

УДК 678.664:661.857:667.629.9

10.15407/polymerj.41.02.130

Полімерні композити на основі полівінілбутирадлю та аміновмісних олігомерних силесквіоксанів, що містять координаційно зв'язані іони Ag^+

О.Л. Толстов, В.Ф. Матюшов, Є.В. Лебедев

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; E-mail: a.tolstov@ukr.net

Запропоновано метод отримання олігомерних силесквіоксанів шляхом гідролізу аміновмісної кремнійорганічної сполуки та їх використання як комплексоутворювачів, а також носіїв іонів Ag^+ при створенні бактерицидних полімерних композитів і покриттів. Введення комплексу $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{1.5}]_n/\text{Ag}^+$ в полімерну матрицю, якою слугував полівінілбутирадль (ПВБ), як полімер з покращеними плівковірними властивостями, дає можливість отримати полімерні композити, що містять стабілізовані іони срібла. За даними ІЧ-спектроскопії, при введенні AgNO_3 в суміш олігомерних силесквіоксанів відбувається координація іонів Ag^+ амінопропільними фрагментами силесквіоксанів, аміногрупи яких мають покращену комплексоутворючу активність. Морфологічний аналіз композиційних систем свідчить про гетерогенний характер структури внаслідок несумісності складових. Частинки дисперсної фази, що містить олігомерні силесквіоксані, характеризуються сферичною формою та мають середній розмір 258 ± 46 нм, що призводить до часткової втрати прозорості полімерного композиту у порівнянні з вихідною полімерною матрицею. Полімерна матриця та, особливо, композити на її основі мають вищі показники коефіцієнта дифузії ($D_{\text{H}_2\text{O}}$) в межах $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ см²/с, що пов'язано з нерівномірним розподілом гідрофільних структурних одиниць (гідроксильних груп та іоногенної функціональної добавки) в складі вихідного ПВБ і композиту. Високий вміст іонів Ag^+ за низької гідрофільноти полімерної матриці надає отриманим матеріалам задовільну протимікробну активність. Отримані матеріали за експлуатаційними характеристиками є перспективними захисними покриттями з протимікробними властивостями.

Ключові слова: полівінілбутирадль, олігомерні силесквіоксані, срібло, гідрофільність, бактерицидні властивості.

Вступ.

Полівініловий спирт та його похідні, наприклад полівінілбутирадль (ПВБ), вирізняються серед плівковірних полімерів специфічним характером проникності залежно від товщини шару полімеру [1]. Зокрема раніше було знайдено, що рівень проникності для тонких плівок з ПВБ може бути значно меншим, ніж для плівок з більшою товщиною, що спричинено різною будовою шару полімеру поблизу поверхні. Саме ця властивість плівкових матеріалів на основі ПВБ приваблює фахівців, що спеціалізуються на розробці полімерних матеріалів з регульованим рівнем проникності, а також мембраних матеріалів різного призначення.

Полівінілбутирадль – розповсюджений промисловий полімер, що має широке застосування як складова при виготовленні ламінованих покриттів, лаків, клеїв, триплексного скла та захисних покриттів при виробництві прецизійних електронних пристройів [2, 3]. Надання нових властивостей покриттів на основі ПВБ є одним з пріоритетних завдань сучасної технології виробництва

полімерних матеріалів. Однією з найбільш важливих характеристик таких покриттів є бактерицидні властивості, які зазвичай забезпечуються введенням у полімерну композицію як відомих елементоорганічних, гетероциклічних або галогеновмісних протимікробних сполук [4], так і відносно нових типів біоцидів – срібла в нанодисперсні або іонні формах [5]. Як відомо, в хімічній структурі макромолекул ПВБ наявна певна кількість –ОН-груп [2, 6], які в деяких випадках можуть стабілізувати наночастинки срібла (НС) [7], однак іноді їх вміст недостатній для забезпечення тривалої стабільності нанокомпозитів цього типу. Використання дисперсного металічного срібла (суб)мікронного розміру дає можливість вирішити цю проблему, але при цьому такі матеріали не мають протимікробної дії. Для забезпечення стабільності у часі та можливості комерціалізації композитів на основі ПВБ з нанодисперсним сріблом було розроблено багатостадійний метод введення НС шляхом їх попередньої іммобілізації на

поверхні високодисперсного SiO_2 [8]. Але, незважаючи на високу бактерицидну активність іонів Ag^+ в полімерних композитах різного типу, спроби введення в матрицю ПВБ іонного срібла з метою отримання покриттів з протимікробними властивостями до сьогодні, згідно з літературними даними, не були успішними.

Метою роботи було отримання бактерицидних полімерних композитів на основі ПВБ, що містять стабілізовані іони Ag^+ , дослідження їхніх основних структурних характеристик і властивостей. Для стабілізації іонів Ag^+ у полімерній матриці використовували *one-pot* метод синтезу бактерицидної добавки, який складається з золь-гель синтезу олігомерних силесквіоксанів на основі АПТС (ОС) з високим вмістом аміногруп і високою координаційною активністю до іонів Ag^+ , з подальшим введенням активного наповнювача (амінні комплекси срібла у складі олігомерного кремнійорганічного носія) в полімерну матрицю.

Експериментальна частина.

Для препаративних цілей у роботі використовували полівінілбутираль марки ЛА, 3-амінопропілтриетоксисилан (АПТС), нітрат срібла (AgNO_3), ізопропанол (ІП), 2-метоксигетанол (МЕ), дистильовану воду. Рідку полімерну композицію отримували змішуванням 40 г 5 %-вого розчину ПВБ у суміші розчинників МЕ/ІП (15/4 мас. ч.), 2,32 г АПТС і 0,03 г AgNO_3 до отримування гомогенної системи. Далі до суміші реагентів додавали 0,5 г H_2O та продовжували змішування за температури 40 °C протягом 1 год. Зазвичай гідроліз АПТС приводить до отримання розчинних ОС різної будови та, у випадках наявності темплатів (структуруючими агентами можуть бути макромолекули ПВБ, що містять у своїй структурі високополярні групи, здатні до нековалентних взаємодій з продуктами гідролізу АПТС), утворення нерозчинних дисперсних продуктів [9–11]. Отриману прозору дисперсію використовували для отримання бактерицидних полімерних покриттів методом поливу. Для дослідницьких цілей плівки композитів з різним вмістом срібла отримували змішуванням вихідної дисперсії з вмістом срібла $C_{\text{Ag}^+} = 0,60\%$ із розчином ПВБ за необхідних співвідношень для отримання композитів з C_{Ag^+} від 0,18 до 0,03 %.

ІЧ-спектральні дослідження зразків у вигляді суміші з КВг проводили на спектрометрі Bruker Tensor® 37 у діапазоні 4000 – 400 cm^{-1} з розподільною здатністю 0,5 cm^{-1} . Спектри композитів в УФ- і видимій областях спектра досліджували на спектрометрі ULAB UV-108. Морфологічні особливості композиту вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) на комплексі обладнання JEOL JSM 6060 LA з прискорюючою напругою 30 кВ. Параметри гідрофільноти зразків вимірювали методом водопоглинання за температури 20 °C. Бактерицидну активність плівкових зразків оцінювали шляхом вимірювання зон лізису навколо композитів при використанні бактерії *Escherichia coli* (*E. coli*) на LB-агарі за аеробних умов за $T = 37\text{ }^\circ\text{C}$ і

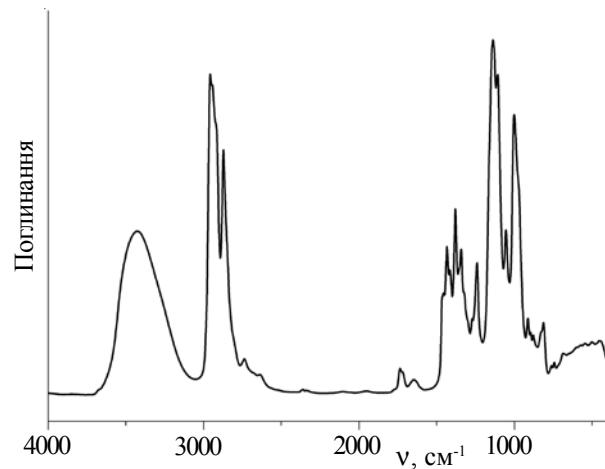


Рис. 1. ІЧ-спектр полімерної матриці

часу інкубації 16 год.

Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 наведено ІЧ-спектр ПВБ, використаного у цій роботі як полімерна матриця. Встановлено, що в структурі макромолекул ПВБ наявні гідроксильні групи ($\nu\text{OH} = 3424\text{ cm}^{-1}$), CH/CH_2 -групи – типові для карбонатцюгових полімерів, а також полімерів, що містять бічні карбонвмісні фрагменти ($\nu\text{CH}/\text{CH}_2 = 2935, 2872, 1457, 1434$ та 1380 cm^{-1}), карбонільні групи ($\nu\text{C=O} = 1736$ та 1720 cm^{-1}), а також ацетальні групи ($\nu\text{C-O-C} = 1137$ і 1108 cm^{-1}) [12]. Тобто за хімічною будовою цей зразок ПВБ відповідає відомим комерційним аналогам, а завдяки високій механічній міцності та адгезії до різних субстратів є перспективним варіантом полімерної матриці для отримання бактерицидних покриттів.

Обрання АПТС як вихідної складової для синтезу носія іонів Ag^+ зумовлене двома основними причинами. По-перше, це відносна легкість контролю процесу гідролізу АПТС та утворення ОС. По-друге, наявність у структурі молекул ОС амінопропільних фрагментів, здатних координаційно зв'язувати іони Ag^+ . Процес комплексоутворення за участі іонів Ag^+ та аміногруп ОС досліджено методом ІЧ-спектроскопії (рис. 2). Олігомерні силесквіоксані, отримані гідролізом АПТС, характеризуються наявністю смуг поглинання νOH з максимумом за $\sim 3480\text{ cm}^{-1}$, νNH_2 в діапазоні 3350–3100 cm^{-1} , $\nu\text{CH}/\text{CH}_2$ амінопропільних фрагментів в області 3000–2850, ~ 1480 та 1390 cm^{-1} , νCN з максимумом за $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$, а також νNH за 1324 cm^{-1} . Введення в олігомерну суміш AgNO_3 приводить до зникнення смуги νNH за 3370 cm^{-1} та появи нової смуги з максимумом за 3272 cm^{-1} , появи нового максимуму смуги $\nu\text{C-N}$ за 1412 cm^{-1} , а також до зміни оптических характеристик смуги за $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ внаслідок суперпозиції смуг поглинання νCH та νNO_3^- , що є свідченням координації іонів Ag^+ амінопропільними групами гідролізату АПТС. Висока вірогідність цієї реакції підтверджена літературними даними про високу стабільність комплексу Ag^+ з *n*-пропіламіном [13]. Отже, такий спосіб стабілізації іонів

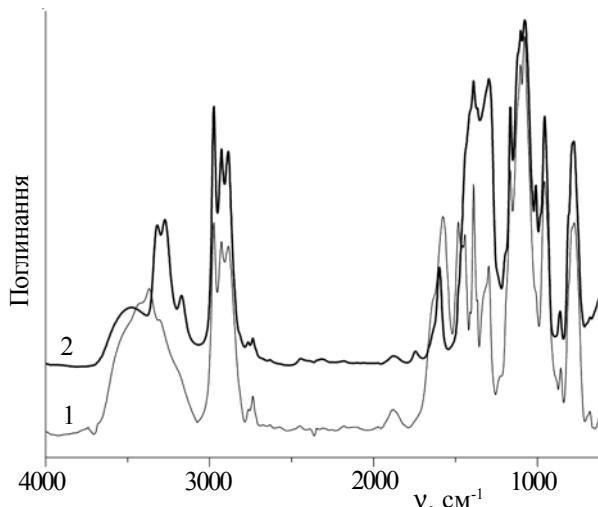


Рис. 2. ІЧ-спектри аміновмісних олігомерних силесквіоксанів (1) та їхніх комплексів з іонами Ag^+ (2)

Ag^+ олігомерними комплексоутворювачами дає можливість вводити іонне срібло в полімерні матриці різного типу, в тому числі ПВБ, та отримувати стабільні полімерні композити з певними властивостями.

Морфологічні особливості поверхні композитів, що містять активний наповнювач, досліджено методом СЕМ. Видно, що поверхня зразка композиту має чітко виражену гетерогенність на субмікронному рівні з рівномірним розподілом кремнійорганічної дисперсної фази (рис. 3). Деталізація зображення дала можливість оцінити рівень фазової неоднорідності композиційної системи. Встановлено, що частинки дисперсної фази мають сферичну форму та середній розмір 258 ± 46 нм. Результатом процесу фазового поділу втрачена прозорість композиту. Наприклад, плівка ПВБ товщиною 200 мкм має світлопропускання за $\lambda = 550$ нм близько 97 %, тоді як для композиту цей показник зменшується до 48 %. Однак з точки зору цільового призначення цього матеріалу (на відміну від ПВБ), втрата оптичних характеристик не зменшує його практичну цінність.

Для практичного використання бактерицидних полімерних матеріалів важливою характеристикою є транспортні властивості для забезпечення обміну активною складовою, якими слугують іони Ag^+ , із зовнішнім середовищем. Транспортні властивості зразків плівок полімерних композитів були вивчені методом вологопоглинання. Кінетичні криві сорбції парів H_2O вихідним ПВБ і композитом з максимальним вмістом срібла наведені на рис. 4. Обидва зразки мають подібний характер вологопоглинання з високим рівнем поглинання сорбату на початковій стадії (стадія I; t від 0 до 5 год.). На цьому етапі ступінь сорбції (w) композиту перевищує аналогічний показник зразка вихідного ПВБ на 0,03 % (або 6 % у відносних величинах), що пов'язано з наявністю високополярної добавки (в тому числі іонної природи) з підвищеною гідрофільністю в його складі. Вказаний

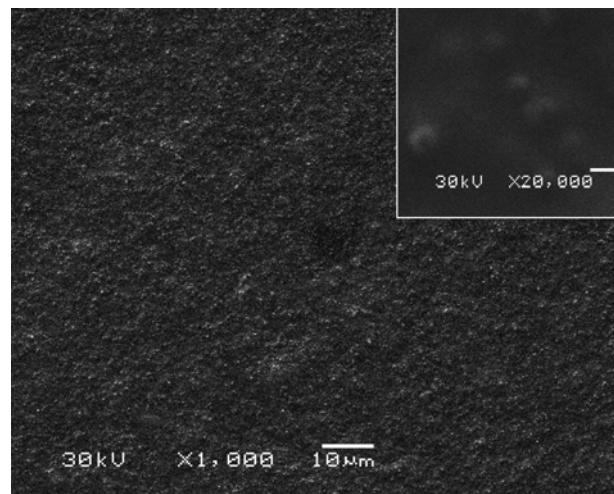


Рис. 3. Мікрофотографія СЕМ поверхні зразка композиту ПВБ/ОС/AgNO₃

характер водопоглинання підтверджено розрахованими за методом, описаним у роботі [15], коефіцієнтами дифузії сорбату ($D_{\text{H}_2\text{O}}$), що для вихідного ПВБ і композиту дорівнюють $2,09 \cdot 10^{-6}$ та $2,34 \cdot 10^{-6}$ см²/с відповідно. Найбільш вірогідною причиною високого значення показника $D_{\text{H}_2\text{O}}$ є значний ступінь гетерогенності та спричинена цим неоднорідність розподілу полярних гідроксильних груп ПВБ і гідрофільної іоногенної складової в об'ємі зразка композиту. На II стадії сорбції ($t > 5$ год) спостерігається помітне зменшення рівня поглинання та зворотний характер залежності – відносний рівень сорбції парів H_2O плівкою ПВБ перевищує аналогічний показник композиту на ~50 %. За період 69 год рівень вологопоглинання для зразка вихідного ПВБ та його композиту сягає 0,75 і 0,83 % відповідно, що наближається до теоретичного показника рівноважного поглинання ПВБ [2].

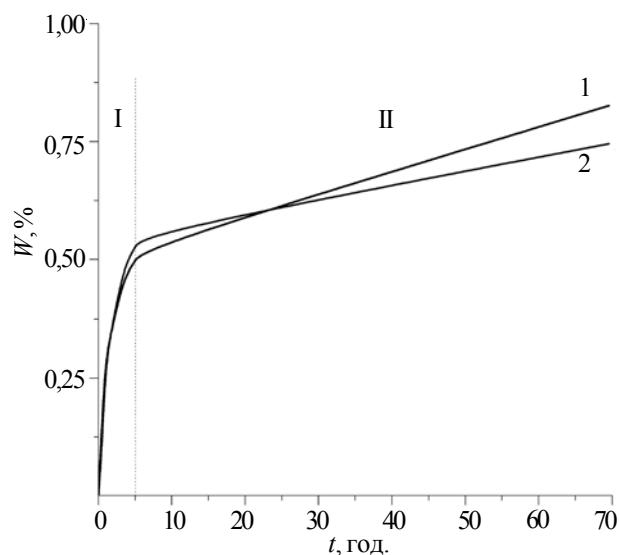


Рис. 4. Кінетика сорбції парів H_2O зразками ПВБ (1) і ПВБ/ОС/AgNO₃ (2)

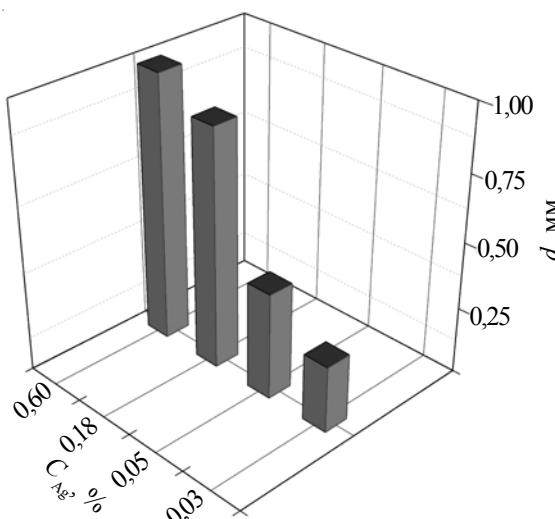


Рис. 5. Діаграма залежності зони лізису бактерій *E. coli* від вмісту срібла в зразках ПВБ/ОС/ $AgNO_3$

Результати досліджень протимікробних властивостей полімерних композитів на основі ПВБ із різним вмістом іонів Ag^+ наведені на рис. 5. Встановлено, що невисока гідрофільність полімерних композитів значно обмежує міграцію активної складової з об'єму композиту у зовнішнє середовище. Завдяки цьому, незважаючи на високий вміст іонів Ag^+ у складі зразків, всі композити характеризуються малим розміром зон лізису бактеріальної тест-культури *E. coli*. Для пілівок

полімерних композитів з $C_{Ag^+} > 0,17\%$ зона лізису за 16 год інкубації дорівнює близько 1 мм, тоді як для зразків з меншим вмістом срібла (C_{Ag^+} від 0,03 до 0,05 %) зона лізису не перевищує 0,4 мм. У зазначених межах концентрації істотної різниці між бактерицидною активністю полімерних матеріалів не виявлено.

Висновки.

Отже в результаті роботи запропоновано метод отримання олігомерних силесеквіоксанів шляхом гідролізу аміновмісної кремнійорганічної сполуки та використання як комплексоутворювачів та носіїв іонів срібла при створенні полімерних композитів з бактерицидною активністю. Введення комплексів аміновмісних олігомерних силесеквіоксанів та іонів Ag^+ у полімерну матрицю, якою слугував полівінілбутираль з покращеними плівковірними властивостями, дало змогу отримати полімерні композити, що містять стабілізовані іони срібла. Полімерна матриця та композити на її основі мають нетипові підвищенні показники коефіцієнта дифузії в межах $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{s}$, що пов'язано з нерівномірним розподілом високогідрофільних структурних одиниць у складі вихідного ПВБ і композиту. Відносно високий вміст іонів Ag^+ забезпечує задовільну протимікробну активність отриманих композитів незважаючи на низьку гідрофільність полімерної матриці. Отримані матеріали за експлуатаційними характеристиками можуть знайти застосування як захисні покриття з протимікробними властивостями.

Література

1. Ushakov S.N. Polyvinyl alcohol and its derivatives. Moscow-Leningrad: Acad. Sciences USSR, 1960.
2. Kataev V.M., Popov V.A., Sazhin B.I. Handbook of plastics. Moscow: Chemistry, 1975.
3. Polyvinyl Butyral (PVB) Market by Application: Markets and Markets Research Reports. Charing: Report Buyer Ltd, 2014.
4. Markarian J. Antimicrobial plastics additives: trends and latest developments in North America. Plast. Additives Compound. 2002, 12: 18–21. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(02\)80174-X](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(02)80174-X)
5. Fontenoy C., Kamel S.O. Silver in the medical devices/equipments: Marketing or real clinical interest? Le Pharmacien hospitalier. 2011, 46: e1–e11. <https://doi.org/10.1016/j.phhp.2010.11.001>
6. Striegel A.M. Determining the vinyl alcohol distribution in poly(vinyl butyral) using normal-phase gradient polymer elution chromatography. J. Chromatography A. 2002, 971: 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00960-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00960-3)
7. Badr Y., Mahmoud M.A. Enhancement of the optical properties of polyvinylalcohol by doping with silver nanoparticles. J. Appl. Polym. Sci. 2006, 99: 3608–3614. <https://doi.org/10.1002/app.22948>
8. Tang D., Yuan R., Chai Y., Fu Y. Study on electrochemical behavior of a diphtheria immunosensor based on silica/silver/gold nanoparticles and polyvinyl butyral as matrices. Electrochim. Commun. 2005, 7: 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.12.004>
9. Pena-Alonso R., Rubio F., Rubio J. et al. Study of the hydrolysis and condensation of γ -aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. J. Mater. Sci. 2007, 42: 595–603. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1138-9>
10. Zhang Y., Cai W., Si F. et al. A modified Nafion membrane with extremely low methanol permeability via surface coating of sulfonated organic silica. Chem. Commun. 2012, 48: 2870–2872. <https://doi.org/10.1039/c2cc17230e>
11. Wang F., Nimmo S.L., Cao B. et al. Oxide formation on biological nanostructures via a structure-directing agent: towards an understanding of precise structural transcription. Chem. Sci. 2012, 3: 2639–2645. <https://doi.org/10.1039/c2sc00583b>
12. Hajian M., Koohmarez G.A., Rastgoor M. Investigation of factors affecting synthesis of polyvinyl butyral by Taguchi method. J. Appl. Polym. Sci. 2010, 115: 3592–3597. <https://doi.org/10.1002/app.30603>
13. Pyatnitsky I.V., Sukhan V.V. Analytical chemistry of silver. Moscow: Science, 1975.
14. Gautam A., Ram S. Preparation and thermomechanical

properties of Ag-PVA nanocomposite films. Mater. Chem. Phys. 2010, 119: 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.050>

15. Shah A.P., Gupta R.K., Gangarao H.V.S. et al. Moisture

diffusion through vinyl ester nanocomposites made with montmorillonite clay. Polym. Eng. Sci. 2002, 42: 1852–1863. <https://doi.org/10.1002/pen.11078>

Надійшла до редакції 23 січня 2019 р.

Полимерные композиты на основе поливинилбутирадя и аминосодержащих олигомерных силесквиоксанов, содержащих координационно связанные ионы Ag^+

А.Л. Толстов, В.Ф. Матюшов, Е.В. Лебедев

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

Предложен метод получения олигомерных силесквиоксанов гидролизом аминосодержащего кремнийорганического соединения и их использования как комплексообразующего компонента и носителя ионов Ag^+ при создании бактерицидных полимерных композитов и покрытий. Введение комплекса $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{1,3}]_n/\text{Ag}^+$ в полимерную матрицу, роль которой выполняет поливинилбутирад (ПВБ), как полимер с улучшенными пленкообразующими свойствами, позволяет получать полимерные композиты, содержащие стабилизированные ионы серебра. Согласно данным ИК-спектроскопии, при введении AgNO_3 в смесь олигомерных силесквиоксанов происходит координационное взаимодействие ионов Ag^+ с аминопропильными фрагментами силесквиоксанов, аминогруппы которых обладают высокой комплексообразующей активностью. Анализ морфологии композиционных систем свидетельствует о гетерогенном характере их структуры вследствие несовместимости составляющих. Частицы дисперсной фазы, содержащей олигомерные силесквиоксаны, имеют сферическую форму, а их размер составляет 258 ± 46 нм. Такой размер дисперсной фазы приводит к потере прозрачности полимерным композитом в сравнении с исходной полимерной матрицей. Полимерная матрица и композиты на ее основе характеризуются повышенными значениями коэффициента диффузии ($D_{\text{H}_2\text{O}}$) в пределах $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ см²/с, что связано с неравномерным распределением гидрофильных структурных единиц (гидроксильных групп и ионогенной функциональной добавки) в составе исходного ПВБ и композита. Высокая концентрация ионов Ag^+ при низкой гидрофильности полимерной матрицы придает полимерным композитам умеренную бактерицидную активность. Полученные материалы по своим эксплуатационным характеристикам являются перспективными покрытиями с защитными функциями и противомикробной активностью.

Ключевые слова: поливинилбутирад, олигомерные силесквиоксаны, серебро, гидрофильность, бактерицидные свойства.

Polymeric composites based on poly(vinyl butyral) and Ag⁺ ions containing aminated oligomeric silsesquioxanes

A.L. Tolstov, V.F. Matyushov, E.V. Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine; E-mail: a.tolstov@ukr.net

Here we proposed a method of synthesis of oligomeric silsesquioxanes by hydrolysis of amine-containing organosilicon compound, as well as their applying as a complex-forming agent and a carrier of Ag⁺ ions for producing bactericidal polymer composites and coatings. Introducing [H₂N(CH₂)₃SiO_{1.5}]_n/Ag⁺ complex into poly (vinyl butyral) (PVB), as a polymer matrix, which has enhanced film-forming ability, allows to prepare the polymer composites with stabilized ionic silver. FTIR spectral analysis demonstrates a complexation interaction of highly reactive primary aminopropyl moieties of oligomeric silsesquioxanes with Ag⁺ ions when AgNO₃ salt was introduced in reactive mixture. Analysis of morphology shows high level of heterogeneity of the composites obtained due to poor compatibility of the constituents. Oligomeric silsesquioxanes containing dispersed phase of the composites consists of the particles of spherical shape with averaged size of 258 ± 46 nm. Sub-micron size of dispersed phase reduces transparency of composite films compared to neat PVB films. The PVB polymer matrix and their composite are characterized by increased diffusion coefficients D_{H2O} that values was determined as ~2.7·10⁻⁶ cm²/s due to non-uniform distribution of hydrophilic structure fragments (hydroxyl groups, ionic functional additive) in neat PVB matrix or the composite. High Ag⁺ ion content provides moderate bactericidal activity of the polymer composites in spite of reduced hydrophilicity of PVB matrix. Due to enhanced exploitation characteristics the Polymeric materials obtained are recommended as coatings with improved protective and bactericidal properties.

Keywords: poly(vinyl butyral), oligomeric silsesquioxanes, silver, hydrophilicity, bactericidal properties.