



УДК 678.664:661.857:667.629.9

<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.01.074>

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

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

²Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Киев

³Институт ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины, Киев

E-mail: tolstov@nas.gov.ua

Бактерицидные полимерные композиты на основе поливинилбутираля и органомодифицированного SiO₂, содержащего ионы серебра

Бактерицидные полимерные композиционные материалы получены золь-гель синтезом органомодифицированного SiO₂ в присутствии поливинилбутираля с последующим введением в систему ионов Ag⁺. Спектральным анализом систем в ИК- и УФ-виз области доказана координация ионов Ag⁺ аминопропильными фрагментами неорганической составляющей. Композиты характеризуются равномерным распределением частиц SiO₂ размером 258 ± 46 нм в объеме полимерной матрицы и пониженной гидрофильностью по сравнению с исходным полимером. Полимерные композиты обладают устойчивой бактерицидной активностью в диапазоне концентраций серебра 0,03–0,6%.

Ключевые слова: поливинилбутираль, диоксид кремния, золь-гель синтез, серебро, бактерицидные свойства.

Поливинилбутираль (ПВБ) является распространенным и промышленно важным полимером, нашедшим широкое применение как компонент ламинирующих покрытий, лаков и грунтов, клеев, триплексных стекол и защитных покрытий при производстве фотоэлектрических устройств [1, 2]. Придание новых свойств таким материалам является одним из приоритетных заданий современной науки. Противомикробные свойства полимерным материалам можно обеспечить как введением традиционных элементарноорганических, гетероциклических или галогенсодержащих соединений [3], так и введением относительно нового вида биоцидов — серебра в нанодисперсной металлической или ионной формах [4]. Известно, что в химической структуре ПВБ присутствуют –ОН группы [1, 5], способные в определенных условиях обеспечивать стабильность наночастиц серебра (НС) [6], однако

© А. Л. Толстов, О. Н. Маланчук, Д. А. Климчук, В. Ф. Матюшов, Е. В. Лебедев, 2016

их концентрация в полимере недостаточна для эффективной стабилизации НС. При этом использование более крупных частиц серебра позволяет равномерно распределить их в полимерной матрице [7], но не придает конечному материалу бактерицидные свойства. Для решения данной проблемы и получения материалов с широкими возможностями практического применения был разработан многостадийный метод введения НС в матрицу ПВБ путем их стабилизации на поверхности высокодисперсного SiO_2 [8]. Несмотря на высокую активность ионного серебра в полимерных композитах, попытки его введения в матрицу ПВБ с целью получения бактерицидных покрытий до настоящего момента в литературе не описаны.

Целью исследования было получение бактерицидных полимерных композитов на основе ПВБ, содержащих ионы серебра, исследование их основных структурных характеристик, а также бактерицидной активности. Для введения ионов Ag^+ в полимерную матрицу использовали *one-pot* подход, заключающийся в золь-гель синтезе высокодисперсного SiO_2 из кремнийорганического прекурсора и использование его аминопропильных групп для обеспечения стабильности ионов Ag^+ в виде комплексного соединения.

Экспериментальная часть. Для получения композитов использовали ПВБ марки ЛА, 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТС), AgNO_3 , изопропиловый спирт (ИПС), 2-метоксиэтанол (МЭТ), дистиллированную воду.

Для получения композитов готовили 40 г 5%-го раствора ПВБ в смеси МЭТ/ИПС (15/4 масс.) и вводили 2,32 г АПТС и 0,03 г AgNO_3 . После достижения гомогенности системы в смесь добавляли 0,5 г H_2O и систему перемешивали при 40 °С в течение 1 ч. Традиционный гидролиз АПТС обычно приводит к получению низкомолекулярных и олигомерных (в том числе циклических) силоксанов, а также наночастиц SiO_2 [9, 10], тогда как наличие темплата, в данном случае роль темплата могут выполнять макромолекулы ПВБ, содержащие в своей структуре высокополярные группы [1, 5] и способные, за счет физических связей, взаимодействовать с продуктами гидролиза АПТС, приводит к образованию более крупных структур [11]. Образовавшуюся полупрозрачную дисперсию использовали для получения покрытий методом полива. Для исследования антибактериальных свойств систем образцы композитов получали разбавлением исходной дисперсии ($C_{\text{Ag}} = 0,60\%$) раствором ПВБ до достижения необходимой концентрации серебра (0,18, 0,05 и 0,03%).

ИК спектральные исследования образцов в смеси с КВг проводили на спектрометре Bruker Tensor[®] 37 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с разрешением 0,5 cm^{-1} . Спектральные исследования в УФ и видимой области проводили на спектрометре ULAB UV-108. Морфологические особенности композита исследовали методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) на оборудовании JEOL JSM 6060 LA с ускоряющим напряжением 30 кВ. Гидрофильность образцов измеряли гравиметрически по их влагопоглощению при 20 °С. Бактерицидную активность пленок композитов оценивали по размеру образовавшихся зон лизиса вокруг тестируемых пленок при использовании бактерий *Escherichia coli* (*E. coli*) на LB-агаре в аэробных условиях при 37 °С и времени инкубации 16 ч.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а представлен ИК спектр ПВБ, использованного в качестве матрицы для получения композитов. Для данного образца полимера характерно наличие следующих основных полос поглощения, подтверждающих структуру этого полимера [12]: 3424 cm^{-1} (νOH), 2935, 2872, 1457, 1434 и 1380 cm^{-1} (νCH), 1736 и 1720 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1648 cm^{-1} (νOH адсорбированной влаги), 1137 и 1108 cm^{-1} ($\nu\text{C-O-C}$).

Выбор АПТС в качестве прекурсора для получения неорганического носителя ионов Ag^+ обусловлен следующими факторами: 1) легкостью контроля над золь-гель процессом

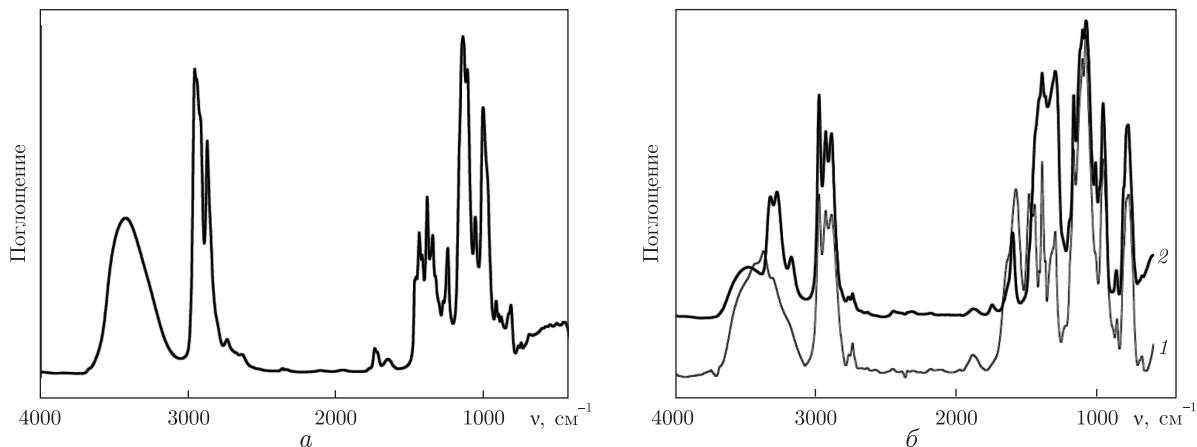


Рис. 1. ИК спектры образцов ПВБ (а), АПТС (б, кривая 1) АПТС/AgNO₃ (б, кривая 2)

формирования органомодифицированного SiO₂; 2) наличием в структуре АПТС аминопропильных фрагментов, способных участвовать в реакциях комплексообразования с ионами Ag⁺. Координация Ag⁺ функциональными группами АПТС исследована методом ИК спектроскопии на модельной реакционной системе АПТС/AgNO₃ (см. рис. 1, б). Золь SiO₂, полученный гидролизом АПТС, характеризуется наличием основных полос поглощения с максимумами ~3480 см⁻¹ (ν ОН силанольных групп), 3400–3100 см⁻¹ (ν NH), 3000–2850 см⁻¹ (ν CH), ~1440 см⁻¹ (ν CN), ~1480 и 1390 см⁻¹ (ν CH) и 1324 см⁻¹ (γ NH). Введение AgNO₃ в золь АПТС ведет к следующим изменениям в ИК спектре поглощения: исчезновению полосы ν NH при 3370 см⁻¹, появлению новой полосы поглощения с максимумом при 3272 см⁻¹, появлению нового максимума ν C–N при 1412 см⁻¹ и изменению оптических характеристик полосы при 1390 см⁻¹ (суперпозиция полос поглощения ν CH и ν NO₃), что свидетельствует о координации ионов Ag⁺ аминопропильными фрагментами АПТС (согласно [13], аналогичный комплекс с *n*-пропиламином обладает высокой устойчивостью). Координация ионов Ag⁺ дополнительно подтверждается данными УФ-виз спектроскопии по появлению на спектре композита полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 312$ нм (рис. 2).

Таким образом, указанный подход к иммобилизации ионов Ag⁺ в реакционноспособной полимерной матрице (в структуре ПВБ всегда присутствует определенное количество свободных –ОН групп [5], способных проявлять свою восстановительную активность в реакциях с Ag⁺ [14]), позволяет получать стабильные композиты с ионами Ag⁺ в качестве активной составляющей.

Морфологию поверхности композита исследовали методом СЭМ. Согласно полученным результатам (рис. 3, а), поверхность пленки композита характеризуется умеренной гетерогенностью на субмикронном уровне с равномерным распределением неорганической дисперсной фазы. Большее увеличение (см. рис. 3, б) позволяет детально рассмотреть морфологию дисперсной (SiO₂) фазы. Частицы SiO₂ обладают сферической формой со средним размером 258 ± 46 нм. Наличие в составе композита дисперсной фазы субмикронного размера приводит к потере прозрачности пленки толщиной 200 мкм с 97% (исходный ПВБ) до 48% (ПВБ/АПТС/AgNO₃) при $\lambda = 550$ нм (см. рис. 2). Однако, с точки зрения целевого назначения данного материала, потеря оптических характеристик не уменьшает практическую ценность композита.

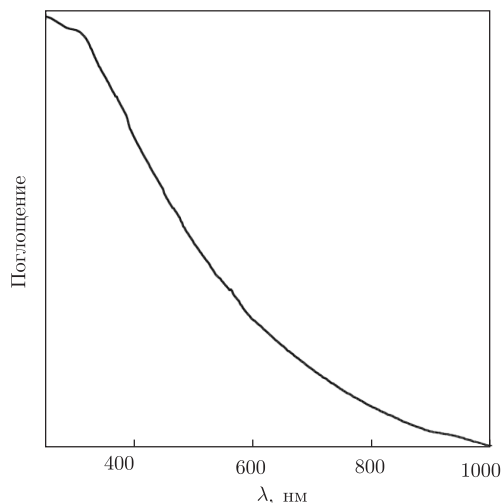


Рис. 2. Спектр поглощения в УФ и видимой области пленки композита ПВБ/АПТС/AgNO₃

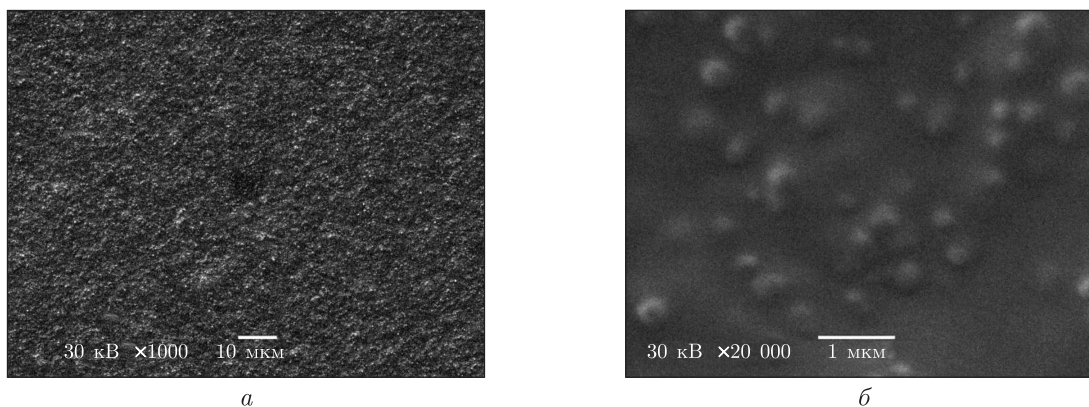


Рис. 3. Микрофотографии образца ПВБ/АПТС/AgNO₃

Возможность использования подобных систем на практике оценивали методом влагопоглощения, поскольку пленки должны как выдерживать повышенную влажность окружающей среды в период эксплуатации, так и обладать способностью поглощать водяные пары для обеспечения миграции активной бактерицидной составляющей (Ag^+) на поверхность композита. Кривые влагопоглощения исходного ПВБ и композита на его основе приведены на рис. 4. Оба образца имеют аналогичный характер влагопоглощения с высокой скоростью сорбции на 1-м этапе (0–5 ч) и заметным ее уменьшением на 2-м этапе (> 5 ч). На начальной стадии (до 5 ч) величина w композита превышает аналогичную величину исходного ПВБ (0,53 и 0,50% соответственно), что, по-видимому, обусловлено влиянием наличия в композите ионных центров с повышенной гидрофильностью. Данный характер сорбции подтверждается рассчитанными по методу [15] коэффициентами диффузии H_2O , равными для композита и ПВБ $2,34 \cdot 10^{-6}$ и $2,09 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{с}$ соответственно. На второй стадии сорбции отмечается обратная зависимость — сорбция паров H_2O композитом существенно замедляется по сравнению с исходным ПВБ (0,22 и 0,33% соответственно). Степень сорбции паров H_2O через 69 ч достигает 0,83 и 0,75% для ПВБ и композита соответственно, что близко к величине равновесного насыщения ПВБ [1].

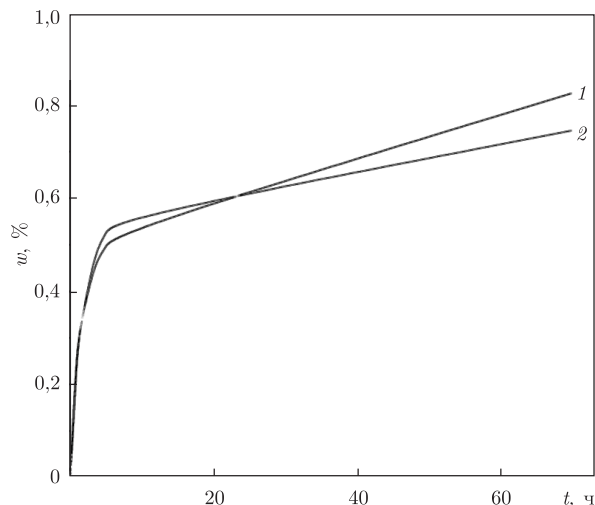


Рис. 4. Кривые влагопоглощения образцов пленок ПВБ (1) и композита ПВБ/АПТС/AgNO₃ (2)

Таблица 1. Бактерицидные свойства полимерных композитов состава ПВБ/АПТС/AgNO₃

Номер образца	C _{Ag} , %	Зона лизиса, мм
1	0,6	1
2	0,18	~ 1
3	0,05	0,4
4	0,03	< 0,3

Бактерицидные свойства композитов с разной концентрацией ионов Ag⁺ приведены в табл. 1. Невысокие величины влагопоглощения композитов ограничивают миграцию активной составляющей на поверхность, что ведет к невысоким размерам зон лизиса бактерий *E. coli*. Для систем с концентрацией Ag⁺ > 0,17% зона лизиса составляет около 1 мм за 16 ч инкубации, для образцов с меньшей концентрацией (0,05 и 0,03%) — < 0,4 мм.

Таким образом, в результате проведенного исследования получены бактерицидные полимерные композиты путем золь-гель синтеза органомодифицированного SiO₂ из аминоксодержащего триалкоксисилана в растворе ПВБ и введения в полученную дисперсию ионов Ag⁺. Аминопропильные фрагменты в структуре кремнийорганического прекурсора, взятого в избытке, связывают ионы Ag⁺ и обеспечивают стабильность характеристик материала при его дальнейшем использовании. Наличие в составе композита ионов Ag⁺ и его умеренной гидрофильности обеспечивает материалу заметную бактерицидную активность во всем диапазоне концентраций активной составляющей. Полученные композиты могут найти применение в качестве защитных покрытий с противомикробной активностью.

Авторы работы благодарят сотрудников ЦКПП Института химии высокомолекулярных соединений НАН Украины и Института ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины за помощь в проведении исследований.

Цитированная литература

1. *Справочник по пластическим массам* / Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. – Москва: Химия, 1975. – 448 с.
2. *Polyvinyl Butyral (PVB) Market by Application: Markets and Markets Research Reports*. – Charing: Report Buyer Ltd, 2014. – 149 p.

3. *Markarian J.* Antimicrobial plastics additives: trends and latest developments in North America // *Plast. Additives Compound.* – 2002. – **12**. – P. 18–21.
4. *Fontenoy C., Kamel S. O.* Silver in the medical devices/equipments: Marketing or real clinical interest? // *Le Pharmacien hospitalier.* – 2011. – **46**. – P. e1-e11.
5. *Striegel A. M.* Determining the vinyl alcohol distribution in poly(vinyl butyral) using normal-phase gradient polymer elution chromatography // *J. Chromatography A.* – 2002. – **971**. – P. 151–158.
6. *Badr Y., Mahmoud M. A.* Enhancement of the Optical Properties of Poly Vinyl Alcohol by Doping with Silver Nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – **99**. – P. 3608–3614.
7. *Liau L. C.-K., Liau J.-Y., Chen Y.-T.* Study of the Composition Effect of Glass Ceramic and Silver on Poly(vinyl butyral) Thermal Degradation with Thermogravimetric Analysis // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **93**. – P. 2142–2149.
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 // *Electrochem. Commun.* – 2005. – **7**. – P. 177–182.
9. *Pena-Alonso R., Rubio F., Rubio J., Oteo J. L.* Study of the hydrolysis and condensation of γ -aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy // *J. Mater. Sci.* – 2007. – **42**. – P. 595–603.
10. *Zhang Y., Cai W., Si F., Ge J., Liang L., Liu C., Xing W.* A modified Nafion membrane with extremely low methanol permeability via surface coating of sulfonated organic silica // *Chem. Commun.* – 2012. – **48**. – P. 2870–2872.
11. *Wang F., Nimmo S. L., Cao B., Mao C.* Oxide formation on biological nanostructures via a structure-directing agent: towards an understanding of precise structural transcription // *Chem. Sci.* – 2012. – **3**. – P. 2639–2645.
12. *Hajian M., Koohmareh G. A., Rastgoo M.* Investigation of Factors Affecting Synthesis of Polyvinyl Butyral by Taguchi Method // *Chem. Sci.* – 2010. – **115**. – P. 3592–3597.
13. *Пятницький І. В., Сухан В. В.* Аналітична хімія срібра. – Москва: Наука, 1975. – 264 с.
14. *Gautam A., Ram S.* Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposite films // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – **119**. – P. 266–271.
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**. – P. 1852–1863.

References

1. *Polymer Handbook*, Eds. V. M. Kataev, V. A. Popov, B. I. Sazhin, Moscow: Khimiya, 1975 (in Russian).
2. *Polyvinyl Butyral (PVB) Market by Application: Markets and Markets Research Reports*, Charing: Report Buyer Ltd, 2014.
3. *Markarian J.* *Plast. Additives Compound.*, 2002, **12**: 18–21.
4. *Fontenoy C., Kamel S. O.* *Le Pharmacien Hospitalier*, 2011, **46**: e1–e11.
5. *Striegel A. M.* *J. Chromatography A*, 2002, **971**: 151–158.
6. *Badr Y., Mahmoud M. A.* *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **99**: 3608–3614.
7. *Liau L. C.-K., Liau J.-Y., Chen Y.-T.* *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **93**: 2142–2149.
8. *Tang D., Yuan R., Chai Y., Fu Y.* *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**: 177–182.
9. *Pena-Alonso R., Rubio F., Rubio J., Oteo J. L.* *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**: 595–603.
10. *Zhang Y., Cai W., Si F., Ge J., Liang L., Liu C., Xing W.* *Chem. Commun.*, 2012, **48**: 2870–2872.
11. *Wang F., Nimmo S. L., Cao B., Mao C.* *Chem. Sci.*, 2012, **3**: 2639–2645.
12. *Hajian M., Koohmareh G. A., Rastgoo M.* *Chem. Sci.*, 2010, **115**: 3592–3597.
13. *Pyatnitskiy I. V., Sukhan V. V.* *Analytic Chemistry of Silver*, Moscow: Nauka, 1975 (in Russian).
14. *Gautam A., Ram S.* *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **119**: 266–271.
15. *Shah A. P., Gupta R. K., Gangarao H. V. S. et al.* *Polym. Eng. Sci.*, 2002, **42**: 1852–1863.

Поступило в редакцію 23.07.2015

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

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

²Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ

³Інститут ботаніки ім. Н. Г. Холодного НАН України, Київ

E-mail: tolstov@nas.gov.ua

Бактерицидні полімерні композити на основі полівінілбутиралю і органомодифікованого SiO₂, який містить іони срібла

Бактерицидні полімерні композиційні матеріали були одержані золь-гель синтезом органомодифікованого SiO₂ за наявності полівінілбутиралю та подальшим введенням в систему іонів Ag⁺. Спектральним аналізом систем в ІЧ- та УФ-віз області доведена координація іонів Ag⁺ амінопропільними фрагментами неорганічної складової. Композити характеризуються рівномірним розподілом частинок SiO₂ розміром 258 ± 46 нм в об'ємі полімерної матриці і зниженою гідрофільністю порівняно з вихідним полімером. Полімерні композити мають стійку бактерицидну дію в межах концентрації срібла 0,03–0,6%.

Ключові слова: полівінілбутираль, діоксид кремнію, золь-гель синтез, срібло, бактерицидні властивості.

A. L. Tolstov¹, O. N. Malanchuk², D. A. Klymchuk³, V. F. Matyushov¹, Academician of the NAS of Ukraine E. V. Lebedev¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

²Institute of Molecular Biology and Genetics of the NAS of Ukraine, Kiev

³M. G. Kholodny Institute of Botany of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: tolstov@nas.gov.ua

Bactericidal polymeric composites based on poly(vinyl butyral) and silver ions containing organically modified SiO₂

Bactericidal polymeric composite materials are prepared by the sol-gel synthesis of organically modified SiO₂ in the presence of poly(vinyl butyral) followed by the introduction of silver ions. FTIR and UV-vis spectral studies have shown a complexation of Ag⁺ ions by aminopropyl fragments of the inorganic constituent. The composite is characterized by a uniform distribution of SiO₂ particles with an averaged size of 258 ± 46 nm in the polymer matrix and the reduced hydrophilicity compared to the neat polymer. Polymeric composites demonstrate the stable bactericidal activity at the silver content in the range of 0.03–0.6%.

Keywords: poly(vinyl butyral), silica, sol-gel synthesis, silver, bactericidal properties.