

Т.В. Віслогузова¹, Н.А. Галатенко¹, Р.А. Рожнова¹, **В.М. Богатирьов²**, М.В. Галабурда²

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ КОПОЛІМЕРА ПОЛІ(ВІНІЛБУТИРАЛЬ-ВІНІЛАЦЕТАТ-ВІНІЛОВИЙ СПИРТ), НАПОВНЕНІ КРЕМНЕЗЕМОМ, МОДИФІКОВАНИМ СПОЛУКАМИ СРІБЛА ТА МІДІ

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: mariia.galaburda@gmail.com

Синтезовано ряд полімерних композитів на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімера полі(вінілбутираль-вінілацетат-вініловий спирт) та подовжувача макроланцюга 1,6-гексаметилендіаміну, наповнених осаждением кремнеземом, що містить наночастинки срібла та міді. Вміст срібла в нанокремнеземних наповнювачах становив 0.1 та 0.2 ммоль на 1 г SiO₂ (в зразках 01Ag та 02AgCu), а міді – 0.14 і 0.2 ммоль на 1 г SiO₂ (в AgCu та 02AgCu, відповідно). Для наповнення полімера використовували 0.1, 0.5 та 1.0 мас. % наповнювача. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що при введенні модифікованих нанокремнеземів в полімерну матрицю відбувається фізична іммобілізація модифікованих кремнеземів за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків. Досліджено вплив наповнювачів на структуру та властивості полімерних матеріалів, зокрема, на теплофізичні властивості та фізико-механічні показники (міцність при розриві та відносне подовження при розриві). Результати фізико-механічних випробувань дозволили встановити, що міцнісні характеристики поліуретансечовини (ПУС) залежать від вмісту та концентрації наповнювачів. Було встановлено, що найвищими значеннями міцності при розриві характеризуються полімерні матеріали, наповнені модифікованими кремнеземними складу 02AgCu (по 0.2 ммоль Ag та Cu на 1 г SiO₂). Показано, що введення кремнеземних наноконкомпозитів спричиняє зниження відносного подовження при розриві полімерного матеріалу, тоді як найвищими значеннями характеризувався зразок, наповнений модифікованим нанокремнеземом AgCu (0.1 та 0.14 ммоль Ag та Cu на 1 г SiO₂). Введення кремнеземних наноконкомпозитів до складу ПУС, який містить фрагменти кополімера полі(вінілбутиралу), призводить до підвищення міцності та зниження відносного подовження при розриві. Найкращі показники міцності та відносного подовження при розриві має полімерний зразок з 0.5 мас. % наповнювача. Показано, що теплофізичні характеристики залежать від концентрації та складу наповнювачів і мають нелінійний характер. Синтезовані наноконкомпозити можуть бути ефективними як матеріали біомедичного призначення.

Ключові слова: поліуретансечовина, срібловмісний, мідьвмісний наноконкомпозит, осажденний кремнезем, полі(вінілбутираль-вінілацетат-вініловий спирт), полі(вінілбутираль), 1,6-гексаметилендіамін, міцність при розриві, відносне подовження при розриві, плівковий матеріал, біомедичне призначення

ВСТУП

Сучасні хірургія, урологія та гінекологія потребують розробки нових біологічно активних полімерних плівкотвірних матеріалів зі стійкими антимікробними властивостями для виготовлення катетерів, дренажів та різноманітних покриттів, що будуть забезпечувати пригнічення мікробної інфекції. Надання таким матеріалам певних фізико-хімічних властивостей і біологічної активності дозволить розв'язати дану

проблему при лікуванні багатьох захворювань.

Велику увагу вчених привертають поліуретансечовини (ПУС), як матеріали медичного призначення, які використовують при створенні покриттів на рани [1], катетерів, протезів, штучних судин [2], антитромбогенних виробів [3], підтримуючих конструкцій для м'яких тканин [4], в інженерії кісткової тканини [5] тощо. Зокрема, на основі ПУС, які містять у структурі фрагменти кополімера N-вініл-

піролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС), було розроблено протимікробні біосумісні плівкові матеріали з декаметоксином для лікування ран та опіків [6], тоді як плівкові матеріали з циклосерином, які здатні до пролонгованого вивільнення лікарської речовини, використано як покриття для лікування туберкульозу шкіри [7]. Антимікробні плівкові матеріали з тіамулінфумаратом знайшли застосування при виготовленні дренажів в абдомінальній хірургії [8], а композиційні матеріали з лізоцимом, який має гідролітичну активність, застосовуються при лікуванні некротичних ран [9, 10]. Синтезовано гідрофільні поліуретани з фрагментами кополімера ВП-ВС, наповнені амізоном, що проявляють пролонговану дію протизапального препарату [11].

При отриманні нових полімерних матеріалів доцільним є введення до їхньої структури кополімера полівінілбутиралу (ПВБ), який має відмінну біосумісність і використовується при створенні композитів медичного призначення як носій для доставки лікарських речовин. На його основі отримано біосумісні наночастинки полівінілбутиралу, які ефективно поглиналися раковими клітинами людини, та полімери з протипухлинними та антибіотичними ефектами [12, 13]. Так, авторами [14, 15] розроблено поліуретансечовини, які містять у структурі фрагменти кополімера полі(вінілбутираль-вінілацетат-вініловий спирт) та плівкові матеріали на їхній основі з лізоцимом, дія якого може бути направлена на очищення рани від некротичних мас. Отримані композиційні матеріали здатні до пролонгованого вивільнення антибактеріального препарату лізоциму та запропоновані для використання як покриття для опікових ран [16]. Оскільки полімерна матриця на основі ПУС, що містять у структурі кополімер ПВБ, задовольняє вимоги до полімерів медичного призначення за фізико-механічними властивостями, як-от є біосумісною та здатною пролонговано вивільняти лікарські препарати, здається доцільним створення на її основі полімерних матеріалів іншої біологічної дії.

В медичній практиці існує потреба у створенні біоматеріалів з антибактеріальними властивостями. З цієї точки зору, як

біологічно активні речовини для створення полімерних матеріалів медичного призначення, особливої уваги заслуговують металовмісні кремнеземні нанокompозити, які проявляють антимікробні властивості.

Поверхню оксиду кремнію часто використовують як носій для іммобілізації наночастинок різних металів. Високодисперсний кремнезем характеризується надзвичайно розвинутою поверхнею, хімічною чистотою, гідрофільністю та високою адсорбційною ємністю, особливо щодо білків та мікроорганізмів. Під час його застосування відсутні токсичні й алергічні реакції та шкідлива дія на тканини рани. Кремнезем легко стерилізується, є більш-менш інертною неорганічною матрицею, досить стійким до сильних хімічних, бактеріальних та інших впливів. Даний унікальний комплекс фізико-хімічних та медико-біологічних властивостей обумовлюють його ефективне застосування у фармації та медицині як препарат сорбційно-детоксикаційної дії. У суміші з високодисперсним кремнеземом ряд лікарських препаратів є більш стабільними, довше зберігають свою активність, запобігається процес бактеріальної деструкції препарату [17, 18].

Велику увагу привертають наночастинки срібла на поверхні високодисперсного кремнезему. Відомі нанокompозити Ag/SiO_2 як біологічно активні агенти, що за результатами досліджень пригнічували ріст *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* і *L. Plantarum*, а також проявляли високий протипухлинний ефект [19]. Отримані авторами срібловмісні наночастинки кремнезему проявили антибактеріальний ефект щодо *E. coli*, *S. aureus*, виявлених у післяопераційних інфекціях і запропоновані як антибактеріальні покриття ортопедичних імплантатів [20]. Наноматеріал на основі кремнезему, поверхня якого модифікована наночастинами срібла, має антимікробну та бактерицидну дію і може виконувати допоміжну роль в антибактеріальній фотодинамічній терапії. Присутність наночастинок срібла дає змогу зменшувати концентрацію фотосенсибілізатора із досягненням такого ж антибактеріального ефекту [21].

Антимікробна дія кремнеземних нанокompозитів, синтезованих механо-

хімічною модифікацією поверхні пірогенного кремнезему сполуками Ag, Cu та Zn (нітратом Ag та ацетатами Cu і Zn), які містять оксиди металів і наночастинки металічного срібла, досліджено та описано в роботі [22]. Авторами показано, що активність таких композитів зменшується в ряду металів $Ag > Cu > Zn$ і в ряду концентрацій Ag на 1 г SiO_2 0.2 ммоль $>$ 0.5 ммоль $>$ 1.0 ммоль.

Методом газофазного сольватно-стимульованого механосорбційного модифікування пірогенного кремнезему також було одержано срібловмісний кремнезем (0.8 ммоль Ag на 1 г SiO_2) в ряду модифікованих нанонаповнювачів під загальною назвою «Сол-Денсил» [23, 24].

Найбільш широко у промисловості використовуються два типи високодисперсних кремнеземів – пірогенний та осаджений. Але ринкова вартість осаджених кремнеземів у 4–5 разів менша, ніж у пірогенних. Добре відомий осаджений кремнезем торгової марки «Сажа белая БС-120» має вміст діоксиду кремнію 86 % [25]. Сучасні технології виробництва осадженого кремнезему дозволяють одержати продукт із вмістом діоксиду кремнію більше 97 %. Висока якість осадженого кремнезему дозволила використовувати продукт не тільки як активний наповнювач для гумотехнічних виробів, але і в косметичній, фармацевтичній, кормовій і харчовій промисловості (добавка E551). Висока біоцидна активність до патогенних мікроорганізмів композитів на основі срібловмісного кремнезему (0.2 ммоль Ag на 1 г SiO_2), синтезованих з використанням осадженого кремнезему, детально описана в роботі [26]. Автори вказують, що найбільшу активність серед досліджених зразків виявляє срібловмісний кремнезем із міддю.

Отже, використання кремнеземних нанокompозитів, модифікованих сполуками срібла та міді, як біологічно активних речовин, є актуальним при створенні полімерних матеріалів медичного призначення.

Метою роботи є синтез полімерних матеріалів на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімера полі(вінілбутираль-вінілацетат-вініловий спирт) та подовжувача макроланцюга 1,6-гексаметилендіаміну, наповнених мідь- та срібловмісними нанокompозитами на основі осадженого кремнезему і вивчення впливу наповнювачів на структуру та властивості композиту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. Поліоксипропіленгліколь (ПОПГ) («Rokopol» Польща) ММ 1052 сушили при залишковому тиску 1–3 мм рт. ст. за температури 80 ± 5 °С в потоці сухого аргону протягом 8 год безпосередньо перед синтезом. Вміст вологи за Фішером не перевищував 0.01–0.02 %.

2,4-; 2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ) $C_9H_6N_2O_2$ (Merck, Німеччина) (ММ = 174.16; $\rho = 1.22$ г/см³; $T_{кип} = 133 \pm 1$ °С; $n_D^{20} = 1.5678$) – суміш ізомерів 2,4- та 2,6- за співвідношення 80/20, очищали перегонкою в вакуумі за залишкового тиску 0.67 кПа, $T_{кип} = 100 \pm 1$ °С і використовували свіжопереганим.

1,6-гексаметилендіамін (ГМДА) $C_6H_{16}N_2$ (Fluka, 99.9 %) застосовували без додаткового очищення. N,N'-диметилацетамід (ДМАА) (Merck, Німеччина) (ММ = 87.12; $\rho = 0.940$ – 0.942 г/см³; 99.7 %) переганяли з сумішшю бензен-вода у вакуумі ($T_{кип} = 52 \pm 1$ °С/ 14 мм рт.ст.) [27].

Кополімер полі(вінілбутираль-вінілацетат-вініловий спирт) (ПВБ) (ОН = 7.07 %) (Sigma-Aldrich, США) застосовували без додаткового очищення.

Таблиця 1. Склад модифікованих кремнеземних нанокompозитів

| Наповнювач | Вміст металів у кремнеземних нанокompозитах, ммоль на 1 г SiO_2 | |
|------------|-------------------------------------------------------------------|------|
| | Ag | Cu |
| 02AgCu | 0.20 | 0.20 |
| AgCu | 0.10 | 0.14 |
| 01Ag | 0.10 | – |

Модифіковані кремнеземні нанокompозити синтезували за схемою, як описано в [28]. У порцеляновий кульовий млин завантажували осаджений кремнезем марки NewSil-125 ($S_{\text{пит}}$ 110–140 м²/г, 98 %, КНР), нітрат срібла AgNO₃ (99.9 %, ГОСТ 1277-75) та водний розчин амоніаку (25 %, ГОСТ 3760-79). При синтезі срібловмісного кремнезему із міддю додатково завантажували ацетат міді Cu(CH₃COO)₂·H₂O (99.4 %, ГОСТ 5852-79). Після 2 год обробки у кульовому млині порошок сушили при 200 °С на повітрі в сушильній шафі. Вміст сполук срібла і міді в розрахунку на метал в синтезованих зразках наведено в Таблиці 1.

Синтез ПУС з фрагментами кополімера ПВБ за відсоткового співвідношення ГМДА: ПВБ 30:70.

Поліуретансечовини отримували у три стадії в середовищі сухого інертного газу. На першій стадії синтезували діізоціанатний форполімер (ДФП) за мольного співвідношення ПОПГ:ТДІ як 1:2 за температури 60 °С. На другій стадії проводили реакцію поліприєднання між синтезованим ДФП (75.785 мас. %) і ГМДА (2.24 мас. %), попередньо розчинених в ДМАА за температури 60 °С до досягнення 30 % конверсії вільних NCO-груп. На третій стадії проводили реакцію поліприєднання між синтезованим полімером та кополімером ПВБ (21.975 мас. %), попередньо розчиненого в ДМАА до досягнення повної конверсії вільних NCO-груп. Хід реакцій контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп. Розчин поліуретансечовини дегазували вакуумуванням та видаляли розчинник шляхом сушіння у сушильній шафі на тефлоновій підкладці протягом 5±2 діб при 70±5 °С до сталої ваги одержаної плівки. Отримували ПУС у вигляді тонких прозорих плівок.

Схема реакцій синтезу та перебіг реакцій уретанотворення при синтезі ПУС на основі ДФП, подовжувача макроланцюга ГМДА та кополімера ПВБ, що підтверджено методом ІЧ-спектроскопії, детально розглянута у роботі [15].

Синтез композиційних матеріалів, наповнених модифікованими кремнеземними нанокompозитами на основі ПУС з фрагментами кополімера ПВБ у структурі.

Плівкові матеріали, які містять у своєму складі модифіковані кремнеземні нанокompозити, отримували шляхом наповнення ПУС з фрагментами кополімера ПВБ біологічно активними наповнювачами у кількості 0.1, 0.5 та 1.0 мас. % від загальної маси ПУС. Наповнення здійснювали шляхом безперервного механічного перемішування розчину полімерної основи та розчину модифікованих кремнеземних нанокompозитів в ДМАА. Отриманий розчин дегазували вакуумуванням та виливали на тефлонові підкладки з наступним видаленням розчинника шляхом сушіння у сушильній шафі протягом 5±2 діб при 70±5 °С до сталої ваги одержаної плівки. Отримували композиційні матеріали у вигляді тонких прозорих плівок.

Методи дослідження. Оптичні спектри в УФ- та видимій ділянці спектра (режим пропускання для полімерних плівок та режим дифузного відбиття для порошоків кремнезему) реєстрували за допомогою спектрофотометра UV/Vis Lambda 35 (Perkin Elmer). Нормовані дані функції Кубелки – Мунка $F(h\nu)$, для дифузного відбиття є пропорційні поглинанню A .

ІЧ-спектри поглинання в області 650–4000 см⁻¹ були зняті на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням «Tensor-37» фірми «Bruker» методом порушеного повного внутрішнього відбиття з використанням призми-трапеції кристала алмазу (число відображень $N=1$, кут падіння $\varphi=39^\circ$). Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [29].

Фізико-механічні показники, такі як міцність при розриві (σ , МПа) та відносно подовження при розриві (ϵ , %) синтезованих ПУС та плівкових матеріалів на їхній основі знімали на розривній машині P5 [30].

Теплофізичні властивості (температури склування (T_c), зміни теплоємності при температурі склування (ΔC_p)) вивчали методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Дослідження проводили в інтервалі температур від –90 до 200 °С (прилад TA Instrument Q2000) зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв, в атмосфері азоту. Для виключення впливу термічної та механічної передісторії матеріалу проводили 2 нагрівання.

Термогравіметричні характеристики (температуру розкладання ($T_{\text{розкл}}$), втрату

маси при $T_{\text{розкл}}$ вивчали методом термогравіметричного аналізу (ТГА). Дослідження проводили у діапазоні температур від 20 до 700 °С (прилад TAINstrumentQ50) зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв, в атмосфері повітря.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Нанонаповнювачі були синтезовані шляхом хімічної модифікації поверхні кремнезему амоніачними комплексами металів з подальшою термічною обробкою та утворенням частинок Ag^0 і Ag_2O з фіксацією зв'язків Si-O-Ag в срібловмісному композиті та $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , Ag_2O та Ag^0 в біметалевих зразках [22]. Усі отримані оксиди срібла проявляють протимікробну активність і є проміжною фазою в подальшому утворенні наночастинок Ag^0 . Відновлення оксидів до нуль-валентного стану під дією зовнішніх факторів приводить до формування додаткової кількості нанокристалітів срібла у зразку [31]. Синтезовані металеві наночастинок срібла просторово розділені у матриці кремнезему і не мають міцних хімічних зв'язків з нею. Окрім того, частинки мають високу стабільність у часі завдяки наявності поверхневого оксидного шару, який запобігає їхньому окисненню під дією кисню атмосфери повітря або активних хімічних реагентів.

На рис. 1 наведено спектри поглинання синтезованих зразків модифікованих кремнеземів. Для наночастинок срібла характерно поглинання при довжині хвилі близько 420 нм внаслідок виникнення

поверхневого плазмонного резонансу (рис. 1). Однак, в присутності кремнеземної матриці може спостерігатися зсув довжини хвилі до 700 нм, в залежності від розміру, розташування та форми частинок срібла [32]. Відмінності у положенні смуги поглинання для наночастинок срібла свідчать про відмінності стану металевих частинок у зразках. В біметалевому зразку вміст сполук міді в композитах був незначним (до 0.2 ммоль/г SiO_2), що не дозволяло утворювати навіть однорідний моношар на поверхні частинок кремнезему, і їх не вдалося виявити методами ПЕМ та рентгенівської дифракції через аморфну структуру [22]. Наявність частинок міді можна ідентифікувати лише за допомогою УФ-видимої спектроскопії за появою смуги поглинання в області 700–800 нм, що характерно для $d-d$ переходів дисперсних форм Cu^{2+} та в області 400–500 нм, що відноситься до Cu_2O [33, 34]. Враховуючи попередні результати, можна зробити висновок, що на антимікробну активність зразків впливає наявність аморфних або рентгеноаморфних сполук металу. Кристаліти розміром менше 2 нм (малорозмірні структури) не фіксувалися в рентгенофазовому аналізі і були частинками найбільш вираженими дефектами поверхні. Вища антимікробна активність може бути наслідком утворення малорозмірних форм оксидів металів з підвищеною розчинністю у використаному культуральному середовищі і, відповідно, з більш високою генерацією іонів металу.

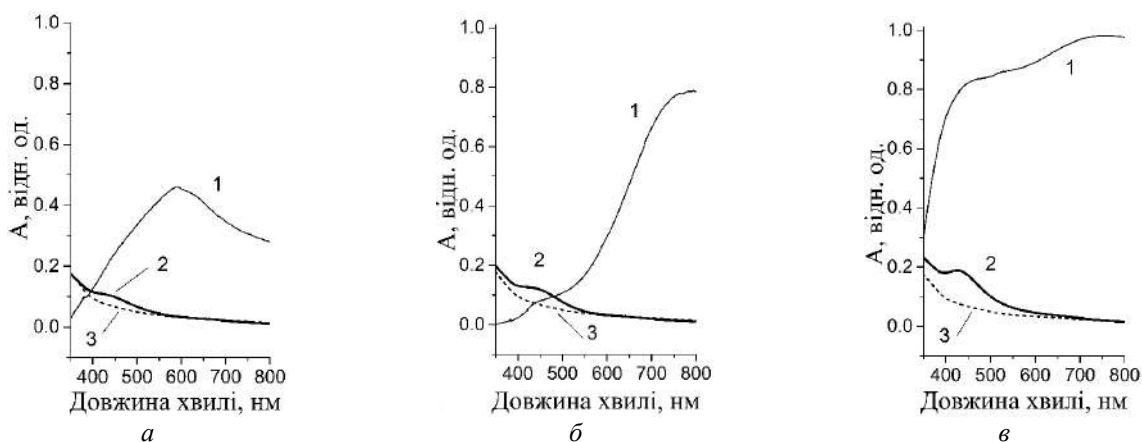


Рис. 1. Спектри поглинання зразків 01Ag (а), AgCu (б), 02AgCu (в): 1 – кремнеземний нанокompозит після синтезу, 2 – полімерний композит із кремнеземним наповнювачем та 3 – вихідний полімер без наповнювача

Зовсім інша картина спостерігається в положенні смуг поглинання полімерного композиту із ПУС та кремнеземного наповнювача. Плівки полімерного композиту товщиною 20 мкм містили 1 мас. % нанонаповнювача. З рис. 1 видно, що зі спектрів зникла смуга поглинання в області 800 нм. Натомість, з'являється чітка смуга в області 400–500 нм, характерна як для плазмонного резонансу наночастинок срібла, так і для Cu_2O . Слід зазначити, що поглинання в області 400 нм також присутнє і в спектрі контрольного зразка з міддю [31]. Повне відновлення сполук срібла може відбуватися в результаті контакту зі складовими полімера. Беручи до уваги, що синтез наповнених плівкових матеріалів на основі ПУС проводили з використанням розчинників та вакуумування, адсорбовані оксиди срібла могли вивільнитися з поверхні кремнезему з руйнуванням зв'язків Si-O-Ag і з поступовим утворенням фази Ag^0 .

Для вибору полімерного матеріалу з оптимальними фізико-механічними показниками було отримано ряд ПУС, наповнених модифікованими кремнеземними нанокompозитами різного складу, а також різної концентрації. Так, на основі ПУС,

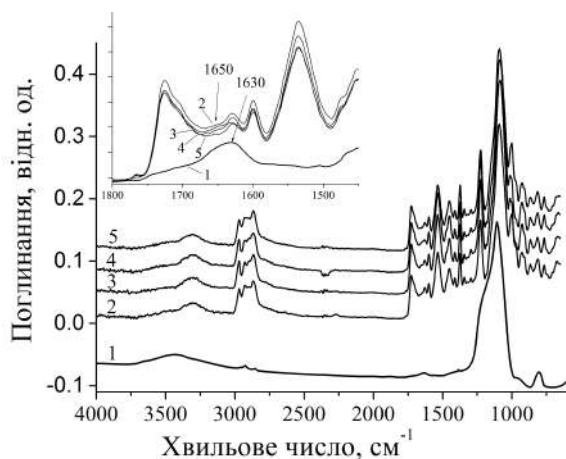


Рис. 2. ІЧ-спектри нанокompозиту 02AgCu (1), ПУС (2) та композиційних матеріалів на їхній основі із різним вмістом наповнювача: 0.1 (3), 0.5 (4), 1 % (5)

Наповнення ПУС модифікованими кремнеземними нанокompозитами у кількості від 0.1 до 1 мас. % є незначним для виявлення їхнього впливу на структуру ПУС. Помітні лише зміни профілю смуги поглинання з приблизним максимумом

синтезованих за відсоткового співвідношення подовжувача полімерного ланцюга ГМДА до кополімера ПВБ 30:70 отримано плівкові матеріали, які містять у своєму складі модифіковані кремнеземні нанокompозити різного складу (02AgCu; AgCu; 01Ag) у кількості 0.1, 0.5 та 1.0 мас. %. В попередній роботі було виявлено, що полімерні матеріали виявляли значну антимікробну дію при вмісті наповнювача лише 1 мас. % [35]. Це дає можливість оптимізувати спосіб синтезу та склад нанокompозитів у бік зменшення вмісту активної сполуки та її кількості в матриці полімера, що є важливим фактором у створенні комерційних продуктів.

Порівнюючи спектри ПУС та композиційних матеріалів наповнених модифікованими кремнеземними нанокompозитами встановлено, що при введенні їх до складу полімерної матриці не спостерігається утворення нових смуг поглинання (рис. 2, 3, 4). Це свідчить про те, що хімічна взаємодія наповнювачів із ПУС відсутня. Тому, можна зробити висновок про фізичну іммобілізацію кремнеземних нанокompозитів за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

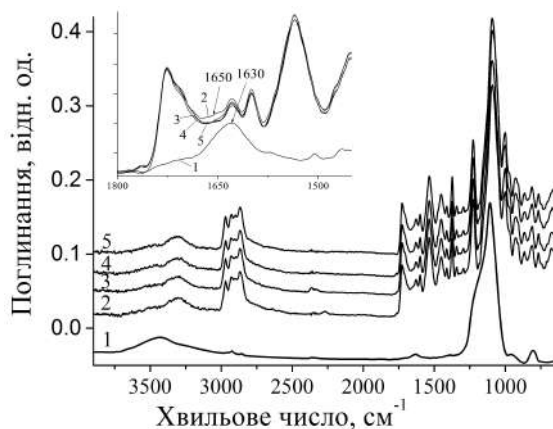


Рис. 3. ІЧ-спектри нанокompозиту AgCu (1), ПУС (2) та композиційних матеріалів на їхній основі із різним вмістом AgCu: 0.1 (3), 0.5 (4), 1 % (5)

1650 cm^{-1} для композиційних матеріалів наповнених нанокompозитами (рис. 2, 3, 4, криві 3–5) порівняно з ПУС (рис. 2, 3, 4, крива 2), що ймовірно відбувається через вплив широкої смуги поглинання модифікованих кремнеземних нано-

композитів із максимумом 1630 см^{-1} (рис. 2–4, крива 1).

Таким чином, методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що іммобілізація наповнювачів відбувається за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків (фізична іммобілізація).

За результатами фізико-механічних випробувань міцність та відносне подовження при розриві отриманих ПУС залежить від вмісту та концентрації наповнювачів.

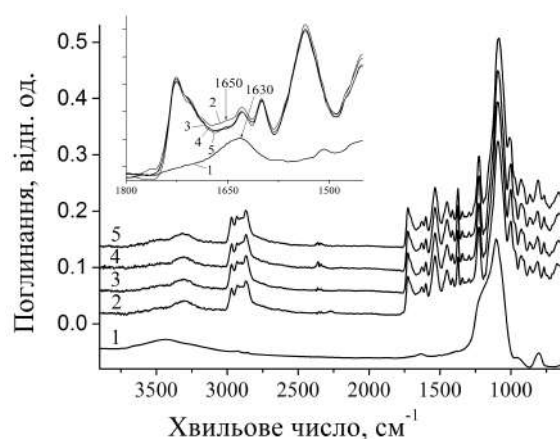


Рис. 4. ІЧ-спектри нанокompозиту 01Ag (1), ПУС (2) та композиційних матеріалів на їхній основі із різним вмістом Ag: 0.1 (3), 0.5 (4), 1 % (5)

Для ПУС значення міцності при розриві становить 0.49 МПа, тоді як для полімерних матеріалів, наповнених модифікованими кремнеземними нанокompозитами – 0.51–0.81 МПа (Таблиця 2). Зокрема, значення міцності при розриві полімерних матеріалів, що містять у своєму складі 02AgCu, становить 0.57–0.81 МПа, полімерних матеріалів, що містять AgCu, 0.51–0.63 МПа, полімерних матеріалів, що містять у складі 01Ag, 0.52–0.62 МПа. Отже, введення до складу ПУС модифікованих кремнеземних нанокompозитів приводить до підвищення міцності характеристик.

Найвищими значеннями міцності при розриві характеризуються полімерні матеріали, наповнені модифікованими кремнеземними нанокompозитами складу 02AgCu.

Крім того, помітний і вплив концентрації модифікованих кремнеземних нанокompозитів. Так, наповнення у кількості 0.1 та 0.5 мас. % приводить до поступового підвищення міцності при розриві, тоді як введення до складу ПУС нанокompозитів у кількості 1 мас. % спричиняє зниження даного показника (для всіх трьох кремнеземних нанокompозитів).

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості ПУС та полімерних матеріалів, наповнених модифікованими кремнеземами

| Зразки | Вміст наповнювача, мас. % | σ , МПа | ϵ , % |
|-------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| ДФП+ГМДА+ПВБ | – | 0.49 | 210 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ 02AgCu | 0.1 | 0.57 | 118 |
| | 0.5 | 0.81 | 129 |
| | 1.0 | 0.66 | 136 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ AgCu | 0.1 | 0.51 | 168 |
| | 0.5 | 0.63 | 199 |
| | 1.0 | 0.54 | 150 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ 01Ag | 0.1 | 0.56 | 120 |
| | 0.5 | 0.62 | 132 |
| | 1.0 | 0.52 | 124 |

Введення до складу ПУС, модифікованих кремнеземних нанокомпозитів спричиняє зниження відносного подовження при розриві. Так, відносне подовження ПУС становить 210 %, тоді як полімерних матеріалів, наповнених нанокомпозитами, 118–199 %. Зокрема, відносне подовження полімерних матеріалів, що містять у своєму складі 02AgCu, становить 118–136 %, полімерних матеріалів, що містять AgCu, 150–199 %, полімерних матеріалів, що містять у складі 01Ag, 120–132 %. Найвищими значеннями відносного подовження при розриві характеризуються полімерні матеріали, наповнені модифікованими кремнеземними нанокомпозитами складу AgCu.

Концентрація модифікованих кремнеземних нанокомпозитів впливає і на значення відносного подовження при розриві. Так, наповнення у кількості 0.5 мас. % приводить до підвищення відносного подовження при розриві порівняно з мінімальним наповненням (0.1 мас. %), введення до складу ПУС нанокомпозитів у кількості 1 мас. % спричиняє зниження даного показника (аналогічно змінам міцності при розриві).

Таким чином, результати фізико-механічних випробувань дозволили встановити, що міцнісні характеристики ПУС залежать від вмісту та концентрації наповнювачів. Введення до складу ПУС із фрагментами кополімера ПВБ модифікованих кремнеземних нанокомпозитів приводить до підвищення міцності та зниження відносного подовження при розриві. Наповнення у кількості 0.5 мас. % є більш оптимальним, оскільки демонструє найвищі значення міцності та відносного подовження при розриві.

Оскільки, синтезовані матеріали – це полімерні матеріали медичного призначення, використання яких потребує проведення термічної стерилізації перед застосуванням, виникає необхідність вивчення їхніх теплофізичних властивостей.

Враховуючи те, що зміна складу композиційного матеріалу може привести до зміни теплофізичних властивостей матеріалів, досліджували зразки плівкових матеріалів, наповнених модифікованими кремнеземними нанокомпозитами різного

складу (02AgCu; AgCu; 01Ag) та різного вмісту (0.1, 0.5 і 1.0 мас. %).

За даними ТГА, температура початку розкладання ($T_{\text{поч. розкл}}$) досліджуваних ПУС становить 197.34 °С, тоді як ПУС, наповнених кремнеземними нанокомпозитами, знаходиться у діапазоні 166.16–194.32 °С (Таблиця 3). $T_{\text{поч. розкл}}$ при введенні модифікованих кремнеземних нанокомпозитів до складу ПУС знижується, а її значення залежить від концентрації та складу наповнювачів і має нелінійний характер. Для композиційних матеріалів, наповнених Cu-вмісними нанокомпозитами (02AgCu та AgCu) у кількості 0.1 мас. %, спостерігається зниження $T_{\text{поч. розкл}}$, з підвищенням концентрації наповнювача до 0.5 мас. % (для 02AgCu) та до 1.0 мас. % (для AgCu) – підвищення $T_{\text{поч. розкл}}$. Для композиційних матеріалів, наповнених нанокомпозитом складу 01Ag підвищення концентрації наповнювача спричиняє поступове зниження $T_{\text{поч. розкл}}$.

$T_{\text{поч. розкл}}$ супроводжується незначною втратою маси для всіх зразків: 0.86 % для ПУС та 0.35–0.97 % для наповнених композиційних матеріалів (Таблиця 3). Втрата маси зразків при $T_{\text{поч. розкл}}$ залежить від присутності та концентрації нанокомпозитів у складі ПУС. Введення наповнювачів та підвищення їхнього вмісту спричиняє зменшення втрати маси, окрім зразка, наповненого срібловмісним кремнеземним нанокомпозитом складу 01Ag у кількості 1.0 мас. %.

При введенні кремнеземних нанокомпозитів у полімерну матрицю ПУС відбувається зсув початку термоокиснювальної деструкції ($T_{\text{поч. розкл}}$) в низькотемпературний діапазон, що ймовірно пов'язано з каталітичним впливом наночастинок металу на внутрішньо- і міжмолекулярні реакції, що відбуваються в полімерній матриці при високій температурі [36]. Крім того, згідно результатів втрати маси, присутність нанокомпозитів сповільнює втрату маси (окрім зразка, наповненого срібловмісним кремнеземним нанокомпозитом складу 01Ag у кількості 1.0 мас. %).

Розкладання зразків відбувається одностадійно з температурою максимальної швидкості розкладання 346.91 °С для ПУС та

313.12–386.35 °С для ПУС, наповнених модифікованими кремнеземними нанокompозитами. При введенні до складу ПУС, наповнювачів складу 02AgCu та AgCu у кількості 0.1 мас. % спостерігається зниження $T_{\text{макс. шв. розкл}}$, а із збільшенням їх вмісту до 0.5 мас. % – підвищення. З наступним збільшенням вмісту нанокompозитів до 1.0 мас. % – зниження $T_{\text{макс. шв. розкл}}$. При введенні до складу ПУС наповнювачів складу 01Ag спостерігається підвищення $T_{\text{макс. шв. розкл}}$ з поступовим її зниженням при збільшенні концентрації 01Ag.

Отже, введення модифікованих кремнеземних нанокompозитів до складу ПУС спричиняє зниження $T_{\text{поч. розкл}}$ з одночасним зменшенням втрати маси (крім зразка, наповненого 1 мас. % 01Ag) та зниження $T_{\text{макс. шв. розкл}}$ (крім зразка наповненого 0.5 мас. % AgCu, зразка наповненого 0.1 і 0.5 мас. % 01Ag). Значення даних показників залежать від концентрації та складу наповнювачів і мають нелінійний характер.

Значення T_c 2-го прогріву досліджуваних матеріалів лежить у діапазоні від –23.39 °С до –27.43 °С (Таблиця 4).

Таблиця 3. Термогравіметричні характеристики ПУС і композиційних матеріалів, наповнених модифікованим кремнеземом

| Зразки | Вміст наповнювача, мас. % | $T_{\text{поч. розкл.}}$, °С | $T_{\text{макс. шв. розкл.}}$, °С | Втрата маси при |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| | | | | $T_{\text{поч. розкл.}}$, % |
| ДФП+ГМДА+ПВБ | – | 197.34 | 346.91 | 0.86 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ 02AgCu | 0.1 | 166.16 | 318.27 | 0.52 |
| | 0.5 | 194.28 | 327.46 | 0.52 |
| | 1.0 | 194.04 | 315.20 | 0.46 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ AgCu | 0.1 | 181.24 | 331.21 | 0.60 |
| | 0.5 | 166.63 | 386.35 | 0.59 |
| | 1.0 | 171.77 | 330.92 | 0.35 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ 01Ag | 0.1 | 194.32 | 357.78 | 0.48 |
| | 0.5 | 185.44 | 357.72 | 0.41 |
| | 1.0 | 182.03 | 313.12 | 0.97 |

Таблиця 4. Теплофізичні властивості ПУС та композиційних матеріалів, наповнених модифікованим кремнеземом

| Зразки | Вміст наповнювача, мас. % | T_c , °С | | ΔC_p , Дж/(г·°С) | |
|-------------------------|---------------------------|--------------|-----------|--------------------------|-----------|
| | | 1 прогрів | 2 прогрів | 1 прогрів | 2 прогрів |
| | | ДФП+ГМДА+ПВБ | – | -24.89 | -23.39 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ 02AgCu | 0.1 | -25.95 | -26.87 | 0.2526 | 0.1876 |
| | 0.5 | -26.80 | -27.43 | 0.2629 | 0.2420 |
| | 1.0 | -26.31 | -27.22 | 0.2932 | 0.2807 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ AgCu | 0.1 | -23.65 | -23.41 | 0.3304 | 0.2844 |
| | 0.5 | -26.06 | -26.83 | 0.3152 | 0.2978 |
| | 1.0 | -23.61 | -24.11 | 0.3112 | 0.2863 |
| ДФП+ГМДА+ПВБ+ 01Ag | 0.1 | -24.20 | -23.78 | 0.3398 | 0.3107 |
| | 0.5 | -23.24 | -23.49 | 0.3386 | 0.3022 |
| | 1.0 | -24.26 | -24.05 | 0.2435 | 0.2022 |

Введення до складу ПУС кремнеземних нанокompозитів приводить до зниження T_c як при першому, так і при другому прогріванні для всіх зразків. Отримані результати можна пояснити таким чином. Введення

наповнювачів у полімер в більшості випадків приводить до підвищення T_c і зниження ΔC_p , зумовлених тим, що сегментальна рухливість макромолекул знижується в результаті переходу деякої частини макромолекул у

граничні шари. В той же час, введення наповнювачів у жорстколанцюговий полімер приводить до зниження густини пакування в граничних шарах (розпушування), в результаті чого зростає величина вільного об'єму. Це може приводити до підвищення рухливості та зниження T_c .

При цьому значення T_c залежить і від складу наповнювачів і від їхньої концентрації. Для композиційних матеріалів наповнених Cu-вмісними нанокompозитами (02AgCu та AgCu) до 0.5 мас. % спостерігається поступове зниження T_c , тоді як при підвищенні вмісту наповнювачів до 1.0 мас. % відбувається її підвищення (порівняно з наповненням у кількості 0.5 мас. %). Для композиційних матеріалів, що містять срібловмісні кремнеземні нанокompозити складу 01Ag у кількості 1.0 мас. %, відбувається зниження T_c .

Разом з тим, композиційні матеріали, наповнені Cu-вмісними нанокompозитами (02AgCu та AgCu), характеризуються нижчими значеннями T_c (-23.41 – -27.43 °C) порівняно з композиційними матеріалами, наповненими нанокompозитами складу 01Ag (-23.49 – -24.05 °C).

Введення до складу ПУС кремнеземних нанокompозитів приводить до зниження ΔC_p як при першому, так і при другому прогріванні для всіх зразків. При цьому значення ΔC_p залежить і від складу наповнювачів і від їх концентрації. Для композиційних матеріалів, наповнених Cu-вмісними нанокompозитами (02AgCu та AgCu), з підвищенням концентрації наповнювачів спостерігається підвищення ΔC_p порівняно з наповненням у кількості 0.1 мас. % Для композиційних матеріалів, наповнених нанокompозитом складу 01Ag, підвищення концентрації наповнювача спричиняє поступове зниження ΔC_p .

Отже, досліджувані матеріали термостійкі до температури 166.16 °C (для композитів, що містять наповнювачі складу 02AgCu), 166.63 °C (для композитів, що містять наповнювачі складу AgCu) та 182.03 °C (для

композитів, що містять наповнювачі складу 01Ag), що робить можливим проведення сухої стерилізації зразків без зміни їхніх характеристик.

Враховуючи отримані результати, плівкові матеріали, наповнені модифікованими кремнеземними нанокompозитами, можуть бути запропоновані для виготовлення катетерів, дренажів та різноманітних плівкових покриттів для використання в різних галузях медицини, тому потребують подальших досліджень.

ВИСНОВКИ

Синтезовано композиційні матеріали, наповнені модифікованими кремнеземними нанокompозитами різного складу (02AgCu, AgCu, 01Ag) у кількості 0.1, 0.5 та 1 мас. % на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімера полі(вінілбутираль-вінілацетат-вініловий спирт) та подовжувача макроланцюга 1,6-гексаметилендіаміну. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що іммобілізація наповнювачів відбувається за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків. Фізико-механічні властивості ПУС залежать від вмісту та концентрації наповнювачів. Введення до їхньої складу модифікованих нанокompозитів на основі осажденного кремнезему приводить до підвищення міцності та зниження відносного подовження при розриві. Наповнення у кількості 0.5 мас. % з найвищими значеннями міцності та відносного подовження при розриві є більш оптимальним. Введення до складу ПУС модифікованих кремнеземних нанокompозитів приводить до зниження T_c та ΔC_p , а їхні значення залежать від складу та концентрацій наповнювачів. Отримані композиційні матеріали термостійкі до температури 166.16–182.03 °C (залежно від складу наповнювачів), що робить можливим проведення сухої стерилізації зразків без зміни їхніх характеристик, а отже, і використання синтезованих композитів як полімерів медичного призначення.

Composite materials based on polyurethane with fragments of poly(vinyl butyral-vinyl acetate-vinyl alcohol) copolymer in their structure filled with silver- and copper-containing silica

T.V. Vislohuzova, N.A. Galatenko, R.A. Rozhnova, **V.M. Bogatyrov**, M.V. Galaburda

*Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
48 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine*

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, mariia.galaburda@gmail.com*

A series of polymeric composites based on polyurethanes with copolymer fragments of poly(vinyl butyral-vinyl acetate-vinyl alcohol) and 1,6-hexamethylenediamine filled with modified precipitated silica were synthesized. The content of silver in the nanocomposites was 0.1–0.2 and of copper – 0.14 and 0.2 mmol per 1 g of SiO₂ (0.2AgCu; AgCu and 0.1Ag samples). The content of silver-containing silica filler in the polymer composites was 0.1, 0.5 and 1.0 wt. %. By means of the IR spectroscopy, it has been found that a physical immobilization of modified silica in the polymeric matrix takes place due to the presence of intermolecular hydrogen bonds. The influence of fillers on the structure and properties of polymer materials, in particular, on thermophysical properties and physico-mechanical parameters (tensile strength and relative elongation at rupture), were investigated. The results of physico-mechanical tests indicate that the strength characteristics of polyurethane depend on the content and concentration of fillers. It has been found that the polymeric sample filled with 0.2AgCu nanocomposite (0.2 mmol of Ag and Cu per 1 g of SiO₂) has the highest strength of the rupture. It has been shown that the introduction of modified silica leads to a reduction of relative elongation at rupture of polymeric nanocomposite. The highest values showed the sample filled with AgCu (0.1 and 0.12 mmol Ag and Cu, respectively, per 1 g of SiO₂). The introduction of silver-containing silica nanocomposites into a polyurethane, containing polyvinylbutyral copolymer fragments, leads to an increase in tensile strength and reduction of relative elongation at rupture. Polymeric composite with 0.5 wt. % of filler had the highest values of physico-mechanical parameters. It has been shown that the thermophysical characteristics depend on the concentration and composition of the fillers and have a nonlinear character. The synthesized nanocomposites can be effectively used as biomedical materials.

Keywords: *polyurethane, silver-containing nanocomposite, precipitated silica, poly (vinyl butyral-vinyl acetate-vinyl alcohol), polyvinylbutyral, 1,6-hexamethylenediamine, rupture strength, relative elongation with break, film material, biomedical purpose.*

ЛІТЕРАТУРА

1. Liu X., Niu Y., Chen K.C., Chen S. Rapid hemostatic and mild polyurethane-urea foam wound dressing for promoting wound healing // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2017. – V. 71. – P. 289–297.
2. Burke A., Hasirci N. Polyurethanes in Biomedical Applications // *Advances in Experimental Medicine and Biology.* – 2004. – V. 553. – P. 83–101.
3. Caracciolo P.C., Queiroz A.A.A., Higa O.Z. et al. Segmented poly(esterurethane urea)s from novel urea–diol chain extenders: Synthesis, characterization and in vitro biological properties // *Acta Biomater.* – 2008. – V. 4, N 4. – P. 976–988.
4. Hong Y., Guan J., Fujimoto K.L. et al. Tailoring the degradation kinetics of poly(ester carbonate urethane)urea thermoplastic elastomers for tissue engineering scaffolds // *Biomater.* – 2010. – V. 31, N 15. – P. 4249–4258.
5. Zieleniewska M., Auguscik M., Prociak A. et al. Polyurethane-urea substrates from rapeseed oil-based polyol for bone tissue cultures intended for application in tissue engineering // *Polym. Degrad. Stab.* – 2014. – V. 108. – P. 241–249.
6. Рожнова Р.А., Карпенко О.С., Руденчик Т.В. та ін. Розробка плівкових матеріалів з декаметоксином на основі поліуретансечовин, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // *Наукові записки НАУКМа.* – 2016. – Т. 183. – С. 54–59.
7. Rudenchyk T., Rozhnova R., Galatenko N., Nechaeva L. Study of Biodegradation of film materials with D-Cycloserine based on polyurethaneurea and the dynamics of drug release // *American Journal of Polymer Science and Technology.* – 2019. – V. 5, N 4. – P. 97–104.

8. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Кісельова Т.О. Плівкові матеріали з тіамулін фумаратом на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом у їх структурі // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2016. – Т. 21, Вип. 3(59). – С. 67–76.
9. Стащенко К.В., Руденчик Т.В., Рожнова Р.А. та ін. Біосумісним композиційні матеріали з лізоцимом на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімеру N-вінілпіролідону, вінілацетату та вінілового спирта // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2018. – Т. 23, Вип. 2(66) – С. 46–56.
10. Мазур М., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Нечаєва Л.Ю. Вивчення динаміки вивільнення протизапального препарату амізону з полімерної лікарської форми на основі гідрофільного блок-кополіуретану, який містить кополімер N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Доповіді НАН України. – 2007. – № 5. – С. 141–147.
11. Стащенко К.В., Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Кісельова Т.О. Розробка композиційних матеріалів на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом і лізоцимом // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 2. – С. 115–121.
12. Posavec D., Andre D., Bogner U. et al. Polyvinyl butyral nanobeads: preparation, characterization, biocompatibility and cancer cell uptake // Microchim. Acta. – 2011. – V. 173. – P. 391–399.
13. Posavec D., Müller R., Bogner U. et al. Polyvinyl butyral DMN-conjugates for the controlled release of singlet oxygen in medical and antimicrobial applications // Biomaterials and Biomechanics in Bioengineering. – 2014. – V. 1. N 2. – P. 73–79.
14. Стащенко К.В., Руденчик Т.В., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А. Синтез і властивості композиційних матеріалів на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімеру полівінілбутирально (вінілацетату та вініловим спиртом) та лізоцимом // Вопросы химии и химической технологи. – 2020. – № 1. – С. 71–79.
15. Стащенко К.В., Віслогузова Т.В., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А. Розробка композиційних матеріалів на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімеру полі(вінілбутирально, вінілацетату та вінілового спирту) та лізоциму // Полімерний журнал. – 2020. – № 2. – С. 126–136.
16. Стащенко К.В., Руденчик Т.В., Рожнова Р.А. та ін. Дослідження зміни структури та властивостей поліуретансечовин з лізоцимом під впливом модельного біологічного середовища та динаміки вивільнення ферменту // Полімерний журнал. – 2019. – Т. 41. № 3. – С. 198–205.
17. Носач Л.В., Гнатишин Л.Б. Використання аморфного високодисперсного кремнезему в медицині // Наукові записки. Природничі науки. – 2003. – Т. 22. – С. 442–447.
18. Чернякова Г.М., Мінухін В.В., Воронін С.П. Сучасний погляд на місцеве лікування опіків з інфекційною складовою // Вісник проблем біології і медицини. – 2016. – Вип. 4, Т. 1(133). – С. 68–72.
19. Dulski M., Malarz K., Kuczak M. et al. An Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite as a Potential New Biological Agent // Nanomaterials. – 2020. – V. 10, N 12. – P. 2551.
20. Priebe M., Widmer J., SuharthaLöwa N. et al. Antimicrobial silver-filled silica nanorattles with low immunotoxicity in dendritic cells // Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med. – 2017. – V. 13, N 1. – P. 11–22.
21. Wysocka-Krol K., Olszynska-Janus S., Plesch G. et al. Nano-silver modified silica particles in antibacterial photodynamic therapy // Appl. Surf. Sci. – 2018. – V. 461. – P. 260–268.
22. Богатырев В.М., Оранская Е.И., Галабурда М.В. и др. Кремнеземные наноконпозиты с соединениями серебра, меди, цинка и их антимикробные свойства // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 44–58.
23. Воронін С.П., Носач Л.В., Гунько В.М., Хармас Б. Геометричне та механо-сорбційне модифікування високодисперсного кремнезему в умовах газового дисперсійного середовища // Фізика і хімія твердого тіла. – 2019. – Т. 20, №1. – С. 22–26.
24. Пат. UA 69526. Спосіб одержання наноконпозиту високодисперсного кремнезему-кластерів срібла з протимікробними та сорбційно-детоксикаційними властивостями / Савченко Д.С., Чекман І.С., Вороній С.П., Носач Л.В. – Опубл. 2012.
25. ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия [введен 01.01.1979]. – Москва: ИПК Издательство стандартов.
26. Bogatyrov V.M., Galaburda M.V., Zaichenko O.M. et al. Biocidal activity of the precipitated silica with surface compounds of Ag, Cu and Zn // Поверхность. – 2015. – Вип. 7(22). – С. 119–125.
27. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. Органикум. Практикум по органической химии в 2-х томах. Т. 2. – Москва: Мир, 1979. – 900 с.
28. Пат. UA 118518. Спосіб одержання наноконпозита з антифунгальними властивостями на основі срібла, міді та кремнезему / Циганенко К.С., Галабурда М.В., Савчук Я.І., Юсипчук В.І., Зайченко О.М., Богатырьов В.М. – Опубл. 2017.
29. Pretsch E., Bëllmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Tables of Spectral Data. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. – 433 p.

30. ГОСТ 25.601-80. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах [Введ. 1981-07-01.] – Москва: Изд-во стандартов, 1980. – 14 с.
31. Богатырев В.М., Оранская Е.И., Галабурда М.В. и др. Влияние светового старения на фунгицидную активность серебросодержащих кремнеземных нанокompозитов // Поверхность. – 2016. – Вып. 8(23). – С. 259–266.
32. Zhu M., Qian G., Ding G. et al. Plasma resonance of silver nanoparticles deposited on the surface of submicron silica spheres // Mater. Chem. Phys. – 2006. – V. 96, N 2–3. – P. 489–493.
33. Kong S.A., Wang H., Yang X. et al. A facile direct route to synthesize large-pore mesoporous silica in incorporating high CuO loading with special catalytic property // Microporous Mesoporous Mater. – 2009. – V. 118. – P. 348–353.
34. Cheng Y., Lin Y, Xu J. et al. Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu₂O microspheres for degrading organic pollutants // Appl. Surf. Sci. – 2016. – V. 366. – P. 120–128.
35. Bogatyrov V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V. et al. The effect of photoactivated transformations of Ag⁺ and Ag⁰ in silica fillers on their biocidal activity // Res. Chem. Intermed. – 2019. – V. 45. – P. 3985–4001.
36. Толстов А.Л., Маланчук О.Н., Бей И.Н., Климчук Д.А. Получение и свойства антибактериальных полимерных композитов на основе поливинилового спирта и наночастиц серебра // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 3. – С. 343–349.

REFERENCES

1. Liu X., Niu Y., Chen K.C., Chen S. Rapid hemostatic and mild polyurethane-urea foam wound dressing for promoting wound healing. *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. **71**: 289.
2. Burke A., Hasirci N. Polyurethanes in Biomedical Applications. *Advances in Experimental Medicine and Biology*. 2004. **553**: 83.
3. Caracciolo P.C., Queiroz A.A.A., Higa O.Z., Buffa F., Abraham G.A. Segmented poly(esterurethane urea)s from novel urea–diol chain extenders: Synthesis, characterization and in vitro biological properties. *Acta Biomater.* 2008. **4**(4): 976.
4. Hong Y., Guan J., Fujimoto K.L., Hashizume R., Pelinescu A.L., Wagner W.R. Tailoring the degradation kinetics of poly(ester carbonate urethane)urea thermoplastic elastomers for tissue engineering scaffolds. *Biomater.* 2010. **31**(15): 4249.
5. Zieleniewska M., Auguscik M., Prociak A., Rojek P., Ryszkowska J. Polyurethane-urea substrates from rapeseed oil-based polyol for bone tissue cultures intended for application in tissue engineering. *Polym. Degrad. Stab.* 2014. **108**: 241.
6. Rozhnova R., Karpenko O., Rudenychuk T., Galatenko N., Kiselova T. Synthesis film materials with decametoxine on the basis of polyurethaneureas, which containing in the structure fragments of a copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinylalcohol. *NaUKMA Research Papers*. 2016. **183**: 54. [in Ukrainian].
7. Rudenychuk T., Rozhnova R., Galatenko N., Nechaeva L. Study of Biodegradation of film materials with D-Cycloserine based on polyurethaneurea and the dynamics of drug release. *American Journal of Polymer Science and Technology*. 2019. **5**(4): 97.
8. Rudenychuk T.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A., Kiselova T.O. Film materials with tiamulin fumarate on the basis of polyurethaneureas, which containing in the structure fragments of a copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol. *Odesa National University Herald. Chemistry*. 2016. **21**,3(59): 67. [in Ukrainian].
9. Stashenko K.V., Rudenychuk T.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A., Narazhaiko L.F. Biocompatible composites with lysozyme based on polyurethaneurea with N-vinylpyrrolidone copolymer fragments, vinylacetate and vinyl alcohol. *Odesa National University Herald. Chemistry*. 2018. **23**,2(66): 46. [in Ukrainian].
10. Mazur M., Rozhnova R.A., Galatenko N.A., Necheva L.Yu. Study of the dynamics of release of the anti-inflammatory drug amizon from a polymeric dosage form based on hydrophilic block copolyurethane, which contains a copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2007. **5**: 141. [in Ukrainian].
11. Stashenko K.V., Rudenychuk T.V., Rozhnova R.A., Kiselova T.O. Development of composite materials based on polyurethaneurea with fragments of a copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol and lysozyme. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. **2**: 115. [in Ukrainian].

12. Posavec D., Andre D., Bogner U., Bernhardt G., Nagl S. Polyvinyl butyral nanobeads: preparation, characterization, biocompatibility and cancer cell uptake. *Microchim. Acta*. 2011. **173**: 391.
13. Posavec D., Müller R., Bogner U., Bernhardt G., Knör G. Polyvinyl butyral DMN-conjugates for the controlled release of singlet oxygen in medical and antimicrobial applications. *Biomaterials and Biomechanics in Bioengineering*. 2014. **1**(2): 73.
14. Stashenko K.V., Rudenchuk T.V., Galatenko N.A., Rozhnova R.A. Synthesis and properties of composite materials based on polyurethaneurea with fragments of polyvinylbutyral copolymer (vinyl acetate with vinyl alcohol) and lysozyme. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. **1**: 71. [in Ukrainian].
15. Stashenko K.V., Vislohuza T.V., Galatenko N.A., Rozhnova R.A. Development of composite materials based on polyurethane ureas with fragments of a copolymer of poly(vinyl butyral, vinyl acetate and vinyl alcohol) and lysozyme. *Polymer Journal*. 2020. **2**: 126. [in Ukrainian].
16. Stashenko K.V., Rudenchuk T.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A., Nechaeva L.Yu. Study of the influence of the model biological environment on the structure and properties of polyurethaneureas with lysozyme, which contain fragments of copolymer of vinylbutyral, vinyl acetate and vinyl alcohol in the structure. *Polymer Journal*. 2019. **41**(3): 198. [in Ukrainian].
17. Nosach L., Hnatyshyn L. Application of high disperse silica in medicine. *Naukovi Zapysky*. 2003. **22**: 442. [in Ukrainian].
18. Chernyakova A.M., Minukhin V.V., Voronin E.F. The modern view on the topical treatment of durns with an infectious component. *Bulletin of problems biology and medicine*. 2016. **1**(133), 4: 68. [in Ukrainian].
19. Dulski M., Malarz K., Kuczak M., Dudek K., Matus K., Sułowicz S., Mrozek-Wilczkiewicz A., Nowak A. An Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite as a Potential New Biological Agent. *Nanomaterials*. 2020. **10**(12): 2551.
20. Priebe M., Widmer J., SuharthaLöwa N., Abram S.L., Mottas I., Woischnig A.K., Brunetto P.S., Khanna N., Bourquin C., Fromm K.M. Antimicrobial silver-filled silica nanorattles with low immunotoxicity in dendritic cells. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 2017. **13**(1): 11.
21. Wysocka-Krol K., Olsztyńska-Janus S., Plesch G., Plecenik A., Podbielska H., Bauer J. Nano-silver modified silica particles in antibacterial photodynamic therapy. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **461**: 260.
22. Bogatyrov V.M., Oranska O.I., Galaburda M.V., Gerashchenko I.I., Osolodchenko T.P., Yusypchuk V.I. Silica nanocomposites doped with silver, copper, or zinc compound and their antimicrobial properties. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2016. **7**(1): 44. [in Russian].
23. Voronin E.F., Nosach L.V., Gun'ko V.M., Charnas B. Geometric and mechano-sorption modification of fumed nanosilica in the gaseous dispersion media. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. **20**(1): 22. [in Ukrainian].
24. Patent UA 69526. Savchenko D.S., Chekman I.S., Voroniy S.P., Nosach L.V. Method of obtaining nanocomposite of highly dispersed silica-clusters of silver with antimicrobial and sorption-detoxification properties. 2012.
25. Interstate Standard (GOST 18307-78). White soot. Specifications. <https://internet-law.ru/gosts/gost/24746/>
26. Bogatyrov V.M., Galaburda M.V., Zaichenko O.M., Tsyganenko K.S., Savchuk Ya.I. Biocidal activity of the precipitated silica with surface compounds of Ag, Cu and Zn. *Surface*. 2015. **7**(22): 119.
27. Bekker G., Berger V., Domshke G. *Organikum*. V. 2. (Moscow: Mir, 1979). [in Russian].
28. Patent UA 118518. Tsyganenko K.S., Galaburda M.V., Savchuk Y.I., Yusypchuk V.I., Zaichenko O.M., Bogatyrev V.M. The method of obtaining a nanocomposite with antifungal properties based on silver, copper and silica. 2017.
29. Pretsch E., Bellmann P., Affolter C. *Structure determination of organic compounds. Tables of Spectral Data* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009).
30. Interstate Standard (GOST 25.601-80). Mechanical testing methods for composite materials with a polymer matrix (composites). Tensile test method for flat specimens at normal, elevated and low temperatures. <https://internet-law.ru/gosts/gost/4105/>
31. Bogatyrov V.M., Oranska O.I., Galaburda M.V., Yakovenko L.O., Tsyganenko K.S., Savchuk Ya.I., Zaichenko O.M. Influence of aging under the light on the fungicidal activity of silver-containing silica nanocomposites. *Surfase*. 2016. **8**(23): 259. [in Russian].
32. Zhu M., Qian G., Ding G., Wang Z., Wang M. Plasma resonance of silver nanoparticles deposited on the surface of submicron silica spheres. *Mater. Chem. Phys.* 2006. **96**(2-3): 489.
33. Kong S.A., Wang H., Yang X., Hou Ya., Shan Y. A facile direct route to synthesize large-pore mesoporous silica in incorporating high CuO loading with special catalytic property. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. **118**: 348.

34. Cheng Y., Lin Y, Xu J., He J., Wang T., Yu G., Shao D., Wang W., Lu F. Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu₂O microspheres for degrading organic pollutants. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **366**: 120.
35. Bogatyrov V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V. Oranska O.I., Petryk I.S., Tsyganenko K.S., Savchuk Ya.I., Chobotarov A.Yu., Rudenychuk T.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A. The effect of photoactivated transformations of Ag⁺ and Ag⁰ in silica fillers on their biocidal activity. *Res. Chem. Intermed.* 2019. **45**: 3985.
36. 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. *Polymer Journal.* 2013. **35**(3): 343. [in Russian].

Надійшла 28.09.2021, прийнята 05.09.2022