variables. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2014, **69**: 288-298.
13. Simchi A., Tamjid E., Pishbin F., Boccaccini A.R. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications. Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med., 2011, **7**: 22-39.
14. Wu J., Hou S., Ren D., Mather P.T. Antimicrobial properties of nanostructured hydrogel webs containing silver. Biomacromol, 2009, **10**: 2686-2693.
15. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications. S. Sakka (Ed.). London: Kluwer Academic Publishers, 2005: 1848. ISBN 978-1-4020-7969-6.
16. Wang T.-L., Ou C.-C., Yang C.-H. Synthesis and properties of organic/inorganic hybrid nanoparticles prepared using atom transfer radical polymerization. J. Appl. Polym. Sci., 2008, **109**: 3421-3430.
17. Zaharia A., Mueat V., Ghisman V.P., Baroiu N. Antimicrobial hybrid biocompatible materials based on acrylic copolymers modified with (Ag)ZnO/chitosan composite nanoparticles. Eur. Polym. J., 2016, **84**: 550-564.
18. Rusen E., Mocanu A., Nistor L.C., Dinescu A., Celinescu I., Mustatea G., Voicu S.I., Andronescu C., Diacon A. Design of antimicrobial membrane based on polymer colloids/multiwall carbon nanotubes hybrid material with silver nanoparticles. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, **6**: 17384-17393.
19. Kinninmonth M., Liauw C.M., Verran J., Taylor R.L., Edwards-Jones V., Shaw D. Nano-layered inorganic-organic hybrid materials for the controlled delivery of antimicrobials. Macromol. Symp., 2014, **338**: 36-44.
20. Bryaskova R., Pencheva D., Nikolov S., Kantardjiev T. Synthesis and comparative study on the antimicrobial activity of hybrid materials based on silver nanoparticles (AgNps) stabilized by polyvinylpyrrolidone (PVP). J. Chem. Biol., 2011, **4**: 185-191.
21. Apalangya V., Rangari V., Tiimob B., Jeelani S., Samuel T. Development of antimicrobial water filtration hybrid material from bio source calcium carbonate and silver nanoparticles. Appl. Surface Sci., 2014, **295**: 108-114.
22. de Carvalho A.L., Ferreira B.F., Martins C.H.G., Nassar E.J., Nakagaki S., Machado G.S., Rives V., Trujillano R., Vicente M.A., Gil A., Korili S.A., de Faria E.H., Ciuffi K.J. Tetracarboxyphenylporphyrin-kaolinite hybrid materials as efficient catalysts and antibacterial agents. J. Phys. Chem. C., 2014, **118**: 24562-24574.
23. Wong R.S.H., Ashton M., Dodou K. Effect of crosslinking agent concentration on the properties of unmedicated hydrogels. Pharmaceutics, 2015, **7**: 305-319.
24. Tolstov A.L., Malanchuk O.M., Bey I.M., Klimchuk D.A. Preparation and characterization of antibacterial

polymer composites based on poly(vinyl alcohol) and nanoparticulate silver. Polym. J., 2013, **35**: 343–349.
25. Tolstov A.L. Chemical and physicochemical

fundamentals of preparation of silver based polyurethane systems. Theoret. Experim. Chem., 2013, **49**: 331–353.

Поступила в редакцию 10 мая 2017 г.

Структура та властивості срібловмісних гібридних олігоуретан-силоксанових систем, одержаних золь-гель методом

О.Л. Толстов¹, В.Ф. Матюшов¹, О.М. Маланчук², Д.О. Климчук³, Є.В. Лебедєв¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; E-mail: tolstov@nas.gov.ua

²Інститут молекулярної біології і генетики НАН України
150, вул. Академіка Заболотного, Київ, 03680, Україна

³Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України
2, вул. Терещенківська, Київ, 01601, Україна

Синтезовані гібридні матеріали шляхом взаємодії олігодіізоціаната з 3-амінопропілтриетоксисиланом (АПТС) та золь-гель конденсації олігомер-мономерної системи. Гібридна сітчаста структура композитів, що утворюється за реакцією –NCO груп олігодіізоціаната та –NH₂ груп АПТС з подальшою конденсацією кінцевих –Si(OC₂H₅)₃ фрагментів модифікованого олігомера та надлишку АПТС підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. Зі збільшенням концентрації АПТС з 50 до 70 мас.% в гібридних системах відбувається обертання фаз, про що свідчать результати енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу. Розрахунки демонструють, що зі збільшенням вмісту продуктів гідролізу АПТС з 30 до 70 мас.% відстань між вузлами ґратки M_c зростає з 525 до 554 дальтон, щільність ґратки ρ_c зменшується з 1,51 до 1,38 ммоль/см³, а теоретичний лінійний розмір комірки гібридної матриці збільшується з 2,6 до 4,1 нм. Характерні зміни структурних параметрів гібридної матриці та її хімічна природа зумовлює зростання сорбційної ємності композитів по відношенню до H₂O з 700 до 2400 %. Введення йонів Ag⁺ та додаткова обробка УФ випромінюванням надає матеріалам високу бактерицидну активність.

Ключові слова: олігоуретан, силесквіоксан, гібридні матеріали, золь-гель синтез, бактерицидна активність

Structure and properties of sol-gel synthesized silver-containing hybrid oligourethane-siloxane systems

A.L. Tolstov¹, V.F. Matyushov¹, O.N. Malanchuk², D.A. Klimchuk³, E.V. Lebedev¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine; E-mail: tolstov@nas.gov.ua

²Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine

150, Zabolotnogo str., Kyiv, 03680, Ukraine

³N.G. Kholodny Institute of Botany NAS of Ukraine

2, Tereshchenkivska str., Kyiv, 01601, Ukraine

Hybrid materials were synthesized by interaction of oligomeric diisocyanate with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) and sol-gel processing of oligomer-monomer composition. A formation of hybrid network as a result of coupling of –NCO and –NH₂ functionalized components, and a condensation of –Si(OC₂H₅)₃ terminated oligomer and excess of APTS was detected by FTIR. In accordance with EDX microanalysis a growing APTS content from 50 to 70 % wt. initiates phase inversion process and non-uniform distribution of components and active additives in a bulk of hybrid compositions were observed. The results demonstrate an increasing averaged molecular weight between cross-links from 525 to 554 Da, decreasing crosslinking density from 1,51 to 1,38 mmol/cm³, and increasing theoretical hybrid network mesh size from 2,6 to 4,1 nm while APTS content grows up to 70 wt.%. Appropriate changes in molecular structure parameters of hybrid matrix and its chemical nature increase a sorption capacity of the composites against H₂O from 700 to 2400 %. Introducing Ag⁺ into hybrid composites and its UV irradiation pretreatment provides a high bactericidal effect.

Keywords: oligourethane, silsesquioxane, hybrid materials, sol-gel synthesis, bactericidal activity.