

Міністерство освіти та науки України  
Чорноморський національний університет імені Петра Могили

*Лисенков Е. А., Стрюцький О. В., Клименко Л. П.*

**АНТИМІКРОБНІ СРІБЛОВМІСНІ  
ПОЛІМЕРНІ НАНОМАТЕРІАЛИ:  
синтез, властивості та застосування**

*Монографія*



Миколаїв – 2023

**УДК 620.2-036-022.513.2:669.22**

**Л63**

*Рекомендовано до друку вченою радою Чорноморського національного університету імені Петра Могили (протокол № 9 від 26 жовтня 2023 року).*

**Рецензенти:**

**Лазаренко М. М.**, д-р фіз.-мат. наук, доцент кафедри молекулярної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

**Сапронов О. О.**, д-р техн. наук, доцент, професор кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії.

**Л63 Лисенков Е. А.** Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали : синтез, властивості та застосування : монографія / Е. А. Лисенков, О. В. Стрюцький, Л. П. Клименко. – Миколаїв : Вид-во ЧНУ ім. Петра Могили, 2023. – 152 с.

**ISBN 978-966-336-450-6**

Наукова монографія присвячена опису інноваційних технологій синтезу наночастинок срібла, а також срібловмісних полімерних нанокompозитних матеріалів. Монографія містить опис методів отримання наночастинок срібла та срібловмісних нанокompозитів, дослідження їх функціональних, зокрема антимікробних, властивостей та перспективних областей застосування отриманих матеріалів.

Монографія розрахована на студентів, аспірантів та науковців, які працюють в області фізики полімерів, нанофізики, хімії високомолекулярних сполук, молекулярної фізики, а також наноструктурного матеріалознавства та мікробіології.

УДК 620.2-036-022.513.2:669.22

© Е. А. Лисенков, О. В. Стрюцький,

Л. П. Клименко, 2023.

© ЧНУ імені Петра Могили, 2023.

ISBN 978-966-336-450-6

# ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>Розділ 1. Срібловмісні антимікробні полімерні нанокон-</b> <b>позити: структура та властивості (огляд)</b> .....	8
1.1. Наночастинки срібла: синтез, властивості та застосування.....	8
1.1.1. Перспективи застосування наночастинок срібла.....	8
1.1.2. Сучасні підходи до синтезу наночастинок срібла.....	9
1.1.3. Властивості наночастинок срібла та фактори, що на них впливають.....	14
1.1.4. Механізм антимікробної дії наночастинок срібла.....	16
1.2. Полімерні наноконкомпозитні матеріали, наповнені наночастинками срібла.....	19
1.2.1. Структура та властивості срібловмісних полімерних наноконкомпозитів.....	19
1.2.2. Методи отримання срібловмісних полімерних наноконкомпозитів.....	22
1.2.3. Застосування полімерних наноконкомпозитів, які містять наночастинки срібла.....	25
1.3. Полімерні наноконкомпозитні покриття на основі поліуретанів та наночастинок срібла.....	28
1.3.1. Полімерні наноконкомпозити на основі поліуретанів....	29
1.3.2. Антибактеріальні наноконкомпозити на основі поліуретану та наночастинок срібла.....	30
1.3.3. Застосування полімерних наноконкомпозитів на основі поліуретану та наночастинок срібла.....	32
<b>Література до розділу 1</b> .....	34
<b>Розділ 2. Синтез та антимікробні властивості наночастинок</b> <b>срібла, стабілізованих олігомерною іонною рідиною</b> .....	44
2.1. Синтез та дослідження наночастинок срібла, стабілізованих іонною рідиною.....	46
2.2. Структура та антимікробні властивості наночастинок срібла з низьким вмістом стабілізатора.....	48

2.3. Структура та антимікробні властивості наночастинок срібла з високим вмістом стабілізатора.....	60
<b>Література до розділу 2.....</b>	<b>71</b>
<b>Розділ 3. Структура та властивості антимікробних полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла .....</b>	<b>76</b>
3.1. Одержання антимікробних полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.....	77
3.2. Мікроструктурні особливості організації наночастинок срібла.....	79
3.3. Особливості температурних переходів у системі поліетиленоксид-наночастинок срібла.....	80
3.4. Електричні властивості полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.....	82
3.5. Діелектричні властивості полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.....	91
3.6. Релаксаційні та акустичні властивості полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.....	96
3.7. Інгібуючі властивості полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.....	104
<b>Література до розділу 3.....</b>	<b>106</b>
<b>Розділ 4. Структура та властивості антимікробних полімерних нанокompозитних покриттів на основі поліуретану та наночастинок срібла .....</b>	<b>110</b>
4.1. Синтез та властивості антимікробних полімерних покриттів на основі поліуретану та наночастинок срібла.....	111
4.2. Вплив методу введення наночастинок срібла на структуру та властивості антимікробних покриттів на основі поліуретану..	122
4.3. Вплив старіння на структуру та властивості антимікробних покриттів на основі поліуретану та наночастинок срібла.....	132
<b>Література до розділу 4.....</b>	<b>143</b>

## ВСТУП

Нанотехнологія – це галузь технологій, яка працює з матеріалами, що мають принаймні один розмір у діапазоні від 1 нм до 100 нм, з метою отримання нових матеріалів і об'єктів. Наноматеріали дуже відрізняються від макроскопічних матеріалів завдяки своїм унікальним і незамінним властивостям. Останнім часом вони стали центром уваги дослідників завдяки своїм відмінним характеристикам. Однією з ключових відмінностей є їхнє велике співвідношення поверхні до об'єму, а також збільшена кількість атомів, які розташовані на границі поділу фаз. Завдяки своїм унікальним властивостям і характеристикам, наноматеріали є важливою частиною розробки нових пристроїв, які можуть бути використані в багатьох галузях, таких як медицина, фізика, біологія, біомедицина, фармація, косметика та різні промислові виробництва.

Монографія розкриває високий інтерес наукової та промислової спільноти до різноманітних наноматеріалів через їхні безпрецедентні властивості. Особливу увагу автори приділяють наночастинкам срібла (НЧС) через їх широке застосування у біомедичних галузях, особливо проти мікроорганізмів, їх протизапальну дію та ранозагоювальну здатність без токсичних ефектів до певного рівня дози. НЧС також широко застосовуються для виробництва струменевих чорнил, електронних схем, каталізаторів, датчиків, біомаркерів тощо. Увесь цей спектр застосувань зумовлений легким синтезом та унікальними оптичними, електричними, біологічними і тепловими властивостями наночастинок. Такі властивості частинок сильно залежать від їх форми, співвідношення сторін, розміру та розподілу, які контролюються методами синтезу. НЧС синтезуються за допомогою різних хімічних, фотохімічних, фізичних і біологічних методів. Однак кожна з цих технологій має свої переваги та недоліки. Загалом, фізичні та фотохімічні методи потребують особливих умов і дорогого обладнання, проте не передбачають використання токсичних речовин. З іншого боку, хімічні методи простіші, дешевші та характеризуються високою відтворюваністю, хоча передбачають використання токсичних реагентів. Однак, з промислової точки зору, важливим є використання саме простих і дешевих методів для виробництва наночастинок у великій кількості. Останнім часом дуже популярними для синтезу НЧС стають методи, які базуються на принципах «зеленої» хімії і передбачають отримання біогенних наночастинок з використанням рослинних нетоксичних фітохімічних речовин. Ці

принципи спрямовані на використання більш безпечного хімічного процесу з ефективним перетворенням бажаних кінцевих продуктів. Таким чином, екологічно безпечні відновники, такі як фітохімічні речовини та біосумісні стабілізуючі агенти, а також екологічно чисті методи синтезу є більш привабливими підходами для великотонажного виробництва матеріалів, які містять НЧС. Однак біологічний процес на основі мікроорганізмів також має деякі недоліки і, як правило, не є кращим для промислового виробництва наночастинок. Крім того, у результаті такого синтезу утворюються НЧС різної форми, які включають наносфери, нанокуби, нанодекаедри, нанодиски та нанопластилини, а також одновимірні нанострічки, нанодроти та нанотрубки. Отже, для одержання НЧС основними факторами є їх розмір, форма, морфологія, стабільність, екологічність і вартість великомасштабного виробництва. За останнє десятиліття у всьому світі виробляється та використовується у різних галузях понад 350 тон наночастинок срібла на рік.

З попередніх досліджень також відомо, що срібло у вигляді наночастинок значно відрізняється від макроскопічного срібла та має покращені фізико-хімічні, зокрема антимікробні, властивості. Таким чином, введення НЧС до складу різних полімерних матриць часто приводить до унікальних і незвичайних властивостей отриманих нанокompозитів. Встановлено, що полімерна матриця модифікує поверхню наночастинок і тим самим запобігає їх агрегації. Рівномірний розподіл наночастинок і сильна взаємодія з полімерною матрицею створюють у нанокompозиті дуже велику міжфазну межу. Саме ці міжфазні шари відповідають за досягнення унікальних властивостей, зокрема біологічних, оптичних, структурних, каталітичних тощо, і створюють підґрунтя для розширення областей застосування таких матеріалів. Найбільш перспективним є використання полімерів при «*in situ*» синтезі НЧС, що має свої переваги через те, що наночастинок можуть утворюватися в м'яких та екологічно чистих умовах, тоді як багато самих полімерів також діють як відновник іонів срібла. Ще одним напрямком використання срібловмісних нанокompозитів є створення на їх основі антимікробних покриттів. Для цього як основу обирають полімерну матрицю, зокрема поліуретанову як одну з найбільш технологічних та широкозживаних в промислових масштабах, варіюванням синтезу якої можна отримати матеріал із заданими фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками. Таким чином, у даній монографії представлено детальне обговорення нових методів одержання та стабілізації НЧС та полімерних нанокompозитів на їх основі, антимікробних матеріалів та

## **Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування**

---

покриттів, від синтезу до застосування, включаючи характеристику та властивості.

Монографія складається з чотирьох розділів, кожен з яких присвячений одержанню та дослідженню структурних та фізичних характеристик нанорозмірних систем, які містять НЧС. Перший розділ присвячено огляду сучасних досліджень, вивчаючих синтез НЧС, вивченню їх властивостей та застосуванню. Особлива увага приділена особливостям структурної організації НЧС у полімерній матриці при формуванні нанокомпозитних матеріалів та їх антимікробним властивостям. Детально проаналізовано виготовлення та використання систем на основі поліуретанів та наносрібла. Розглянуто основні області застосування таких матеріалів.

Другий розділ присвячено опису інноваційного методу синтезу НЧС, стабілізованих за допомогою олігомерної іонної рідини гіперрозгалуженої будови. Особлива увага приділяється вивченню структурних особливостей синтезованих наночастинок, їх розмірів та просторової організації. Також для кожного типу наночастинок було вивчено їх антимікробну активність відносно грампозитивних та грамнегативних бактерій, а також мікотичної флори.

Третій розділ присвячено вивченню структури та властивостей полімерних нанокомпозитів на основі такого термопластичного полімеру як поліетиленоксид (ПЕО) та НЧС. Вивчено структуру та функціональні (механічні, діелектричні, електричні, теплофізичні, релаксаційні та антимікробні) властивості отриманих матеріалів. Особлива увага приділяється визначенню критичного вмісту НЧС у полімерній матриці, при якому відбувається різка зміна властивостей нанокомпозитних матеріалів.

У четвертому розділі розглядається синтез та дослідження властивостей антимікробних покриттів на основі поліуретанової матриці та НЧС. Особлива увага приділяється вивченню методів введення наночастинок у матрицю і їх вплив на кінцеві властивості покриттів. Також досліджується вплив старіння на властивості покриттів на основі поліуретанів.

Книга може виявитися корисною студентам, аспірантам та науковцям, які працюють в області фізики полімерів, нанофізики, фізики дисперсних систем, молекулярної фізики, а також наноструктурного матеріалознавства та мікробіології.

## РОЗДІЛ 1

# СРІБЛОВМІСНІ АНТИМІКРОБНІ ПОЛІМЕРНІ НАНОКОМПЗИТИ: СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ (ОГЛЯД)

### 1.1. Наночастинки срібла: синтез, властивості та застосування.

#### 1.1.1. Перспективи застосування наночастинок срібла.

Протягом останніх двох десятиліть використання наноматеріалів зростає, і вони стають важливою частиною нашого життя [1]. Значні зусилля докладаються для створення нетоксичних і економічно ефективних матеріалів, які можна використовувати у різних галузях, таких як промисловість, медицина, фармацевція та косметика. Одним із важливих застосувань таких матеріалів є боротьба зі стійкими до ліків бактеріями та вірусами [2]. Наночастинки, отримані зі срібла, золота, платини та напівпровідників, можна з успіхом використовувати як засоби доставки для перенесення низькомолекулярних сполук. Наночастинки стали високоефективними проти бактерій завдяки своїй антимікробній активності через їхню велику площу поверхні, що забезпечує високу синергію як наслідок багатовалентних взаємодій [3].

Серед різноманіття отриманих наночастинок, які використовувалися у боротьбі з мікроорганізмами, наночастинки срібла (НЧС) найбільш широко використовуються як антибактеріальні наноагенти через їх антимікробні властивості широкого спектру дії та сильну антимікробну ефективність проти багатьох бактерій, вірусів і грибків [4]. Перші свідчення про використання срібла в медицині датуються 1881 роком, коли його використовували для профілактики очних інфекцій у новонароджених, а пізніше, у 1901 році, як внутрішній антисептик. На сьогоднішній день такі срібловмісні препарати як нітрат срібла та сульфадіазин срібла широко використовуються для лікування опіків шкіри, ран і видалення бородавок [5].

Вчені сходяться на думці, що наночастинки срібла взаємодіють з оболонкою бактеріальної клітини, однак досі невідомо, що є основною клітинною мішенню [6]. Наночастинки срібла є антибактеріальними засобами, здатними боротися з 650 видами захворювань. Нещодавно



з'явилося багато публікацій про те, що виявлено докази антибактеріальної активності НЧС у поєднанні зі звичайними антибіотиками, особливо проти мультирезистентних бактерій, включаючи *Staphylococcus aureus* і *Escherichia coli* [7-10].

Підвищення антибактеріальної активності можна спостерігати при поєднанні наночастинок срібла і антибіотиків, особливо проти лікарсько-стійких бактерій [7]. Останнім часом цю комбінацію вважали потенційним методом подолання резистентності бактерій до ліків. Запропоновано зв'язування з різними антибактеріальними засобами для отримання більш високої антимікробної активності.

Кілька досліджень вивчали НЧС вкриті ванкомицином. Деякі автори виявили покращені ефекти проти як грампозитивних (*S. aureus*), так і грамнегативних (*E. coli*) бактерій [3]. Проте, деякі дослідження показують, що наноматеріал здатний розвивати кращу антибактеріальну дію проти грампозитивних бактерій, аніж проти грамнегативних бактерій.

Наночастинки срібла мають високу антимікробну активність і низький рівень цитотоксичності порівняно з частинками, отриманими з інших важких металів, таких як золото, платина та цинк. Вони можуть зв'язуватися з клітинами та обмежувати активність ферментів, дестабілізувати клітинну мембрану та зрештою призводити до загибелі клітин [4]. Однак, деякі дослідження показали, що НЧС можуть викликати: цитотоксичність, генотоксичність, запальну реакцію, пошкодження ДНК, зрештою загибель клітин. Тривалий контакт клітинної мембрани та нейронних структур може призвести до шкірних захворювань, хвороби аргірії (посиніння шкіри) тощо [4].

### **1.1.2. Сучасні підходи до синтезу наночастинок срібла.**

Кінцеві властивості наночастинок срібла значно залежать від методу їх синтезу. Загальноприйнятими є два методи одержання металевих наночастинок: хімічний та фізичний. Кожен з цих методів має свої варіації, які вирішують певні задачі. Наприклад, при хімічному одержанні наночастинок останнім часом широко застосовують так званий «зелений» синтез, з використанням рослин: листя, квітів, екстрактів рослин, клітин прокаріотичних бактерій та еукаріотичних грибів. Інший хімічний підхід до отримання наночастинок ґрунтується на використанні різних хімічних речовин та реагентів. Кожен метод має свої переваги та недоліки, які розглядаються у наступних підрозділах.

### ***Хімічні методи синтезу наночастинок срібла.***

Хімічні методи, що використовуються для синтезу наночастинок, включають: хімічне відновлення як таке, у тому числі в мікроемulsії, фотоіндуковане, зокрема, відновлення УФ-випромінюванням, мікрохвильовий та електрохімічний синтез, а також синтез із застосуванням опромінення [11].

Серед хімічних методів хімічне відновлення виділяється завдяки своїй економічній ефективності, низьким коефіцієнтам домішок, термічній стабільності та можливості використовувати велику кількість стабілізаторів для підвищення стабільності наночастинок. Однак хімічні методи, як правило, токсичні, потребують більше енергії для виробничого процесу, більше хімічних речовин і дорожчі, ніж екологічні методи [12].

Одними з найбільш поширених методик синтезу наночастинок є підхід, запропонований Туркевичем та Ханом. Даний метод базується на відновленні іонів срібла в складі  $\text{AgNO}_3$  цитратом натрію у водному розчині при  $100^\circ\text{C}$  протягом 45 хв з наступним розділенням великих частинок та НЧС центрифугуванням. Отримані НЧС характеризуються високою чистотою і стабільністю. Тіан та ін. [13] використовували метод Туркевича для отримання наночастинок та встановлення їх антибактеріальної активності проти *S. aureus*. Вони виявили, що більше 1 мг/л НЧС може зупинити ріст бактерій.

Група авторів вивчала відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  цистеїном у присутності полівінілового спирту (ПВС). Щоб отримати НЧС, Хан та ін. використовували водний розчин, що складається з  $\text{AgNO}_3$  та цистеїну. Автори виявили вплив ПВС на розмір частинок, 30 нм за відсутності ПВС і 7 нм у присутності ПВС. Отримані наночастинки були сферичними, зшитими та агрегованими.

### ***«Зелені» методи синтезу наночастинок срібла.***

На відміну від одержання НЧС за допомогою хімічних реагентів, синтез наночастинок за «зеленим» методом здійснюється шляхом відновлення за допомогою молекул рослин і мікроорганізмів, таких як білки та ферменти. «Зелений» синтез металевих наночастинок має перевагу у використанні більш екологічно чистих матеріалів і, як правило, дешевший, ніж хімічні методи. Специфічні рослини використовуються як відновник для перетворення іонів срібла в металеві наночастинки. Вони також є поновлюваним джерелом біоактивних молекул для отримання металевих наночастинок. Метод має здатність мінімізувати результуючу токсичність і має незначний вплив на навколишнє середовище [14].

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

У недавньому дослідженні [12] для отримання наночастинок срібла використовувався екстракт шкірки *Garcinia mangostana*. Попередньо промиту та висушену шкірку автори подрібнювали, фракціонували та використовували у вигляді водної суспензії для отримання НЧС за температур 50–70°C протягом 15 хв.

Однією з проблем, які виникають при використанні «зеленого» методу синтезу, є контроль форми та розміру наночастинок. Вважається, що температура найбільше впливає на синтез матеріалу [12]. Автори виявили, що утворення металевих наночастинок спостерігається лише за температур вище 80°C, а за температур близько 100°C висока швидкість реакції запобігає їх росту. Було встановлено, що температура також має значний вплив на форму наночастинок: підвищення температури сприяє переходу форми НЧС від сферичної до нанострижнів та нанопластинок. Час реакції є ще однією змінною, яку слід враховувати при виконанні синтезу. Нішанті та ін. [12] відзначили, що наночастинок срібла та платини утворюються протягом 10 хвилин, тоді як наночастинок золота з'являються через кілька секунд після додавання екстракту шкірки. Інше дослідження вивчало вплив рН на утворення наночастинок. Автори виявили, що при рН 5 синтез наночастинок срібла є низькошвидкісним процесом, тоді як при рН 9 їх утворення відбувається більш інтенсивно [15].

Порівняння структурних характеристик наночастинок срібла, синтезованих з використанням природних компонентів було проведено у роботі [16]. Мікроскопічні зображення наночастинок, отриманих у результаті синтезу з використанням відібраних природних екстрактів, представлені на рис. 1.1. ПЕМ-зображення підтвердили утворення саме наночастинок. Однак їх розмір суттєво відрізняється залежно від рослинного екстракту, що застосовується. Найбільші наночастинок в кожному ядрі спостерігаються в частинках, виготовлених з яблучним соком (близько 30 нм), тоді як найменші (9–10 нм) спостерігаються в тих, що містять екстракти картоплі або білої цибулі. Наночастинок, виготовлені з екстрактом часнику та апельсина, мають середній розмір і мають більш широкий розподіл за розмірами. У цих випадках наночастинок ростуть в діапазоні від 10 до 30 нм, чого в інших випадках не спостерігається.

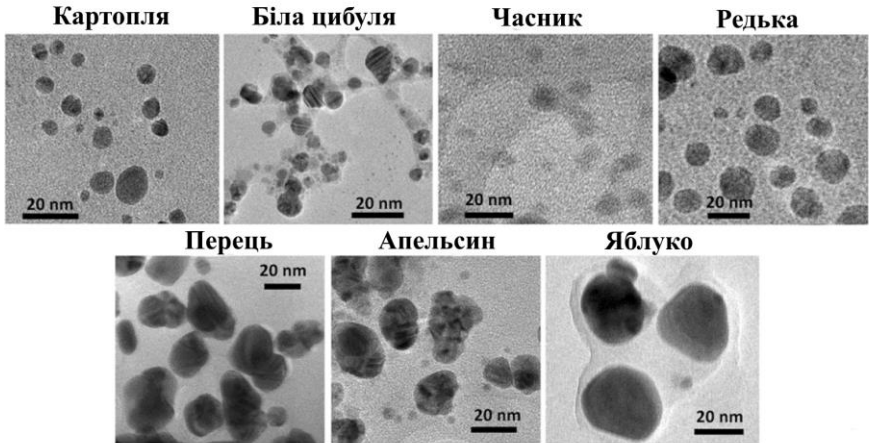


Рис. 1.1. ПЕМ-зображення вирощених наночастинок у присутності рослинних екстрактів [16].

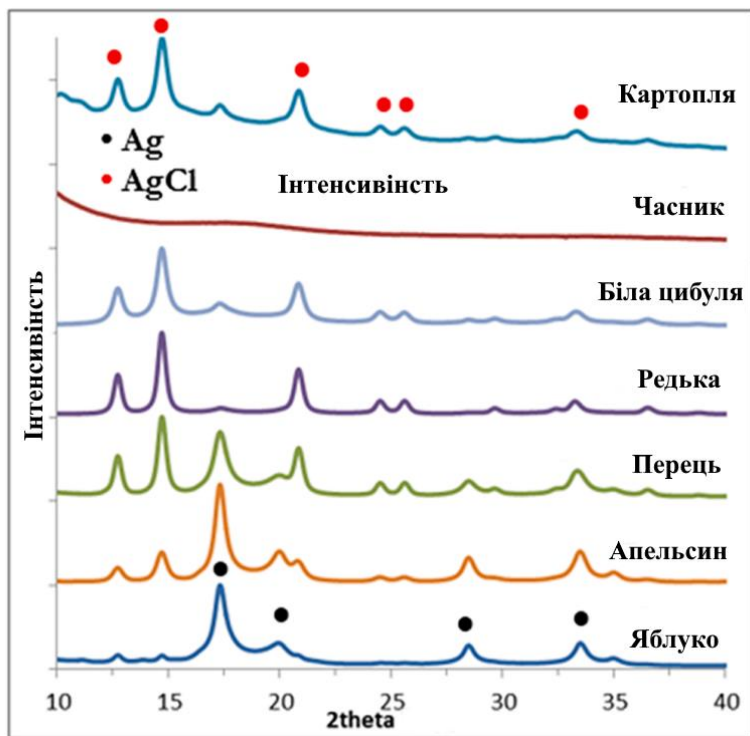
Аналіз кристалічної структури наночастинок проводили за допомогою рентгенівської дифракції. Отримані дифрактограми наведені на рис. 1.2. Якісний аналіз дифрактограм дозволяє стверджувати, що в результаті проведеної реакції утворилися наночастинки срібла та хлорид срібла. Причиною появи хлориду срібла в складі НЧС, ймовірно, є реакція іонів срібла з хлорид аніонами, присутніми в багатьох фруктах і овочах (відповідно і їх екстрактах) у тому числі у вигляді хлориду натрію [17], з формуванням практично нерозчинного в воді осаду.

Рентгеноструктурний аналіз синтезованих наночастинок (рис. 2) дозволяє ідентифікувати дифракційні піки, що походять від двох кристалографічних систем: металевого срібла та хлориду срібла (уточнення Рітвельда [18]). Дифракційні піки срібла розташовані на осі  $2\theta$  у положеннях:  $17,27^\circ$ ;  $19,97^\circ$ ;  $28,39^\circ$ ;  $33,42^\circ$ , що відповідає  $hkl$  площинам за номенклатурою Міллера: (111), (200), (220), (311) [19]. Дифракційні піки хлориду срібла ідентифіковано при значеннях кутів:  $12,83^\circ$ ;  $14,53^\circ$ ;  $21,02^\circ$ ;  $24,71^\circ$ ;  $25,83^\circ$ ;  $33,56^\circ$ , що відповідають наступним площинам  $hkl$ : (111), (200), (220), (311), (222), (420) [19, 20].

Структура металевого срібла має правильну симетрію та центрується на стінках. Експериментально визначений параметр решітки срібла коливається від  $4,062$  до  $4,090 \pm 0,002 \text{ \AA}$  [19]. Структура решітки хлориду срібла також має регулярну ГЦК

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

симетрію, а параметр решітки, згідно з літературою, становить: 5,549 Å, тоді як експериментально визначений діапазон від 5,490 до 5,532 Å [19]. Кожен іон срібла всередині решітки зв'язаний з шістьма іонами хлориду, а кожен іон хлориду всередині решітки також зв'язаний з шістьма іонами срібла. Іони на поверхні або на краях решітки мають частковий заряд через меншу кількість зв'язків. Наприклад, іон срібла має частковий позитивний заряд на своїй поверхні, що робить поверхню хлориду срібла активним центром для подальших хімічних і фізичних взаємодій [19].



**Рис. 1.2.** Рентгенівські дифрактограми отриманих наночастинок срібла, синтезованих з використанням рослинного екстракту [16].

Однак при використанні хімічних методів для одержання наночастинок срібла виникають певні труднощі: велика кількість

залучених хімічних речовин, складна морфологія наночастинок, що призводить до різних розмірів і форм частинок тощо [21].

#### ***Фізичні методи одержання наночастинок срібла.***

Найважливішими фізичними методами синтезу є: випаровування-конденсація та лазерна абляція.

Переваги використання фізичного методу порівняно з хімічним полягають у відсутності забруднення розчинником і рівномірності розподілу наночастинок. За допомогою методу випаровування-конденсації можна отримати дуже дрібні наночастинки (6,2–21,5 нм і 1,23–1,88 нм [22]). Однак процес є енерговитратним (енергія необхідна для підвищення робочої температури) і трудомістким. Метод лазерної абляції залежить від довжини хвилі лазера, тривалості лазерних імпульсів, лазерної енергії, часу абляції та рідкого середовища. Автори отримали наносфери (20–50 нм) у воді фемтосекундними лазерними імпульсами на 800 нм [22].

#### **1.1.3. Властивості наночастинок срібла та фактори, що на них впливають.**

Різні методи одержання наночастинок срібла приводять до варіації кінцевих функціональних, зокрема антимікробних, характеристик. На антибактеріальну активність значно впливають: розмір, форма та хімічний склад поверхні частинки [4].

#### ***Вплив розміру наночастинок.***

Численні дослідження показують, що існує зворотна кореляція між розмірами наночастинок срібла (5–9 нм) та їх антибактеріальною активністю. Танг та ін. виявили, що існує значне підвищення антибактеріальної активності, особливо нижче 10 нм [4]. Менші розміри наночастинок пов'язані з легшим проникненням через стінку бактеріальної клітини та більш інтенсивним руйнуванням шляхом накопичення активних форм кисню. Крім того, новітні дослідження показують, що функціоналізовані наночастинки срібла малого та середнього розміру сильно впливають на мітохондріальний транспорт електронів, фагоцитоз, аутофагію, і цілісність органел (наприклад, мікротрубочок). Виражені транскрипційні реакції також спостерігалися для наночастинок срібла середнього розміру [23].

Завдяки малому гідродинамічному діаметру (менше 6 нм) наночастинки срібла можуть легко проходити через нирки, виводитись з організму через сечовидільну систему, що значно знижує ризик тривалої токсичності [4].

***Вплив форми наночастинок.***

За результатами досліджень Танга та ін. [4] встановлено, що форма наночастинок також відіграє важливу роль у антибактеріальній активності. Вони проаналізували три форми: сферичну, паличкоподібну та усічену трикутну та їхню ефективність проти кишкової палички в розчині та на чашках з агаром. У результаті дослідження було зроблено висновок, що з точки зору біоцидної активності трикутні наночастинок срібла мають найвищий рейтинг, за ними йдуть сфери та стрижні.

Спостереження за цілісністю мембрани привело до висновку, що всі типи форм здатні зв'язуватися та зрештою пошкоджувати мембрану клітини. Однак усічена трикутна форма має найбільшу кількість граней, які сприяють взаємодії бактерій і збільшенню поверхневого зв'язування, поглинання клітинами та загибелі бактерій [4]. Інші автори досліджували вплив форми наночастинок на *S. aureus*. Вони дійшли висновку, що нанопластинки мають найвищу токсичність, за ними йдуть наносфери, нанострижні та нанокуби [24].

***Вплив поверхні наночастинок.***

Дослідження антибактеріальної активності зазвичай проводять у рідких середовищах в умовах *in vitro* або *in vivo*, тому стабільність (дисперсія та хімічне вивільнення іонів) наночастинок срібла є великою проблемою, оскільки вона також впливає на їх властивості та антибактеріальну активність. При спостереженні за стабільністю дисперсії використовувалися різні розчини, а процес агрегації спостерігали за допомогою динамічного розсіювання світла, УФ-видимої спектроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії. Автори дійшли висновку, що наночастинок срібла, покриті додецилсульфонатом натрію мають найвищу антибактеріальну активність завдяки їх дисперсії та взаємодії з клітинною мембраною [4].

Поверхневий заряд також відіграє важливу роль в антибактеріальній активності. Для перевірки антибактеріальної активності проти видів *Bacillus* використовували різні покриті наночастинок срібла зі значеннями в діапазоні від -38 мВ до +40 мВ. Важливим кроком є очищення для точного вимірювання рівнів токсичності, що знижує антибактеріальну активність [4].

Вивільнення іонів срібла впливає на антибактеріальну активність наночастинок срібла. Це вивільнення може бути спровоковано окислювальним розчиненням, що поєднує наночастинок срібла з киснем. Іони срібла також мають високу спорідненість з електронодонорними групами, які можна легко знайти в мембранах і

білках. Іони срібла здатні поєднуватися з ДНК, РНК і пептидами, утворюючи бар'єр, який зупиняє поділ і розмноження клітин [4]. Нещодавно повідомлялося, що функціоналізація поверхні наночастинок по-різному змінює транскриптом. Негативно заряджені наночастинок, функціоналізовані бичачим сироватковим альбуміном, і нейтральні наночастинок срібла, зв'язані з полівінілпіролідом, значно погіршують і пригнічують трансляцію рибосом і синтез білка, тоді як позитивно заряджені наночастинок на основі хітозану викликають обмежений вплив на відповідні механізми [25].

#### **1.1.4. Механізм антимікробної дії наночастинок срібла.**

Хоча точний механізм антибактеріальної дії наночастинок срібла до кінця не з'ясований, спираючись на різні дослідження, можна запропонувати наступні механізми, які схематично зображені на рис. 1.3 [26]:

1) Порушення клітинної стінки та цитоплазматичної мембрани: іони срібла ( $Ag^+$ ), що вивільняються наночастинками срібла, прилипають до клітинної стінки та цитоплазматичної мембрани або проходять через них.

2) Денатурація рибосом: іони срібла денатурують рибосоми та пригнічують синтез білка.

3) Переривання вироблення аденозинтрифосфату (АТФ): вироблення АТФ припиняється, оскільки іони срібла деактивують дихальний фермент на цитоплазматичній мембрані.

4) Порушення мембрани активними формами кисню: активні форми кисню, що утворюються розірваним ланцюгом транспортування електронів, можуть спричинити руйнування мембрани.

5) Порушення реплікації дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК): срібло та активні форми кисню зв'язуються з дезоксирибонуклеїновою кислотою та перешкоджають її реплікації та розмноженню клітин.

6) Денатурація мембрани: наночастинок срібла накопичуються в ямках клітинної стінки та викликають денатурацію мембрани.

7) Перфорація мембрани: наночастинок срібла безпосередньо рухаються через цитоплазматичну мембрану, що може вивільнити органели з клітини.



## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

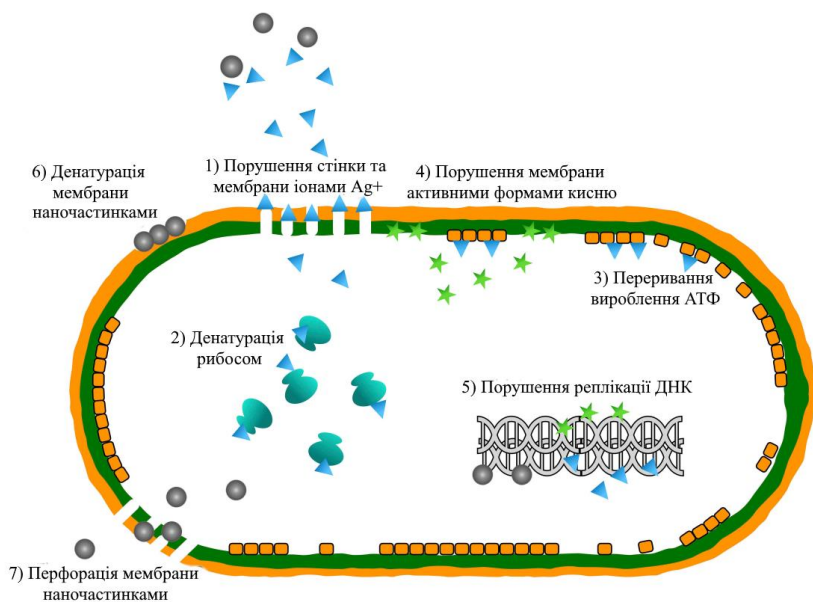


Рис. 1.3. Антибактеріальна дія наночастинок срібла [26].

Згідно з проведеними дослідженнями, наночастинок срібла можуть постійно вивільняти іони срібла, що можна вважати механізмом знищення мікробів [27]. Завдяки електростатичному тяжінню та спорідненості з білками сірка іони срібла можуть прилипати до клітинної стінки та цитоплазматичної мембрани. Іони, що прилипли, можуть підвищити проникність цитоплазматичної мембрани та призвести до руйнування бактеріальної оболонки [28]. Після поглинання вільних іонів срібла клітинами дихальні ферменти можуть дезактивуватися, утворюючи активні форми кисню, але перериваючи виробництво аденозинтрифосфату [29]. Активні види кисню можуть бути основним агентом у провокації руйнування клітинної мембрани та модифікації ДНК. Оскільки сірка та фосфор є важливими компонентами ДНК, взаємодія іонів срібла з ними може спричинити проблеми з реплікацією ДНК, відтворенням клітин або навіть призвести до загибелі мікроорганізмів.

Крім того, іони срібла можуть пригнічувати синтез білків, денатуруючи рибосоми в цитоплазмі [30]. Окрім здатності вивільняти іони срібла, наночастинок срібла можуть самі вбивати бактерії. Наночастинок срібла можуть накопичуватися в ямках, які

утворюються на клітинній стінці після того, як вони закріпляться на поверхні клітини [31]. Накопичені наночастинки срібла можуть викликати денатурацію клітинної мембрани. Вони також мають здатність проникати через клітинні стінки бактерій і згодом змінювати структуру клітинної мембрани через їхній нанорозмір [31]. Денатурація цитоплазматичної мембрани може призвести до розриву органел і навіть призвести до лізису клітини. Крім того, наночастинки срібла можуть брати участь у передачі бактеріального сигналу. На трансдукцію бактеріального сигналу впливає фосфорилування білкових субстратів, і наночастинки можуть дефосфорилувати залишки тирозину на пептидних субстратах. Порушення передачі сигналу може призвести до апоптозу клітини та припинення розмноження клітин [32].

Процеси розчинення наночастинок срібла в середовищі взаємодії з мікроорганізмами сильно впливає на їх антибактеріальну дію та механізм. Ефективність розчинення залежить від синтетичних і технологічних факторів, таких як внутрішні характеристики наночастинок срібла та навколишнє середовище [33]. Вплив розміру та форми частинок на вивільнення іонів срібла теоретично описується рівнянням Оствальда-Фрейдліха. Менші наночастинки срібла зі сферичним або квазісферичним форматом більш схильні до вивільнення срібла через їх більшу площу поверхні [34]. Це також пояснює нижчу інтенсивність вивільнення срібла агрегованими наночастинами порівняно з ізольованими наночастинами [33]. При модифікації поверхонь наночастинок срібла використовуються закриваючі агенти, що можуть змінити їхню поведінку при розчиненні [35]. Окрім цих властивостей наночастинок срібла, саме навколишнє середовище може впливати на вивільнення іонів срібла.

Присутність органічних або неорганічних компонентів у середовищах може впливати на розчинення наночастинок срібла шляхом агрегування самих частинок або утворення комплексів з іонами срібла. Дослідники також продемонстрували, що наночастинки срібла вивільняють іони срібла швидше в кислому розчині, ніж у нейтральному [36].

Грамнегативні бактерії більш чутливі до наночастинок срібла [37]. Клітинна стінка грамнегативних бактерій тонша, ніж у грампозитивних штамів. Товста клітинна стінка може зменшити проникнення наночастинок у клітини [37]. Загальновідомо, що наночастинки срібла розміром менше 10 нм можуть безпосередньо змінювати проникність клітин, проникати в бактеріальні клітини та спричиняти пошкодження клітин.

Однак біоплівка, яка швидко утворюється при розвитку колонії мікроорганізмів, захищає бактерії як від іонів срібла, так і від наночастинок, та перешкоджає їх транспортуванню всередину колонії. Дослідники виявили, що абсолютної втрати життєздатності бактерій у біоплівці не відбувається, тоді як наночастинки срібла з подібною концентрацією вбивають усі поодинокі бактерії [38]. Таким чином, біоплівка толерантна до наночастинок срібла через свою складну архітектуру. Коефіцієнти дифузії наночастинок срібла, які загалом пов'язані з розміром і фізико-хімічними характеристиками, визначають їх рухливість і біодоступність у біоплівці. По-перше, ці коефіцієнти зменшуються зі збільшенням молярної маси. Це означає, що більшим наночастинкам срібла важче проникнути через біоплівку [39]. Транспорт через біоплівку може бути значно ускладнений для частинок розміром більше 50 нм. По-друге, хімічний склад наночастинок може викликати адсорбцію та накопичення наночастинок срібла в біоплівці, тим самим зменшуючи їх дифузію. По-третє, електростатична взаємодія між бактеріями та наночастинками срібла може впливати на проникнення заряджених наночастинок через біоплівку [40].

Отже, механізм антимікробної дії наночастинок та наноматеріалів на їх основі є дуже складним та залежить від багатьох факторів.

## **1.2. Полімерні нанокompозитні матеріали, наповнені наночастинками срібла.**

### **1.2.1. Структура та властивості срібловмісних полімерних нанокompозитів.**

Нанокompозити – це багатофазні тверді матеріали, які зазвичай містять два або більше фізично відмінних компоненти з розмірами менше 100 нм, що приводить до отримання матеріалу з унікальними властивостями порівняно з окремими його складовими. У випадку застосування нанокompозитів як конструкційних матеріалів визначення можна обмежити включенням тих матеріалів, які складаються з армуючої фази, такої як волокна або частинки, на основі сполучної або матричної фази. Такі матеріали мають широкий спектр застосувань, оскільки вони можуть бути розроблені для поєднання різних властивостей відповідно до конкретних вимог. Полімерні нанокompозити є новим класом матеріалів як альтернатива звичайним наповненим полімерам. Цей новоутворений клас матеріалів містить нанорозмірний неорганічний наповнювач диспергований у полімерній матриці. Це дозволяє значно покращити характеристики полімеру

завдяки надзвичайно високому відношенню площі поверхні до об'єму та високій частці поверхневих атомів. Як наслідок, композити мають нові та покращені властивості, такі як більш висока міцність на розрив, термостійкість та хімічна стійкість [41], а також підвищена температура склування та покращені в'язкопружні властивості [42]. Деякі композити виявилися у 1000 разів міцніші за відповідні об'ємні компоненти [43].

За останні десять років кілька різних типів полімерних композитів стали домінуючим класом багатокомпонентних полімерних систем, і велика частина світових досліджень, розробок і комерціалізації була присвячена цим класам матеріалів. Композитні матеріали вже широко використовуються в таких різноманітних сферах, як транспорт, будівництво, електроніка та споживчі товари. Вони володіють незвичайним поєднанням жорсткості, міцності та ваги, якого важко досягти використовуючи окремі компоненти [44].

Серед широкого різноманіття нанопоповнювачів значну увагу науковців та інженерів викликають наночастинки срібла. Як описано у попередньому підрозділі, вони мають унікальні фізико-хімічні, зокрема антимікробні, властивості. Більшість із цих властивостей залежить від їх розміру, форми та аспектного відношення. Тому полімерні наноккомпозити, наповнені наночастинками срібла також мають унікальні функціональні характеристики, які можна варіювати залежно від модифікацій та вмісту наповнювача. Наприклад, у роботі [45] представлено хімічний синтез наночастинок срібла з гліцирином, введених у полі(вініловий спирт) (ПВС) для синтезу полімерних наноккомпозитів ПВС/НЧС з різним об'ємним вмістом НЧС (2, 4 та 6 об. %). Методом рентгенівської дифрактометрії встановлено характерний пік для НЧС, який спостерігається під кутом  $44,82^\circ$  та відповідає кристалічній площині (200). Однак площини (111), (220) і (311), що відповідають кутам  $2\theta$  ( $37,55^\circ$ ,  $65,08^\circ$  і  $77,45^\circ$ ) відповідно з'являються у зразках ПВС лише з при 6 об. % наповнення. Методом інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є автори зафіксували зміщення піку C–O–C при  $1273\text{ см}^{-1}$ , що пояснюється значним впливом НЧС на зв'язку C–O–C у матриці ПВС. Методом сканувальної електронної мікроскопії було помічено, що всі наночастинки, сформовані у матриці ПВС, мають овальну або майже сферичну форму. Диференціальна сканувальна калориметрія показала зниження температури склування та температури плавлення чистого ПВС з  $64,62^\circ$  і  $185,54^\circ$  до  $53,09^\circ$  і  $182,35^\circ$  після введення НЧС. Термогравіметричний аналіз продемонстрував зниження термічної стабільності плівок ПВС/НЧС порівняно з ненаповненим ПВС.

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

Електропровідність плівок ПВС/НЧС збільшилася з додаванням НЧС. За результатами механічних досліджень, значення модуля Юнга, границі текучості та границі міцності на розтяг зменшилися зі збільшенням вмісту НЧС у системі.

Наночастинки срібла часто використовуються для покращення фізичних властивостей полімерних композитів для задоволення спеціальних вимог в електронному секторі, таких як одержання матеріалів з позитивним температурним коефіцієнтом для пристроїв обмеження струму [46, 47] та рідкокристалічних полімерів [48, 49]. Іншим застосуванням наночастинок срібла є введення у структуру матеріалів для предметів побуту, наприклад, для холодильника, щоб запобігти розвитку небезпечних мікроорганізмів на його стінках [50, 51]. Також полімерні композити, наповнені сріблом, використовували як електропровідні адгезиви [52].

Дуже часто великою проблемою при виготовленні електропровідних полімерних композитів є досягнення найвищої електро- та/або теплопровідності з найменшою можливою часткою наповнювача, щоб уникнути різких змін механічних властивостей і зберегти економічну вигоду. Наприклад, у роботі [53] отримано та досліджено новий тип електро- та теплопровідних композитів на основі поліетиленової матриці та наночастинок срібла як наповнювача. Композити з високим вмістом наповнювача мали високу електро- і теплопровідність. Для такого типу систем характерний стрибок властивостей при досягненні критичного вмісту наповнювача (перколяційний перехід) При цьому поріг перколяції становив 10 об. %. Зафіксовано, що при введенні 22 об. % наночастинок срібла у систему електропровідність зростає на 6 десяткових порядків, а теплопровідність у 4 рази. Дослідження методом диференціальної сканувальної калориметрії отриманих композитів показали, що введення наночастинок срібла не призводить до значних змін кристалізації та плавлення поліетиленової матриці. Однак введення великої кількості наповнювача погіршує механічні характеристики полімерних нанокompозитів. Отже, важко змінити одну властивість, не впливаючи на інші. Тому дуже часто доводиться шукати баланс між перевагами та недоліками полімерних нанокompозитів.

Особливу увагу заслуговують антимікробні властивості полімерних нанокompозитів, які містять наночастинки срібла. Наприклад, полімерні нанокompозити на основі нейлону 6 та НЧС демонструють сильну антибактеріальну активність, при цьому на 99,9% інгібуючи розвиток бактеріального штаму *E.coli* при наповненні 0,5% та знищує 100% бактерій при наповненні 1,25%. Крім того, встановлено, що

кополімер етилен-вінілового спирту, що містить наногібридну плівку  $Ag-TiO_2$ , діє як антимікробний матеріал проти грамнегативних, грампозитивних бактерій/коків і дріжджів, а також демонструє стійкість до утворення біоплівки [54]. Високоефективні біосумісні нанокompозити срібла з антимікробними поверхнями та різноманітними властивостями використовуються як антимікробні імплантати, каркаси, покриття для імплантатів тощо. Встановлено, що хітозан є основною матрицею для дисперсії та стабілізації НЧС, а нанокompозит хітозан-срібло продемонстрував дуже ефективну антимікробну активність [55]. Матриця натурального каучуку також використовується для отримання нанокompозитів, які містять наносрібло, при цьому у полімерній матриці формуються наночастинки розміром 4–10 нм. Введення НЧС у пінополіуретан, керамічний композит, фільтрувальний папір приводить до довготривалого підвищення антибактеріальної активності [56]. З іншого боку, повідомляється про інактивацію вірусу шляхом включення біогенних НЧС у полі(вініліденфторидну) мембрану [57].

### **1.2.2. Методи отримання срібловмісних полімерних нанокompозитів.**

Як і для більшості нанооб'єктів, методи та технології отримання полімерних нанокompозитів з наночастинками срібла чинять значний вплив на кінцеві функціональні властивості таких матеріалів. Срібловмісні полімерні нанокompозити отримують за допомогою двох основних підходів.

#### ***Одержання нанокompозитів методом *in situ*.***

При використанні методу *in situ* наночастинки срібла утворюються всередині полімеру шляхом хімічного відновлення металвмісного прекурсора, який розчиняється в полімері. При цьому срібло відновлюється з  $Ag^+$  до  $Ag^0$  за рахунок таких відновників, як борогідрид натрію, гідразин тощо. Один з прикладів отримання полімерних нанокompозитів методом *in situ* продемонстровано у роботі [58]. Нанокompозитні плівки хітозан-ПВС наповнені наночастинками срібла та куркуміном отримували шляхом додавання  $AgNO_3$  до водного розчину хітозану з формуванням НЧС та подальшим поєднанням отриманої системи з полівініловим спиртом, глутаровим альдегідом (зшивач) та розчином куркуміну. В даному випадку фотоактивація процесу відновлення іонів  $Ag^+$  до наночастинок  $Ag^0$  відбувалась внаслідок опромінення сонячним світлом (рис. 1.4) [58].

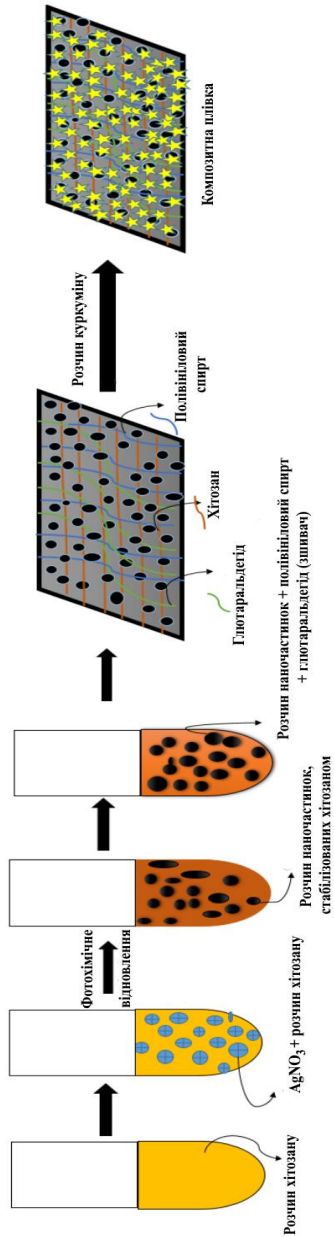


Рис. 1.4. Утворення нанокompозитної плівки з наночастинок срібла [58].

Порел та ін. синтезували плівку НЧС-ПВС шляхом змішування водного розчину  $AgNO_3$  та полівінілового спирту, де наночастинки  $Ag$  утворювались шляхом відновлення срібла за рахунок окиснення гідроксильних груп макромолекул ПВС [59]. Наноккомпозит НЧС-поліанілін був отриманий методом *in situ* шляхом змішування аніліну та нітрату срібла в сильноокислому середовищі і подальшому відновленні срібла за рахунок окиснення аніліну та одночасному формуванні поліаніліну [60].

#### **Одержання наноккомпозитів методом *ex situ*.**

При використанні методу *ex situ* спочатку утворюються наночастинки срібла, потім вони диспергуються в полімерну матрицю. Наночастинки, які утворюються, мають більш високу здатність диспергуватися в полімері, тривалу стабільність та не агрегують. Приклад методу *ex situ* приведений на рис. 1.5, де продемонстрована диспергація наночастинок срібла у полімер методом ультразвукового диспергування [61].



**Рис. 1.5.** Метод *ex situ* [61].

Цей метод широко використовується для отримання полімерних наноккомпозитних матеріалів. Наприклад, у роботі [62] срібловмісні полімерні наноккомпозити  $Ag$ -полі(етилен-ко-пропілен)- $n$ -бензохінон отримували методом диспергування наночастинок  $Ag$  і  $n$ -бензохінону в толуольному розчині, що містив полі(етилен-ко-пропілен). Фортунаті та ін. одержали наноккомпозитну плівку  $Ag$ -полі(молочна-ко-гліколева) кислота шляхом змішування полімеру (розчиненого в хлороформі) з наночастинками  $Ag$  (диспергованими в хлороформі) [63]. Тонкі



нанокompозитні плівки, що містять нанокристали срібла в полістирольній матриці, були виготовлені шляхом обробки ультразвуком наночастинок срібла з толуолом і полістиролом для рівномірного диспергування наночастинок [64]. Нанокompозитна плівка Ag-полі(метилметакрилат)-полі(етилентерефталат) була виготовлена шляхом електронно-променевого випарювання срібла на плівку ПММА-ПЕТ [65]. Женг та ін. виготовили плівку Ag-полістирол шляхом отримання гомогенної дисперсії наночастинок Ag у розчині полістиролу з хлороформом з використанням ультразвукового перемішування [66]. Нанокompозитний матеріал Ag-полімолочна кислота був отриманий шляхом диспергування карбоксильованого срібла (отриманого тіолуванням 3-меркаптопропіоноювою кислотою) у розчині полімолочної кислоти [67].

Обидва методи широко використовуються для виготовлення полімерних нанокompозитних матеріалів, які містять наночастинок срібла. Вони мають як переваги, так і недоліки, тому підбір оптимального методу одержання нанокompозитів залежить від задач та очікуваних кінцевих властивостей матеріалів.

### 1.2.3. Застосування полімерних нанокompозитів, які містять наночастинок срібла.

Залежно від методу приготування, можна отримати срібловмісні полімерні нанокompозити з широким набором унікальних фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик. Завдяки цьому системи типу полімер-наночастинок срібла мають широке застосування у різних високотехнологічних галузях.

#### *Антимікробні упаковки харчових продуктів.*

Харчова промисловість є однією з ключових галузей застосування срібловмісних полімерних нанокompозитів. При проведенні наукових досліджень Лі та ін. створили нанокompозити на основі целюлози та наносрібла, які продемонстрували високу антимікробну активність проти *Staphylococcus aureus* (грампозитивні) та *Escherichia coli* (грамнегативні). [68]. Подібним чином нанокompозити на основі натурального каучуку та наносрібла сильно пригнічували розвиток бактерій та виявляли антимікробну активність проти грампозитивних *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* та грамнегативної *Escherichia coli* [69].

Плівки з нанокompозитів на основі крохмалю та наночастинок срібла виявили антимікробну активність проти *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* і *Escherichia coli* без істотних відмінностей між різними концентраціями досліджуваних наночастинок срібла [70]. Такі

матеріали виявилися дуже перспективними для їх використання як пакувальні матеріали для харчових продуктів.

Усман та ін. [71] доповідали про значну антимікробну активність нанокompatитних плівок на основі крохмалю та наносрібла проти грамкомпозитивного *Staphylococcus aureus* та грамнегативної *Escherichia coli*. Нанокompatити срібла, вбудовані в крохмаль, також досліджувалися для запобігання росту та життєздатності мікробів проти звичайних патогенів *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* і *Candida albicans* [72]. Гарсія та ін. вивчали використання біодеградабельних нанокompatитів крохмалю для упаковки харчових продуктів і біомедичної промисловості [73]. Мохан та ін. досліджували цитотоксичність та сенситивні властивості нанокompatитів крохмаль-наносрібло. Вони виявили високу антимікробну активність розроблених матеріалів проти *Pseudomonas aeruginosa* та грамнегативної *Escherichia coli* [74].

Нанокompatити на основі желатину та наночастинок срібла показали меншу токсичність для людської клітини, тому є більш придатними для потенційного застосування в промислових, споживчих і медичних об'єктах. Ці нанокompatити також були протестовані на антимікробну дію у реальних умовах і показали помітну протигрибкову та антибактеріальну активність [75]. Наноматеріали на основі целюлози та наносрібла, які були отримані методом прямого хімічного відновлення для їх застосування як антимікробного агента (*Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*) [76] також виявили високу антимікробну активність і є перспективними для створення пакувальних матеріалів для харчової промисловості.

#### **Антимікробні текстильні вироби.**

Матеріали одягу є середовищем для росту мікроорганізмів, таких як бактерії та грибки, особливо в лікарняних умовах. Таким чином, є всі можливості для передачі захворювань у таких середовищах від пацієнта до пацієнта або навіть від пацієнта до здорової людини. Крім того, текстильні матеріали у вигляді монониток, мультифіламентів, тканих або нетканих структур зазвичай використовуються як шовні матеріали, пов'язки, каркаси, ранові пов'язки, маски, хірургічні халати та лікарняну білизну в галузі медицини, де вони мають обов'язково бути протимікробними. Використання матеріалів, які містять наночастинки срібла можуть забезпечити цю потребу. Порівняно з синтетичними антимікробними агентами, такими як триклозан, метали та їх солі, металоорганічні сполуки, феноли, четвертинні амонієві сполуки та кремнійорганічні сполуки тощо, які зазвичай використовуються для таких текстильних виробів, біогенні

наночастинки срібла є більш ефективними та безпечнішими у використанні. Наночастинки вбудовуються у волокна ще під час виготовлення нитки або застосовуються на поверхні витягнутих волокон як поверхневе покриття. Однак антимікробний ефект і довговічність функціоналізованого текстилю залежать від техніки виготовлення, оскільки вона впливає на характер вивільнення наночастинок [77]. Наносрібло зазвичай використовують у текстильній промисловості для виробництва протимікробних футболки, нижньої білизни, шкарпеток, спортивного одягу тощо [78]. Проте тканини, які містили наночастинки срібла, продемонстрували високу антибактеріальну активність лише у поверхневих шарах, тоді як всередині тканини така активність була зниженою [79].

#### ***Матеріали для загоєння ран.***

Пов'язка для загоєння рани повинна мати здатність поглинати ранові ексудати, а також створювати вологе середовище для рани [80]. Удосконалені пов'язки, розроблені для лікування складних і гострих ран, повинні мати додаткові характеристики, наприклад, вони повинні бути в твердій формі, мати швидкий загоювальний характер і проявляти антимікробну/антибактеріальну активність разом зі здатністю переносити ліки [81, 82]. Різноманітні біонаноконструкції, синтезовані з біополімерів, є перспективними та широко використовуються для передових біосумісних і біодеградабельних матеріалів для ран [83].

Наноконструкції гідрогелі, наприклад на основі системи наносрібло-желатин, виявили антимікробну дію проти численних бактерій і грибків. Помітне підвищення антибактеріальної активності спостерігалось за збільшенням вмісту нітрату срібла. Порівняльні антибактеріальні дослідження *in vitro* між неноаповненими полімерами і наноконструкціями виявили більш високе інгібування у наноконструктивному гелі, що доводить їх ефективне використання як пов'язок для ран [84].

#### ***Наносенсиори.***

Щоб виміряти або виявити деякі характеристики навколишнього середовища, потрібен сенсор (датчик) [85]. Він виявляє подразник та видає еквівалентний сигнал, як правило, оптичний або електричний. Сенсори, до складу яких входять наноконструктивні матеріали можна розділити на хімічні сенсори та біосенсиори [86]. Біосенсор – це аналітичний пристрій, що має фізико-хімічний детектор, який створений на основі окремих видів організмів, комплексів організмів, клітин або виділених з них ферментних систем, а також специфічних біологічних речовин, що використовується для детектування речовин

[87]. Автори роботи [88] створили різні метал-полімерні нанокompозити для використання в сенсорних пристроях, таких як нові рН-чутливі срібловмісні нанокompозити на основі синтетичних полімерів а біополімерний нанокompозит срібла для виявлення аміаку. Цей сенсор виявився дуже корисним у медичній та клінічній діагностиці для виявлення низького рівня аміаку в біологічних рідинах, таких як слина, плазма, піт тощо [89]. Нанокompозити на основі хітозану, гуарової камеді та наночастинок срібла були синтезовані для ефективного використання в сенсорах глюкози та глюкози [90].

#### **Електропровідні пристрої.**

Природні полімери в поєднанні з електропровідним металом забезпечують здатність таких матеріалів до електропровідності [91]. Ці провідні нанокompозити можуть бути корисними в багатьох електропровідних пристроях, таких як електроди, датчики, акумуляторні батареї, екрани тощо [92]. Міна та ін. вивчали механізм електропровідності та спостерігали підвищену провідність у нанокompозитах на основі крохмалю та наносрібла [93]. Композитні плівки на основі желатину, хітозану та наносрібла були виготовлені електроосадженням полімерної матриці та наночастинок срібла на різні провідні підкладки або електроди, такі як титанова пластина, пластина з нержавіючої сталі, електрод з оксиду індія, олова та срібна фольга. При цьому виявили значне зростання електропровідності пристрою. Крім того, автори виявили *in vitro* антибактеріальну/антимікробну активність проти *Staphylococcus aureus* і *Escherichia coli*, тому такі пристрої можуть використовуватися в біомедичних галузях, таких як нейропротетичні імпланти, біоматеріали шкіри та штучні м'язи [94]. Азіз та ін. вивчали електронні та оптичні властивості нанокompозитів на основі хітозану та наночастинок срібла та встановили зменшення оптичної забороненої зони у зразках нанокompозитів хітозан-наносрібло, що містять наночастинок оксиду алюмінію [95]. Такі ефекти відкривають нові можливості для використання таких матеріалів у наноелектроніці.

### **1.3. Полімерні нанокompозитні покриття на основі поліуретанів та наночастинок срібла**

Нанокompозитне покриття – це матеріал, що складається принаймні з двох незмішуваних фаз, відокремлених одна від одної границею розділу. Матеріал покриття зазвичай складається з полімерної матриці, в якій дисперговані нанорозмірні наповнювачі [96]. Нанокompозитне

покриття сьогодні не тільки служить захистом для матеріалів, але й виконує інші функції завдяки наявності багатофункціональних нанонаповнювачів [97]. Найбільш популярними прикладами покриттів є антибактеріальні покриття та розумні покриття. У першому випадку використання наночастинок срібла у поєднанні із стійкою полімерною матрицею робить ці покриття дуже перспективними. Розумні покриття також відіграють важливу роль у розвитку нових поколінь стійкої енергетики, де багатофункціональні покриття можна використовувати для розробки пристроїв у фотоелектричній сонячній енергетиці, сонячній тепловій енергії та процесі перетворення сонячної енергії на паливо.

### 1.3.1. Полімерні нанокompозити на основі поліуретанів.

Поліуретан (ПУ) є вдосконалим функціональним матеріалом з чудовою механічною гнучкістю, здатністю до біологічного розкладання та фізико-хімічними властивостями. ПУ вперше був відкритий Отто Байєром у 1937 році і швидко став одним із найпоширеніших полімерів із неперервним зростанням виробництва на світового ринку. Крім застосувань загального призначення, таких як покриття, еластичні волокна, жорстка ізоляція, будівельні матеріали, синтетична шкіра та антипірени, біосумісність і біостабільність ПУ відкриває перед ним потенціал біомедичних і клінічних застосувань, включаючи серцеві протези, клапани, катетери, насоси для крові та пов'язки для ран. На додаток, склад поліуретану можна легко адаптувати для створення матеріалів, придатних для використання в системах доставки ліків [98]

ПУ зазвичай синтезується за допомогою реакції поліконденсації з використанням трьох компонентів: діолів/поліолів, діізоціанатів і подовжувачів ланцюга [99]. Цей процес супроводжується утворенням полімерної матриці з карбаматними (уретановими) групами ( $NHCOO$ ) і органічними одиничними ланцюгами будь-якого полімеру в основному ланцюзі, створюючи жорсткі та гнучкі сегменти з покращеними механічними властивостями. У випадку використання діамінів як подовжувачів ланцюга в складі ПУ також додатково присутні жорсткі карбамідні (сечовинні) групи ( $NHCONH$ ), які значно підвищують енергію когезії та жорсткість таких систем. Властивості поліуретану, включаючи твердість та гнучкість, можна адаптувати, регулюючи кількість і типи ізоціанатів, поліолів та подовжувачів, що використовуються в процесі синтезу.

### 1.3.2. Антибактеріальні нанокompозити на основі поліуретану та наночастинок срібла.

Поліуретани часто використовують як полімерну матрицю для отримання нанокompозитних матеріалів, зокрема срібловмісних систем, які мають унікальні антибактеріальні властивості [100]. Багато дослідників займалися розробкою та дослідженням антибактеріальних полімерних нанокompозитів на основі ПУ та НЧС. Жатої та ін. синтезували поліуретанові нановолокна, які містили 4 та 8 мас. % НЧС, методом електроспінінгу [101]. Для отриманих нанокompозитів спостерігалась висока антибактеріальна активність проти грамположитивних (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) та грамнегативних (*Escherichia coli*) штамів. Вонг та ін. отримали нанокompозити на основі поліуретану з негативними іонами та композитних наночастинок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{AgBr}$ , синтезованих методом *in situ* [102]. Для синтезованого нанокompозитного матеріалу вивчали його антибактеріальну активність проти бактерій *S. aureus* і *E. coli*. Ненаповнений матеріал на основі ПУ не продемонстрував інгібування бактерій, але для нанокompозитів ПУ- $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , ПУ- $\text{AgBr}$  та ПУ- $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{AgBr}$  спостерігали зони інгібування бактерій розміром 11,37, 12,89 та 13,49 мм відповідно проти *S. aureus* та 15,04, 12,91 і 31,15 мм відповідно проти *E. coli*. Отже, автори встановили, що нанокompозит ПУ- $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{AgBr}$  є перспективним матеріалом для антибактеріальних застосувань. Також було встановлено, що різниця у бактеріальній активності грамположитивних та грамнегативних бактерій зумовлена відмінностями клітинних стінок бактерій. Завдяки високій дифузії НЧС та їх швидкій агрегаційній поведінці поліуретанові композити, які містять наночастишки срібла, часто є ефективними для короткочасного антибактеріального застосування. Таким чином, щоб підвищити стабільність і зменшити агломерацію НЧС, Мохаммаді та ін. запропонували як полімерну матрицю ПУ у вигляді водної дисперсії отриману з використанням основи Шиффа як подовжувача [103]. Синтез останньої здійснювали шляхом м'якої реакції з 2,4-дигідроксибензальдегідом та біс(3-амінопропіл)аміном [103]. Як відомо, основи Шиффа діють як центри координації, тому вони полегшують зв'язок між іонами  $\text{Ag}^+$  і ПУ при високих концентраціях наповнювача. Ця селективна координація іонів  $\text{Ag}^+$  з розширеним лігандом ПУ покращила стабільність і дисперсність НЧС у полімерній матриці. Отримані плівки ПУ-НЧС мали сильний антибактеріальний ефект проти штамів *S. aureus* та *P. aeruginosa* з відмінним рівнем інгібування бактерій 99,99%.

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

Антибактеріальне покриття, що складається з наночастинок срібла та водорозчинного поліуретану, було синтезовано для використання на синтетичній шкірі [104]. Наночастинки срібла були синтезовані з використанням полівінілпіролідону як диспергатора та борогідриду натрію ( $NaBH_4$ ) як відновника. Водорозчинний поліуретан був синтезований з використанням ізофородіізоціаната, 2-біс(гідроксиметил)пропіонової кислоти, триетиламіну та полі(тетраметиленетер)гліколю. Антибактеріальне покриття на основі поліуретану та наносрібла отримували шляхом ультразвукового диспергування, а потім відливали на поверхню синтетичної шкіри. При цьому досліджували антибактеріальні властивості та адгезію покриття. Результати показали, що наночастинки срібла були рівномірно розподілені у водорозчинному поліуретані, а адгезія досягала 4 ступеня. Антибактеріальні дослідження показали зменшення кількості бактерій на 99,99% для *Escherichia coli* та 87,5% для *Staphylococcus aureus* на поверхні синтетичної шкіри.

У свою чергу, Жанг та ін. розробили бавовняну тканину з нанокompозитним покриттям на основі акрилатвмісного ПУ та НЧС для застосування в області медицини [105]. Отримана бавовняна тканина, покрита ПУ-НЧС, продемонструвала 99,99% зменшення кількості бактерій *E. coli* та *S. aureus*. Жонг та ін. методом *in situ* синтезували нанокompозит на основі функціоналізованого карбоксилатними групами ПУ та НЧС [106]. Підготовлені ПУ плівки з різним вмістом НЧС досліджували на наявність антибактеріальної дії проти *E. coli*. Ненаповнена ПУ плівка не виявила антибактеріальної активності, тоді як плівки ПУ-НЧС показали зниження життєздатності бактерій від 86,4% до 100% залежно від вмісту НЧС. Луо та ін. розробили антибактеріальний нанокompозит, на основі ПУ та НЧС, у якому ПУ, що містить дубильну кислоту, використовувався і як відновник, і як стабілізуючий агент для синтезу НЧС з контрольованим розміром [107]. Антибактеріальний потенціал плівки ПУ-НЧС, що містить дубильну кислоту, проти *S. aureus* і *E. coli* залежав від форми синтезованих НЧС. При використанні НЧС трикутної форми для нанокompозитної плівки спостерігали 87,43% і 90,52% інгібування *S. aureus* і *E. coli*, відповідно. На відміну від попередньої, використання НЧС сферичної форми у полімерному нанокompозиті приводить до появи зони інгібування бактерій 33,33% і 88,15% для *E. coli* і *S. aureus*, відповідно.

### 1.3.3. Застосування полімерних нанокompозитів на основі поліуретану та наночастинок срібла.

Окрім антимікробних покриттів матеріали на основі поліуретанів та наночастинок срібла мають широке практичне застосування. Так, наночастинки срібла вводять до складу поліуретанової піни, витримуючи піни в розчинах наночастинок протягом доби [108]. Багаторазове промивання та сушіння на повітрі дозволяє виготовити поліуретанову піну з рівномірним покриттям, яку можна використовувати як фільтр для питної води, де бактеріальне забруднення поверхневої води становить ризик для здоров'я. При цьому наночастинки інтегруються у матеріал піни і не вимиваються водою. Морфологія піни зберігалася після нанесення покриття. Зв'язування наночастинок відбувається за рахунок її взаємодії з атомами азоту ПУ. У результаті тестування прототипу фільтра для води було встановлено, що при швидкості потоку 0,5 л/хв, коли час контакту був порядку секунди, вихідна кількість *Escherichia coli* була нульовою, при цьому концентрація бактерій у воді становила  $10^5$  КУО/мл. У поєднанні з низькою вартістю та ефективністю застосування, ця технологія може стати перспективною для країн, що розвиваються.

Пацієнти, прикуті до ліжка, та люди, які пересуваються на інвалідних візках, схильні до розвитку пролежнів у місцях дотикання подушки та шкіри через високу концентрацію там вологи та хвороботворних бактерій. Автори роботи [109] розробили антибактеріальні ауксетичні поліуретанові піни для використання в подушках сидінь і лікарняних ліжках. Наночастишки срібла вводили до складу поліуретанової піни під час її синтезу для надання матеріалам антибактеріальних властивостей. Після синтезу ці піни перетворювали на піни з негативним коефіцієнтом Пуассона або ауксетичні поліуретани для покращення механічних властивостей. Для досліджень було виготовлено дві різні піни з різними коефіцієнтами стиснення 2,07 і 2,97. Дослідження показали, що піни, виготовлені з використанням більш високого коефіцієнта стиснення, характеризувались значно вищою антибактеріальною дією проти грампозитивних (*Staphylococcus aureus* і *Staphylococcus epidermidis*) та грамнегативних (*Pseudomonas aeruginosa* і *Escherichia coli*) бактерій. Пінополіуретани, виготовлені з використанням більш високого ступеня стиснення, також продемонстрували збільшення міцності на стиснення при більших деформаціях (після деформації 20%).

У роботі [110] біонанокompозитні мембрани на основі поліуретану, позаклітинної матриці (ПМ) і наночастинок срібла були виготовлені як



## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

методом лиття з розчинника, так і методом електроспінінгу. Розроблені нанокompозити наносили методом електроформування на поліуретанову мембрану для створення покращених біосумісних матеріалів. Виявлено, що наночастинки срібла значно впливають на електроформування полімерних дисперсій через збільшення динамічної в'язкості зі збільшенням вмісту срібла. Ненаповнений ПУ та ПУ з низьким вмістом наносрібла (менше 0,3%) показують високу клітинну проліферацію та хорошу біосумісність. Електроформовані нанобіокompозитні мембрани мають перевагу використання невеликих кількостей біоактивних і біоцидних компонентів. Отримані срібні нанобіокompозитні мембрани мають хорошу біоактивність та низьку цитотоксичність, що є необхідними умовами для застосування в біомедичних пристроях. Очікується, що отримані нанобіокompозитні мембрани знайдуть застосування для медичних пристроїв, таких як сечові катетери, пов'язки для ран тощо.

У роботі [111] представлені поліуретанові мікрочастинки, модифіковані наночастинками срібла для іммобілізації мальтогенази. Дані нанокompозити отримували шляхом адсорбції вже синтезованих наночастинок на ПУ мембрану або шляхом синтезу наночастинок в об'ємі ПУ. Найкращих результатів (вихід іммобілізації 90,0% та ефективність 83,5%) було досягнуто, коли мальтогеназу іммобілізували на ПУ, модифікованому наночастинками методом адсорбції. Іммобілізована мальтогеназа була стабільною в часі, а після 25 діб зберігання активність ферменту становила 95,2-98,6% від вихідної.

Автори роботи [112] розробили гнучкі водорозчинні нанокompозити на основі поліуретану з односпрямованими порами мікрометрового розміру та наночастинок срібла. Наночастинки були добре дисперговані в нанокompозитних матеріалах, надаючи їм хорошу міцність на стиск і високу електропровідність навіть при невеликому наповненні. Великий контраст між електропровідностями наночастинок срібла та ПУ спричиняє значну міжфазну поляризацію, яка сприяє поглинанню електромагнітних хвиль. У той же час, рівномірно розподілені пори однакового розміру забезпечують багатократне відбивання електромагнітних хвиль всередині матеріалу, що приводить до підвищеної поглинальної здатності. Синергетичне поєднання наночастинок срібла та пористого ПУ приводить до надвисокої ефективності електромагнітного екранування. Ефективність екранування X-діапазону для даних нанокompозитів становить 64 і 20 дБ при густині лише 45 і 8 мг/см<sup>3</sup> відповідно. Такий ефект досягається при наповненні лише 0,027 об. % наночастинок.

Тому розроблені нанокompозити є перспективними надлегкими, гнучкими, механічно міцними, високоефективними для захисту від електромагнітного випромінювання матеріалами.

Отже, незважаючи на те, що було створено багато поліуретанових композитів, все ще потрібно подолати деякі проблеми, перш ніж такі матеріали будуть широко використовуватися в області захисту від мікроорганізмів. Вирішення цих проблем потребує проведення додаткових досліджень, спрямованих на розроблення інноваційних методів синтезу стабілізованих наночастинок срібла, удосконалення методик одержання полімерних нанокompозитів, зокрема поліуретанів, розширення випробувань на реальних об'єктах.

### **Література до розділу 1**

1. C. M. Crisan, T. Mocan, M. Manolea, L. I. Lasca, F.-A. Tăbăran and L. Mocan. Review on Silver Nanoparticles as a Novel Class of Antibacterial Solutions. *Appl. Sci.* 2021, 11(3), 1120.
2. Shim, J.; Mazumder, P.; Kumar, M. Corn cob silica as an antibacterial support for silver nanoparticles: Efficacy on *Escherichia coli* and *Listeria monocytogenes*. *Environ. Monit. Assess* 2018, 190, 583.
3. Kaur, A.; Preet, S.; Kumar, V.; Kumar, R.; Kumar, R. Synergetic effect of vancomycin loaded silver nanoparticles for enhanced antibacterial activity. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 2019, 176, 62–69.
4. Tang, S.; Zheng, J. Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects. *Adv. Healthc. Mater.* 2018, 7, 1701503.
5. Annamalai, J.; Nallamuthu, T. Green synthesis of silver nanoparticles: Characterization and determination of antibacterial potency. *Appl. Nanosci.* 2016, 6, 259–265.
6. Bondarenko, O.M.; Sihtmäe, M.; Kuzmičiova, J.; Rageliene, L.; Kahru, A.; Daugelavičius, R. Plasma membrane is the target of rapid antibacterial action of silver nanoparticles in *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Int. J. Nanomed.* 2018, 13, 6779.
7. Yuwen, L.; Sun, Y.; Tan, G.; Xiu, W.; Zhang, Y.; Weng, L.; Teng, Z.; Wang, L. MoS<sub>2</sub>@ polydopamine-Ag nanosheets with enhanced antibacterial activity for effective treatment of *Staphylococcus aureus* biofilms and wound infection. *Nanoscale* 2018, 10, 16711–16720.
8. Surwade, P.; Ghildyal, C.; Weikel, C.; Luxton, T.; Peloquin, D.; Fan, X.; Shah, V. Augmented antibacterial activity of ampicillin with silver nanoparticles against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). *J. Antibiot.* 2019, 72, 50.

9. Vasil'kov, A.; Dovnar, R.; Smotryn, S.; Iaskevich, N.; Naumkin, A. Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles as a Method of Increasing Their Antibacterial Action. *Antibiotics* 2018, 7, 80.,

10. Elbehiry, A.; Al-Dubaib, M.; Marzouk, E.; Moussa, I. Antibacterial effects and resistance induction of silver and gold nanoparticles against *Staphylococcus aureus*-induced mastitis and the potential toxicity in rats. *MicrobiologyOpen* 2018, 8, e00698.

11. Raza, M.A.; Kanwal, Z.; Rauf, A.; Sabri, A.N.; Riaz, S.; Naseem, S. Size-and shape-dependent antibacterial studies of silver nanoparticles synthesized by wet chemical routes. *Nanomaterials* 2016, 6, 74.

12. Nishanthi, R.; Malathi, S.; Palani, P. Green synthesis and characterization of bioinspired silver, gold and platinum nanoparticles and evaluation of their synergistic antibacterial activity after combining with different classes of antibiotics. *Mater. Sci. Eng. C* 2019, 96, 693–707.

13. Tian, H.; Liao, Q.; Liu, M.; Hou, J.; Zhang, Y.; Liu, J. Antibacterial activity of silver nanoparticles target sara through srna-teg49, a key mediator of hfq, in *staphylococcus aureus*. *Int. J. Clin. Exp. Med.* 2015, 8, 5794–5799.

14. Rauwel, P.; Küünal, S.; Ferdov, S.; Rauwel, E. A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015, 1–9.

15. Chitra, K.; Annadurai, G. Antibacterial activity of pH-dependent biosynthesized silver nanoparticles against clinical pathogen. *Biomed. Res. Int.* 2014, 2014, 725165.

16. A. Wasilewska, U. Klekotka, M. Zambrzycka, G. Zambrowski, I. Swięcicka, B. Kalska-Szostko. Physico-chemical properties and antimicrobial activity of silver nanoparticles fabricated by green synthesis. *Food Chem.* 2023:400:133960.

17. Asch, J., Johnson, K., Mondal, S., & Asch, F. (2022). Comprehensive assessment of extraction methods for plant tissue samples for determining sodium and potassium via flame photometer and chloride via automated flow analysis. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 185(2), 308–316.

18. Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71.

19. Mehta, B. K., Chhajlani, M., & Shrivastava, B. D. (2017, April). Green synthesis of silver nanoparticles and their characterization by XRD. *Journal of physics: conference series* (Vol. 836, No. 1, p. 012050). IOP Publishing, 10.1088/1742-6596/836/1/012050.

20. Ali, S. M., Yousef, N. M., & Nafady, N. A. (2015). Application of biosynthesized silver nanoparticles for the control of land snail *Eobania*

vermiculata and some plant pathogenic fungi. *Journal of Nanomaterials*, 2015. Volume 2015 | Article ID 218904.

21. Khan, S.; Ahmad, K.; Ahmad, A.; Raish, M.; Jan, B.L.; Khan, A.; Khan, M.S. Biogenic pentagonal silver nanoparticles for safer and more effective antibacterial therapeutics. *Int. J. Nanomed.* 2018, 13, 7789.

22. Irvani, S.; Korbekandi, H.; Mirmohammadi, S.V.; Zolfaghari, B. Synthesis of silver nanoparticles: Chemical, physical and biological methods. *Res. Pharm. Sci.* 2014, 9, 385–406.

23. Roelofs, D.; Makama, S.; De Boer, T.E.; Vooijs, R.; Van Gestel, C.A.; Van Den Brink, N.W. Surface coating and particle size are main factors explaining the transcriptome-wide responses of the earthworm *Lumbricus rubellus* to silver nanoparticles. *Environ. Sci. Nano* 2020, 7, 1179–1193.

24. Helmlinger, J.; Sengstock, C.; Groß-Heitfeld, C.; Mayer, C.; Schildhauer, T.; Köller, M.; Epple, M. Silver nanoparticles with different size and shape: Equal cytotoxicity, but different antibacterial effects. *RSC Adv.* 2016, 6, 18490–18501.

25. Roelofs, D.; Makama, S.; De Boer, T.E.; Vooijs, R.; Van Gestel, C.A.; Van Den Brink, N.W. Surface coating and particle size are main factors explaining the transcriptome-wide responses of the earthworm *Lumbricus rubellus* to silver nanoparticles. *Environ. Sci. Nano* 2020, 7, 1179–1193.

26. Iris Xiaoxue Yin 1,2 Jing Zhang3 Irene Shuping Zhao 1 May Lei Mei4 Quanli Li3 Chun Hung ChuThe Antibacterial Mechanism of Silver Nanoparticles and Its Application in Dentistry / *International Journal of Nanomedicine* 2020:15 2555-2562

27. Bapat RA, Chaubal TV, Joshi CP, et al. An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry. *Mater Sci Eng C.* 2018;91:881–898.

28. Khorrani S, Zarrabi A, Khaleghi M, Danaei M, Mozafari M. Selective cytotoxicity of green synthesized silver nanoparticles against the MCF-7 tumor cell line and their enhanced antioxidant and antimicrobial properties. *Int J Nanomedicine.* 2018;13:8013–8024.

29. Ramkumar VS, Pugazhendhi A, Gopalakrishnan K, et al. Biofabrication and characterization of silver nanoparticles using aqueous extract of seaweed *Enteromorpha compressa* and its biomedical properties. *Biotechnol Rep.* 2017;14:1–7.

30. Durán N, Nakazato G, Seabra A. Antimicrobial activity of biogenic silver nanoparticles, and silver chloride nanoparticles: an overview and comments. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2016;100(15):6555–6570.

31. Liao C, Li Y, Tjong SC. Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles. *Int J Mol Sci.* 2019;20(2):449.

32. Li L, Li L, Zhou X, et al. Silver nanoparticles induce protective autophagy via Ca<sup>2+</sup>/CaMKK $\beta$ /AMPK/mTOR pathway in SH-SY5Y cells and rat brains. *Nanotoxicology.* 2019;13(3):369–391.

33. Noronha VT, Paula AJ, Durán G, et al. Silver nanoparticles in dentistry. *Dent Mater.* 2017;33(10):1110–1126.

34. Shanmuganathan R, MubarakAli D, Prabakar D, et al. An enhancement of antimicrobial efficacy of biogenic and ceftriaxone-conjugated silver nanoparticles: green approach. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2018;25 (11):10362–10370.

35. Khorrami S, Jafari F, Zarrabi A, Zarepour A. Is *Astragalus gossypinus* honey a natural antibacterial and cytotoxic agent? An investigation on *A. gossypinus* honey biological activity and its green synthesized silver nanoparticles. *Bionanosci.* 2018;9(3):603–10

36. Jacob JM, John MS, Jacob A, et al. Bactericidal coating of paper towels via sustainable biosynthesis of silver nanoparticles using *ocimum sanctum* leaf extract. *Bactericidal Coat Pap Towels Sustainable Biosynth Silver Nanopart Ocimum Sanctum Leaf Extr.* 2019;6(4):045401.

37. Meikle T, Dyett BP, Strachan JB, White J, Drummond CJ, Conn CE. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of cubosome encapsulated metal nanocrystals. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2020;12(6):6944–6954.

38. Saravanan M, Arokiyaraj S, Lakshmi T, Pugazhendhi A. Synthesis of silver nanoparticles from *Phenerochaete chryso sporium* (MTCC-787) and their antibacterial activity against human pathogenic bacteria. *Microb Pathog.* 2018;117:68–72.

39. Yin IX, Yu OY, Zhao IS, et al. Developing biocompatible silver nanoparticles using epigallocatechin gallate for dental use. *Arch Oral Biol.* 2019;102:106–112.

40. Pugazhendhi A, Prabakar D, Jacob JM, Karuppusamy I, Saratale RG. Synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Gelidium amansii* and its antimicrobial property against various pathogenic bacteria. *Microb Pathog.* 2018;114:41–45.

41. Chou, T.-W., et al., An assessment of the science and technology of carbon nanotubebased fibers and composites. *Composites Science and Technology*, 2010. 70(1): p. 1-19.

42. Christian, P., Von der Kammer, F., Baalousha, M. et al. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 17, 326–343 (2008).

43. Thostenson, E.T., C. Li, and T.-W. Chou, Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(3-4): p. 491-516.

44. Giannelis, E.P., Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials* 1996. 8(1): p. 7.

45. Aseel A. Kareem, Anji Reddy Polu, Hussein Kh. Rasheed, Thamer Alomayri Effect of silver nanoparticles on structural, thermal, electrical, and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) polymer nanocomposites/ *Polymer Composites Volume 44, Issue 6 June 2023 Pages 3281-3287*.

46. A. Rybak, G. Boiteux, F. Melis, and G. Seytre, Conductive polymer composites based on metallic nanofiller as smart materials for current limiting devices. *Compos. Sci. Technol.*, 70, 2 (2010).

47. G. Boiteux, C. Boullanger, P. Cassagnau, R. Fulchiron, and G. Seytre, Fabrication of carbon black/HDPE/polyaniline functionalized multi-walled carbon nanotube composites for enhancing PTC characteristics. *Macromol. Symp.*, 233, 1 (2006).

48. A. Boudenne and S. Khaldi, Temperature and liquid crystal concentration effect on thermal conductivity of poly(styrene) dispersed 5CB liquid crystal. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2 (2003).

49. N.A. Nikonorova, E.B. Barmatov, D.A. Pebalk, M.V. Barmatova, G. Domínguez-Espinosa, R. Diaz-Calleja, and P. Pissis, Liquid Crystal Polymers as Matrices for Arrangement of Inorganic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 111, 24 (2007).

50. Cecen, V., Boudenne, A., Ibos, L., Novák, I., Nógellová, Z., Prokeš, J., Krupa, I., Electrical, mechanical and adhesive properties of ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) filled with wollastonite fibers coated by silver, (2008) *European Polymer Journal*, 44 (11), pp. 3827-3834.

51. D.K Bozanic, S. Dimitrijevic-Brankovic, N. Bibic, A.S. Luyt, and V. Djokovic, Silver nanoparticles encapsulated in glycogen biopolymer: Morphology, optical and antimicrobial properties, *Carbohydr. Polym.*, 83, 2 (2011).

52. H. Jiang, K.-S. Moon, Y. Li, and C.P. Wong, Surface Functionalized Silver Nanoparticles for Ultrahigh Conductive Polymer Composites. *Chemistry of Materials* 2006, 18, 13, 2969-2973.

53. M. Jouni, A. Boudenne, G. Boiteux, V. Massardier, B. Garnier, A. Sergeï. Electrical and Thermal Properties of Polyethylene/Silver Nanoparticle Composites. *Polymer Composites* 2013 Volume 34, Issue 5 Pages 778-786.

54. Kubacka, A., Cerrada, M.L., Serrano, C., Fernandez-Garcia, M., Ferrer, M., Fernandez-Garcia, M., 2009. Plasmonic nanoparticle/polymer nanocomposites with enhanced photocatalytic antimicrobial properties. *J. Phys. Chem. C* 113, 9182–9190.

55. Latif, U., Al-Rubeaan, K., Saeb, A.T.M., 2015. A review on antimicrobial chitosan-silver nanocomposites: a roadmap toward pathogen targeted synthesis. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 64, 448–458.

56. Jain, P., Pradeep, T., 2005. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter. *Biotechnol. Bioeng.* 90, 59–63.

57. De Gusseme, B., Hennebel, T., Christiaens, E., Saveyn, H., Verbeken, K., Fitts, J.P., Boon, N., Verstraete, W., 2011. Virus disinfection in water by biogenic silver immobilized in polyvinylidene fluoride membranes. *Water Res.* 45, 1856–1864.

58. Vimala, K.; Yallapu, M. M.; Varaprasad, K.; Reddy, N. N.; Ravindra, S.; Naidu, N. S.; Raju, K. M. Fabrication of Curcumin Encapsulated Chitosan-PVA Silver Nanocomposite Films for Improved Antimicrobial Activity. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* 2011, 2 (1), 55.

59. Porel, S.; Ramakrishna, D.; Hariprasad, E.; Gupta, D.; Radhakrishnan, P. Polymer Thin Film with in Situ Synthesized Silver Nanoparticles as a Potent Reusable Bactericide. *Current Science* 2011, 101 (7), 927.

60. Wankhade, Y.; Kondawar, S.; Thakare, S.; More, P. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Embedded in Polyaniline Nanocomposite. *Advanced Materials* 2013, 4 (1), 89.

61. Guo, Q.; Ghadiri, R.; Weigel, T.; Aumann, A.; Gurevich, E.; Esen, C.; Medenbach, O.; Cheng, W.; Chichkov, B.; Ostendorf, A. Comparison of in Situ and Ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites. *Polymers* 2014, 6 (7), 2037.

62. Kang, S. W. Role of p-Benzoquinone for Dispersion of Silver Nanoparticles in Silver-Polymer Nanocomposite Membranes. *Macromolecular Research* 2010, 18 (7), 705.

63. Fortunati, E.; Latterini, L.; Rinaldi, S.; Kenny, J. M.; Armentano, I. PLGA/Ag Nanocomposites: In Vitro Degradation Study and Silver Ion Release. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2011, 22 (12), 2735.

64. Lim, M. H.; Ast, D. G. Free-Standing Thin Films Containing Hexagonally Organized Silver Nanocrystals in a Polymer Matrix. *Advanced Materials* 2001, 13 (10), 718.

65. Prosycevas, I.; Puiso, J.; Guobiene, A.; Tamulevicius, S.; Naujokitis, R. Investigation of Silver Polymer Nanocomposites. *Material Science* 2007, 13 (3), 188.

66. Zeng, R.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Liang, H. C.; Zeng, H. M. Laser Ablation of Polymer-Based Silver Nanocomposites. *Applied Surface Science* 2002, 187 (3), 239.

67. Vasiliev, A. N.; Gulliver, E. A.; Khinast, J. G.; Riman, R. E. Highly Dispersible Polymer-Coated Silver Nanoparticles. *Surface and Coatings Technology* 2009, 203 (19), 284

68. Li, S.-M., Jia, N., Ma, M.-G., Zhang, Z., Liu, Q.-H., Sun, R.-C.: Cellulose–silver nanocomposites: microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property. *Carbohydr. Polym.* 86, 441–447 (2011a)

69. Rathnayake, I., Ismail, H., Azahari, B., De Silva, C., Darsanasiri, N.: Imparting antimicrobial properties to natural rubber latex foam via green synthesized silver nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).

70. Abreu, A.S., Oliveira, M., de Sá, A., Rodrigues, R.M., Cerqueira, M.A., Vicente, A.A., Machado, A. V: Antimicrobial nanostructured starch based films for packaging. *Carbohydr. Polym.* 129, 127–134 (2015).

71. Usman, A., Hussain, Z., Riaz, A., Khan, A.N.: Enhanced mechanical, thermal and antimicrobial properties of poly (vinyl alcohol)/graphene oxide/starch/silver nanocomposites films. *Carbohydr. Polym.* 153, 592–599 (2016)

72. Božanić, D.K., Djoković, V., Dimitrijević-Branković, S., Krsmanović, R., McPherson, M., Nair, P.S., Georges, M.K., Radhakrishnan, T.: Inhibition of microbial growth by silver-starch nanocomposite thin films. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 22, 2343–2355 (2011).

73. García, N.L., Famá, L., D'Accorso, N.B., Goyanes, S.: Biodegradable starch nanocomposites BT –eco-friendly polymer nanocomposites: processing and properties. In: Thakur, V.K., Thakur, M.K. (eds.), pp. 17–77. Springer India, New Delhi (2015).

74. Mohan, S., Oluwafemi, O.S., Songca, S.P., Jayachandran, V.P., Rouxel, D., Joubert, O., Kalarikkal, N., Thomas, S.: Synthesis, antibacterial, cytotoxicity and sensing properties of starch-capped silver nanoparticles. *J. Mol. Liq.* 213, 75–81 (2016).

75. Halder, D., Mitra, A., Bag, S., Raychaudhuri, U., Chakraborty, R.: Study on gelatin-silver nanoparticle composite towards the development of bio-based antimicrobial film. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 10374–10378 (2011)

76. Drogat, N., Granet, R., Sol, V., Memmi, A., Saad, N., Klein Koerkamp, C., Bressollier, P., Krausz, P.: Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals. *J. Nanopart. Res.* 13, 1557–1562 (2011).



77. Geranio, L., Heuberger, M., Nowack, B., 2009. The behavior of silver nanotextiles during washing. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8113–8118.

78. Benn, T.M., Westerhoff, P., 2008. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4133–4139.

79. Samberg, M.E., Orndorff, P.E., Monteiro-Riviere, N.A., 2011. Antibacterial efficacy of silver nanoparticles of different sizes, surface conditions and synthesis methods. *Nanotoxicology* 5, 244–253.

80. Coleman, K., Neilsen, G.: *Wound Care: A Practical Guide for Maintaining Skin Integrity*. Elsevier Health Sciences (2019)

81. Saghazadeh, S., Rinoldi, C., Schot, M., Kashaf, S.S., Sharifi, F., Jalilian, E., Nuutila, K., Giatsidis, G., Mostafalu, P., Derakhshandeh, H.: Drug delivery systems and materials for wound healing applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 127, 138–166 (2018) .

82. Zahedi, P., Rezaeian, I., Ranaei-Siadat, S., Jafari, S., Supaphol, P.: A review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages. *Polym. Adv. Technol.* 21, 77–95 (2010).

83. Ahmed, S., Ikram, S.: Chitosan based scaffolds and their applications in wound healing. *Achiev. Life Sci.* 10, 27–37 (2016); Kamoun, E.A., Kenawy, E.-R.S., Chen, X.: A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. *J. Adv. Res.* 8, 217–233 (2017)

84. Abd El-Mohdy, H.L.: Radiation synthesis of nanosilver/poly vinyl alcohol/cellulose acetate/gelatin hydrogels for wound dressing. *J. Polym. Res.* 20, 177 (2013).

85. Timmer, B., Olthuis, W., Van Den Berg, A.: Ammonia sensors and their applications—a review. *Sens.S Actuators B: Chemical.* 107, 666–677 (2005).

86. Goepel, W., Jones, T.A., Kleitz, M., Lundström, I., Seiyama, T.: *Sensors, Chemical and Biochemical Sensors*. Wiley (2008).

87. Castillo, J., Gáspár, S., Leth, S., Niculescu, M., Mortari, A., Bontidean, I., Soukharev, V., Dorneanu, S.A., Ryabov, A.D., Csöregi, E.: Biosensors for life quality: design, development and applications. *Sens.S Actuators B: Chemical.* 102, 179–194 (2004).

88. Xiang, Y., Chen, D.: Preparation of a novel pH-responsive silver nanoparticle/poly(HEMA– PEGMA–MAA) composite hydrogel. *Eur. Polym. J.* 43, 4178–4187 (2007).

89. Pandey, S., Goswami, G.K., Nanda, K.K.: Green synthesis of biopolymer–silver nanoparticle nanocomposite: An optical sensor for ammonia detection. *Int. J. Biol. Macromol.* 51, 583–589 (2012).

90. Bagal-Kestwal, D.R., Kestwal, R.M., Hsieh, W.-T., Chiang, B.-H.: Chitosan–guar gum–silver nanoparticles hybrid matrix with immobilized enzymes for fabrication of beta-glucan and glucose sensing photometric flow injection system. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 88, 571–578 (2014).

91. Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M., Gunatillake, P.: Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *Rsc Adv.* 5, 37553–37567 (2015).

92. Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., Popall, M.: Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 15, 3559–3592 (2005).

93. Meena, Sharma, A.: Study of structural and electrical properties of Ag-starch nanocomposites. *Integr. Ferroelectr.* 184, 158–165 (2017).

94. Wang, Y., Guo, X., Pan, R., Han, D., Chen, T., Geng, Z., Xiong, Y., Chen, Y.: Electrodeposition of chitosan/gelatin/nanosilver: A new method for constructing biopolymer/nanoparticle composite films with conductivity and antibacterial activity. *Mater. Sci. Eng.: C.* 53, 222–228 (2015).

95. Aziz, S.B., Rasheed, M.A., Abidin, Z.H.Z.: Optical and electrical characteristics of silver ion conducting nanocomposite solid polymer electrolytes based on Chitosan. *J. Electron. Mater.* 46, 6119–6130 (2017).

96. D. Martinez-Martinez, “Nanocomposite Coatings,” in *Encyclopedia of Tribology*, W. Q. Jane and C. Yip-Wah, Eds., pp. 2359–2364, 2013.

97. Phuong Nguyen-Tri, Tuan Anh Nguyen, Pascal Carriere, and Cuong Ngo Xuan. *Nanocomposite Coatings: Preparation, Characterization, Properties, and Applications / International Journal of Corrosion Volume 2018 Article ID 4749501*

98. D. Patel, A. Biswas, P. Maiti, Nanoparticle-induced phenomena in polyurethanes. in *Advances in Polyurethane Biomaterials*, Elsevier, Duxford 2016, p. 171.

99. G. Kasi, S. Gnanasekar, K. Zhang, E.T. Kang, L.Q. Xu. Polyurethane-based composites with promising antibacterial properties *J Appl Polym Sci.* 2022;139:e52181.

100. G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero, L. Palomba, M. Rai, G. Morelli, M. Galdiero, Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents. *Molecules* 2015, 20, 8856.

101. A. W. Jatoi, Polyurethane nanofibers incorporated with ZnAg composite nanoparticles for antibacterial wound dressing applications. *Compos. Commun.* 2020, 19, 103.

102. X. Wang, J. Jian, Z. Yuan, J. Zeng, L. Zhang, T. Wang, H. Zhou, In situ loading of polyurethane/negative ion powder composite film with visible light-responsive Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@AgBr particles for photocatalytic and antibacterial applications. *Eur. Polym. J.* 2020, 125, 109515.

103. A. Mohammadi, A. H. Doctorsafaei, S. B. Burujeny, H. A. Rudbari, N. Kordestani, S. A. Ayati Najafabadi, Silver(I) complex with a Schiff base ligand extended waterborne polyurethane: A developed strategy to obtain a highly stable antibacterial dispersion impregnated with in situ formed silver nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2020, 381, 122776.

104. Zhang, X., Wang, W. & Yu, D. Synthesis of waterborne polyurethane–silver nanoparticle antibacterial coating for synthetic leather. *J Coat Technol Res* 15, 415–423 (2018).

105. X. Zhang, M. Zhu, W. Wang, D. Yu, Silver/waterborne polyurethane-acrylate's antibacterial coating on cotton fabric based on click reaction via ultraviolet radiation. *Prog. Org. Coat.* 2018, 120, 10.

106. Z. Zhong, S. Luo, K. Yang, X. Wu, T. Ren, High-performance anionic waterborne polyurethane/Ag nanocomposites with excellent antibacterial property via in situ synthesis of Ag nanoparticles. *RSC Adv.* 2017, 7, 42296.

107. S. Luo, L. Fan, K. Yang, Z. Zhong, X. Wu, T. Ren, In situ and controllable synthesis of Ag NPs in tannic acid-based hyperbranched waterborne polyurethanes to prepare antibacterial polyurethanes/Ag NPs composites. *RSC Adv.* 2018, 8, 36571.

108. Prashant Jain, T. Pradeep Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter/ *Biotechnology and Bioengineering* 2005 Volume 90, Issue 1 Pages 59-63

109. Vinay, V.C., Varma, D.S.M., Chandan, M.R. et al. Study of silver nanoparticle-loaded auxetic polyurethane foams for medical cushioning applications. *Polym. Bull.* 79, 4233–4250 (2022).

110. Filip, D., Macocinschi, D., Paslaru, E. et al. Polyurethane biocompatible silver bionanocomposites for biomedical applications. *J Nanopart Res* 16, 2710 (2014).

111. Tatjana Kochane, Saulute Budriene, Saulius Miasojedovas, Natalija Ryskevici, Antanas Straksys, Sandra Maciulyte, Almira Ramanaviciene, Polyurethane-gold and polyurethane-silver nanoparticles conjugates for efficient immobilization of maltogenase, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 532, 2017, Pages 436-443

112. Zhihui Zeng, Mingji Chen, Yongmao Pei, Seyed Ismail Seyed Shahabadi, Boyang Che, Peiyu Wang, and Xuehong Lu. Ultralight and Flexible Polyurethane/Silver Nanowire Nanocomposites with Unidirectional Pores for Highly Effective Electromagnetic Shielding / *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 37, 32211–32219.

## РОЗДІЛ 2

# СИНТЕЗ ТА АНТИМІКРОБНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА, СТАБІЛІЗОВАНИХ ОЛІГОМЕРНОЮ ІОННОЮ РІДИНОЮ

На сьогодні значні зусилля науковців направлені на створення та дослідження різноманітних наноматеріалів. Їх унікальні фізико-хімічні та антимікробні властивості роблять НЧС придатними для багатьох застосувань, зокрема, в областях функціонального текстилю, косметики, харчових упаковок, харчових добавок, електроніки, побутової техніки, стоматології, дезінфікуючих засобів тощо [1]. Такий нанотехнологічний підхід також широко застосовується у медицині, фармації та біології, де гостро постає проблема боротьби з патогенними мікроорганізмами та антибіотикорезистентності [2]. Для вирішення цих проблем широко використовуються наночастинки срібла (НЧС), які заслуговують на особливу увагу через свої антимікробні властивості, протизапальну дію та ранозагоювальну здатність [3]. Области застосування НЧС та їх кінцеві властивості здебільшого залежать від їх розмірів, здатності до агрегації, стану поверхні тощо [4]. Однак, синтез наночастинок певного розміру та модифікації є нетривіальною задачею.

Окрім бактерицидної дії, НЧС мають унікальні оптичні, електричні, діелектричні, механічні та теплофізичні властивості [5]. Ці властивості НЧС значно залежать від їх форми, аспектного відношення, розміру і характеру їх просторового розподілу [6]. Варто відзначити, що на сьогодні існує багато методів синтезу наночастинок регульованого розміру, проте залишається невирішеною проблема контролю просторового розподілу, тобто стабілізації їх поверхні для запобігання подальшої агрегації [7-11].

Для створення стабілізованих НЧС використовують різноманітні хімічні, фотохімічні, фізичні та біологічні методи синтезу [7] із використанням різних стабілізаторів. Одним із таких підходів є стабілізація НЧС за допомогою полімерних макромолекул, наприклад, полівінілпіролідону (ПВП) [8]. ПВП містить як високополярну амідну групу в піролідоновому кільці, так і неполярний алкільний скелет, тому добре розчиняється як у воді, так і в неводних розчинниках та може діяти як стабілізуючий агент у дисперсії колоїдних металевих

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

наночастинок [9]. При такому способі стабілізації можна отримати наночастинки розміром 10-30 нм та високою антимікробною активністю відносно великої кількості грам-позитивних та грам-негативних бактерій. При цьому ширина зони інгібіції для систем НЧС-ПВП становить від 15 до 20 мм [10]. Як альтернативу до ПВП, часто використовують поліетиленгліколь (ПЕГ) для стабілізації наночастинок срібла. У роботі [11] автори використовували хімічний та біологічний способи синтезу НЧС з використанням ПЕГ. Встановлено, що НЧС, стабілізовані ПЕГ, мали розміри 40-47 нм та продемонстрували високу інгібуючу здатність. Ширина зони інгібіції бактерій різного типу становила від 12 до 26 мм.

Ще одним підходом є синтез та стабілізація наночастинок у присутності екстрактів природних рослин та водоростей [12, 13]. За допомогою зазначеного підходу було синтезовано НЧС з розмірами 10-17 нм та високою інгібуючою активністю відносно *S. aureus* [14].

Серед перспективних способів отримання НЧС з регульованою формою, структурою та розмірами є застосування для стабілізації їх поверхні олігомерів та полімерів гіперрозгалуженої будови з відповідними кінцевими функціональними групами. Описано використання як таких поліетиленімінів, поліамідів, поліамідоамінів, поліетиленоксидів, полігліцеринів, поліестерполіолів, а також їх похідних та співполімерів [15-18]. Іншим ефективним підходом до формування НЧС є використання іонних рідин (ІР), які завдяки схильності до самоорганізації та сегрегації на молекулярному рівні сприяють формуванню наночастинок заданої форми та розмірів [19, 20]. Однак інформація про використання для стабілізації поверхні НЧС гіперрозгалужених олігомерів та їх полімерних аналогів з кінцевими іонними групами типовими для ІР (ГР-ОІР та ГР-ПІР відповідно) є дуже обмеженою [21, 22]. При цьому останні відносяться до апротонних катіонних поліелектролітів, в тому числі полііоноенового типу. Відомості про використання аніонних ГР-ОІР та ГР-ПІР як в протонній, так і апротонній формах в синтезі НЧС відсутні.

Важливим аспектом при отриманні НЧС є забезпечення їх здатності до утворення колоїдних розчинів в органічних розчинниках та воді, що значно підвищує їх каталітичну та антимікробну активність і розширює можливості їх практичного застосування, зокрема для отримання функціональних полімерних матеріалів з антимікробними та фунгіцидними властивостями різного призначення [23-27]. З цією метою для модифікації поверхні НЧС використовують ПАР, полісахариди та їх похідні тощо. Відома лише одна робота [21] з отримання водорозчинних НЧС стабілізованих ГР-ОІР, а саме

апротонного катіонного поліелектроліту полііоноенового типу. Використання аніонних ГР-ОІР та їх полімерних аналогів для модифікації поверхні НЧС для забезпечення їх розчинності в літературі не описано.

Найбільша кількість досліджень, яка стосується НЧС, присвячена переважно вивченню їх антибактеріальних властивостей. Антимікробна активність наночастинок срібла була описана в багатьох наукових роботах і залежить від їх розмірів та доступності їх поверхні [28, 29]. Проте, покриття наночастинок полімерами або органічними сполуками значно знижує їх інгібувальну здатність відносно умовно-патогенних та патогенних бактерій [30]. Однак, такий ефект спостерігається не для всіх стабілізованих наночастинок. Наприклад, використання хітозану для покриття НЧС продемонструвало високу інгібувальну активність проти *S. aureus*, *P. aeruginosa* та *Salmonella typhimurium*, зменшуючи кількість колоній до 95% після 4 годин контакту [31]. Також високу антимікробну активність демонструють наночастинки, модифіковані за допомогою органо-неорганічного стабілізатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG400}$  [32]. Для такого типу НЧС ширина зони інгібування відносно бактерій *E. coli* та *S. aureus* становили 27 та 30 мм відповідно.

Отже, розробка нових підходів до синтезу стабілізованих наночастинок срібла з високою антимікробною активністю є актуальною задачею. Тому метою подальших досліджень був синтез нових стабілізованих за допомогою гіперрозгалуженої іонної рідини наночастинок срібла та вивчення їх структури та антимікробних властивостей.

## 2.1. Синтез та дослідження наночастинок срібла, стабілізованих іонною рідиною.

**Матеріали.** Циклічний ангідрид 2-сульфобензойної кислоти («Aldrich»  $\geq 95\%$ ), N-метилімідазол («Aldrich», 99%),  $\text{AgNO}_3$  (фарм.) і тринатрійцитрат ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ , фарм.) використовували без додаткової очистки; гіперрозгалужений аліфатичний олігоестерполіол Boltorn®H30 («Perstorp» Sweden) ММ 3500 (еквівалентна ММ олігомеру за гідроксильними групами, визначена методом ацилювання, складає 117 г/екв) очищали шляхом переосадження з ацетону в етер з наступною сушкою в вакуумі (1-3 мм рт. ст.) при температурі 25-30°C протягом 6 год; диметилформамід (ДМФА)

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

переганяли при залишковому тиску 1-3 мм рт. ст., а етанол та діетиловий етер використовували без перегонки.

**Синтез аніонної протонної олігомерної іонної рідини гіперрозгалуженої будови ГР-([SO<sub>3</sub><sup>-</sup>][HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub>** здійснювали за раніше розробленою нами методикою [33, 34] вичерпним ацилюванням олігоестерполіолу (містить 32 кінцеві первинні гідроксильні групи) циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти та наступною нейтралізацією продукту реакції N-метилімідазолом.

### **Синтез наночастинок срібла з низьким вмістом стабілізатора.**

Для отримання наночастинок срібла використовували цитратний метод відновлення, запропонований Туркевичем для колоїдних частинок металів [35]. НЧ↓ отримували відновленням срібла в складі AgNO<sub>3</sub> тринатрійцитратом [36] у присутності запропонованого нами іонвмісного олігомеру гіперрозгалуженої будови ГР-([SO<sub>3</sub><sup>-</sup>][HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub> як стабілізатора їх поверхні. До 0,941 г (0,002202 екв) ГР-([SO<sub>3</sub><sup>-</sup>][HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub> в 22 мл води додавали 0,125 г (0,000734 екв) AgNO<sub>3</sub> в 8 мл води, перемішували суміш 10 хв за кімнатної температури, додавали 0,731 г (0,002833 екв) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub> в 30 мл води та перемішували ще 10 хв. Далі температуру розчину піднімали до 100°C та кип'ятили зі зворотним холодильником 1 год. При цьому колір розчину змінювався від жовтого до коричневого. Розчин фільтрували, воду випарювали при 70-75°C, отриманий у вигляді коричневого осаду продукт вакуумували при залишковому тиску 1-3 мм рт. ст. і температурі 75-80°C, промивали етанолом та сушили в вакуумі (1-3 мм рт. ст.) при 75-80°C. Вихід продукту 0,868 г. Отриманий продукт є порошком коричневого кольору, що обумовлено наявністю поверхневого стабілізаційного шару з макромолекул ГР-OIP навколо наночастинок срібла. Отриманий порошок розчинний у воді та нерозчинний в органічних розчинниках.

### **Синтез наночастинок срібла з високим вмістом стабілізатора.**

Синтез НЧ↑ здійснювали за аналогічною методикою, але з використанням більшої кількості AgNO<sub>3</sub>. До 1,000 г (0,002340 екв) ГР-([SO<sub>3</sub><sup>-</sup>][HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub> в 24 мл води додавали 0,044 г (0,000260 екв) AgNO<sub>3</sub> в 3 мл води, перемішували суміш 10 хв за кімнатної температури, додавали 0,268 г (0,001040 екв) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub> в 11 мл води та перемішували ще 10 хв. Далі температуру розчину піднімали до 100°C та кип'ятили зі зворотним холодильником 1 год. Виділення та сушку цільового продукту здійснювали за вищеприведеною методикою. Вихід продукту 2,699 г. Отриманий продукт є коричневим порошком розчинним у воді та нерозчинним в органічних розчинниках.

### **Методи дослідження стабілізованих наночастинок срібла.**

ІЧ-спектри з перетворенням Фур'є знімали на спектрофотометрі «TENSOR 37» в спектральній області 600-4000 см<sup>-1</sup>.

УФ-спектри колоїдних розчинів стабілізованих наночастинок срібла були отримані за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-2400 PC у спектральній області 300-700 нм.

Отримані зразки досліджували методом ширококутової рентгенографії на дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія), з використанням CuK<sub>α</sub>-випромінювання ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) і графітового монохроматора. Дослідження виконували методом автоматичного покрового сканування в режимі  $U = 30 \text{ кВ}$ ,  $I = 30 \text{ мА}$  у інтервалі кутів розсіювання від 3,0 до 80 градусів, час експозиції становив 5 с.

Морфологічні особливості отриманих НЧС досліджували методом просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) з використанням мікроскопа PEM-125K.

Антимікробну активність наночастинок вивчали методом дифузії в агар на твердому поживному середовищі Мюллера-Хінтона для бактерій та середовищі Сабуро – для кандид. Чашки Петрі з поживним середовищем засівали 10μ L інокуляту тест-мікроорганізмів *S. aureus*, *E. coli* та *C. albicans* з розрахунку 2·10<sup>5</sup> КУО/мл. Синтезовані НЧС масою 0,1 г та диски з контрольними антибіотиками азитроміцину та ципрофлоксацину поміщали на поверхню поживного середовища, засіяного тест-мікроорганізмами. Чашки інкубували 24 год за температури 37°C. Показником антимікробної активності була наявність чіткої вільної від мікроорганізмів зони навколо диска зразка з наночастинами срібла. Чим більша зона навколо диска, тим вища інгібуюча ефективність зразка. Контролем слугувала область на чашці Петрі, яка не містила антимікробних препаратів. Дослід повторювали тричі. Достовірність результатів оцінювали за *t*-критерієм Стьюдента.

## 2.2. Структура та антимікробні властивості наночастинок срібла з низьким вмістом стабілізатора (НЧС<sub>1</sub>).

У запропонованому дослідженні вперше використано аніонну протонну ГР-ОІР в синтезі НЧС для стабілізації та модифікації їх поверхні. Як таку використано запропоновану нами раніше в [33, 34] сполуку ГРП-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub> (рис. 2.1). Наявні в складі даної ГР-ОІР гетероциклічні катіони, карбонільні та залишкові гідроксильні групи згідно [21] здатні до адсорбції на поверхні НЧС, що забезпечує стабілізацію поверхні останніх та сприяє їх формуванню.



## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

Як м'який відновник срібла в даній роботі використано тринатрійцитрат, який також сприяє стабілізації поверхні утворюваних НЧС [37].

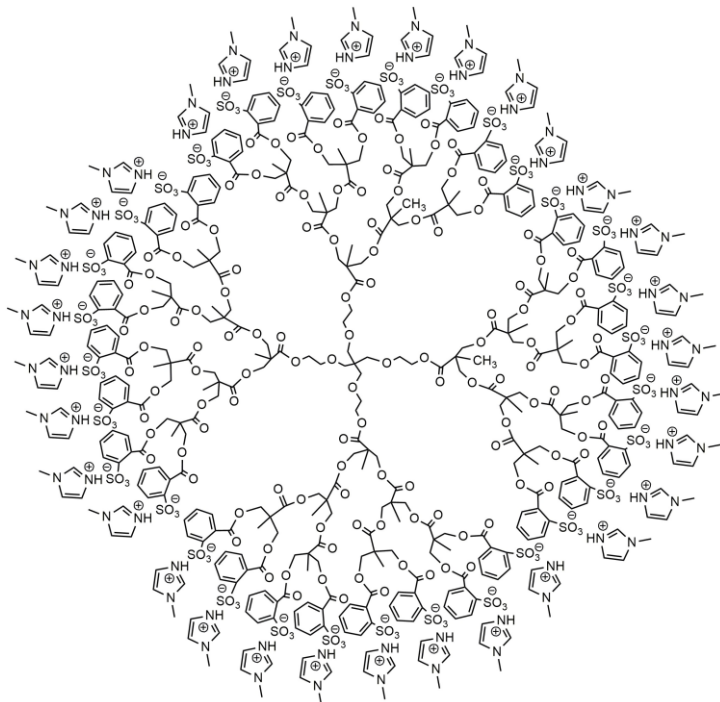


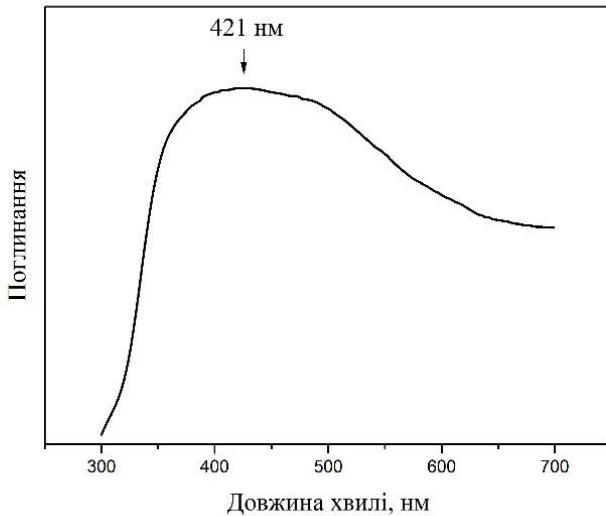
Рис. 2.1. ГПП-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub>

НЧС синтезували відновленням іонів срібла в складі AgNO<sub>3</sub> тринатрійцитратом у присутності запропонованої нами сполуки ГПП-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub> як стабілізатора їх поверхні. При цьому співвідношення іонів срібла та іонних груп ГР-ОІР становило 1:3 за співвідношення іонів срібла і тринатрійцитрату рівному 1:4. Отримані НЧС є водорозчинними порошками коричневого кольору, а їх вихід (див. експериментальну частину) є кількісним, що свідчить на користь повноти протікання окисно-відновних реакцій та ефективність адсорбції стабілізатора на поверхні утворюваних НЧС. Слід відзначити, що розчинність синтезованих НЧС у воді відкриває широкі можливості їх використання для отримання різноманітних функціональних високодисперсних систем, зокрема гідрозолів та

нанокompatитних функціональних полімерних матеріалів на їх основі. При цьому значно спрощуються методи введення НЧС до складу полімерних матеріалів, отримуваних з розчинів, в тому числі методом електроспіннінгу.

Будову НЧС↓ досліджували методами УФ-видимої та ІЧ з перетворенням Фур'є спектроскопії.

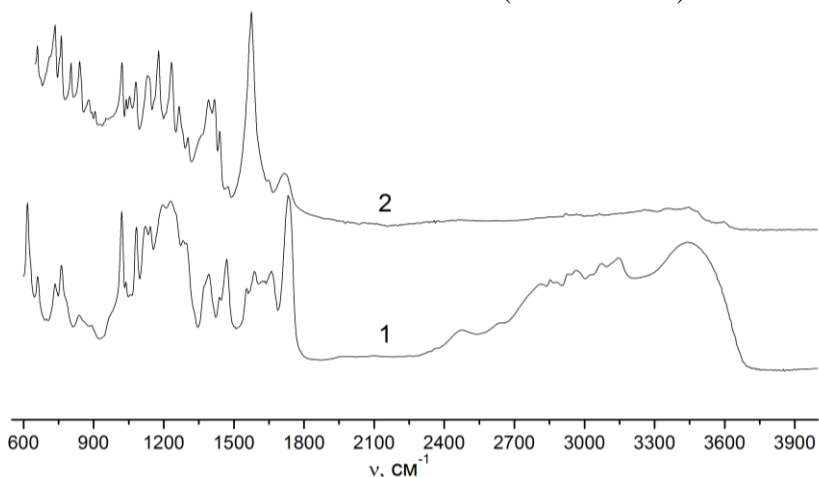
Поява широкої смуги поглинання поверхневого плазмонного резонансу ((ППР) валентних електронів наноструктур срібла з максимумом при  $\sim 421$  нм в УФ-видимому спектрі зразка (рис. 2.2) свідчить про утворення НЧС↓ [38]. Попередні дослідження показують, що під час утворення НЧС↓ сферичної або майже сферичної форми на УФ-спектрах поглинання спостерігається лише один ППР, тоді як для анізотропних частинок на графіку спостерігаються два або три ППР відповідно до їхньої форми [39]. Для синтезованих у роботі НЧС↓ спостерігається лише один ППР, що свідчить про сферичну або майже сферичну форму отриманих наночастинок.



**Рис. 2.2.** Спектр поглинання синтезованих НЧС↓ в УФ-видимому діапазоні.

На рис. 2.3 приведено ІЧ-спектри вихідної ГР-ОІР (спектр 1) та НЧС↓ (спектр 2). В ІЧ-спектрі НЧС↓ у порівнянні з вихідною ГР-ОІР

спостерігається значне зменшення інтенсивності смуги поглинання валентних коливань  $C=O$  зв'язків естерних груп, зсув і зміна інтенсивностей смуг поглинання валентних коливань  $C-C$  ( $1360-1683\text{ см}^{-1}$ ) та  $C-H$  ( $3000-3100\text{ см}^{-1}$ ) зв'язків ароматичної складової і валентних та комбінованих коливань  $N^+-H$  ( $2300-3700\text{ см}^{-1}$ ).



**Рис. 2.3.** ІЧ-спектри вихідної ГР-ОІР (1) та НЧС↓ (2).

Це свідчить про адсорбцію карбонільних та іонних (їх катіонної складової) груп на поверхні сформованих НЧС [40] та утворення комплексів типу «гість-господар» між ГР-ОІР та іонами срібла. Слід зазначити, що в спектрі НЧС↓ присутні інтенсивні смуги поглинання при  $1418\text{ см}^{-1}$  та  $1575\text{ см}^{-1}$ , які відносяться до симетричних та асиметричних валентних коливань карбоксилатних аніонів тринатрійцитрату [41] та перекриваються з такими валентними коливаннями  $C-C$  зв'язків ароматичної складової і деформаційних коливання  $C-H$  зв'язків метильних та метиленових груп ГР-ОІР. Це свідчить про наявність адсорбованого на поверхні синтезованих НЧС↓ тринатрійцитрату та такого, що утворив комплекси з іонами срібла. При цьому тринатрійцитрат в поєднанні з ОІР виконує стабілізуючу дію по відношенню до утворюваних частинок колоїдного срібла.

Для встановлення структури отриманих наночастинок використовували метод ширококутового розсіяння рентгенівських променів.

На рис. 2.4 приведена крива розсіяння рентгенівських променів для синтезованого порошку наночастинок срібла. На дифрактограмі

спостерігається велика кількість брегівських піків. Максимуми, які відповідають кутам розсіяння  $26,5^\circ$ ,  $29,8^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $43,8^\circ$ ,  $46,2^\circ$ ,  $54,9^\circ$ ,  $64,4^\circ$ ,  $77,3^\circ$  вказують на наявність у системі кристалічної структури срібла і відповідають площинам (210), (122), (111), (200), (231), (142), (220), (311) відповідно [42]. Отже, результати рентгенівського розсіяння чітко показують, що наночастинки Ag, синтезовані відповідно до запропонованого у роботі методу, є кристалічними за своєю природою.

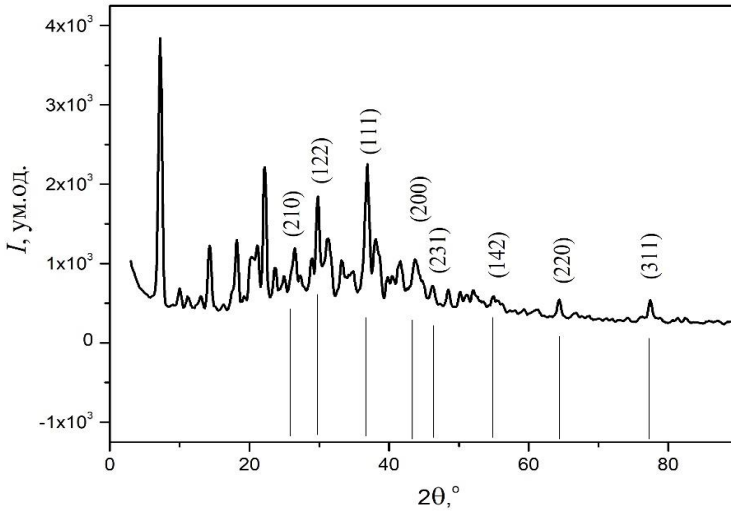


Рис. 2.4. Дифрактограма для НЧС↓.

Слід зазначити, що на дифрактограмі присутні піки при  $7,3^\circ$ ,  $14,6^\circ$ ,  $18,3^\circ$  та  $22,2^\circ$ , які відносяться до цитрату срібла [43]. Це свідчить про наявність цитрат аніонів у складі НЧС↓, які, ймовірно, утворюють стабілізуючий адсорбований шар.

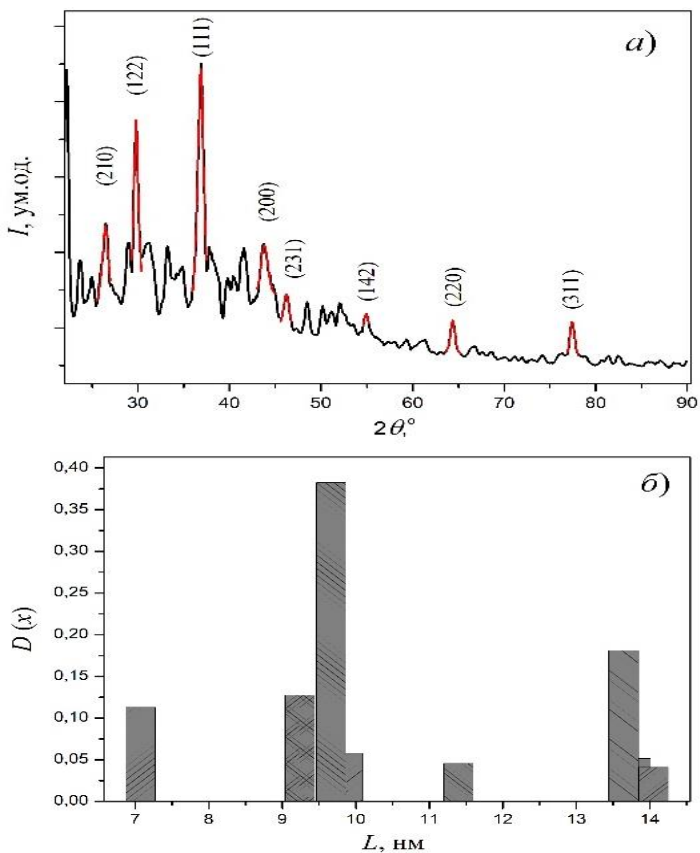
Оскільки синтезовані наночастинки срібла мають кристалічну структуру, то для них можна розрахувати ефективний розмір кристалітів використовуючи формулу Шеррера (2.1) [44].

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m}, \quad (2.1)$$

де  $\beta$  – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке зазвичай визначається як ширина максимуму на половині його висоти («півширина» максимуму) після попереднього вирахування фонового розсіяння;

$k$  – коефіцієнт, що залежить від кристаліту (якщо форма не відома, то  $k = 0,9$ );

$\theta_m$  – кутове положення дифракційного максимуму. Для розрахунків ефективного розміру кристалітів для синтезованих частинок використовували півширину максимумів, які вказують на кристалічну структуру срібла (рис. 2.5а).



**Рис. 2.5.** Вибір кристалічних піків для аналізу у рамках рівняння Шеррера (а) та розподіл кристалітів за розмірами (б), отриманий із аналізу даних рентгенівського розсіяння.

У табл. 2.1 наведені значення півширин, положення максимумів та розраховані за формулою (2.1) розміри кристалітів для синтезованих НЧС↓.

**Таблиця 2.1.**

Значення параметрів дифракційних піків та розраховані параметри кристалітів.

$\theta_m, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$S, \text{ум.од.}$	$L, \text{нм}$	$D (x)$
77,3	0,7268	336	13,8	0,05
64,4	0,6591	266	14,0	0,04
54,9	1,2491	732	7,0	0,11
46,2	0,8619	375	9,8	0,05
43,8	0,7411	295	11,3	0,04
36,8	0,8546	2479	9,6	0,38
29,8	0,5945	1174	13,6	0,18
26,5	0,8715	826	9,2	0,12

Розподіл за розмірами кристалічних утворень у досліджуваному матеріалі наведено на рис. 2.5б. З рис. 2.5б та таблиці видно, що розмір кристалітів варіюється у межах від 7 до 14 нм. Найбільше представлена фракція кристалічних утворень має розмір 9,7 нм.

Більш узагальненим підходом для визначення середнього розміру нанокристалічних структур є метод Вільямсона-Холла [45]. Даний підхід ґрунтується на припущенні, що на ширину дифракційного піка впливають як розмір частинок, так і мікрODEформація. Ці два параметри є незалежними один від одного та обидва описуються розподілом Коші-Лоренца. Рівняння Вільямсона-Холла має наступний вигляд:

$$\beta \cos \theta_m = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta_m, \quad (2.2)$$

де  $D$  – середній розмір нанокристалічних структур;  
 $\varepsilon$  – мікрODEформація.

Для визначення  $D$  параметри, отримані із аналізу кристалічних піків представили у вигляді залежності  $\beta \cos \theta_m (4 \sin \theta_m)$ , яка, відповідно до підходу Вільямсона-Холла, повинна мати лінійний вигляд. Результати аналізу кристалічних піків представлені на рис. 2.6 у координатах рівняння (2.2).

З рис. 2.6 видно, що залежність  $\beta \cos \theta_m (4 \sin \theta_m)$  є лінійною, яку можна описати рівнянням  $y = ax + b$ . Результати апроксимації приведені на рис. 2.5а (червона лінія). Визначивши величину відрізка ( $b$ ), який відтинає пряма на осі  $Oy$  можна розрахувати середній розмір НЧС↓ за формулою:

$$D = \frac{k\lambda}{b}. \quad (2.3)$$

Застосовуючи формулу (2.3) та значення  $b = 0,0148$ , встановили, що середній розмір НЧС↓ становить 9,3 нм. Це значення добре корелює зі значеннями 7-14 нм, отриманими із рівняння Шеррера.

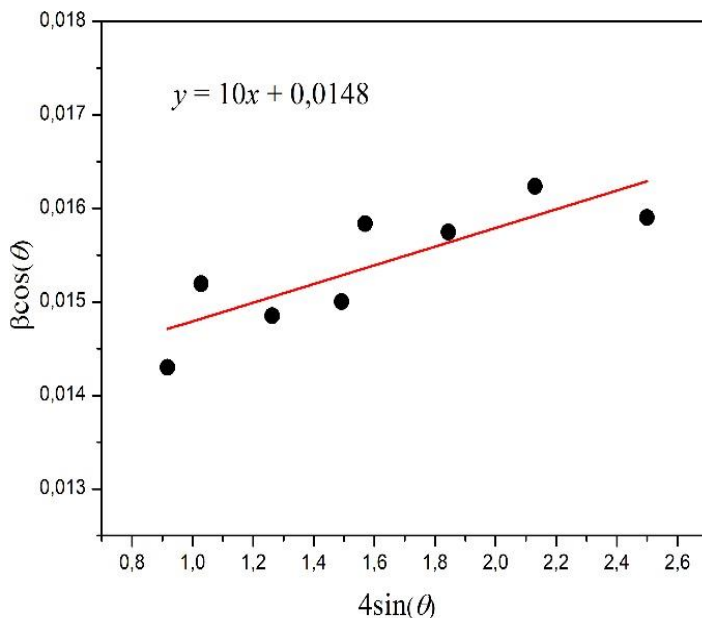
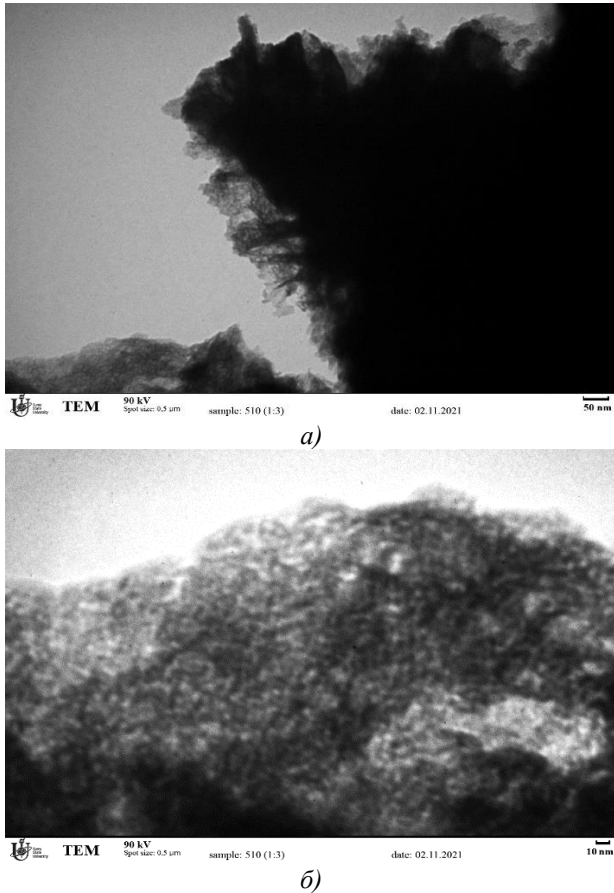


Рис. 2.6. Залежність  $\beta \cos \theta_m$  від  $4 \sin \theta_m$  для синтезованих НЧС↓.

Для підтвердження утворення наночастинок та дослідження їх структурної організації використовували метод просвічуючої електронної мікроскопії.



**Рис. 2.7.** Фотографії ПЕМ синтезованих НЧС↓ у порошкоподібному стані при різному збільшенні: 33000 (а) та 108000 (б).

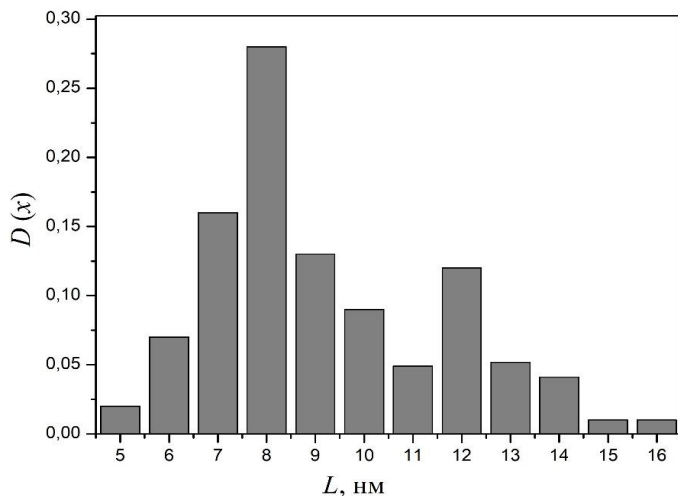
На мікрознімках, наведених на рис. 2.7, показано структуру порошків отриманих матеріалів на різних масштабних рівнях. З рис. 2.7а видно, що синтезований дрібнодисперсний порошок складається з маленьких частинок, які організовані у великі агрегати. Розміри таких агрегатів можуть варіюватися від 300 нм до декількох мікрометрів. На нижчому масштабному рівні (рис. 2.7б) спостерігаються нанорозмірні частинки, які організовані у розподібні структури.

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії та рентгенографічного аналізу такі наночастинки характеризуються будовою типу «ядро-оболонка»,



де відновлене срібло є ядром, а ГР-ОІР в поєднанні з тринатрійцитратом як стабілізатор формує оболонку.

Для визначення розмірів наночастинок мікрофотографії аналізували за допомогою програмного комплексу ImageJ 1.49v. За результатами аналізу було побудовано діаграму розподілу частинок за розмірами (рис. 2.8).



**Рис. 2.8.** Розподіл за розмірами НЧС↓, отриманий із результатів аналізу мікрофотографій.

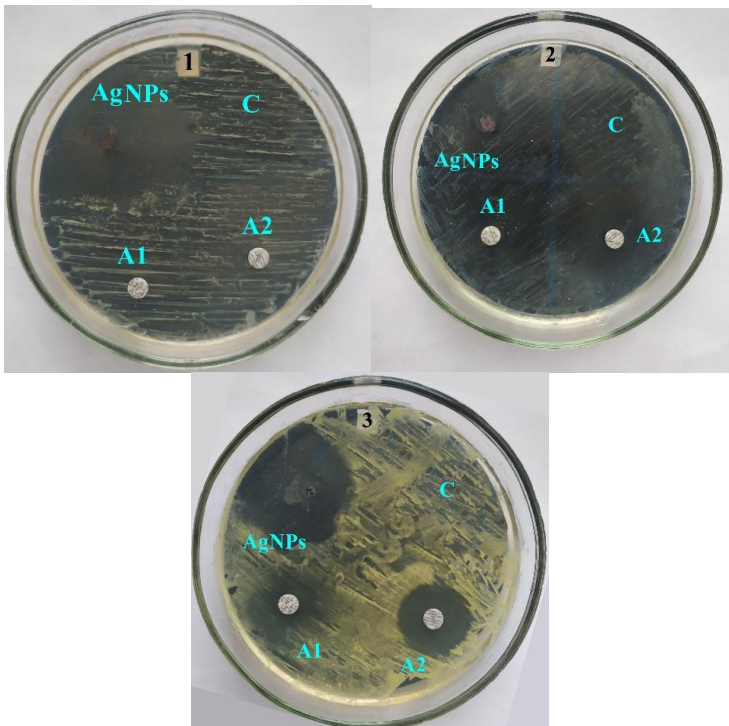
Розмір частинок варіюється від 5 до 16 нм, із середнім значенням 10,2 нм. Таке середнє значення дуже близьке до значення  $D = 9,3$  нм, отримане із результатів рентгеноструктурного аналізу.

З рис. 2.8 видно, що розподіл частинок за розмірами має бімодальний характер. Максимуми на розподілі спостерігаються при значенні розмірів 8 та 12 нм. Положення цих максимумів дуже близьке до значень, отриманих при аналіз дифракційних піків у рамках рівняння Шеррера.

Отже, результати отримані із даних мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу досить добре корелюють між собою та взаємодоповнюють один одного.

Наступним етапом нашого дослідження було встановлення антимікробних властивостей синтезованих наночастинок срібла. Для

аналізу обрали модельні бактерії золотистого стафілококу (*S. aureus*) та кишкової палички (*E. coli*), а також гриби – кандіда біліюча (*C. albicans*). *Staphylococcus aureus* є грам-позитивною, *Escherichia coli* є грам-негативною бактеріями, а *Candida albicans* є диплоїдним грибом. Для встановлення інгібувальної активності відносно мікроорганізмів для синтезованих наночастинок срібла чашки Петрі засівали культурами бактерій та грибів. Для чистоти експерименту на чашках залишали контрольну зону, на якій могли вільно розвиватися мікроорганізми та класичні антибактеріальні препарати (ципрофлоксацин та азитроміцин).



**Рис. 2.9.** Антимікробна активність НЧС↓ (AgNP) та антибактеріальних препаратів азитроміцину (A1) та ципрофлоксацину (A2) відносно *C. albicans* – 1, *S. aureus* – 2, *E. coli* – 3. Літерою C позначена контрольна зона.

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

На рис. 2.9 наведено фотографії чашок Петрі із різними мікроорганізмами. З рис. 2.9 видно, що синтезовані наночастинки срібла мають високу антимікробну активність, про що свідчить ширина зони інгібування (затримки росту мікроорганізмів). У табл. 2.2 наведено значення ширин зон інгібування для наночастинок срібла та класичних антибактеріальних препаратів.

**Таблиця 2.2.**

Значення ширини зон інгібування для НЧС↓ та антибактеріальних препаратів.

	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
Ципрофлоксацин	20 мм	12 мм	0
Азитроміцин	15 мм	8 мм	0
НЧС↓	30 мм	12 мм	34 мм

З рис. 2.9 та табл. 2.2 видно, що антибактеріальні препарати показали високу антимікробну активність проти грам-позитивних та грам-негативних бактерій, проте, як і очікувалось, є нейтральними відносно грибків *C. albicans*. Однак, синтезовані наночастинки срібла показали дуже високу інгібуючу здатність відносно даних грибків, при цьому ширина зони інгібування становила 34 мм. Також дуже високу активність порошок НЧС↓ проявляє відносно грам-позитивних бактерій *S. aureus*, при цьому ширина зони інгібування становить 30 мм, що у два рази більше, ніж для антибактеріального препарату азитроміцину. Відносно ж грам-негативних бактерій *E. coli*, наночастинки срібла проявляють аналогічну активність з препаратом ципрофлоксацином, ширина зони інгібування при цьому для обох матеріалів становить 12 мм. Висока антимікробна активність отриманих стабілізованих наночастинок забезпечується, перш за все, малими розмірами та тонкою оболонкою із ГР-ОІР. Завдяки здатності стабілізатора до розчинення у воді, НЧС↓ добре дифундують у поживне середовище і можуть вступати в контакт з мікроорганізмом. На нашу думку, механізм антимікробної дії НЧС↓ переважно не пов'язаний з безпосереднім вивільненням іонів срібла. Для синтезованих у роботі НЧС↓, як і для більшості стабілізованих наночастинок, характерний механізм, пов'язаний з прямим впливом НЧС↓ на клітину мікроорганізму. При цьому НЧС↓ можуть накопичуватися на поверхні клітинної мембрани, спричиняти

утворення великої кількості мембранних пор, проникати у клітину разом із пориновими білками, що приводить до загибелі мікроорганізму [46].

Отже, у результаті проведеної роботи було синтезовано нові стабілізовані за допомогою іонної рідини наночастинки срібла та вивчено їх структуру та антимікробні властивості. Дані УФ-видимої спектроскопії вказують на утворення наночастинок срібла та їх сферичну або квазісферичну форму. Дані ІЧ-спектроскопії свідчать про адсорбцію карбонільних та іонних (їх катіонної складової) груп на поверхні сформованих НЧС та утворення комплексів типу «гість-господар» між іонною рідиною та іонами срібла. Також у матеріалі існує адсорбований на поверхні синтезованих НЧС тринатрійцитрат та тринатрійцитрат, що утворив комплекси з іонами срібла. При цьому тринатрійцитрат в поєднанні з ОІР виконує стабілізуючу дію по відношенню до утворюваних частинок колоїдного срібла. Результати рентгенівського розсіяння вказують на те, що наночастинки срібла є кристалічними за своєю природою, а розмір кристалітів варіюється у межах від 7 до 14 нм. Найбільше представлена фракція кристалічних утворень має розмір 9,7 нм. Використовуючи метод Вільямсона-Холла встановили, що середній розмір наночастинок срібла становить 9,3 нм. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії та рентгенографічного аналізу синтезовані наночастинки характеризуються будовою типу «ядро-оболонка», де відновлене срібло є ядром, а ГР-ОІР у поєднанні з тринатрійцитратом як стабілізатор формує оболонку. За даними електронної мікроскопії розмір частинок варіюється від 5 до 16 нм, із середнім значенням 10,2 нм. Синтезовані наночастинки срібла мають високу антимікробну активність відносно бактерій (*S. aureus*, *E. coli*) та мікотичної флори (*C. albicans*). Такі наночастинки можуть застосовуватися як складові антисептичних матеріалів.

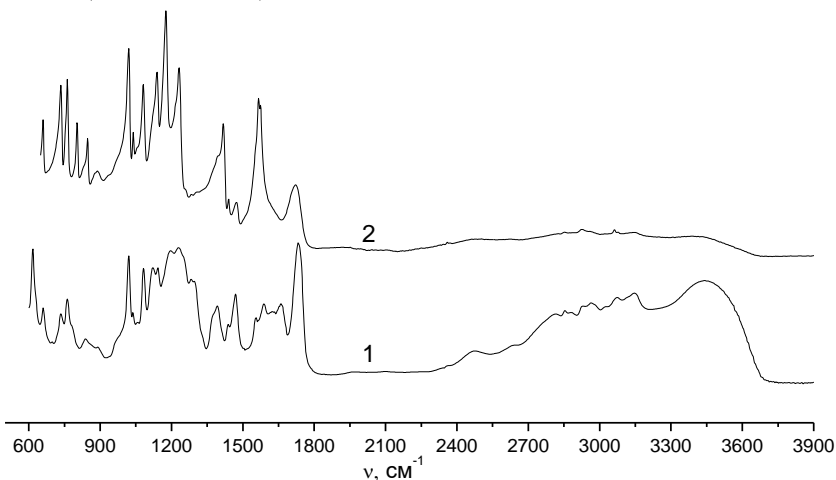
### **2.3. Структура та антимікробні властивості наночастинок срібла з високим вмістом стабілізатора (НЧС↑).**

Отримання НЧС↑ з високим вмістом срібла здійснювали за аналогічною методикою синтезу НЧС↓, але з використанням більшої кількості  $\text{AgNO}_3$  як прекурсорю для формування колоїдного срібла.

Отримання НЧС↑ здійснювали відновленням іонів срібла в складі  $\text{AgNO}_3$  тринатрійцитратом в присутності запропонованої нами сполуки ГРП- $([\text{SO}_3][\text{HMim}^+])_{32}$  для стабілізації та модифікації їх поверхні. Співвідношення іонів срібла та іонних груп ГР-ОІР становило 1:9, а

співвідношення іонів срібла і тринатрійцитрату забезпечували рівним 1:4. Синтезовані НЧС↑ є водорозчинним порошком коричневого кольору та характеризуються кількісним виходом (див. експериментальну частину), який вказує на повноту протікання окисно-відновних реакцій та ефективність адсорбції стабілізатора на їх поверхні. Розчинність отриманих НЧС↑ у воді значно спрощує методи їх введення до складу функціоналізованих полімерних матеріалів та отримання різноманітних високодисперсних систем, в тому числі гідрозолів, а також забезпечує технологічність їх переробки, зокрема методом електроспинінгу [47].

Методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є досліджено будову синтезованих НЧС↑ (рис. 2.10). В ІЧ-спектрі НЧС↑ (спектр 2), в порівнянні з вихідною ГР-ОІР (спектр 1), спостерігається значне зменшення інтенсивності смуги поглинання валентних коливань С=О зв'язків естерних груп, зсув і зміна інтенсивностей смуг поглинання валентних коливань С-С (1360-1683  $\text{cm}^{-1}$ ) та С-Н (3000-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) зв'язків ароматичної складової і валентних та комбінованих коливань N<sup>+</sup>-H (2300-3700  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Рис. 2.10.** ІЧ-спектри вихідної ГР-ОІР (1) та НЧС↑ (2).

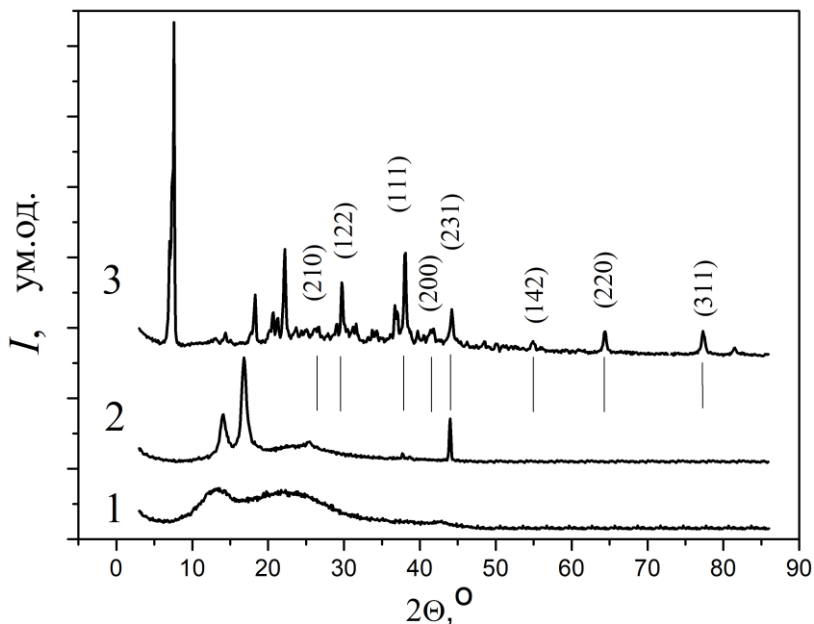
Такі зміни в спектрі НЧС вказують на адсорбцію карбонільних груп та імідазолієвих катіонів на їх поверхні [40] та утворення комплексів типу «гість-господар» між ГР-ОІР та іонами срібла. В спектрі НЧС↑ додатково присутні інтенсивні смуги поглинання при 1418  $\text{cm}^{-1}$  та 1575

см<sup>-1</sup>, які відносяться до симетричних та асиметричних валентних коливань карбоксилатних аніонів тринатрійцитрату [41], які частково перекриваються такими валентними коливаннями С-С зв'язків ароматичної складової і деформаційних коливаннях С-Н зв'язків метильних та метиленових груп ГР-ОІР. Це вказує на присутність адсорбованого на поверхні синтезованих НЧС↑ тринатрійцитрату та такого, що утворив комплекси з іонами срібла. При цьому адсорбований тринатрійцитрат в поєднанні з ОІР виконує стабілізуючу дію по відношенню до поверхні утворюваних частинок колоїдного срібла.

Для встановлення структури отриманих наночастинок використовували метод ширококутового розсіяння рентгенівських променів.

На рис. 2.11 (крива 1) наведено дані рентгеноструктурного аналізу ГР-ОІР, яка використовувалась для стабілізації наночастинок. Дана крива характеризується наявністю широкого гало та відсутністю дифракційних максимумів, що вказує на її аморфну структуру. Для вивчення відновлювальної здатності ГР-ОІР та виявлення процесу автовідновлення срібла отримали дифрактограми модельних систем, які є сумішами ГР-ОІР з AgNO<sub>3</sub>, витриманих при 100°C протягом 1 год в воді без відновника з наступним випарюванням (крива 2). Дана крива характеризується наявністю аморфного гало ГР-ОІР. При цьому на дифрактограмі також спостерігаються рефлекси при 14,0° та 16,8°, які відповідають комплексам ГР-ОІР зі сріблом, рефлекс при 44,2°, який вказує на часткове формування кристалічної ґратки срібла. З аналізу отриманої кривої можна зробити висновок про присутність часткового відновлення срібла в модельній системі.

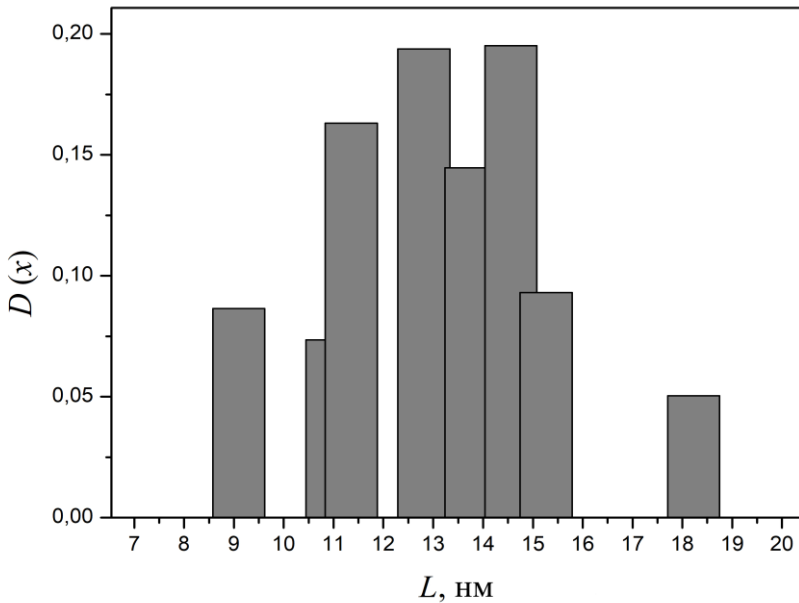
На рис. 2.11 (крива 3) наведено графік розсіяння рентгенівських променів для синтезованого порошку наночастинок срібла. На дифрактограмі спостерігається велика кількість брегівських піків. Максимуми, які відповідають кутам розсіяння 26,5°, 29,8°, 36,8°, 43,8°, 46,2°, 54,9°, 64,4°, 77,3° вказують на наявність у системі кристалічної структури срібла і відповідають площинам (210), (122), (111), (200), (231), (142), (220), (311) відповідно [42]. Отже, результати рентгенівського розсіяння чітко показують, що наночастинок Ag, синтезовані відповідно до запропонованого у роботі методу, є кристалічними за своєю природою.



**Рис. 2.11.** Дифрактограма для ОПІ (1), сумішей ОПІ з  $\text{AgNO}_3$  при співвідношенні іонних груп та іоноів  $\text{Ag(I)}$  рівному 1:9 (2) та НЧС↑ (3).

Слід зазначити, що на дифрактограмі присутні піки при  $7,3^\circ$ ,  $14,6^\circ$ ,  $18,3^\circ$  та  $22,2^\circ$ , які відносяться до цитрату срібла [43]. Це свідчить про наявність цитрат аніонів у складі НЧС↑, які, ймовірно, утворюють стабілізуючий адсорбований шар.

Оскільки синтезовані наночастинки срібла мають кристалічну структуру, то для них можна розрахувати ефективний розмір кристалітів використовуючи формулу Шеррера (2.1).



**Рис. 2.12.** Розподіл кристалітів за розмірами, отриманий із аналізу даних рентгенівського розсіяння.

У табл. 2.3 наведено значення півширин, положення максимумів та розраховані за формулою (1) розміри кристалітів для синтезованих наночастинок срібла.

**Таблиця 2.3.**

Значення параметрів дифракційних піків та розраховані параметри кристалітів для НЧС $\uparrow$ .

$\theta_m, ^\circ$	$\beta, \text{рад}$	$S, \text{ум. од.}$	$L, \text{нм}$	$D(x)$
26,5	0,0128	625	10,9	0,073
29,8	0,0102	1229	13,7	0,144
36,8	0,0127	1387	11,3	0,163
43,8	0,0101	1659	14,5	0,195
46,2	0,0163	735	9,1	0,086
54,9	0,0120	1648	12,8	0,193
64,4	0,0109	791	14,7	0,093
77,3	0,0096	428	18,2	0,050



Розподіл за розмірами кристалічних утворень у досліджуваному матеріалі наведено на рис. 2.12. З рис. 2.12 та таблиці видно, що розмір кристалітів варіюється у межах від 9 до 18 нм. Найбільше представлена фракція кристалічних утворень має розмір 12,3 нм.

Середній розмір нанокристалічних структур визначали за рівнянням Вільямсона-Холла (2.2).

Для визначення  $D$  параметри, отримані із аналізу кристалічних піків, представили у вигляді залежності  $\beta \cos \theta_m (4 \sin \theta_m)$ , яка, відповідно до підходу Вільямсона-Холла, повинна мати лінійний вигляд. Результати аналізу кристалічних піків представлені на рис. 2.13 у координатах рівняння (2.2).

З рис. 2.13 видно, що залежність  $\beta \cos \theta_m (4 \sin \theta_m)$  є лінійною, її можна описати рівнянням  $y = ax + b$ . Результати апроксимації наведено на рис. 2.13 (червона лінія). Визначивши величину відрізка ( $b$ ), який відтинає пряма на осі  $Oy$  можна розрахувати середній розмір наночастинок срібла за формулою (3.2). Застосовуючи формулу (3.2) та значення  $b = 0,009$ , встановили, що середній розмір наночастинок срібла становить 15,4 нм. Це значення добре корелює зі значеннями 9-18 нм, отриманими із рівняння Шеррера.

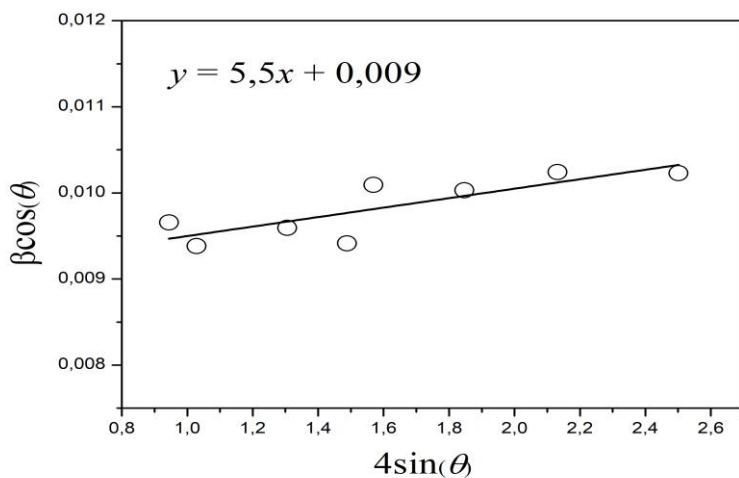
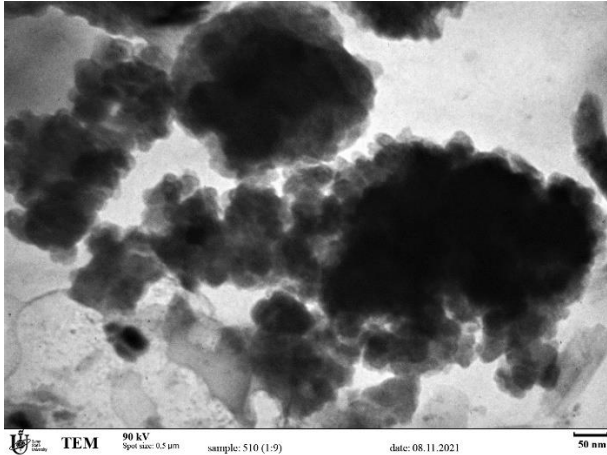
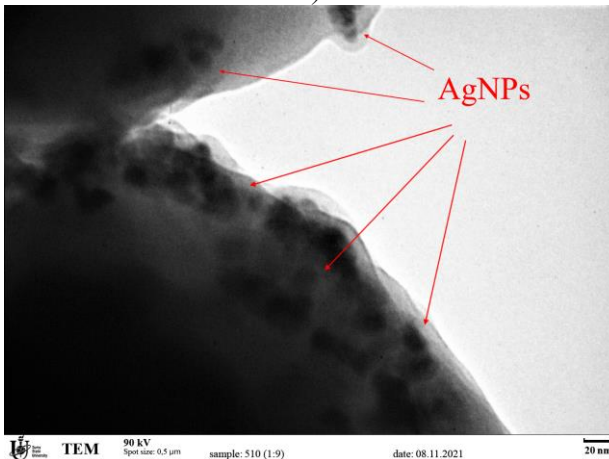


Рис. 2.13. Залежність  $\beta \cos \theta_m$  від  $4 \sin \theta_m$  для синтезованих НЧС↑.

Для підтвердження утворення наночастинок та дослідження їх структурної організації використовували метод просвічуючої електронної мікроскопії.



a)



b)

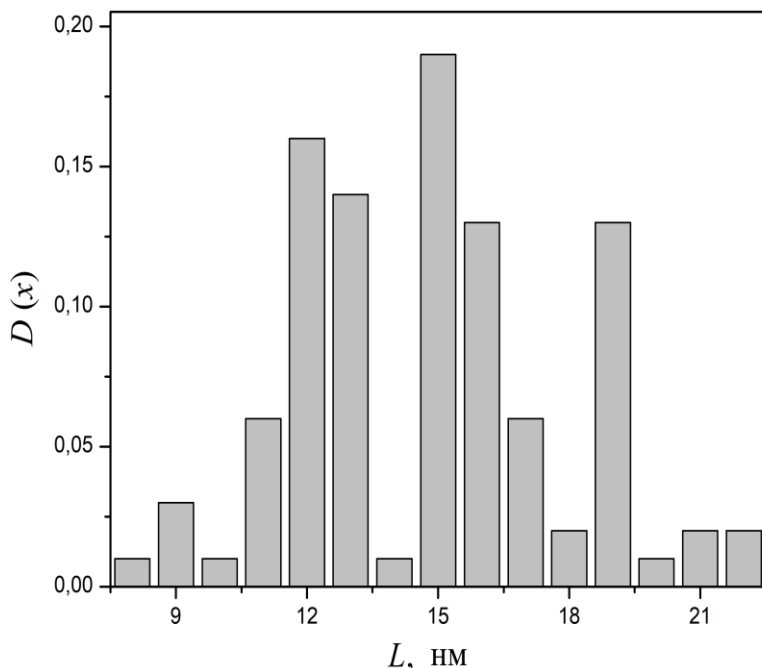
**Рис. 2.14.** Фотографії ПЕМ синтезованих НЧС $\uparrow$  у порошкоподібному стані при різному збільшенні: 40500 (a) та 81000 (б).

На мікрознімках, наведених на рис. 2.14, показано структуру порошків отриманих матеріалів на різних масштабних рівнях.

З рис. 2.14а видно, що синтезований дрібнодисперсний порошок складається з маленьких частинок, які організовані у великі агрегати. Розміри таких агрегатів можуть варіюватися від 100 до 300 нм. На нижчому масштабному рівні (рис. 2.14б) спостерігаються нанорозмірні частинки, які організовані у росподібні структури.

Згідно з даними ПЧ-спектроскопії та рентгенографічного аналізу такі наночастинки характеризуються будовою типу «ядро-оболонка», де відновлене срібло є ядром, а ГР-ОІР в поєднанні з тринатрійцитратом як стабілізатор формує оболонку.

Для визначення розмірів наночастинок серію мікрофотографій аналізували за допомогою програмного комплексу ImageJ 1.49v. За результатами аналізу було побудовано діаграму розподілу частинок за розмірами (рис. 2.15).



**Рис. 2.15.** Розподіл за розмірами НЧ $\uparrow$ , отриманих із результатів аналізу мікрофотографій.

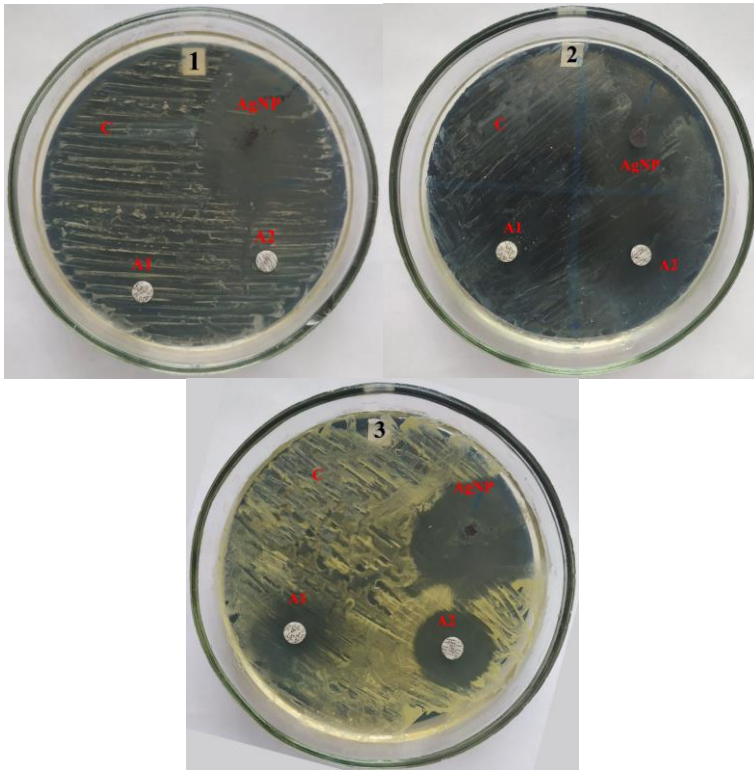
Розмір частинок варіюється від 8 до 22 нм, із середнім значенням 14,2 нм. Таке середнє значення дуже близьке до значення  $D = 15,4$  нм, отримане з результатів рентгеноструктурного аналізу.

З рис. 2.15 видно, що розподіл частинок за розмірами має бімодальний характер. Максимуми на розподілі спостерігаються при значенні розмірів 12 та 16 нм. Положення цих максимумів дуже близьке до значень, отриманих при аналізі дифракційних піків у рамках рівняння Шеррера.

Отже, результати отримані з даних мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу досить добре корелюють між собою та взаємодоповнюють один одного.

Наступним етапом нашого дослідження було встановлення антимікробних властивостей синтезованих наночастинок срібла. Для аналізу обрали модельні бактерії золотистого стафілококу (*S. aureus*) та кишкової палички (*E. coli*), а також гриби – кандіда біліюча (*C. albicans*). *Staphylococcus aureus* є грам-позитивною, *Escherichia coli* є грам-негативною бактерією, а *Candida albicans* є диплоїдним грибом. Для встановлення інгібуючої активності синтезованих наночастинок срібла відносно мікроорганізмів дчашки Петрі засівали культурами бактерій та грибів. Для чистоти експерименту на чашках залишали контрольну зону, в якій могли вільно розвиватися мікроорганізми та класичні антибактеріальні препарати (ципрофлоксацин та азитроміцин).

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування



**Рис. 2.16.** Антимікробна активність НЧС↑ (AgNP) та антибактеріальних препаратів азитроміцину (A1) та ципрофлоксацину (A2) відносно *C. albicans* – 1, *S. aureus* – 2, *E. coli* – 3. Літерою С позначена контрольна зона.

На рис. 2.16 наведено фотографії чашок Петрі з різними мікроорганізмами. З рис. 2.16 видно, що синтезовані наночастинки срібла мають високу антимікробну активність, про що свідчить ширина зони інгібіції (затримки росту мікроорганізмів). У табл. 2.4 приведені значення ширин зон інгібіції для наночастинок срібла та класичних антибактеріальних препаратів.

Таблиця 2.4.

Значення ширини зон інгібіції для НЧС↑ та антибактеріальних препаратів.

	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
Ципрофлоксацин	20 мм	12 мм	0
Азитроміцин	15 мм	8 мм	0
НЧС↑	30 мм	10 мм	34 мм

З рис. 2.16 та табл. 2.4 видно, що антибактеріальні препарати показали високу антимікробну активність проти грам-позитивних та грам-негативних бактерій, проте, як і очікувалось, є нейтральними відносно грибків *C. albicans*. Однак, синтезовані наночастинки срібла показали дуже високу інгібуючу здатність відносно даних грибків, при цьому ширина зони інгібіції становила 34 мм. Також дуже високу активність порошок НЧС↑ проявляє відносно грам-позитивних бактерій *S. aureus*, при цьому ширина зони інгібіції становить 30 мм, що у два рази більше ніж для антибактеріального препарату азитроміцину. Відносно ж грам-негативних бактерій *E. coli*, наночастинки срібла проявляють аналогічну активність із препаратом ципрофлоксацином, ширина зони інгібіції при цьому для обох матеріалів становить 10 мм.

Отже, у результаті проведеної роботи було синтезовано нові стабілізовані за допомогою іонної рідини наночастинки срібла та вивчено їх структуру та антимікробні властивості. Дані ІЧ-спектроскопії свідчать про адсорбцію карбонільних та іонних (їх катіонної складової) груп на поверхні сформованих НЧС↑ та утворення комплексів типу «гість-господар» між іонною рідиною та іонами срібла. Також у матеріалі існує адсорбований на поверхні синтезованих НЧС↑ тринатрійцитрат та тринатрійцитрат, що утворив комплекси з іонами срібла. При цьому тринатрійцитрат в поєднанні з ОІР виконує стабілізуючу дію по відношенню до утворюваних частинок колоїдного срібла. Результати рентгенівського розсіяння вказують на те, що наночастинки срібла є кристалічними за своєю природою, а розмір кристалітів варіюється у межах від 9 до 18 нм. Найбільше представлена фракція кристалічних утворень має розмір 12,3 нм. Використовуючи метод Вільямсона-Холла встановили, що середній розмір наночастинок срібла становить 15,4 нм. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії та рентенографічного аналізу синтезовані

наночастинки характеризуються будовою типу «ядро-оболонка», де відновлене срібло є ядром, а ГР-ОІР у поєднанні з тринатрійцитратом як стабілізатор формує оболонку. За даними електронної мікроскопії розмір частинок варіюється від 8 до 22 нм, із середнім значенням 14,2 нм. Синтезовані наночастинки срібла мають високу антимікробну активність відносно бактерій (*S. aureus*, *E. coli*) та мікотичної флори (*C. albicans*). Такі наночастинки можуть застосовуватися як складові антисептичних матеріалів.

### **Література до розділу 2**

1. Islam M.A., V.J. Mohan, Antunes E. A critical review on silver nanoparticles: From synthesis and applications to its mitigation through low-cost adsorption by biochar. *Journal of Environmental Management*. 2021. V. 281. P. 111918.
2. Zewde B, Ambaye A, Stubbs J III, Dharmara R (2016) A Review of Stabilized Silver Nanoparticles – Synthesis, Biological Properties, Characterization, and Potential Areas of Applications. *JSM Nanotechnol Nanomed* 4(2): 1043.
3. Nqakala ZB, Sibuyi NRS, Fadaka AO, Meyer M, Onani MO, Madiehe AM. Advances in Nanotechnology towards Development of Silver Nanoparticle-Based Wound-Healing Agents. *Int J Mol Sci*. 2021 Oct 19;22(20):11272. doi: 10.3390/ijms222011272.
4. Pal S., Tak Y.K., Song J.M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol*. 2007. V. 73. P. 1712–1720.
5. Zhang XF, Liu ZG, Shen W, Gurunathan S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *Int J Mol Sci*. 2016 Sep 13;17(9):1534. doi: 10.3390/ijms17091534
6. Bahareh Khodashenas, Hamid Reza Ghorbani, Synthesis of silver nanoparticles with different shapes, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 12, Issue 8, 2019, Pages 1823-1838
7. Natsuki, J., Natsuki, T., Hashimoto, Y., 2015. A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications. *Int. J. Mater. Sci. Appl*. 4, 325–332.
8. D. Bhatia, A. Mittal, D. Kumar Malik. Antimicrobial activity of PVP coated silver nanoparticles synthesized by *Lysinibacillus varians*. *3 Biotech* (2016) 6:196

9. Koczur, K. M.; Mourdikoudis, S.; Polavarapu, L.; Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis. *Dalton Trans* 2015, 44, 17883–17905

10. Bruna T, Maldonado-Bravo F, Jara P, Caro N. Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Applications. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021; 22(13):7202.

11. Mohamad Kasim AS, Ariff AB, Mohamad R, Wong FWF. Interrelations of Synthesis Method, Polyethylene Glycol Coating, Physico-Chemical Characteristics, and Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles. *Nanomaterials*. 2020; 10(12):2475.

12. P.A. Cavalli, E.H. Wanderlind, J.V. Hemmer, O.M.S. Gerlach, A.K. Emmerich, A. Bella-Cruz, M. Tamanahae and G.I. Almerindo Pterocладиella capillacea-stabilized silver nanoparticles as a green approach toward antibacterial biomaterials. *New J. Chem.*, 2021, 45, 3382.

13. Mohamed, J.M.M.; Alqahtani, A.; Kumar, T.V.A.; Fatease, A.A.; Alqahtani, T.; Krishnaraju, V.; Ahmad, F.; Mena, F.; Alamri, A.; Muthumani, R.; et al. Superfast Synthesis of Stabilized Silver Nanoparticles Using Aqueous *Allium sativum* (Garlic) Extract and Isoniazid Hydrazide Conjugates: Molecular Docking and In-Vitro Characterizations. *Molecules* 2022, 27, 110.

14. V. da Silva Ferreira, M. E. ConzFerreira, L. M. T. R. Lima, S. Frase's, W. de Souza and C. Sant'Anna, *Enzyme Microb. Technol.*, 2017, 97, 114–121

15. Stetsyshyn Y., Awsyuk K., Kusnezh V. et al. Shape-Controlled synthesis of silver nanoparticles in temperature-responsive grafted polymer brushes for optical applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 463. P. 1124–1133.

16. Lodeiro P., Achterberg E.P., Rey-Castro C., El-Shahawi M.S. Effect of polymer coating composition on the aggregation rates of Ag nanoparticles in NaCl solutions and seawaters // *Sci. Total Environ.* – 2018. – V. 631–632. – P. 1153–1162.

17. Zhao Y., Liu L., Li C. et al. Immobilization of polyethyleneimine-templated silver nanoparticles onto filter paper for catalytic applications // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2019. – V. 571. – P. 44–49.

18. Bae J., Park H.J., Kim M.-R. Kim I. Dumbbell-type hyperbranched-polyglycidol-assisted green synthesis of metal nanoparticles // *Nanosci. Nanotechnol.* – 2017. – V. 17, № 10. – P. 7373–7380.

19. Husanu E., Chiappe C., Bernardini A. et al. Synthesis of colloidal Ag nanoparticles with citrate based ionic liquids as reducing and capping agents // *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* – 2018. – V. 538. – P. 506–512.,



20. Meischein M., Fork M., Ludwig L. On the effects of diluted and mixed ionic liquids as liquid substrates for the sputter synthesis of nanoparticles // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10, № 3. – Art. № 525.

21. Tian N., Ni X.F., Shen Z.Q. Synthesis of main-chain imidazolium-based hyperbranched polymeric ionic liquids and their application in the stabilization of Ag nanoparticles // *React. Funct. Polym.* – 2016. – V. 101. – P. 39–46.,

22. Schadt K., Kerscher B., Thomann R., Mülhaupt R. Structured semifluorinated polymer ionic liquids for metal nanoparticle preparation and dispersion in fluorinated compartments // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46, № 12. – P. 4799–4804.

23. Shi Y.-Y., Sun B., Zhou Z. et al. Size-controlled and large-scale synthesis of organic-soluble Ag nanocrystals in water and their formation mechanism // *Prog. Nat. Sci.* – 2011. – V. 21, № 6. – P. 447–454

24. Istiqola A., Syafiuddin A. A review of silver nanoparticles in food packaging technologies: Regulation, methods, properties, migration, and future challenges // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2020. – V. 67. – P. 1942–1956.

25. Zhao D.M., Feng Q.M., Lv L.L., Li J. Fabrication and Characterization of Cellulose Acetate Ultrafine Fiber Containing Silver Nanoparticles by Electrospinning // *Adv. Mat. Res.* – 2011. – V. 337. – P. 116–119.

26. Xu Y., Li S., Yue X., Lu W. et al. Review of silver nanoparticles (AgNPs)-cellulose antibacterial composites // *BioRes.* – 2018. – V. 13, № 1. – P. 2150–2170.

27. Krishnan P.D., Banas D., Durai R.D. Silver nanomaterials for wound dressing applications // *Pharmaceutics*. – 2020. – V. 12, № 9. – P. 821–844.

28. Lekha D.C., Shanmugam R., Madhuri K. et al. Review on Silver Nanoparticle Synthesis Method, Antibacterial Activity, Drug Delivery Vehicles, and Toxicity Pathways: Recent Advances and Future Aspects // *Journal of Nanomaterials*. – 2021. – V. 2021. – Article ID 4401829.,

29. Lysenkov E., Stryutsky, O., Polovenko, L. Development of Nanocomposite Antimicrobial Polymeric Materials Containing Silver Nanoparticles // *Nanomaterials: Applications and Properties (IEEE NAP 2022): Proc. of 12th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties"* (11-16 September 2022, Krakow, Poland), doi: 10.1109/NAP55339.2022.9934675.

30. Bruna T., Maldonado-Bravo F., Jara P., Caro N. Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Applications // *Int. J. Mol. Sci.* – 2021. – V. 22. – P. 7202.

31. Sonawnae A., Mohanty J., Jacob M. Toxicity and antibacterial assessment of chitosan-coated silver nanoparticles on human pathogens and macrophage cells // *Int. J. Nanomed.* – 2012. – V. 7. – P. 1805.

32. Zomorodian K., Veisi H., Mousavi S.M. et al. Modified magnetic nanoparticles by PEG-400- immobilized Ag nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEG–Ag) as a core/shell nanocomposite and evaluation of its antimicrobial activity // *International Journal of Nanomedicine.* – 2018. – V.13. – P. 3965–3973.

33. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S. et al. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids // *Polymer.* – 2014. – V. 55, № 16. – P. 3349–3359.

34. Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquid)s // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7, № 23. – P. 12570–12596.

35. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss Faraday Soc.* – 1951. – V. 11. – P. 55–75.

36. Rivas L., Sanchez-Cortes S., García-Ramos J.V., Morcillo G. Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the raman enhancement factor // *Langmuir.* – 2001. – V. 17, № 3. – P. 574–577.

37. Dawadi S., Katuwal S., Gupta A. et al. Current research on silver nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications // *J. Nanomater.* – 2021. – 2021. – Article ID 6687290.

38. Tripathi R.M., Kumar N., Shrivastav A. et al. Catalytic activity of biogenic silver nanoparticles synthesized by *Ficus panda* leaf extract // *J. Mol. Catal. B: Enzymatic.* – 2013. – V. 96. – P. 75–80.

39. Faghri Zonooz N., Salouti M. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using cell filtrate of *Streptomyces* sp. ERI-3 // *Scientia Iranica.* – 2011. – V. 18, № 6. – P. 1631–1635.

40. Kumar B., Smita K., Cumbal L., Debut A. Green synthesis of silver nanoparticles using andean blackberry fruit extract // *Saudi J. Biol. Sci.* – 2017. – V. 24, № 1. – P. 45–50.

41. Barani H., Mahltig B. Using microwave irradiation to catalyze the in-situ manufacturing of silver nanoparticles on cotton fabric for antibacterial and UV-protective application // *Cellulose.* – 2020. – V. 27. – P. 9105–9121.

42. Meng Y. A Sustainable approach to fabricating Ag nanoparticles/PVA hybrid nanofiber and its catalytic activity // *Nanomaterials.* – 2015. – V. 5. – P. 1124–1135

43. Djokic S. Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver Citrate Complexes // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. – 2008. – V. 2008. – Article ID 436458

44. Seo D., Yoo C., Chung I.S. et al. Shape adjustment between multiply twinned and single-crystalline polyhedral gold nanocrystals: decahedra, icosahedra, and truncated tetrahedra // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 7. – P. 2469–2475.

45. Mote V.D., Purushotham Y., Dole B.N. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles // *Journal of Theoretical and Applied Physics*. – 2012. – V. 6. – Art. № 6.

46. Anees Ahmad S., Sachi Das S., Khatoon A. et al. Bactericidal activity of silver nanoparticles: A mechanistic review // *Mater. Sci. for En. Technol.* – 2020. – V. 3. – P. 756–769.

47. Zhao D.M., Feng Q.M., Lv L.L., Li J. Fabrication and Characterization of Cellulose Acetate Ultrafine Fiber Containing Silver Nanoparticles by Electrospinning. *Adv. Mat. Res.*, 2011, 337, 116-119.

## РОЗДІЛ 3

# СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ АНТИМІКРОБНИХ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

У світовій практиці полімерні композитні матеріали, наповнені частинками металів, використовуються дедалі активніше. Їх практичне застосування невпинно зростає. Це викликано тим, що вони оптимально поєднують властивості полімерів та неорганічних частинок [1, 2]. Особливе місце серед металополімерних композитів займають матеріали із включенням наночастинок срібла (НЧС). Властивості наносрібла відрізняються від властивостей масивного матеріалу [3], а антимікробна активність обумовлена, з одного боку, високою концентрацією іонів срібла, що потрапляють у розчин з наночастинок, з іншого – пролонгованим терміном такого роду впливу [4].

Для виготовлення матеріалів на основі полімеру та наночастинок срібла існують багато методів. В тому числі це плазмове нанесення, іонна імплантація, обробка розплаву, пошарового нанесення на волокно, лиття розчину та органічно-неорганічне гібридне покриття тощо [5]. Ці методи мають як переваги, так і недоліки. Тому підбір методу виготовлення є складною задачею і потребує подальшого вивчення.

Особливу увагу також приділяють вибору полімерної матриці. Цей вибір залежить безпосередньо від бажаного комплексу фізико-механічних та функціональних властивостей матеріалу. Серед матриць для створення полімерних наноккомпозитів використовують як термопластичні, так і термореактивні полімери. Поліетиленоксид (ПЕО), серед інших добре вивчених полімерів, є матрицею, яка добре підходить для інкапсуляції металевих наночастинок, таких як срібло. У роботі [6] автори досліджували наноккомпозити на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла. Ці матеріали було розроблено як нові активні антимікробні та антибіоплівкові покриття. Колоїди срібла були синтезовані методом наносекундної лазерної

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

абляції в розчині з використанням органічного розчинника, щоб забезпечити довготривалу стабільність наноколоїдів і хорошу розчинність у полімерному розчині. НЧС були включені в біодеградабельну полімерну матрицю для виготовлення композитних плівок.

Отже, поєднання матриці поліетиленоксиду та наночастинок срібла у новому матеріалі є перспективним і потребує подальшого вивчення.

### 3.1. Одержання антимікробних полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.

**Матеріали.** Поліетиленоксид (ПЕО 1000),  $H-[O-CH_2-CH_2-]_nOH$  ( $n \approx 22$ ) молекулярної маси  $M_w = 1000$ , виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. При  $T = 298$  К ПЕО-1000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 1070$  кг/м<sup>3</sup>. Температура плавлення  $T_{пл} \approx 34-35$  °С.

Циклічний ангідрид 2-сульфобензойної кислоти («Aldrich» $\geq 95\%$ ), N-метилімідазол («Aldrich», 99%), AgNO<sub>3</sub> (фарм.) і тринатрійцитрат (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>, фарм.) використовували без додаткової очистки; гіперрозгалужений аліфатичний олігоестерполіол Boltorn®H30 («Perstorp», Sweden) ММ 3500 (еквівалентна ММ олігомеру за гідроксильними групами, визначена методом ацилювання, складає 117 г/екв) очищали шляхом переосадження з ацетону в етер з наступною сушкою в вакуумі (1-3 мм рт. ст.) при температурі 25-30°C протягом 6 год; диметилформамід (ДМФА) переганяли при залишковому тиску 1-3 мм рт. ст., а етанол та діетиловий етер використовували без перегонки.

Для наповнення використовували стабілізовані наночастинки срібла з низьким вмістом іонної рідини (НЧС↓), синтезовані згідно з методикою, описаною у підрозділі 2.1.

**Приготування.** Нанокompозити були приготовані методом ультразвукового змішування у розплаві за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД-А650. Час диспергування становив 5 хв, потужність – 150 Вт. Вміст наповнювача варіювали від 0,5 до 3 мас. %.

**Дослідження.** Структурну організацію наночастинок було отримано за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ПЕМ-125К у Центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства геліоенергетичних, сенсорних та наноелектронних систем».

Дослідження температурних залежностей теплового потоку виконували в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур від  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$  при швидкості нагрівання  $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі DSC-60 Plus (Японія). Абсолютна похибка визначення температури фазових та релаксаційних переходів становила  $0,1^{\circ}\text{C}$ .

Електричні досліджували методом імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі вимірювача імпедансу E7-20. При цьому вимірювали дійсну ( $Z'$ ) та уявну ( $Z''$ ) частини імпедансу у частотному інтервалі від 10 Гц до 1 МГц. Товщина зразків становила 100 мкм. Моделювання спектрів імпедансу методом еквівалентних схем проводили за допомогою програмного забезпечення EIS Spectrum Analyser.

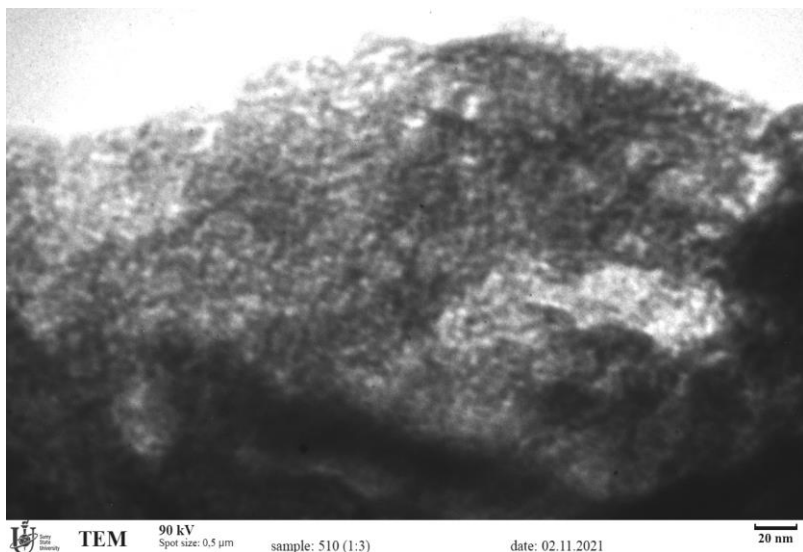
Діелектричні властивості вивчали методом діелектричної релаксаційної спектроскопії, реалізованої на базі вимірювача імпедансу E7-20. При цьому вимірювали дійсну ( $\epsilon'$ ) та уявну ( $\epsilon''$ ) діелектричної проникності у частотному інтервалі від 10 Гц до 2 МГц. Товщина зразків становила 100 мкм.

Акустичні характеристики (швидкість поширення і коефіцієнт затухання ультразвуку) визначали ехо-імпульсним методом за допомогою вимірювача УС-12ИМ. Частота ультразвуку становила 5 МГц.

Антимікробну активність нанокompозитів вивчали методом дифузії в агар на твердому поживному середовищі МН (Мюллера-Хінтона). Чашки Петрі з поживним середовищем МН засівали  $10\mu\text{L}$  інокуляту тест-мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* з розрахунку  $2 \cdot 10^5$  КУО/мл. Попередньо виготовлені зразки нанокompозитів з наночастинками срібла розрізали на диски діаметром 10 мм та поміщали на поверхню поживного середовища, засіяного тест-мікроорганізмами. Чашки інкубували 24 год за температури  $37^{\circ}\text{C}$ . Показником антимікробної активності була наявність чіткої вільної від мікроорганізмів зони навколо диска нанокompозиту з наночастинками срібла. Чим більша зона навколо диска, тим вища інгібувальна ефективність зразка. Контролем слугував диск нанокompозиту без наночастинок срібла. Дослід повторювали тричі. Достовірність результатів оцінювали за  $t$ -критерієм Стьюдента.

### **3.2. Мікроструктурні особливості організації наночастинок срібла.**

Для характеристики отриманих матеріалів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла проводили дослідження структурних особливостей. На рис. 3.1 приведена мікрофотографія наночастинок срібла, що отримували відновленням іонів  $Ag(I)$  в складі  $AgNO_3$  тринатрійцитратом у присутності розробленого нами іонвмісного олігомеру гіперрозгалуженої будови як стабілізатора їх поверхні. Мікрофотографія отримана за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа для сухого дрібнодисперсного порошку із синтезованих наночастинок. На фотографії спостерігається респодібна структура, що складається з нанорозмірних частинок. Видно, що частинки мають структуру типу ядро-оболонка, де наночастинка срібла є ядром, а органічний стабілізатор на основі гіперрозгалуженої іонної рідини – оболонкою. Аналіз мікрофотографій показав, що середній розмір отриманих наночастинок становить 8-10 нм.



**Рис. 3.1.** ПЕМ зображення наночастинок срібла у порошкоподібному стані.

При введенні у полімерну матрицю частинки наповнювача зберігають свою дисперсність через наявність на їх поверхні стабілізатора. При збільшенні концентрації наповнювача до 1-2% зафіксовано утворення агрегатів із НЧС.

### 3.3. Особливості температурних переходів у системі поліетиленоксид-наночастинки срібла.

На рис. 3.2 представлені дані диференціальної сканувальної калориметрії для систем на основі ПЕО в температурному інтервалі від -100 до 100°C.

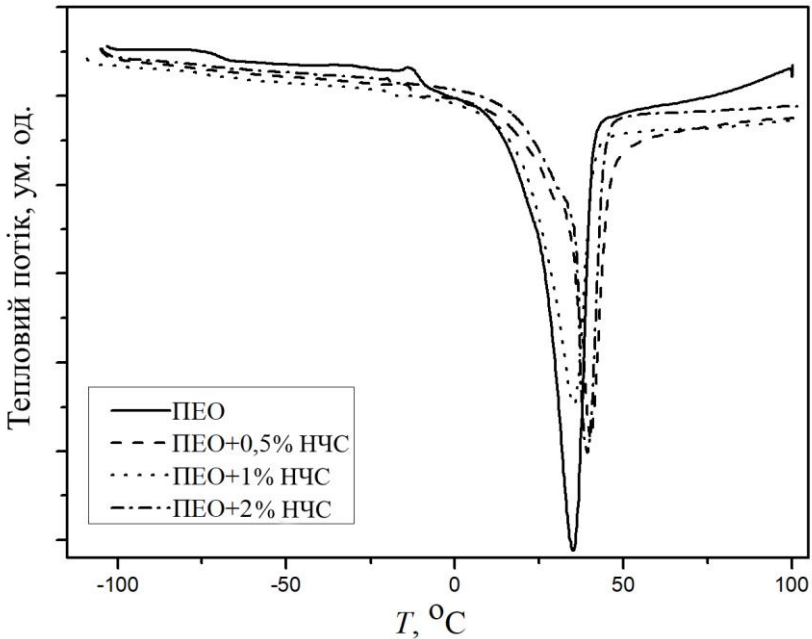


Рис. 3.2. Залежності теплового потоку від температури нанокompозитів на основі ПЕО, наповненого наночастинками срібла.

Для всіх нанокompозитів на залежностях теплового потоку від температури спостерігається два температурних переходи: склування та плавлення. Процес розсклування відбувається в температурному



## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

інтервалі  $-81 - -76^{\circ}\text{C}$ . Інтенсивні максимуми в області температур від  $-10$  до  $60^{\circ}\text{C}$  вказують на плавлення кристалічної фази ПЕО. У табл. 3.1 наведені основні характеристики процесу плавлення для ПЕО та нанокompозитів на його основі.

**Таблиця 3.1.**

Температури переходів, ентальпія плавлення та ступінь кристалічності нанокompозитів на основі ПЕО.

Назва	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	$T_m, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$	$\chi_c, \%$
ПЕО	-78,2	35,3	125,2	75,3
ПЕО+0,5 мас. % НЧС	-77,4	34,8	89,2	50,8
ПЕО+1 мас. % НЧС	-76,1	32,1	83,2	47,4
ПЕО+2 мас. % НЧС	-77,7	33,7	86,2	48,5

З рис. 3.2 та табл. 3.1 видно, що наночастинки срібла значно впливають на температури плавлення  $T_m$  та склування  $T_g$  полімерної матриці ПЕО. Ця відмінність проявляється у температурах фазових та релаксаційних переходів нанокompозитів, які змінюються зі збільшенням вмісту наповнювача, проявляючи екстремальну поведінку. Як температура плавлення, так і температура склування спочатку знижуються при збільшенні вмісту наповнювача у системі.

При вмісті наповнювача, що складає 1 мас. %, відповідні температури набувають свого мінімального значення. Після зростання кількості НЧС у системі спостерігається незначне підвищення температур плавлення та склування.

Із залежностей теплового потоку від температури було розраховано ступінь кристалічності нанокompозитів на основі ПЕО, за допомогою рівняння. (3.1) [7]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}}, \quad (3.1)$$

де  $\Delta H_m$  – виміряна ентальпія плавлення,

$\Delta H_{m,c}$  – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімера (для ПЕО,

$\Delta H_{m,c} = 165,5 \text{ Дж/г}$  [7]).

Значення ступеня кристалічності для досліджуваних систем, розраховані за ривн. (3.1), приведені в табл. 3.1. Видно, що введення

наночастинок срібла у полімерну матрицю призводить до значного зниження кристалічності ПЕО.

При низькому вмісті НЧС (< 1 мас. %) наявність розвиненої поверхні наповнювача перешкоджає процесам теплового руху молекул полімерної матриці і, таким чином, впливає на її основні характеристики температурних переходів. Це знижує кристалічність і температуру плавлення при концентрації НЧС 1 мас. %, утворюється мережа, подібна до перколяційної сітки вуглецевих нанотрубок [8]. При вмісті наповнювача більше 1 мас. % наночастинки починають утворювати агрегати (можливо, не змочуються матрицею), що призводить до зменшення поверхні наповнювача, яка здатна взаємодіяти з матрицею.

Отже, стабілізовані наночастилки срібла суттєво впливають на основні характеристики температурних переходів та електричні властивості полімерної матриці при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (~ 1-2 мас. %). При цьому температури фазових та релаксаційних переходів, а також ступінь кристалічності полімерної матриці проявляють екстремальну поведінку зі збільшенням вмісту наповнювача у системі.

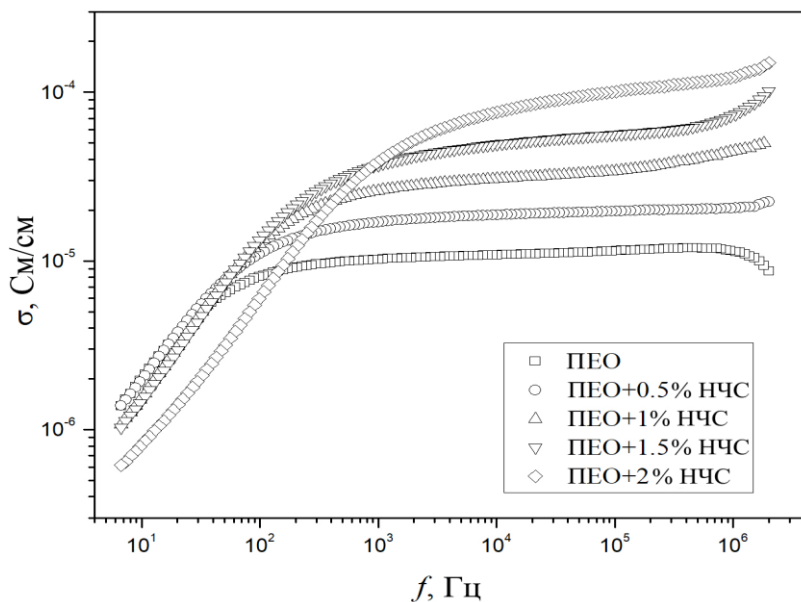
### **3.4. Електричні властивості полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.**

Відомо, що введення електропровідних наночастинок до складу полімерних нанокompозитних матеріалів приводить до значного покращення цілого комплексу їх властивостей, зокрема електричних характеристик, при значно низькому вмісті наповнювача (~ 1-2%) [9]. Однак для полімерних систем, які містять наночастилки срібла, більшість авторів фіксують зміни лише в області високих концентрацій [10-12]. Так, у роботі [10] було отримано та досліджено новий тип електро- та теплопровідних композитів на основі поліетилену та наночастинок срібла. Композити з високим вмістом наповнювача мали високу електропровідність. Встановлено, що поріг електричної перколяції, тобто концентрація наповнювача, при якій відбувається найбільш різке зростання електропровідності, для таких систем становив 10 об. %. При цьому область низьких концентрацій наповнювача залишилася недослідженою. Автори роботи [11] досліджували електропровідність композитних плівок на основі полівінілового спирту та наночастинок срібла. При цьому вони спостерігали пропорційне збільшення електропровідності при

збільшенні концентрації наповнювача. Найбільш різке зростання електропровідності спостерігалось в області 10-20 мас. %. Аналогічні ефекти проявляються і для системи на основі поліетеретеркетону та наночастинок срібла [12]. Введення металевих наночастинок у матрицю значно впливає на електропровідність у широкому інтервалі концентрацій. Автори приділили більшу увагу дослідженню області концентрацій вище порогу перколяції, який становить 10,8 об. %. Проте, в області низьких концентрацій наповнювача спостерігається нелінійна зміна електропровідності, природа якої не встановлена.

Отже, поєднання матриці поліетиленоксиду та стабілізованих наночастинок срібла у невеликій кількості у новому матеріалі є перспективним і потребує подальшого вивчення.

Оскільки срібло має високу електропровідність, необхідно було вивчити вплив НЧС на електричні властивості нанокомпозитів на основі ПЕО. Для цього вивчали залежність електричних характеристик матеріалів від частоти методом імпедансної спектроскопії. На рис. 3.3 приведені частотні залежності електропровідності від вмісту наночастинок срібла у широкому інтервалі частот від 10 Гц до 1 МГц.

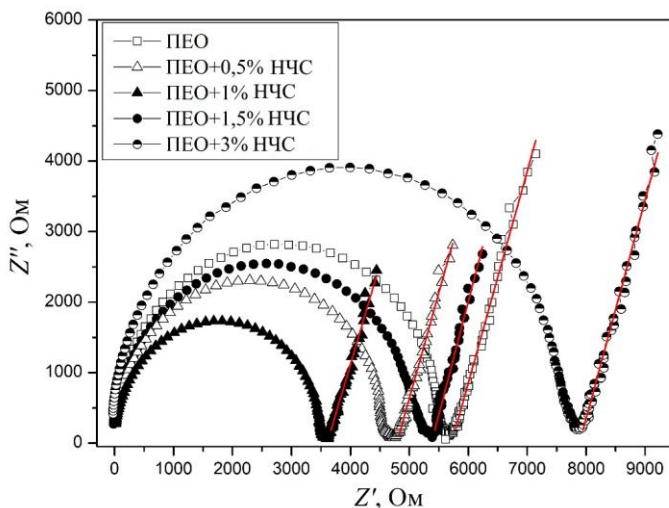


**Рис. 3.3.** Частотна залежність електропровідності для систем ПЕО-НЧС.

З рис. 3.3 видно, що вказані залежності мають нелінійний характер. Ці залежності можна умовно розділити на дві ділянки: область зростання електропровідності та область плато. Перша область пов'язана з так званим «ефектом блокування електроду» і, по суті, є поляризацією Максвелла-Вагнера-Сіларса (*Maxwell-Wagner-Sillars effect*). Область плато відповідає електропровідності, яка не залежить від частоти і є електропровідністю при постійному струмі –  $\sigma_{ac}$ . З рис. 3.3 видно, що перехід від поляризаційних ефектів до області постійного струму спостерігається при різних частотах. При цьому зі збільшенням вмісту наповнювача частота такої зміни зростає. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням площі міжфазного шару.

Аналізуючи загальний рівень електропровідності постійного струму можна констатувати, що зі збільшенням вмісту НЧС цей рівень зростає. При цьому електропровідність досягає рівня  $10^{-4}$  См/см при вмісті наповнювача рівному 2 мас. %. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням вмісту більш електропровідних, у порівнянні із полімерною матрицею, частинок у системі. Однак варто відмітити, що отриманий рівень електропровідності є значно нижчим за електропровідність чистого срібла. Це пояснюється тим, що наночастинки срібла були стабілізовані йонною рідиною, яка, по суті, є гіперрозгалуженим полімером. Полімер створює навколо частинки оболонку, яка перешкоджає прямому проходженню носіїв заряду через частинки срібла. Тому для досліджуваних нанокомпозитних систем зростає вплив поляризаційних ефектів, а рівень електропровідності є значно нижчим за срібло.

Імпедансна спектроскопія є одним із ефективних методів вивчення електрофізичних характеристик різних матеріалів, зокрема полімерних нанокомпозитів. Залежності дійсної та уявної частин імпедансу від частоти полімерних нанокомпозитних матеріалів визначаються переважним механізмом транспорту зарядів, який значною мірою залежить від їх складу, структури та морфології [13].



**Рис. 3.4.** Діаграми Найквіста для нанокompatитів на основі ПЕО та НЧС. Червоними суцільними лініями показані лінійні ділянки імпедансного спектру.

На рис. 3.4 наведено залежності дійсної частини імпедансу від уявної для систем ПЕО-НЧС. Залежності  $Z''(Z')$  (діаграма Найквіста) у класичному варіанті являють собою півкола, що мають відхилення в низькочастотній області. Ці відхилення є наслідком поверхневих поляризаційних ефектів, які стають більш очевидними зі зростанням температури, а отже з посиленням сегментальної рухливості в полімерній системі. На рис. 3.4 для всіх досліджуваних зразків наведені діаграми Найквіста, які являють собою одне півколо та лінійну ділянку з певним нахилом. Відповідно до підходу, що був запропонований у [14], за нахилом прямолінійної ділянки імпедансного спектру можна зробити висновок про процеси переносу зарядів у досліджуваній системі. При нахилі прямої рівному  $45^\circ$  у системі існує єдиний механізм переносу зарядів. Якщо ж нахил прямолінійної ділянки відмінний від  $45^\circ$ , то можна сказати про появу додаткового транспортного механізму, причому чим більше відхилення від  $45^\circ$ , тим внесок додаткового механізму є більшим.

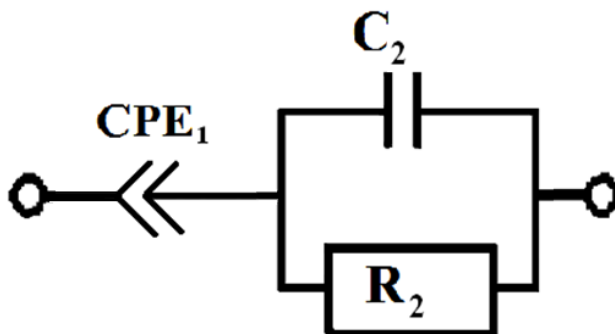
Визначені значення нахилів лінійних ділянок імпедансних спектрів для досліджуваних систем, приведених на рис. 3.4 відмінні від  $45^\circ$  і варіюються в області  $70-73^\circ$ . Оскільки кути нахилу відмінні від  $45^\circ$ , то можна припустити, що в системах на основі ПЕО існує два механізми переносу зарядів: перестрибування зарядів у кристалічній фазі ПЕО та перенос, який забезпечується сегментальною рухливістю поліетерних ланцюгів у аморфній фазі ПЕО. Для ненаповненого ПЕО та системи, яка містить 3% НЧС кут нахилу лінійної ділянки спектру становить  $73^\circ$ , тоді як для системи, яка містить 1% НЧС це значення рівне  $70^\circ$ . Це свідчить про те, що при вмісті 1% наповнювача внесок механізму сегментальної передачі заряду є найбільшим, що є наслідком утворення додаткових аморфних областей навколо частинок срібла.

Для подальшого аналізу електричних властивостей досліджуваних систем проводили моделювання спектрів імпедансу методом еквівалентних схем. Даний метод та відповідне програмне забезпечення дозволяє поставити у відповідність діаграму Найквіста деякому набору найпростіших електричних елементів, або їх комбінації – еквівалентній схемі. У більшості досліджень еквівалентна схема для моделювання імпедансу полімерної матриці представляє собою паралельно з'єднані резистор та конденсатор. Оскільки матриця ПЕО є частково кристалічною та складається з аморфних та кристалічних областей, то для опису її імпедансу необхідно додавати ще елементи, які б описували неоднорідності у шляхах переносу зарядів. З цією метою при моделюванні до складу еквівалентної схеми включають елемент постійної фази (constant phase element (CPE)), який є узагальненим і універсальним засобом для моделювання імпедансу широкого класу електрохімічних систем. Цей елемент може відображати як експоненціальний розподіл параметрів даної електрохімічної реакції, пов'язаної з подоланням енергетичного бар'єру при переносі заряду і маси, так і імпеданс поведінку, викликану фрактальною структурою поверхні шляхів переносу зарядів. У даній моделі CPE використовується для компенсування неоднорідностей у системі. Імпеданс CPE визначається наступною емпіричною формулою:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(i\omega)^\alpha}, \quad (3.2)$$

де  $C$  – електроємність;

$\alpha$  – експоненційний показник, який характеризує фазове відхилення.



**Рис. 3.5.** Еквівалентна схема, для моделювання імпедансних спектрів наноконкомпозитів на основі ПЕО та НЧС.

Для моделювання спектра імпедансу ненаповненого ПЕО використовували еквівалентну схему, зображену на рис. 3.5. Згідно з приведеною еквівалентною схемою повний імпеданс системи запишеться як:

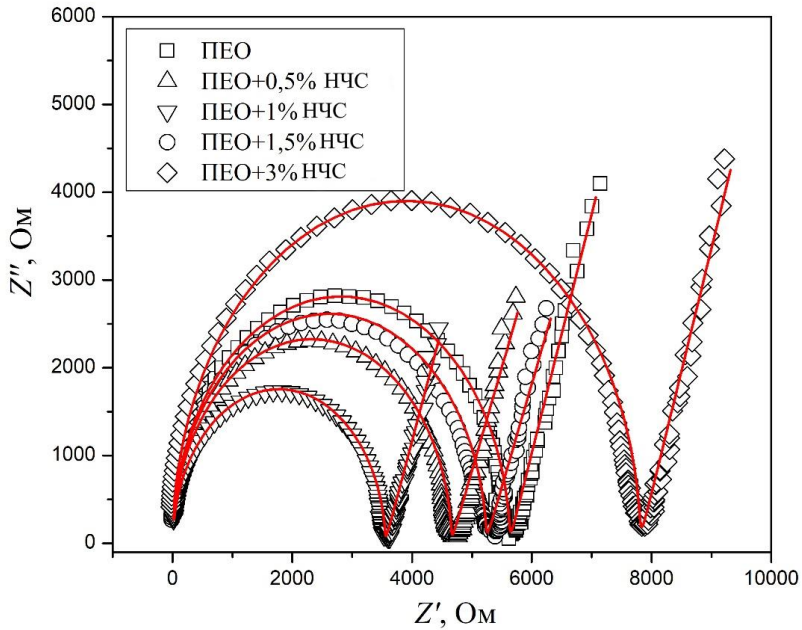
$$Z = \frac{1}{(i\omega)^{\alpha_1} C_1} + \frac{1}{i\omega C_2 + \frac{1}{R_2}}, \quad (3.3)$$

де  $C_1$  – «істинна» електроємність перехідного шару;

$R_2$  – повний об'ємний опір;

$C_2$  – електроємність матеріалу;

$\alpha = \varphi_{CPE} / 90^\circ$ ,  $\varphi_{CPE}$  – зсув фаз, який не залежить від частоти, тому показник степеню CPE ( $\alpha$ ) також не залежить від частоти. Фаза  $\varphi_{CPE}$  майже завжди менша  $90^\circ$ , тому значення  $\alpha$  менше за 1. При умові  $\alpha = 1$ , CPE перетворюється на конденсатор.



**Рис. 3.6.** Діаграми Найквіста для систем на основі ПЕО з різним вмістом НЧС. Пусті кола – експериментальні дані, суцільна лінія – модель.

Отже, як видно з рис. 3.6, моделювання імпедансу досліджуваних систем ПЕО-НЧС, використовуючи еквівалентну схему (рис. 3.5), приводить до повного співпадіння моделі з експериментальними даними. Це свідчить про достовірність запропонованої моделі. Підгоночні параметри моделі, яка описується рівн. (3.3), наведено в табл. 3.2. З таблиці видно, що зі зростанням вмісту НЧС у системі, всі параметри моделі змінюється екстремально, проходячи через екстремум при вмісті наповнювача 1%. Це може свідчити про вирішальний вплив поверхні наночастинок на процеси переносу зарядів у досліджуваних системах.



## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

**Таблиця 3.2.**

Підгоночні параметри моделі, описаної рівн. (3.3).

Зразок	Міжфазний шар			Об'ємна фаза	
	$C_1$ , мкФ	$\alpha_1$	$D_1$	$R_2$ , кОм	$C_2$ , нФ
ПЕО	9,7	0,775	2,290	5,6	18,3
ПЕО+0,5 % НЧС	16,6	0,745	2,342	5,2	29,3
ПЕО+1 % НЧС	17,2	0,744	2,345	3,5	32,0
ПЕО+1,5 % НЧС	16,2	0,764	2,308	4,6	19,9
ПЕО+3 % НЧС	8,8	0,781	2,280	7,7	19,0

Оскільки СРЕ зазвичай використовують для компенсування неоднорідностей на межах розподілу фаз, в деяких моделях пропонується описувати поведінку імпедансу у рамках фрактального підходу. Одна з таких теорій – теорія електроду з фрактальною поверхнею – встановлює взаємозв'язок між  $\alpha$  та ефективною фрактальною розмірністю  $D$  [15]:

$$\alpha = 1 / (D - 1) \quad (3.4)$$

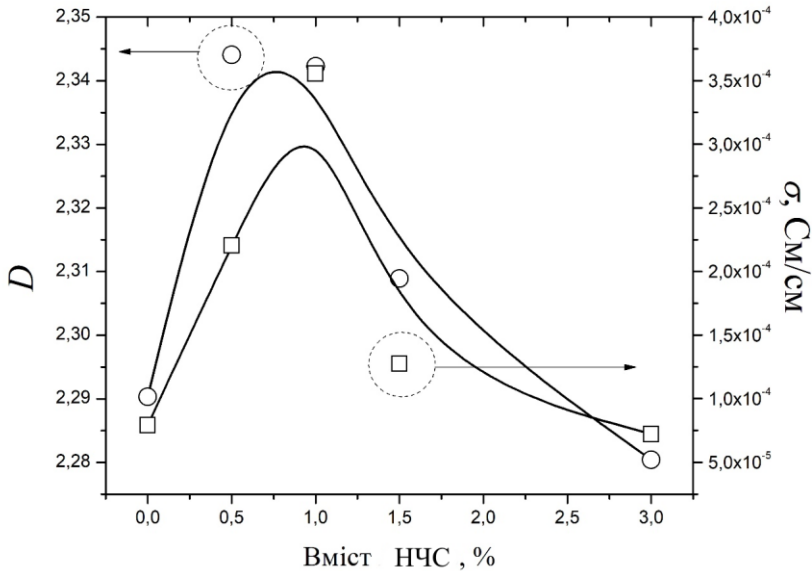
Відповідно до фрактального підходу, для неоднорідної фрактальної поверхні, фрактальна розмірність ( $D$ ) лежить в межах від 2 до 3. Значення фрактальної розмірності для досліджуваних систем, наведено в табл. 3.2 та на рис. 3.7.

З таблиці та рис. 3.7 видно, що  $D$  міжфазного шару варіюється у межах від 2,74 до 2,81. Це свідчить про те, що поверхня міжфазних шарів проявляє фрактальну поведінку.

За частот, нижчих за частоту, що відповідає мінімуму  $Z''$ , поверхневі процеси домінують над об'ємними, а значення  $Z'$  цих мінімумів відповідають об'ємному опору матеріалу  $R_{dc}$ . З імпедансних спектрів було визначено провідність при постійному струмі

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$$

, де:  $S$  – площа зразка;  $d$  – товщина зразка. Залежність електропровідності при постійному струмі від вмісту наповнювача для систем ПЕО-НЧС приведені на рис. 3.7.



**Рис. 3.7.** Залежності фрактальної розмірності та питомої електропровідності при постійному струмі від вмісту наповнювача для систем на основі ПЕО.

З графіка видно, що електропровідність, як і більшість параметрів, встановлених за допомогою інших підходів, проявляє екстремальну поведінку. Вона спочатку зростає, досягаючи максимуму при 1% вмісті НЧС, а потім спадає. Таку поведінку вивчених характеристик можна пояснити зміною характеру розподілу частинок наповнювача у полімерній матриці.

Отже, у результаті проведених досліджень встановлено, що стабілізовані наночастинок срібла суттєво впливають на електричні властивості полімерної матриці при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (~ 1%). При цьому електропровідність проявляє екстремальну поведінку зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Визначено, що найбільший вплив на електричні властивості досліджуваних систем спостерігається при концентрації наночастинок срібла, рівній 1%. Зроблено припущення, що у системах на основі ПЕО, існує два механізми переносу зарядів: перескок зарядів у кристалічній фазі ПЕО та перенос, який забезпечується сегментальною рухливістю поліетерних ланцюгів у аморфній фазі ПЕО. Встановлено,

що вирішальний вплив на електричні властивості нанокомпозитних систем на основі ПЕО при низьких концентраціях наночастинок срібла мають процеси агрегації наповнювача та частка міжфазного шару. Виявлено, що при вмісті наповнювача, рівному 1%, частка міжфазного шару у системі є максимальною.

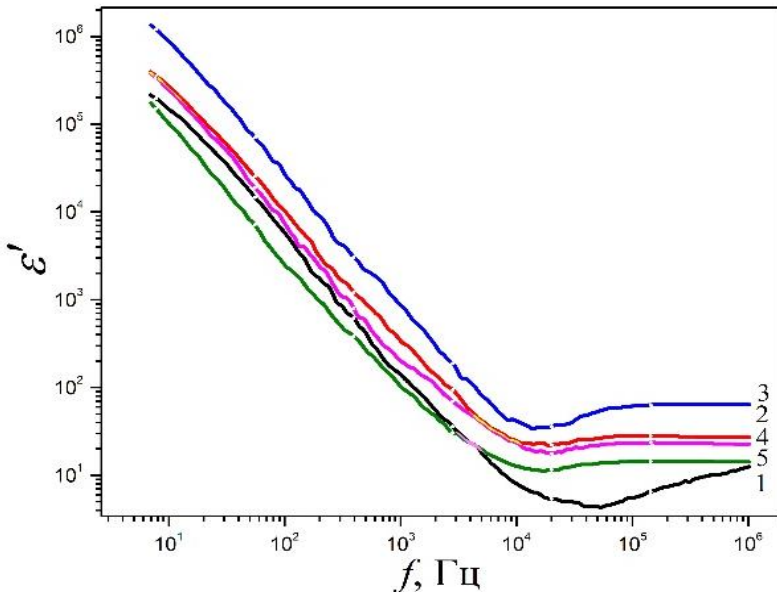
### **3.5. Діелектричні властивості полімерних нанокомпозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.**

При створенні полімерних нанокомпозитів з покращеними діелектричними характеристиками особливу увагу приділяють вибору полімерної матриці. Серед матриць для створення полімерних нанокомпозитів такого спрямування використовують як термопластичні, так і терморезистивні полімери. Поліетиленоксид або його більш низькомолекулярний гомолог поліетиленгліколь, серед інших добре вивчених полімерів, є матрицею, яка добре підходить для інкапсуляції металевих наночастинок [16], таких як срібло. Так, матеріали на основі поліетиленоксиду та полівінілпропілдену, наповнені наночастинами срібла, при додатковому введенні неорганічної солі показали прийнятні характеристики та були перспективними для створення твердих полімерних електролітів для літєвих джерел струму [17]. Також полімерні нанокомпозити, які містять наночастинок срібла, характеризуються високою діелектричною проникністю і низькими діелектричними втратами. Такі матеріали широко використовуються в багатьох галузях, включаючи конденсатори з високою щільністю накопичення енергії та високошвидкісні інтегральні схеми, завдяки їх гнучкості та адаптованим діелектричним властивостям [18]. Для отримання матеріалів із необхідними діелектричними характеристиками використовують наночастинок срібла з модифікованою поверхнею (стабілізовані). Так, автори роботи [19] вивчали вплив стабілізованих наночастинок срібла на діелектричні властивості матеріалу на основі полівініліденфториду. Вони встановили, що після модифікації наночастинок Ag за допомогою  $\text{TiO}_2$  діелектрична проникність при 100 Гц композитів, які містили 50 об.% наповнювача становила 61, а діелектричні втрати знизилися до 0,04, що майже на 96,4% нижче ніж у композитів з немодифікованими частинками срібла.

Отже, поєднання матриці поліетиленгліколю та стабілізованих наночастинок срібла у новому матеріалі є перспективним і потребує подальшого вивчення.

При вивченні електрофізичних властивостей полімерних композитів особлива увага приділяється питанням, пов'язаним з процесами перенесення та накопичення заряду. З урахуванням останніх досягнень в області розробок експериментальної техніки, одним з методів їх оцінки є діелектрична релаксаційна спектроскопія. Даний метод вимірює відгук досліджуваної системи на те, як змінюється зовнішнє електричне поле, що відображає її структурні особливості і дозволяє отримати ряд діелектричних показників, таких як комплексна  $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$  (дійсна ( $\epsilon'$ ) та уявна ( $\epsilon''$ )) діелектрична проникність, електропровідність ( $\sigma$ ), а також тангенс кута діелектричних втрат ( $tg\delta = \epsilon''/\epsilon'$ ).

На рис. 3.8 приведена залежність діелектричної проникності від вмісту наночастинок срібла для систем на основі поліетиленоксиду.



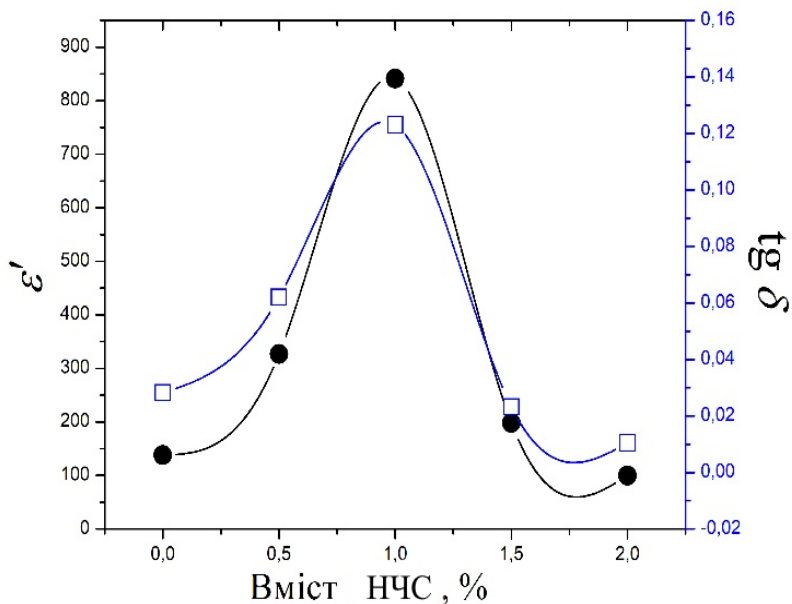
**Рис. 3.8.** Частотні залежності діелектричної проникності для матеріалів на основі ПЕО, які містять НЧС: 1 – 0%; 2 – 0,5%; 3 – 1%; 4 – 1,5%; 5 – 2%.

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

Як видно з рис. 3.8, дійсна частина діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) композитних матеріалів проявляє нелінійну поведінку в широкому діапазоні частот. У інтервалі частот від  $10^1$  до  $10^4$  Гц діелектрична проникність різко спадає, а у інтервалі  $10^4$ – $10^6$  Гц майже не залежить від частоти. Високі значення діелектричної проникності при низьких частотах та її різке спадання пов'язане із так званим «ефектом блокування електроду» на межі розподілу електрод-композит.

Частотна інваріантність діелектричної проникності, ймовірно, пов'язана зі структурою НЧС, які мають ядро зі срібла та оболонку з гіперрозгалуженої іонної рідини, при цьому створюється мінімальний градієнт діелектричної проникності між матрицею та наповнювачем. Встановлено, що з підвищенням концентрації наночастинок срібла у полімерну матрицю показники діелектричної проникності також збільшуються.

Для більш зручного аналізу на рис. 3.9 наведено графік залежності діелектричної проникності від вмісту НЧС при частоті 1 кГц.



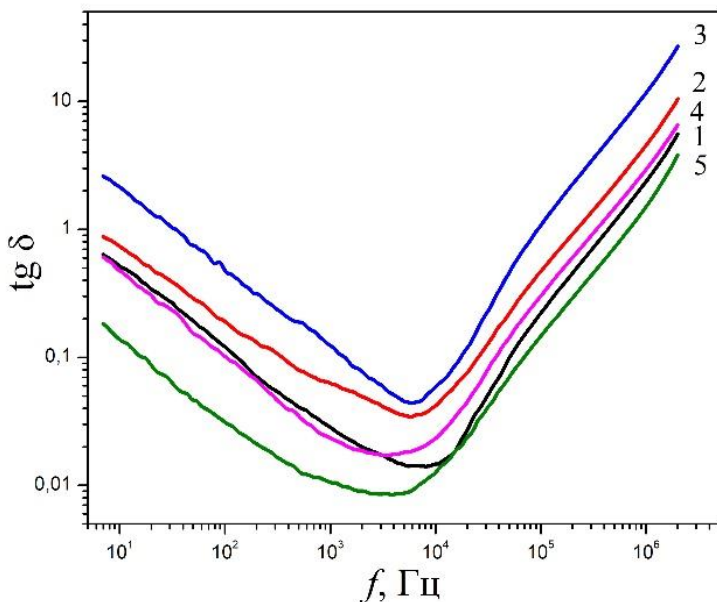
**Рис. 3.9.** Концентраційна залежність діелектричної проникності та діелектричних втрат при частоті 1 кГц для матеріалів на основі ПЕО.

З рис. 3.9 видно, що графік залежності  $\varepsilon'(\varphi)$  носить екстремальний характер. Спочатку діелектрична проникність зростає зі збільшенням вмісту наповнювача, досягаючи максимум при вмісті 1% НЧС. Таке зростання пояснюється формуванням у полімерній матриці розгалуженого кластера із частинок срібла.

Важливу роль у зростанні діелектричної проникності відіграє Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)-поляризація [20], яка викликана мережею розгалужених електропровідних кластерів з частинок срібла, які напряду не контактують між собою. Завдяки наявності органічної оболонки відстань між частинками недостатня для перескоку зарядів або для їх тунелювання. При накладанні зовнішнього електричного поля на поверхнях сусідніх НЧС, які розділені непровідною полімерною матрицею, накопичуються протилежні за знаком заряди. При цьому по всьому об'єму нанонаповненої системи утворюється велика кількість маленьких конденсаторів, які роблять значний вклад у діелектричну проникність систем. Максимальна поверхня наночастинок срібла у системі досягається при їх вмісті 1%. Після досягнення цієї концентрації, діелектрична проникність починає спадати при збільшенні вмісту наповнювача (рис. 3.9). Цей ефект пов'язаний з інтенсивною агрегацією наночастинок срібла у матриці ПЕО. При злипанні частинок значно знижується поверхня взаємодії частинка-матриця, що приводить до зниження діелектричної проникності матеріалу.

Отже, відносна частотна інваріантність діелектричної проникності та її високе значення дозволяє використовувати отримані системи як матеріали з високою діелектричною проникністю для конденсаторів та інших електротехнічних приладів.

Діелектричні втрати ( $\text{tg } \delta$ ) композитів на основі ПЕО та НЧС є досить низькими у частотному інтервалі від  $10^2$  до  $10^5$  Гц (рис. 4). Ці значення є нижчими, ніж діелектричні втрати для багатьох двофазних композитних систем [21].



**Рис. 3.10.** Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат для матеріалів на основі ПЕО, які містять НЧС: 1 – 0%; 2 – 0,5%; 3 – 1%; 4 – 1,5%; 5 – 2%.

Для нанокompозитного матеріалу, який містить 2% наночастинок,  $\text{tg } \delta$  становив 0,01 при 1 кГц. Низьке значення  $\text{tg } \delta$  для композитів, які містять НЧС, пов'язано з наявністю стабілізатора (макромолекул гіперрозгалуженої іонної рідини) на поверхні наночастинок срібла, який утворює ізоляційну оболонку навколо частинки. Оскільки наявність ізоляційної оболонки перешкоджає прямому контакту між наночастинками срібла, це значно впливає на значення  $\text{tg } \delta$ . Більші значення  $\text{tg } \delta$  у частотному діапазоні до  $10^2$  Гц для всіх досліджуваних систем обумовлені ефектом міжфазної поляризації внаслідок релаксаційних втрат, спричинених поляризацією поверхні (MWS). Висновок про наявність міжфазної поляризації підтверджується даними для діелектричної проникності (рис. 3.10). Різне зростання  $\text{tg } \delta$  у високочастотному діапазоні  $10^5$ - $10^6$  Гц вказує на наявність іншого

типу релаксації, яка викликана дипольно-орієнтаційною поляризацією [22].

Аналогічною до діелектричної проникності є поведінка залежності діелектричних втрат від вмісту наночастинок срібла (рис. 3.9). При цьому  $\tan \delta$  спочатку зростає зі зростанням вмісту наповнювача, досягаючи максимуму при концентрації 1% НЧС, після чого спостерігається зниження діелектричних втрат. Така поведінка пояснюється агрегаційними процесами у полімерному композитному матеріалі, а саме – зміною поверхні взаємодії матриця-наповнювач. Ці дані підтверджують висновок про те, що при 1% вмісту НЧС у системі наповнювач розподіляється найбільш рівномірно, що значно впливає на кінцеві діелектричні властивості матеріалу. Подальші процеси агрегації, що відбуваються при зростанні концентрації наповнювача нівелюють вплив поверхневих поляризаційних ефектів, тому діелектричні характеристики погіршуються.

Отже, у результаті проведеної роботи було встановлено, що стабілізовані наночастинок срібла суттєво впливають на діелектричні властивості полімерної матриці при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (~ 1-2%). При цьому діелектрична проникність та діелектричні втрати проявляють екстремальну поведінку зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Визначено, що найбільший вплив на діелектричні властивості досліджуваних систем спостерігається при концентрації наночастинок срібла рівній 1%. Встановлено, що у досліджуваних композитних системах має місце два типи поляризації: міжфазна та дипольно-орієнтаційна. Розроблені матеріали з покращеними діелектричними характеристиками в майбутньому можуть бути використані як середовища для конденсаторів з високою щільністю накопичення енергії, а також покриття з необхідними діелектричними характеристиками.

### **3.6. Релаксаційні та акустичні властивості полімерних нанокомпозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.**

Технологічна і економічна ефективність нових конструкційних матеріалів та покриттів значною мірою залежить від того, чи відповідає їх застосування вимогам жорсткості або міцності даного елемента конструкції і чи забезпечує його довговічність при заданих умовах навантаження. Проблема прогнозування властивостей структурних елементів, головною серед яких є надійність, є



актуальною для виробів із полімерних матеріалів, оскільки вони відрізняються значною нестабільністю та погіршенням своїх механічних властивостей. Для поліпшення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів та покриттів до полімерної матриці вводять нанорозмірний наповнювач.

Більшість експлуатаційних характеристик полімерних нанокompозитних матеріалів значно залежить від умов експлуатації (температури, прикладеного тиску, тривалості, дії зовнішнього електромагнітного випромінювання тощо). Існує багато публікацій, які вивчають вищевказані характеристики, проте майже відсутні роботи, які б описували механізми впливу нанорозмірного наповнювача на структуру та внутрішні процеси, зокрема релаксаційні, які відбуваються у полімерній матриці. Однак, вивчення саме релаксаційних процесів дасть змогу прогнозувати кінцеві властивості полімерних нанокompозитів у процесі їх експлуатації.

Автори роботи [23] вивчали релаксаційні властивості композитного матеріалу на основі поліметилметакрилату та вуглецевих наповнювачів. Введення вуглецевих точок у полімерну матрицю забезпечує пластифікуючий ефект структурі полімеру, що призводить до збільшення рухливості полімерних ланцюгів і, як наслідок, зміни релаксаційних параметрів. Розраховані енергії активації показують, що наночастинки вуглецевих наповнювачів погано взаємодіють із сегментами ланцюга макромолекул полімеру.

Вивчення релаксаційних процесів у системі на основі полівінілового спирту, наповненого наночастинками срібла та оксидом графену, дозволило спрогнозувати та пояснити кінцеві властивості нанокompозитних матеріалів [24]. Було зафіксовано зростання діелектричної проникності та електропровідності зі зростанням вмісту наповнювача у системі.

Автори роботи [25] досліджували релаксаційні властивості композитного матеріалу на основі полівінілового спирту та частинок оксиду цинку. Показано, що діелектрична проникність зменшується з частотою, але демонструє дещо іншу поведінку, коли вона змінюється з температурою. Це може бути пов'язано з в'язкою природою полімеру. Встановлено, що значення часу релаксації зменшуються з температурою.

Важливу інформацію про процеси, які виникають у полімерній матриці, можна отримати, вивчаючи вплив на матеріал за допомогою звукових хвиль (акустична релаксація) [26]. Так, у роботі [27] вивчали

поширення ультразвуку у композитних системах на основі силікону та колоїдних частинок алюмінію. Вони встановили, що акустична фазова швидкість і акустичний імпеданс нанокompозитних плівок зростають із вмістом оксиду алюмінію. Це дало ще один варіант адаптації акустичного опору нанокompозитної плівки для створення покриттів для високоякісних матеріалів, що використовуються у височастотних медичних ультразвукових перетворювачах.

Отже, дослідження релаксаційних характеристик нанокompозитних матеріалів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла є перспективним та буде інформативним для пояснення процесів, пов'язаних із впливом наночастинок на полімерну матрицю.

Діелектрична релаксаційна спектроскопія є одним з ефективних методів вивчення релаксаційних характеристик різних матеріалів, зокрема полімерних нанокompозитів. По результатам частотних залежностей уявної частини електричного модуля та тангенсу кута діелектричних втрат для полімерних нанокompозитних матеріалів можна судити про механізми руху макромолекул. Ці механізми значною мірою залежать від складу, структури та морфології полімерних нанокompозитів.

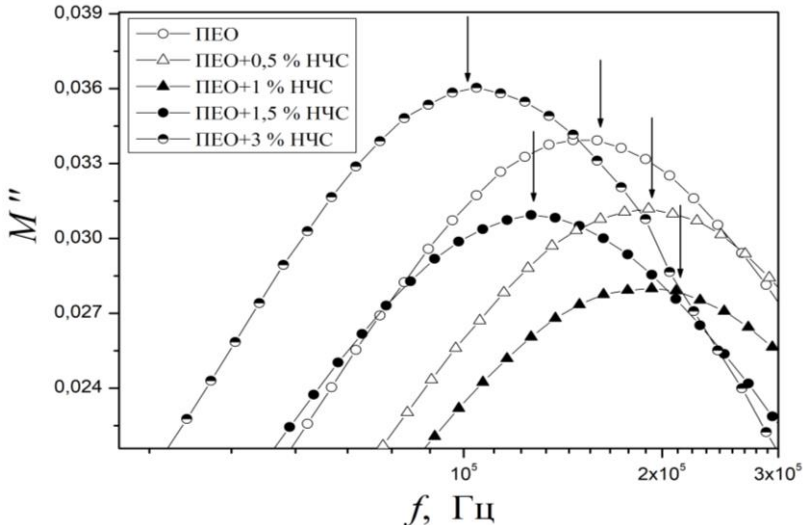


Рис. 3.11. Залежність уявної частини електричного модуля від частоти для нанокompозитів на основі ПЕО, наповненого НЧС.

Стрілками показані максимуми, які відповідають  $f_{\text{max}}$

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

Однією з величин, яка дає вичерпну інформацію про поведінку релаксаційних характеристик матеріалу, є електричний модуль. Використання електричного модуля дає деякі переваги в інтерпретації процесів об'ємної релаксації, оскільки варіації у великих значеннях діелектричної проникності та провідності на низьких частотах зведені до мінімуму. Використовуючи експериментально визначені величини дійсної та уявної частини імпедансу можна розрахувати дійсну та уявну частини електричного модуля:

$$M' = Z''\omega C_o, \quad (3.4)$$

$$M'' = Z'\omega C_o, \quad (3.5)$$

де  $C_o$  – ємність конденсатора «заповненого» вакуумом;  
 $\omega$  – циклічна частота.

Формалізм електричних модулів дає змогу уникнути маскування релаксації провідності і отримати додаткову інформацію про релаксаційні процеси в досліджуваних нанокompозитних системах. Спектри уявної частини комплексного електричного модуля для нанокompозитів на основі ПЕО та НЧС приведені на рис. 3.11.

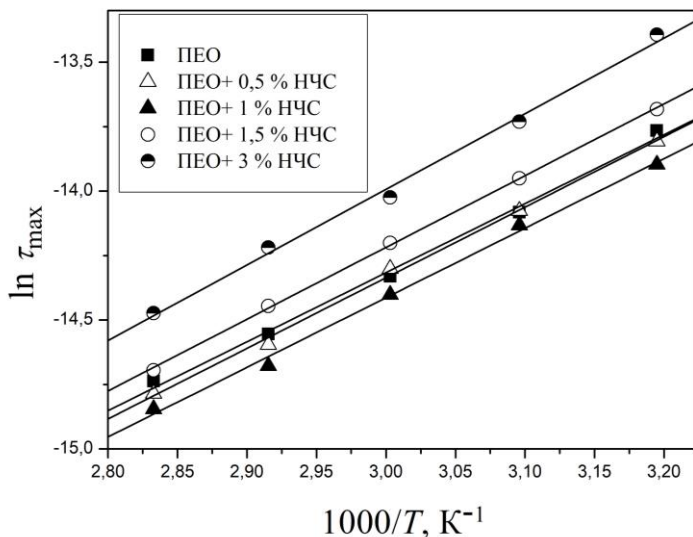


Рис. 3.12. Температурні залежності часів релаксації у напівлогарифмічних координатах для нанокompозитів ПЕО-НЧС.

Аналіз поданих на рис. 3.11 залежностей показує, що при введенні наповнювача в області концентрацій до 1% НЧС, спостерігається зсув областей релаксації у бік вищих частот, що пов'язано з підвищенням сегментальної рухливості у композитних системах. При вмісті 1% наповнювача спостерігається максимум сегментальної рухливості. При зростанні вмісту нанонаповнювача (більше 1%) спостерігається зсув областей релаксації у бік менших частот, що свідчить про зниження сегментальної рухливості макромолекул поліетиленоксиду.

Використовуючи вираз для часу релаксації, який відповідає максимуму, на рис. 3.11  $\tau_{\max} = 1 / (2\pi f_{\max})$ , а також значення  $f_{\max}$  із залежностей  $M''(f)$ , були розраховані спектри часів релаксації для нанокompозитів з різним вмістом наповнювачів. Температурні залежності часів релаксації у напівлогарифмічних координатах приведено на рис. 3.12.

Як видно з рис. 3.12, залежності  $\tau_{\max}(1/T)$  прямолінійні, що дає змогу описати їх за допомогою рівняння Арреніуса для часів релаксації:

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.6)$$

де  $E_a$  – енергія активації;  
 $k$  – стала Больцмана;  
 $\tau_0$  – час релаксації при  $T \rightarrow \infty$ .

**Таблиця 3.4.**

Розраховані релаксаційні характеристики нанокompозитів на основі ПЕО та НЧС.

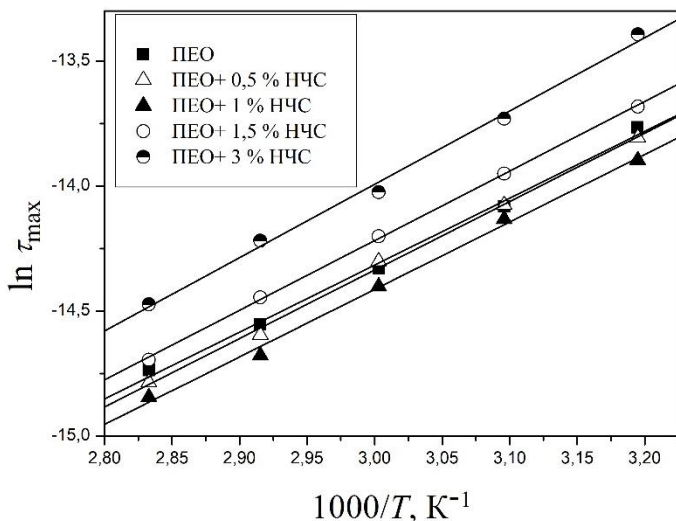
Назва зразка	$\tau_0 \cdot 10^{-10}$ , с	$E_a$ , $10^{-19}$ Дж	$E_a$ , eV
ПЕО	1,9	0,35	0,21
ПЕО+0,5 % НЧС	1,5	0,38	0,24
ПЕО+1 % НЧС	1,2	0,40	0,25
ПЕО+1,5 % НЧС	1,6	0,37	0,23
ПЕО+3 % НЧС	1,8	0,36	0,22

Результати розрахунку параметрів рівн. (3.6) з експериментальних даних наведено в табл. 3.4. Аналіз отриманих результатів показує, що енергія активації екстремально залежить від складу систем. Зі збільшенням вмісту наповнювача спостерігається спочатку зменшення часу релаксації, що є свідченням зростання молекулярної рухливості. При вмісті 1% нанонаповнювача у системі

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

спостерігається мінімальний час релаксації та, відповідно, максимальна енергія активації. Після досягнення критичної концентрації (1%) НЧС у системі час релаксації зростає, а енергія активації знижується. Порівнюючи значення  $E_a$  та  $\tau_{\max}$  для ненаповненого ПЕО та нанокompatитивних систем на його основі, можна зробити висновок, що з введенням нанонаповнювача, час релаксації поліетерних макромолекул знижується, а енергія активації зростає. Цей факт пояснюється «розрихленням» системи при введенні НЧС, що приводить до більшої рухливості макромолекул.

Для вивчення впливу НЧС на акустичні характеристики нанокompatитивів на основі ПЕО вивчали особливості проходження ультразвуку через досліджувані зразки. Результати досліджень приведені на рис. 3.13. З рис. 3.13 видно, що швидкість поширення ультразвуку ( $v$ ) зростає зі збільшенням вмісту наповнювача, проявляючи екстремальну поведінку. При цьому швидкість звуку зростає від 1510 м/с для ненаповненого ПЕО до майже 1690 м/с для матеріалу, який містить 1% НЧС. Аналогічне зростання величини  $v$  у концентраційному діапазоні до 1% було зафіксоване авторами роботи [28] для системи на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок. Після досягнення максимуму, величина  $v$  спадає (рис. 3.13).



**Рис. 3.13.** Залежність швидкості поширення ультразвуку та коефіцієнта затухання від вмісту НЧС для нанокompatитивів на основі ПЕО.

На рис. 3.13 приведено залежність коефіцієнта затухання ультразвуку ( $\alpha$ ) від вмісту наночастинок срібла. З рис. 3.13 видно, що дана концентраційна залежність також проявляє екстремальну поведінку. В області концентрацій від 0 до 1% відбувається різке зниження коефіцієнта затухання з 320 Нп/м до 135 Нп/м. Таке падіння пов'язане з утворенням «нескінченного» кластера із наночастинок срібла. При формуванні такого кластера утворюються шляхи передачі фононів. При цьому різко знижується дисипація енергії ультразвукових хвиль. Після досягнення максимуму, коефіцієнт затухання проявляє тенденцію до зростання, що, очевидно, корелює зі збільшенням величини  $\nu$ . Ці процеси пояснюються агрегацією частинок наповнювача.

Розподіл частинок наповнювача значно впливає на релаксаційні та акустичні характеристики досліджуваних матеріалів. При відносно невеликій кількості наповнювача (менше 1%) НЧС розподіляються рівномірно, що приводить до значного їх впливу на релаксаційні ( $E_a$  та  $\tau_{\max}$ ) та акустичні характеристики ( $\nu$  та  $\alpha$ ). Процес агрегації частинок НЧС нівелює вплив їх нанорозмірності через утворення частинок значно більшого розміру. Тому тенденція зміни досліджуваних характеристик у концентраційному діапазоні від 1 до 3% є оберненою до попередньої. Отже, 1% НЧС у системі є оптимальним, тому можна спрогнозувати, що при такому вмісті наповнювача функціональні характеристики будуть найбільш прийнятними для застосування такого матеріалу.

Аналізуючи критичну поведінку функціональних властивостей системи ПЕО-НЧС можна побачити, що при вмісті 1% наповнювача спостерігається екстремальна зміна більшості характеристик. Така критична поведінка пов'язана з характером розподілу наповнювача у полімерні матриці. Схематично характер розподілу частинок наповнювача у матриці наведено на рис. 3.14.

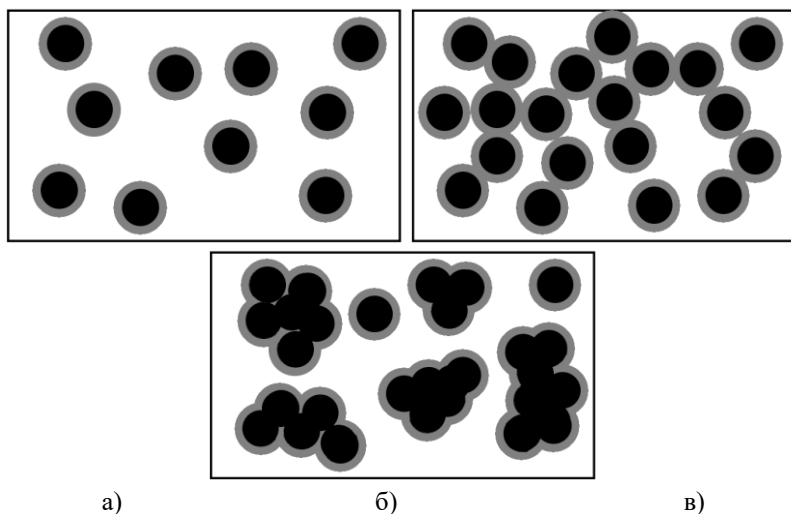


Рис. 3.14. Схематичне зображення розподілу НЧС у матриці ПЕО.  
Чорним кольором показано ядро зі срібла, а сірим – оболонка міжфазного шару.

Відомо, що навколо неорганічної наночастинки у нанокompatитній системі утворюється міжфазний шар [29]. Цей шар складається з іммобілізованих макромолекул полімеру, які не здатні утворювати компактну упаковку, тобто, цей шар є повністю аморфним. Зі зростанням частки такого шару система більше аморфізується. При невеликому вмісті наповнювача (менше 1%), завдяки потужній ультразвуковій обробці частинки НЧС рівномірно розподіляються у матриці (рис. 3.14а). Частка при цьому зростає міжфазного шару і досягає максимуму при вмісті наповнювача рівному 1%. При такому наповненні частинки ще не агрегують, а сумарна поверхня взаємодії між матрицею та наповнювачем є максимальною (рис. 3.14б). Після зростання вмісту наповнювача (більше 1%), частинки НЧС починають інтенсивно агрегувати, що призводить до зменшення площі взаємодії матриця-наповнювач (рис. 3.14в) [30]. У результаті частка міжфазного шару знижується, що приводить до зниження фрактальної розмірності та електропровідності, яка реалізується переважно завдяки переносу зарядів через аморфну область полімеру. Також на поверхні НЧС знаходяться макромолекули іонної рідини, які також роблять свій внесок у загальну електропровідність системи.

Отже, у результаті проведених досліджень встановлено, що

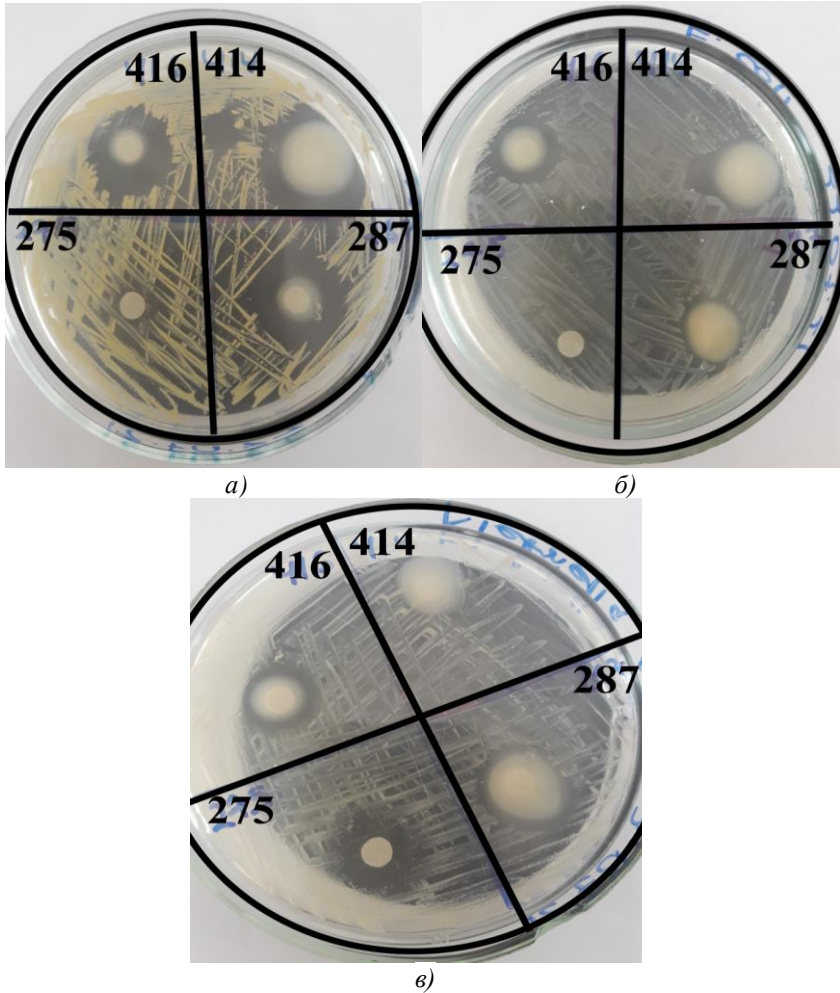
стабілізовані наночастинки срібла суттєво впливають на релаксаційні та акустичні характеристики полімерної матриці при відносно низьких концентраціях наповнювача (~ 1%). При цьому релаксаційні характеристики полімерної матриці (енергія активації та час релаксації) та акустичні (швидкість звуку та коефіцієнт затухання) проявляють екстремальну поведінку зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Визначено, що найбільший вплив на вивчені характеристики досліджуваних систем спостерігається при концентрації наночастинок срібла рівній 1%. Встановлено, що вирішальний вплив на релаксаційні та акустичні характеристики нанокompозитних систем на основі ПЕО мають процеси агрегації наповнювача, які нівелюють нанорозмірність частинок срібла.

### **3.7. Інгібуючі властивості полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла.**

Природне походження досліджуваних полімерних систем є свідченням їх лояльності до довкілля і до організму людини зокрема, що відкриває широкі перспективи їх застосування у біології, медицині, фармакології тощо. З огляду на це, слід було вивчити інгібуючі властивості цих матеріалів щодо грам-позитивних та грам-негативних бактерій. Нанокompозити на основі ПЕО та наночастинок срібла демонструють високу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli*. Після 24 год інкубування при 37°C спостерігалася наявність чистої зони навколо контурів плівок, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів (рис. 3.15 і табл. 3.5).

Встановлено, що антимікробна активність срібловмісних нанокompозитів залежить від вмісту наночастинок. Так, для системи, яка містить 0,5 мас. % наносрібла, не спостерігається інгібіція мікроорганізмів. Такий ефект пов'язаний із недостатньою кількістю наповнювача у системі. Для матеріалів, які містять 1 мас. % і більше НЧС, гальмується ріст усіх досліджуваних бактерій.





**Рис. 3.15.** Антимікробна активність срібловмісних наноконкомпозитів, на основі ПЕО щодо штамів *S. aureus* (а), *E. coli* (б) та *Klebsiella* (в).

**Таблиця 3.5.**

Значення діаметрів (у мм) зон затримки росту мікроорганізмів (зон інгібіції) у середовищі Мюллера-Хінтона.

Назва	<i>Staphylococcus aureus</i> (золотистий стафілокок)	<i>Escherichia coli</i> (кишкова паличка)	<i>Klebsiella</i> (Клебсієла)
275 (0,5 мас. % НЧС)	–	–	12 ± 2
287 (1,0 мас. % НЧС)	20 ± 2	13 ± 1	19 ± 1
416 (1,5 мас. % НЧС)	20 ± 1	16 ± 1	14 ± 2
414 (2,0 мас. % НЧС)	22 ± 1	16 ± 2	12 ± 1

Як і очікувалося, найвищу антимікробну активність проявляють зразки, які містять 2 мас. % наносрібла. Для цього зразка характерна зона інгібіції для бактерій золотистого стафілококу становить 22 мм, що є дуже близьким до ефекту антибіотиків. Отримане значення антимікробної активності для *S. aureus* виявилися значно вищими за значення, отримані авторами роботи [31] для покриттів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла. У вказаній роботі зона інгібіції при наповненні 2,5 мас. % наночастинок срібла становила 16 мм.

Отже, нанокompозитний матеріал, який містить 2 мас. % наночастинок срібла виявляє значну активність щодо *Staphylococcus aureus* (зона інгібування 22 мм). Розроблені матеріали з покращеними функціональними характеристиками в майбутньому можуть бути використані як антимікробні покриття, антимікробні плівки та креми, а також будівельні вироби з необхідними функціональними характеристиками та антимікробною функцією.

### Література до розділу 3

1. Wan J., Fan B., Thang S.H. Sonochemical preparation of polymer-metal nanocomposites with catalytic and plasmonic properties // *Nanoscale Adv.* –2021. – Vol. 3. – P. 3306-3315.,
2. Giliopoulos D., Zamboulis A., Giannakoudakis D., Bikiaris D., Triantafyllidis K. Polymer/Metal Organic Framework (MOF)

Nanocomposites for Biomedical Applications // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25, № 1. – P. 185.

3. Olmos D., González-Benito J. Polymeric Materials with Antibacterial Activity: A Review // *Polymers (Basel)*. – 2021. – Vol. 13, № 4. – P. 613.

4. Polívková M., Hubáček T., Staszek M., Švorčík V., Siegel J. Antimicrobial Treatment of Polymeric Medical Devices by Silver Nanomaterials and Related Technology // *Int. J. Mol. Sci.* – 2017. – Vol. 18. – P. 419.

5. Jokar M., Loeschner K., Nafchi A.M. Modeling of Silver Migration from Polyethylene Nanocomposite Package Response Surface Methodology // *International Journal of Food Engineering*. – 2016. – Vol. 2, № 2. – P. 96-102.

6. Sportelli M.C., Izzi M., Volpe A., Clemente M., Picca R.A., Ancona A., Cioffi N. Novel polyethylene oxide coatings implementing ultra-stable laser-ablated silver nanoparticles // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 507. – P. 145-156.

7. Lysenkov E.A., Klepko V.V., Golovanets V.M., Demchenko V.L. Electric field effect on the percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2014. – Vol. 59, № 9. – P. 906–914.

8. Lysenkov E.A., Klepko V.V., Lysenkova I.P. Features of Microstructure and Percolation Behavior of Polypropylene Glycol, Filled by Multiwalled Carbon Nanotubes // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2017. – Vol. 9, № 5. – P. 05021.

9. Lysenkov E.A., Lobko E.V., Klepko V.V., Lysenkova I.P. Influence of the various preparation methods on percolation behavior of the systems based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes // *Functional materials*. – 2018. – 25 (1). – P. 75-81.

10. Electrical and Thermal Properties of Polyethylene/Silver Nanoparticle Composites Mohammad Jouni,<sup>1,2</sup> Abderrahim Boudenne,<sup>3</sup> Gise` le Boiteux,<sup>1</sup> Vale` rie Massardier,<sup>2</sup> Bertrand Garnier,<sup>4</sup> Anatoli Sergeï POLYMER COMPOSITES—2013 778-786

11. Effect of nanoparticle shape on the conductivity of Ag nanoparticle poly(vinyl alcohol) composite films Sidhharth Sirohi,<sup>a</sup> Avneesh Mittal,<sup>a\*</sup> Ratyakshi Nain,<sup>a\*</sup> Nishant Jain,<sup>a</sup> Ravinder Singh,<sup>a</sup> Saiyam Dobhal,<sup>a</sup> Balaram Pania and Dambarudhar Parida *Polym Int* (2019)

12. Rivière, Lisa and Causse, Nicolas and Lonjon, Antoine and Dantras, Eric and Lacabanne, Colette Specific heat capacity and thermal conductivity of PEEK/Ag nanoparticles composites determined by Modulated-

Temperature Differential Scanning Calorimetry. (2016) Polymer Degradation and Stability, vol. 127. pp. 98-104.

13. Sotirios A. Grammatikos, Richard J. Ball, Mark Evernden, Ryan G. Jones, Impedance spectroscopy as a tool for moisture uptake monitoring in construction composites during service, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 105, 2018, Pages 108-117,

14. J. Ross Macdonald, William B. Johnson Fundamentals of Impedance Spectroscopy in Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Third Edition Editor(s):Dr. Evgenij Barsoukov, Dr. J. Ross Macdonald / John Wiley & Sons, Inc. 2018 P. 1-20

15. Galvanostatic deposition of manganese oxide films for super capacitive application and their fractal analysis Avtar Singh<sup>1,2</sup> & Davinder Kumar<sup>1,2</sup> & Anup Thakur<sup>2</sup> & Nidhi Gupta<sup>2</sup> & Vandana Shinde<sup>3</sup> & B. S. Saini<sup>4</sup> & Raminder Kaur Ionics (2021) 27:2193–2202

16. Farea M.O., Abdelghany A.M., Oraby A.H. Optical and dielectric characteristics of polyethylene oxide/sodium alginate-modified gold nanocomposites. *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 37621.

17. Kumar K.N., Kang M., Sivaiah K., Ravi M., Ratnakaram Y.C. Enhanced electrical properties of polyethylene oxide (PEO) + polyvinylpyrrolidone (PVP):Li<sup>+</sup> blended polymer electrolyte films with addition of Ag nanofiller. *Ionics.* 2015. Vol. 22. P. 815–825.

18. Chen Q., Shen Y., Zhang S. et al. Polymer-based Dielectrics With High Energy Storage Density. *Annual Review of Materials Research.* 2015. Vol. 45. P. 433–445.

19. Jinhang D., Shunliang M., Chuntian Y., L. et al. Effect of Nano Silver Modification on the Dielectric Properties of Ag@TiO<sub>2</sub>/PVDF Composites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2021. Vol. 36. P. 303–310.

20. Samet M., Kallel A., Serghei A. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of composite materials: Scaling laws and applications. *Journal of Composite Materials.* 2022. Vol. 56 (20). P. 3197–3217.

21. Wang Z., Fang M., Li H., Wen Y., Wang C., Pu Y. Enhanced dielectric properties in poly(vinylidene fluoride) composites by nanosized Ba(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> powders. *Compos. Sci. Technol.* 2015. Vol. 117. P. 410–416.

22. Chen G., Wang X., Lin J., Yang W., Li H., Wen Y. Interfacial Polarity Modulation of KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles and Its Effect on Dielectric Loss and Breakdown Strength of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites with High Permittivity. *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120. P. 28423–28431.

23. I. Bouknaitir et al., “Thermal properties and electric modulus approach to the analysis of dielectric relaxation of nanocomposites based on carbon dots,” *Polymer Composites*, p. 1-8. 2019

24. G. Sahu, M. Das, M. Yadav, B. P. Sahoo, and J. Tripathy, “Dielectric Relaxation Behavior of Silver Nanoparticles and Graphene Oxide Embedded Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Film: An Effect of Ionic Liquid and Temperature,” *Polymers*, Vol. 12, p. 374. 2020.

25. S. More, R. Dhokne, and S. Moharil, “Dielectric relaxation and electric modulus of polyvinyl alcohol–Zinc oxide composite films,” *Mater. Res. Express*, Vol. 4, p. 055302. 2017.

26. V. Shilov, V. Sperkach, Y. Sperkach, and A. Strybulevych, “Acoustic Relaxation of Liquid Poly(tetramethylene oxide) with Hydroxyl and Acyl Terminal Groups,” *Polymer Journal*, Vol. 34, № 8, pp. 565-574. 2002.

27. R. Zhang, W. Cao, Q. Zhou, J. H. Cha, K. K. Shung, and Y. Huang, “Acoustic Properties of Alumina Colloidal/Polymer Nano-Composite Film on Silicon,” in *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 54, № 3, pp. 467-469. 2007

28. V. V. Klepko, B. B. Kolupaev, E. A. Lysenkov, and M. O. Voloshyn, “Viscoelastic properties of filled polyethylene glycol in the megahertz frequency band,” *Materials Science*, Vol. 47, №1, pp. 14-20. 2011.

29. Jin Huang, Jiajia Zhou\*, and Mingjie Liu Interphase in Polymer Nanocomposites // *JACS Au* 2022, 2, 2, 280–291

30. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation Sweta Shrestha, Bo Wang, Prabir Dutta *Advances in Colloid and Interface Science* 279 (2020) 102162.

31. Rujitanaroj P., Pimpha N., Supaphol P. Preparation of Ultrafine Poly (ethylene oxide) / Poly (ethylene glycol) Fibers Containing Silver Nanoparticles as Antibacterial Coating // 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. – 2007. – 1065-1070.

## РОЗДІЛ 4

# СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ АНТИМІКРОБНИХ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Полімерні наноматеріали, які місять неорганічні наночастинки, відіграють важливу роль у сучасному житті. Завдяки поєднанню властивостей органічної та неорганічної складової такі матеріали мають унікальні характеристики [1]. Полімерні наноккомпозити мають дуже широкий спектр застосувань: від конструкційних матеріалів до сенсорів та імплантів [2, 3]. Однією з перспективних областей застосування наноккомпозитних матеріалів є захист поверхонь різних предметів від впливу зовнішніх чинників. Змінюючи тип, розміри, форму, просторовий розподіл нанонаповнювача можна створювати багатофункціональні покриття різного призначення, зокрема антикорозійні, антимікробні тощо [4].

Створення антимікробних покриттів є предметом інтенсивних досліджень протягом останніх років [5]. Такі матеріали знаходять широке застосування у медицині, фармації, харчовій промисловості. Серед різноманітних антибактеріальних наноматеріалів найбільш перспективним є наночастинки срібла (НЧС), які виявляють значно більшу антибактеріальну активність порівняно з іншими нанонаповнювачами [6]. Крім того, НЧС мають антибактеріальну дію широкого спектру та знищують різноманітні бактерії, які існують у повсякденному побуті, внутрішньолікарняних середовищах та промислових процесах, у тому числі стійкі до антибіотиків [7]. Таким чином, дуже перспективним є покриття поверхонь за допомогою НЧС для широкого антибактеріального ефекту. Проте створювати покриття лише з наночастинок срібла викликає багато труднощів, зокрема агрегація НЧС, неконтрольоване вивільнення іонів срібла та сприяння адгезії бактерій значно знижують антибактеріальну дію наносрібла [8].

#### **4.1. Синтез та властивості антимікробних полімерних покриттів на основі поліуретану та наночастинок срібла.**

Одним із перспективних матеріалів для створення срібловмісних полімерних нанокompatитів є поліуретани [9]. Ці матеріали характеризуються поєднанням міцності, еластичності та біосумісності і мають великий потенціал для запобігання агрегації наносрібла та формування однорідних покриттів на різних поверхнях [10]. Полімерні срібловмісні наноматеріали також можуть контролювати вивільнення іонів срібла для тривалого антибактеріального ефекту та зниження цитотоксичності [11].

Описано багато підходів до отримання нанокompatитів на основі поліуретанів, наповнених колоїдним сріблом, як в аспекті способу формування таких матеріалів, так і методами введення до їх складу срібла як біоактивного компоненту [12-14]. Однак, незалежно від методів отримання, актуальною лишається проблема агрегації нанонаповнювача в структурі таких матеріалів через його високу здатність до дифузії, що обумовлює зміну розподілу та характер взаємодії НЧС з полімерною матрицею, зниження їх антимікробної активності та зміну фізико-хімічних властивостей. При цьому відомі дослідження в даній області є фрагментарними, а інформація про вплив структурних особливостей таких нанокompatитів на їх функціональні властивості є дуже обмеженою. Тому метою нашої роботи був синтез нових антимікробних срібловмісних покриттів на основі поліуретану та вивчення впливу наночастинок срібла на їх структуру та функціональні характеристики.

***Матеріали.*** Для синтезу антимікробних покриттів було використано політетраметиленгліколь (ПТМГ) ММ 1000 г/моль, який вакуумували при залишковому тиску 1-3 мм.рт.ст за температури 70-80°C протягом 6 год; ДМФА переганяли при залишковому тиску 1-3 мм рт. ст, а етанол та діетиловий етер використовували без перегонки.

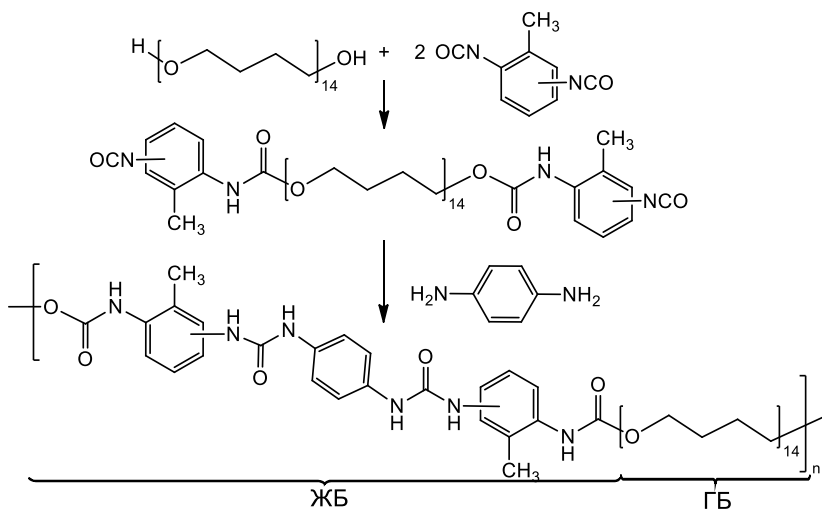


Рис. 4.1. Схема синтезу ПУ.

Як матричний полімер для отримання нанокompatитів на основі НЧС в даній роботі використано ПУ сегментованої будови (рис. 4.1). Як гнучколанцюгову складову (гнучкий блок (ГБ)) використано ПТМГ ММ 1000 г/моль. Для формування жорсткого блоку (ЖБ) застосували толуїлендіізоціанат (суміш 2,4- та 2,6-ізомерів в масовому співвідношенні 4:1 відповідно) і 1,4-фенілендіамін. Значна енергія когезії між жорсткими блоками, утворюваними при їх реакції, сприяє формуванню доменної мікрофазової структури ПУ та забезпечує їх високі механічні характеристики, зокрема поєднання міцності та гнучкості.

ПУ отримували за типовою для хімії поліуретанів схемою в дві стадії (рис. 4.1). На першій стадії отримували ізоціанатний формполімер реакцією ПТМГ з двократним мольним надлишком толуїлендіізоціанату в масі при  $80^\circ\text{C}$  в тоці сухого азоту. Контроль реакції здійснювали за вмістом ізоціанатних груп титриметричним методом. На другій стадії кінцеві ізоціанатні групи отриманого формполімеру обробляли 1,4-фенілендіаміном за співвідношення  $\text{NCO}:\text{NH}_2 = 1:1$  в 10% розчині в ДМФА до повного вичерпання ізоціанатних груп за даними ІЧ-спектроскопії. ПУ використовували у вигляді 10% розчину в ДМФА при отриманні композицій з НЧС. Як видно з наведеної формули, олігоетерна гнучка складова ковалентно



## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

зв'язана з жорстким сечовинним блоком ММ 608 г/моль, який складається з двох молекул діізоціанату і однієї молекули діаміну. Масове співвідношення між жорсткою (ЖБ) і гнучкою складовою (ГБ) в ПУ становить ~1:1.6 (рис. 4.1).

Як наповнювач використовували стабілізовані наночастинки срібла з низьким (НЧС↓) та високим (НЧС↑) вмістом гіперрозгалуженої іонної рідини. Методики синтезу наночастинок описані у підрозділі 2.1.

**Приготування нанокompозитних покриттів.** Нанокompозити ПУ з НЧС отримували ультразвуковим диспергуванням НЧС в 10% розчині ПУ в ДМФА з наступ упарюванням розчинника та вакуумуванням отриманих пліткових матеріалів (залишковий тиск 3-5 мм рт. ст.) при 60-70°C протягом 4 год. Вміст НЧС в кінцевих матеріалах складав 2% мас. За нанокompозитними полімерними матеріалами отриманими з використанням НЧС↓ та НЧС↑ закріплено аббревіатури ПУ-НЧС↓ та ПУ-НЧС↑ відповідно.

**Дослідження.** ІЧ-спектри з перетворенням Фур'є знімали на спектрофотометрі «TENSOR 37» (Bruker, Німеччина) в спектральній області 600-4000 см<sup>-1</sup>.

Отримані зразки досліджували методом ширококутової рентгенографії на дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія), з використанням CuK<sub>α</sub>-випромінювання ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) і графітового монохроматора. Дослідження виконували методом автоматичного покрового сканування в режимі  $U = 30 \text{ кВ}$ ,  $I = 30 \text{ мА}$  у інтервалі кутів розсіювання від 3,0 до 80 градусів, час експозиції становив 5 с.

Ефективний розмір кристалітів ПТМГ розраховували за формулу Шеррера [15].

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m}, \quad (4.1)$$

де  $\beta$  – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке зазвичай визначається як ширина максимуму на половині його висоти («півширина» максимуму) після попереднього вирахування фонового розсіяння;

$k$  – коефіцієнт, що залежить від кристаліту (якщо форма не відома, то  $k = 0,9$ );

$\theta_m$  – кутове положення дифракційного максимуму.

Для розрахунків ефективного розміру кристалітів для НЧС, введених у полімерну матрицю використовували півширину найбільш інтенсивного максимуму при 38°.

Морфологічні особливості отриманих НЧС досліджували методом просвічувальної електронної мікроскопії з використанням мікроскопа РЕМ-125К (Україна).

Дослідження температурних залежностей теплового потоку виконували в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур від  $-100^{\circ}\text{C}$  до  $150^{\circ}\text{C}$  при швидкості нагрівання  $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі DSC-60 Plus (Shimadzu, Японія). Абсолютна похибка визначення температури фазових та релаксаційних переходів становила  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Ступінь кристалічності нанокompозитів на основі ПУ та НЧС розраховували із залежностей теплового потоку від температури за допомогою рівняння:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}}, \quad (4.2)$$

де  $\Delta H_m$  – виміряна ентальпія плавлення,  $\Delta H_{m,c}$  – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімера (для ПТМГ,  $\Delta H_{m,c} = 88$  Дж/г [16]).

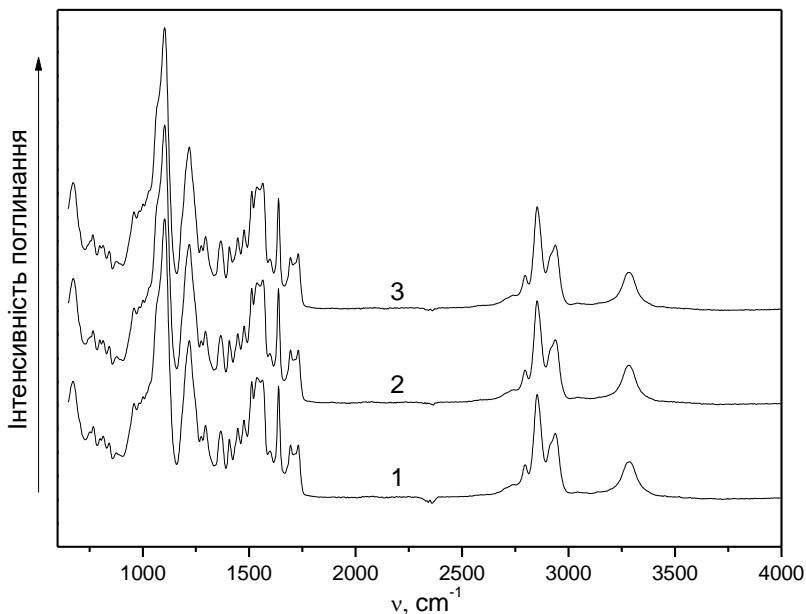
Антимікробну активність наночастинок срібла вивчали методом дифузії в агар на твердому поживному середовищі Мюллера-Хінтона для бактерій та середовищі Сабуро – для кандид. Чашки Петрі з поживним середовищем засівали  $10\mu\text{L}$  інокуляту тест-мікроорганізмів *S. Aureus*, *E. coli* та *C. albicans* з розрахунку  $10^8$  КУО/мл. Після інкубування протягом 24 год при температурі  $37^{\circ}\text{C}$  вимірювали ширину зони інгібуції.

Антимікробну активність нанокompозитних покриттів вивчали шляхом дослідження козвितку колоній мікроорганізмів на поверхні матеріалу. Для цього на поверхню покриття наносили тестову культуру бактерій та грибків з концентрацією мікроорганізмів рівною  $10^8$  КУО/мл. Після 48 годин інкубування при температурі  $37^{\circ}\text{C}$  досліджували кількість живих мікроорганізмів у інокуляті на поверхні синтезованих нанокompозитів.

Оскільки синтезовані НЧС є нерозчинними в органічних розчинниках, то при отриманні нанокompозитів їх вводили до складу ПУ з використанням ультразвукового диспергування в кількості 2% мас. в розчині в ДМФА. Такий вміст НЧС було обрано як доцільний для реалізації антимікробної активності, оскільки згідно [17-19] антимікробна активність полімерних нанокompозитів на основі НЧС проявляється при їх вмісті 1-2% мас.

Для встановлення особливостей хімічної будови нанокompatитних покриттів на основі ПУ використовували метод ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є. На рис. 4.2 приведені ІЧ-спектри поглинання ненаповненого/вихідного ПУ (1) та нанокompatитів ПУ- НЧС↓ (2) і ПУ- НЧС↑ (3) на його основі. Спектр ненаповнений/вихідного ПУ (рис. 4.2, крива 1) характеризується смугами поглинання  $\nu$  су C-O-C ( $1099\text{ cm}^{-1}$ ) та  $\nu$  as C-O-C ( $1218, 1294\text{ cm}^{-1}$ ) етерних груп,  $\delta$  су C-H<sub>(CH<sub>3</sub>)</sub>,  $\delta$  as C-H<sub>(CH<sub>3</sub>)</sub>,  $\delta$  C-H<sub>(CH<sub>2</sub>)</sub> ( $140\text{ cm}^{-1}$ ) та  $\nu$  C-H<sub>(CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</sub>, ( $2723, 2795, 2853, 2936\text{ cm}^{-1}$ ) метильних та метиленових груп,  $\nu$  ar C-C ( $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) ароматичної складової,  $\nu$  C-N ( $1367\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta$ N-H,  $\nu$  су N-C=O (амід (II)  $1512, 1535, 1562\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu$  NHC=O (амід (I)  $1637, 1691, 1730\text{ cm}^{-1}$ ) та  $\nu$  N-H ( $3283\text{ cm}^{-1}$ ) карбаматних та карбамідних груп.

Спектри нанокompatитів ПУ- НЧС↓ та ПУ- НЧС↑ (рис. 4.2, криві 2 і 3 відповідно) практично ідентичні такому вихідного ПУ як наслідок слабого впливу взаємодії НЧС з ПУ на спектральні характеристики композитів при даній концентрації наповнювача.



**Рис. 4.2.** ІЧ-спектри для ненаповненого ПУ (1) та нанокompatитів ПУ- НЧС↓ (2) та ПУ- НЧС↑ (3).

Особливості структуроутворення у системах ПУ-НЧС на масштабному рівні до 5 нм вивчали методом ширококутового розсіяння рентгенівських променів. На рис. 4.3 наведено дифракційні криві для ненаповненого ПУ та нанокомпозитів на основі ПУ, які містять НЧС різного типу. З рис. 4, крива 1 видно, що для ненаповненого ПУ спостерігається дуже широкий дифракційний максимум в області кутів від 13 до 30°. Відомо, що ПТМГ, який входить до складу ПУ, є кристалічним полімером, однак при полімеризації значно знижується його кристалічність [20]. Причиною значного зниження кристалічності ПТМГ є його низька молекулярна маса та сегментована будова ПУ (наявність гнучких етерних та жорстких уретансечовинних блоків). Зокрема, при синтезі ПУ ПТМГ утворює гнучкі олігоетерні блоки, а толуїлендіізоціанат в поєднанні з 1,4-фенілендіаміном формує жорсткі уретансечовинні блоки, схильні до утворення сильних міжмолекулярних зв'язків з реалізацією мікрофазоворозділеної структури. Останнє обумовлює значне зниження рухливості олігоетерних сегментів та, відповідно, їх здатності до утворення кристалічних структур [21].

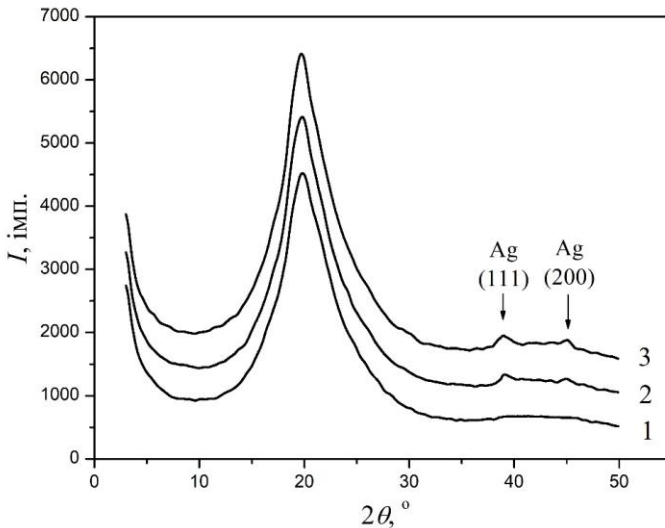
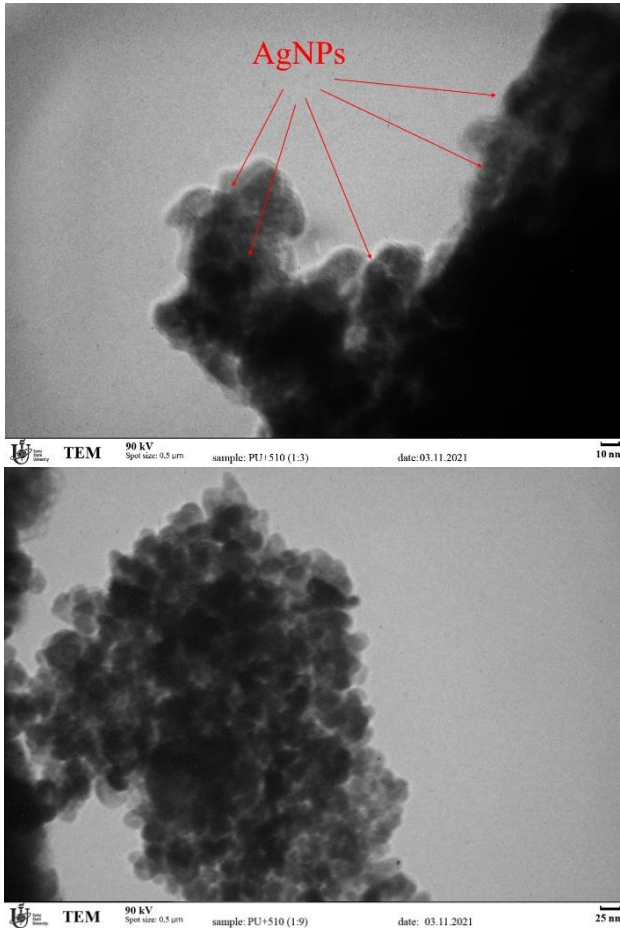


Рис. 4.3. Дифракційні криві для ненаповненого ПУ (1) та нанокомпозитів на основі ПУ, які містять НЧС↓ (2) та НЧС↑ (3).

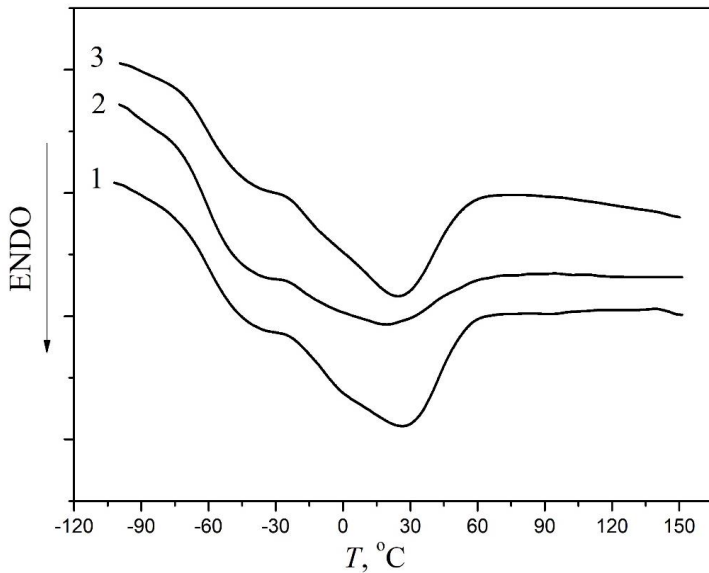
При введенні до складу системи НЧС, їх дифракційні криві змінюються (рис. 4.3, криві 2, 3). Характерною відмінністю дифракційних кривих для нанонаповнених на ненаповненого ПУ є присутність двох дифракційних піків при  $38$  та  $45^\circ$ . Ці максимумами вказують на наявність у системі кристалічної структури срібла і відповідають площинам (111) та (200) відповідно [22]. Присутність таких максимумів на дифрактограмі для полімерних наноконструктивів вказує на наявність наночастинок срібла у їх складі. Низька інтенсивність дифракційних піків срібла пояснюється низьким контрастом між розсіянням матриці та наповнювача через невисокий вміст наночастинок у системі. Порівнюючи інтенсивність та ширину на половині висоти для дифракційних піків, які відповідають за структуру срібла для систем, що містять НЧС $\downarrow$  та НЧС $\uparrow$ , можна зробити висновок, що у випадку наповнення НЧС $\uparrow$  формуються кристаліти срібла більшого розміру.

Для встановлення структурної організації НЧС на масштабному рівні більше  $10$  нм використовували метод просвічуючої електронної мікроскопії. На рис. 4.4 наведено мікрофотографії для наноконструктивних систем на основі ПУ та НЧС. Ультратонкі зразки з гладкою поверхнею для ПЕМ-досліджень формували з розчину ПУ в ДМФА з диспергованими ультразвуком в ньому НЧС. При цьому вивчали стабілізуючий вплив макромолекул ПУ на структуру НЧС. З рис. 5 видно, що в структурі досліджуваних матеріалів наявні наночастинки. Їх розмір варіюється від  $7$  до  $12$  нм у випадку НЧС $\downarrow$  та від  $12$  до  $19$  нм для НЧС $\uparrow$  із достатньо вузьким розподілом за розмірами. Також із рис. 4.4 видно, що утворені НЧС здатні до агрегації та формують розподібні структури.



**Рис. 4.4.** Фотографії ПЕМ синтезованих нанокompatивів на основі ПУ, які місять НЧС↓ (а) та НЧС↑ (б) при збільшенні 108000 та 81000 відповідно.

Утворення різних за розміром наночастинок срібла та їх просторова організація значно впливають на властивості, зокрема теплофізичні, отриманих покриттів на основі ПУ. На рис. 4.5 наведено результати ДСК для матеріалів на основі ПУ у інтервалі температур від -100 до 150°C.



**Рис. 4.5.** ДСК криві для ненаповненого ПУ (1) та нанокompозитів на основі ПУ, які місять НЧС↓ (2) та НЧС↑ (3).

З рис. 4.5 видно, що на кривих для всіх досліджуваних систем спостерігається два температурних переходи: перехід склування, який відбувається в області температур  $-80 - -30^{\circ}\text{C}$ , та процес плавлення, в інтервалі від  $-30$  до  $60^{\circ}\text{C}$ . Основні теплофізичні характеристики для досліджуваних покриттів наведено у табл. 4.1.

**Таблиця 4.1.**

Теплофізичні характеристики нанокompозитних покриттів на основі ПУ.

	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$T_m, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж}/\text{г}$	$\chi, \%$
ПУ	-57,9	0,12	28,4	7,4	8,4
ПУ-НЧС↓	-60,2	0,10	24,1	4,1	4,6
ПУ-НЧС↑	-59,7	0,10	26,3	5,4	6,1

З рис. 4.5 та табл. 4.1 видно, що введення НЧС різних розмірів суттєво впливає на кінцеві теплофізичні властивості отриманих нанокмпозитів. Введення НЧС приводить до зниження температури склування поліуретанової матриці, що є типовим ефектом пластифікації. Такий ефект спостерігали автори роботи [23], де зниження температури склування при введенні 10% НЧС, стабілізованого поліестером, у матрицю ПУ становило 1,5°C. При цьому НЧС знижують кооперативну рухливість макромолекул ПУ. Навколо наночастинок утворюється граничний шар із молекул ПУ, які є стерично обмеженими та втрачають рухливість. Це приводить до зниження частки полімерних ланцюгів ПУ, які здатні до склування, на що вказує зменшення стрибка теплосмості при склуванні ( $\Delta C_p$ ) (табл. 1). НЧС також впливають і на залишки кристалічної фази ПТМГ, який входить до складу ПУ. Так, при введенні наночастинок ступінь кристалічності полімерної матриці знижується з 8,4% для ненаповненого ПУ до 4,6% у випадку наповнення НЧС↓ та до 6,1% для систем із НЧС↑. При цьому кристали, які формує ПТМГ, стають меншими та більш дефектними, на плавлення яких треба затратити менше енергії.

Порівнюючи вплив розмірів наночастинок на температуру плавлення отриманих покриттів, можна зробити висновок, що частинки меншого розміру мають більший вплив на  $T_m$ . При цьому  $T_m$  знижується приблизно на 4°C при наповненні НЧС (1:3), тоді як при введенні НЧС↑ зниження  $T_m$  становить близько 2°C. Такий ефект забезпечується кращою сумісністю НЧС↓ із полімерною матрицею.

Оскільки наночастинок срібла мають високу антимікробну активність, подальшим етапом нашої роботи було дослідження інгібуючої здатності полімерних нанокмпозитних покриттів, які містили НЧС.

Перед дослідженням антимікробних властивостей поліуретанових покриттів вивчали вплив наночастинок у порошкоподібному стані на грам-позитивні, грам-негативні бактерії та мікотичну флору диско-дифузійним методом. Встановлено, що НЧС проявляють дуже високу інгібуючу здатність відносно *S.aureus*, *E. coli* та *C. albicans*. При цьому для наночастинок срібла ширина зони інгібіції для *S.aureus* становила 30 мм, для *E. coli* – 12 мм, а для *C. albicans* – 34 мм.

Для вивчення антимікробних властивостей отриманих нанокмпозитних поліуретанових покриттів досліджували здатність тестових культур мікроорганізмів утворювати біоплівку на границі тверда-газоподібна фази. Для цього на поверхню покриття наносили тестову культуру бактерій та грибків з концентрацією мікроорганізмів



## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

рівною  $10^8$  КУО/мл. Після 48 годин інкубування досліджували кількість живих мікроорганізмів у інокуляті на поверхні синтезованих нанокompatитів. Результати досліджень наведено у табл. 4.2.

**Таблиця 4.2.**

Концентрація мікроорганізмів у інокуляті на поверхні досліджуваних матеріалів через 48 год після інкубації.

	<i>S. aureus</i> (КУО/мл)	<i>E. coli</i> (КУО/мл)	<i>C. albicans</i> (КУО/мл)
ПУ	$5 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
ПУ-НЧС↓	$4 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$
ПУ-НЧС↑	$7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^4$

З отриманих результатів (табл. 2) видно, що синтезовані нанокompatитні матеріали проявляють антимікробні властивості. Після інкубування на поверхні ненаповнених ПУ залишилися активні колонії мікроорганізмів, концентрація яких знизилась у 2-10 разів, проте залишалась на достатньо високому рівні – порядку  $10^7$  КУО/мл. При наповненні систем НЧС↓ концентрація всіх типів мікробів значно знижується. Порівняно з початковою концентрацією мікроорганізмів, рівною  $10^8$  КУО/мл, їх концентрація знизилась на два десяткових порядки у випадку бактерій та на три порядки у випадку мікотичної флори. Результати для системи ПУ-НЧС↑ виявилися майже аналогічними. Відмінністю є дещо гірша інгібувальна активність відносно бактерій *E. coli*, яка пояснюється більшими розмірами наночастинок срібла у системі.

Порівнюючи антимікробні властивості синтезованих матеріалів та існуючих аналогів, можна зробити висновок, що стабілізація НЧС приводить до зростання інгібувальної здатності. Так, наприклад, при наповненні ПУ нестабілізованими НЧС, останні агрегували, збільшуючи ефективний розмір наповнювача, який може взаємодіяти з мікроорганізмами [24]. Для таких систем при наповненні НЧС концентрація бактерій *E. coli* знизилася у 2 рази, тоді як для матеріалів ПУ-НЧС, описаних у цій роботі, таке зниження становило 2-2,5 десяткових порядки. Стабілізація наночастинок приводить до їх кращого розподілу у полімерній матриці та кращій антимікробній активності. У випадку синтезу матеріалу на основі ПУ та НЧС, стабілізованих за допомогою ПЕГ, вдалося знизити концентрацію як грам-позитивних, так і грам-негативних бактерій на 2 десяткових порядки [25].

Синтезовані у роботі системи мають не лише покращену інгібувальну здатність, а й є більш стійкими антибактеріальними матеріалами. Вибір саме такого складу поліуретанової матриці у перспективі може забезпечити кращу стійкість, що забезпечується наявністю ПТМГ, який, порівняно з іншими аліфатичними олігоестердіолами, які використовуються для синтезу ПУ, характеризується нижчою біодеградабельною здатністю [26].

#### **4.2. Вплив методу введення наночастинок срібла на структуру та властивості антимікробних покриттів на основі поліуретану.**

Протягом останніх двох десятиліть найбільш цікавими для вивчення залишаються полімерні композиційні матеріали, що містять наночастинок металів різної природи. Інтерес до таких матеріалів пояснюється, перш за все, їх унікальними властивостями та експлуатаційними характеристиками. Залежно від вибору полімерної матриці та нанонаповнювача, можна отримати матеріал із необхідними властивостями [27].

Суттєвий вплив на кінцеві властивості нанокompозитних матеріалів має спосіб їх отримання. Найпоширенішими методами введення наночастинок у полімерну матрицю є екструдювання [28, 29], ультразвукове диспергування [30, 31], золь-гель синтез [32, 33] та полімеризація *in situ* [34, 35]. Кожен метод має свої переваги та недоліки і може бути використаний для певної комбінації полімеру та нанонаповнювача.

Методи одержання полімерних нанокompозитів, що містять НЧС, можна розділити на дві групи: одностадійний і двостадійний [36]. У одностадійному методі срібло та полімер, який служить стабілізатором для наночастинок срібла, змішують у розчині або розплаві. Для цього методу необхідно використовувати селективні розчинники, щоб можна було розчинити як прекурсор, так і полімер.

Лютаков та ін. запропонували просту одностадійну процедуру отримання *in situ* наночастинок срібла в полімерних тонких плівках [37]. Наночастинок отримували реакцією *N*-метилпіролідону з сіллю срібла в напівсухій полімерній плівці. Було виявлено, що антимікробні властивості плівок поліметилметакрилат-наносрібло залежать від концентрації НЧС, їх розміру та розподілу. Автори дійшли висновку, що прямий синтез НЧС у полімері має ряд переваг; незважаючи на те, що це дозволяє уникнути трудомісткого змішування НЧС з

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

---

полімерною матрицею, рівномірний розподіл срібла в полімерних плівках досягається без необхідності додаткової стабілізації. Але цей метод має і свої недоліки, головним з яких є обмежена кількість полімерів, що використовуються в якості матриці.

У двостадійному методі отримання нанокомпозитів полімерні матриці або НЧС синтезують окремо, а потім з'єднують два компоненти. Наприклад, на першому кроці Демченко та ін. синтезували полімерну матрицю на основі пектину та поліетиленіміну [38]. Потім проводили термохімічне відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  у полімерних плівках шляхом нагрівання до 100–160°C протягом 5–30 хв. Таким чином вдалося отримати рівномірно розподілені наночастинки срібла в полімерній матриці. У роботі [18] автори спочатку синтезували стабілізовані НЧС, а потім вводили їх у розплавлену полімерну матрицю поліетиленоксиду. Нанокомпозит з 1% НЧС проявляв значну активність щодо *Klebsiella* (зона інгібування 19 мм), а матеріал з 2% НЧС виявляв значну активність щодо *S. aureus* (зона інгібування 22 мм). Однак, під час процесу змішування з полімером через високу в'язкість розплавлених полімерів або полімерного розчину НЧС мають тенденцію агрегувати та втрачати свої антимікробні властивості [39]. Для вирішення цієї проблеми використовується метод полімеризації *in situ* мономеру в присутності НЧС [35].

Досліджено вплив методів одержання на властивості полімерних нанокомпозитів, що містять НЧС [40]. За допомогою екстракту зеленого чаю відновлювали іони  $\text{Ag}^+$  до наночастинок срібла з подальшим введенням їх у полімолочну кислоту (ПМК) (механічний метод) та відновлювали іони  $\text{Ag}^+$  у полімерній матриці ПМК-пальмітат срібла (метод *in situ*). Встановлено, що механічний метод забезпечує середній розмір наночастинок срібла в ПМК близько 16 нм, тоді як при формуванні зразків методом *in situ* їх середній розмір становив 3,7 нм. Показано, що срібловмісні нанокомпозити, сформовані *in situ*, виявляють антимікробну активність щодо грампозитивної бактерії *S. aureus*, грамнегативних бактерій *E. coli*, *P. aeruginosa* та грибового збудника *C. albicans*, а активність зразків збільшується зі збільшенням концентрації наночастинок. Срібловмісні нанокомпозити, сформовані механічним способом, не виявили антимікробної активності. Недоліком механічного способу введення є неконтрольована агрегація частинок наповнювача, оскільки раніше НЧС синтезували без стабілізації. Метод *in-situ* формування НЧС у полімерній матриці забезпечує їх високу поверхневу стабільність і відтворюваність. Однак, недоліком методу є необхідність використання небезпечних і

дорогих реагентів, а також наявність їх слідів у НЧС і отриманих композиційних матеріалах.

На сьогодні не існує єдиного універсального методу отримання матеріалів на основі наносрібла та полімерної матриці. З наведеного вище огляду видно, що різні методи отримання полімерних нанокомпозитів, що містять наночастинки срібла, обумовлюють різні властивості отриманих матеріалів. Враховуючи переваги та недоліки розглянутих методів, досліджено структуру та властивості полімерних систем на основі поліуретанів та стабілізованих НЧС, отриманих двостадійним методом. У цьому випадку наночастинки синтезували окремо та вводили в розчин полімерної матриці за допомогою ультразвукового диспергування порошку та з колоїдного розчину з подальшим видаленням розчинників.

#### ***Приготування систем ПУ-НЧС.***

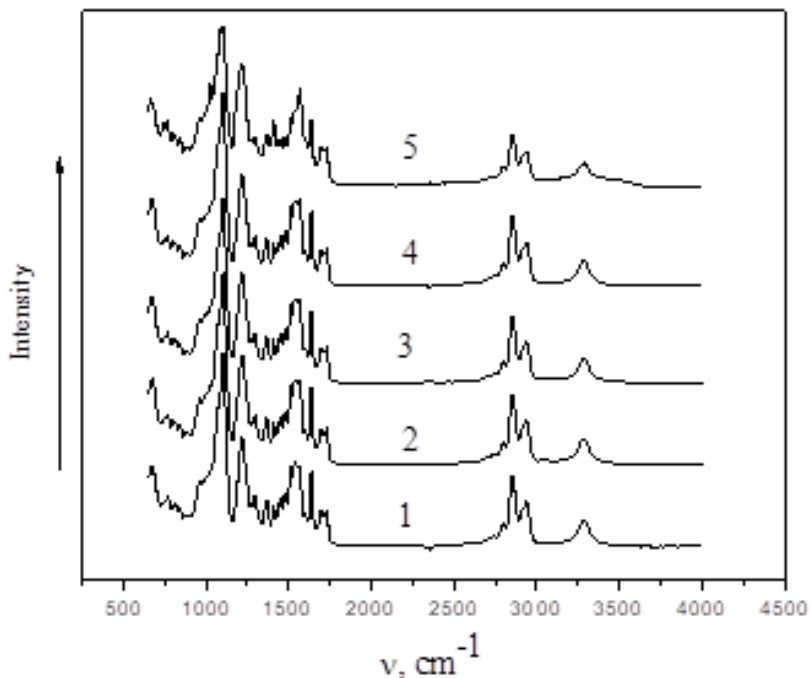
Вихідний поліуретан ПУ для отримання нанокомпозитів синтезували в дві стадії згідно приведеної в підрозділі 4.1 методики (рис. 4.1) та використовували у вигляді 10% розчину в ДМФА при отриманні композицій з НЧС.

***Перша серія.*** Нанокомпозити ПУ з НЧС отримували за методикою, наведеною в підрозділі 4.1, ультразвуковим диспергуванням НЧС в 10% розчині ПУ в ДМФА з наступним видаленням розчинника. Вміст НЧС в кінцевих матеріалах складав 2 % мас. За нанокомпозитними полімерними матеріалами, отриманими з використанням НЧС↓ та НЧС↑, закріплено аббревіатури ПУ-НЧС↓D та ПУ-НЧС↑D відповідно.

***Друга серія.*** Другий спосіб отримання нанокомпозитів полягав у змішуванні розчину ПУ в ДМФА з водним розчином наночастинок срібла з подальшим випарюванням сумішей при температурі 70-80°C і вакуумуванням отриманих плівкових матеріалів (залишковий тиск 3-5 мм рт. ст.) при 60-70°C протягом 4 годин. При цьому об'ємне співвідношення ДМФА:вода становило 4:1 відповідно. Нанокомпозитні полімерні матеріали цього типу на основі НЧС↓ та НЧС↑ мали аббревіатуру ПУ-НЧС↓S та ПУ-НЧС↑S відповідно.

Для встановлення хімічної структури нанокомпозитних матеріалів на основі ПУ використано метод ІЧ-Фур'є спектроскопії. Спектр вихідного ПУ (рис. 4.6, крива 1) попередньо описано в підрозділі 4.1. Спектри нанокомпозитів ПУ-НЧС↓D (крива 2), ПУ-НЧС↑D (крива 3) та ПУ-НЧС↓S (крива 4) майже ідентичні цьому вихідного ПУ (крива 1) як наслідок слабого впливу взаємодії НЧС з ПУ на спектральні характеристики композитів при заданій концентрації наповнювача. Водночас спостерігаються суттєві зміни в спектрі нанокомпозиту ПУ-НЧС↑S (крива 5) порівняно з вихідним ПУ, зокрема незначний

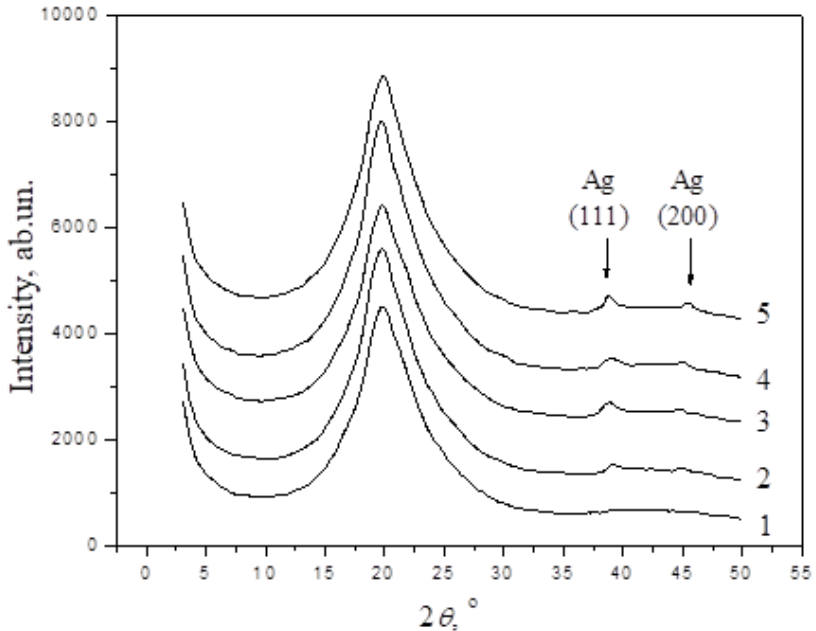
гіпсохромний зсув смуги поглинання  $\nu$  S=O. Спостерігається С-О-С вихідних НЧС (від 1020 до 1024  $\text{cm}^{-1}$ ), суттєва зміна інтенсивностей смуг поглинання  $\nu$  ar C-C (1400–1600  $\text{cm}^{-1}$ ) ароматичного компонента,  $\delta$ N-H,  $\nu$  su N-C=O (амід (II) 1512, 1535, 1562  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$  NHC=O (амід (I) 1637, 1691, 1730  $\text{cm}^{-1}$ ). 1) і  $\nu$  N-H (3283  $\text{cm}^{-1}$ ) карбаматної та карбамідної груп, а також розширення останньої. Такі спектральні зміни свідчать про інтенсивну взаємодію НЧС з жорстким блоком ПУ за рахунок взаємодії іонних груп стабілізуючої оболонки НЧС з уретановими та карбамідними групами ПУ.



**Рис. 4.6.** ІЧ-спектри для ненаповненого ПУ (1) та нанокompatивів ПУ-НЧС $\downarrow$ D (2), ПУ-НЧС $\uparrow$ D (3), ПУ-НЧС $\downarrow$ S (4) та ПУ-НЧС $\uparrow$ S (5).

Вплив методу введення наповнювача на особливості структуроутворення у системах ПУ-НЧС на масштабному рівні до 5 нм вивчали методом ширококутового розсіяння рентгенівських променів. На рис. 4.7 наведено дифракційні криві для ненаповненого ПУ та нанокompatивів на основі ПУ, які містять НЧС різного типу, введеного різними методами. З рис. 4.7, крива 1 видно, для

ненаповненого ПУ спостерігається дуже широкий дифракційний максимум в області кутів від 13 до 30°. Відомо, що ПТМГ, який входить до складу ПУ, є кристалічним полімером, однак, при полімеризації значно знижується його кристалічність [20]. Причиною значного зниження кристалічності ПТМГ є його низька молекулярна маса та сегментована будова ПУ (наявність гнучких етерних та жорстких уретансечовинних блоків). Зокрема, при синтезі ПУ ПТМГ утворює гнучкі олігоетерні блоки, а толуїлендіізоціанат в поєднанні з 1,4-фенілендіаміном формує жорсткі уретансечовинні блоки, схильні до утворення сильних міжмолекулярних зв'язків з реалізацією мікрофазоворозділеної структури. Останнє обумовлює значне зниження рухливості олігоетерних сегментів та, відповідно, їх здатності до утворення кристалічних структур [21].



**Рис. 4.7.** Дифракційні криві для ненаповненого ПУ (1) та нанокомпозитів ПУ- НЧС↓D (2), ПУ- НЧС↓S (3), ПУ- НЧС↑D (4) та ПУ- НЧС↑S (5).

## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

При введенні до складу системи НЧС, їх дифракційні криві змінюються (рис. 4.7, криві 2-5). Характерною відмінністю дифракційних кривих для нанонаповнених на неаповненого ПУ є присутність двох дифракційних піків при 38 та 45°. Ці максимумами вказують на наявність у системі кристалічної структури срібла і відповідають площинам (111) та (200) відповідно [22]. Присутність таких максимумів на дифрактограмах для полімерних наноконструкцій вказує на наявність наночастинок срібла у їх складі. Низька інтенсивність дифракційних піків срібла пояснюється низьким контрастом між розсіянням матриці та наповнювача через невисокий вміст наночастинок у системі.

Оскільки ПТМГ, який входить до складу ПУ, та синтезовані наночастинок срібла мають кристалічну структуру, то для них можна розрахувати ефективний розмір кристалітів за формулою (4.1). У табл. 4.3 наведено значення півширин, положення максимумів та розраховані за формулою (4.1) розміри кристалітів для ПТМГ та введених НЧС.

**Таблиця 4.3.**

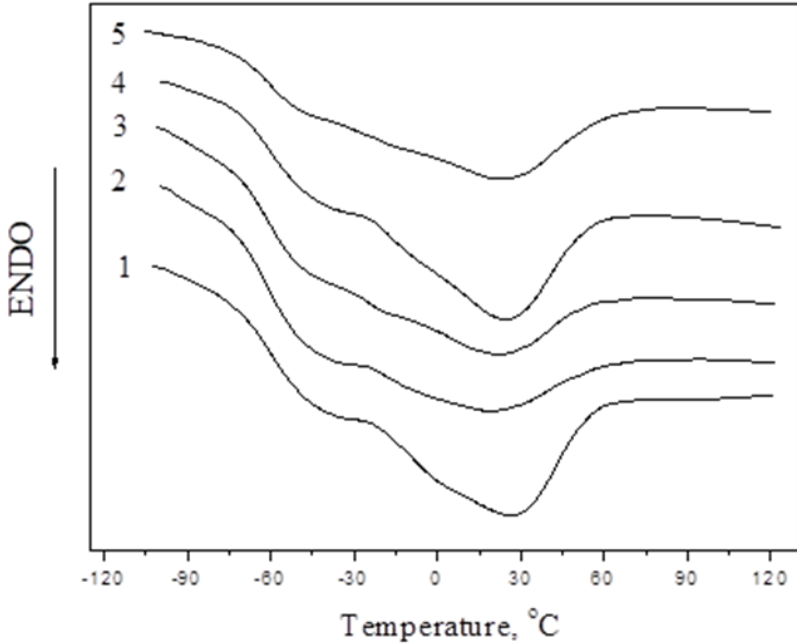
Значення параметрів дифракційних піків та розраховані параметри кристалітів для ПТМГ та Ag.

Назва	Кристали ПТМГ			Кристали Ag		
	$\theta_m, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$L, \text{нм}$	$\theta_m, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$L, \text{нм}$
ПУ	20,09	5,53	1,44	–	–	–
ПУ-НЧС↓D	20,03	5,18	1,54	38,77	0,85	9,98
ПУ-НЧС↓S	20,08	5,60	1,42	38,75	0,83	10,00
ПУ-НЧС↑D	20,03	5,15	1,55	38,79	0,82	10,23
ПУ-НЧС↑S	20,07	5,41	1,47	38,78	0,80	10,29

З табл. 4.3 видно, що при формуванні матриці ПУ макромолекули ПТМГ формують кристалічні структури з ефективним розміром  $\sim 1,5$  нм. При введенні в ПУ різних типів НЧС ефективний розмір кристалітів ПТМГ змінюється в межах похибки вимірювання. Спосіб введення наповнювача також не впливає на ефективний розмір кристалітів ПТМГ.

Порівнюючи інтенсивність та напівширину для дифракційних піків, які відповідають за структуру срібла для систем, що містять НЧС↓ та НЧС↑, можна зробити висновок, що спосіб введення не впливає на ефективний розмір кристалітів срібла, оскільки НЧС утворюються до введення в полімерну матрицю.

Утворення різних за розміром наночастинок срібла та метод їх введення значно впливають на властивості, зокрема теплофізичні, отриманих матеріалів на основі ПУ. На рис. 4.8 наведено результати ДСК для матеріалів на основі ПУ у інтервалі температур від -100 до 150°C.



**Рис. 4.8.** ДСК криві для ненаповненого ПУ (1) та нанокompatитів ПУ-НЧС↓D (2), ПУ-НЧС↓S (3), ПУ-НЧС↑ (4) та ПУ-НЧС↑S (5).

З рис. 4.8 видно, що на кривих для всіх досліджуваних систем спостерігається два температурних переходи: перехід склування, який відбувається в області температур -80 – -30°C та процес плавлення, в інтервалі від -30 до 60°C. Основні теплофізичні характеристики для досліджуваних покриттів наведено у табл. 4.4.



## Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали: синтез, властивості та застосування

Таблиця 4.4.

Теплофізичні характеристики нанокompозитних покриттів на основі ПУ.

	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p,$ Дж/(г·К)	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m,$ Дж/г	$\chi, \%$
ПУ	-57,9	0,12	28,4	7,4	8,4
ПУ-НЧС↓D	-60,2	0,10	24,1	4,1	4,6
ПУ-НЧС↓S	-60,5	0,08	22,2	8,4	9,5
ПУ-НЧС↑D	-59,7	0,10	26,3	5,4	6,1
ПУ-НЧС↑S	-60,9	0,08	26,4	11,7	13,3

З рис. 4.8 та табл. 4.4 видно, що введення НЧС різних розмірів суттєво впливає на кінцеві теплофізичні властивості отриманих нанокompозитів. Введення НЧС приводить до зниження температури склування поліуретанової матриці, що є типовим ефектом пластифікації. При цьому НЧС знижують кооперативну рухливість макромолекул ПУ. Навколо наночастинок утворюється граничний шар із молекул ПУ, які є стерично обмеженими та втрачають рухливість. Це приводить до зниження частки полімерних ланцюгів ПУ, які здатні до склування, на що вказує зменшення стрибка теплоємності при склуванні ( $\Delta C_p$ ) (табл. 4.4).

З табл. 4.4 також видно, що метод введення наночастинок впливає на теплофізичні характеристики композитів. Особливо такий вплив проявляється на зміні параметра  $\Delta C_p$ . Для систем, у яких наночастинок були введені з розчину, спостерігаються нижчі значення стрибка теплоємності при склуванні порівняно з іншими системами. Такий ефект вказує на більш рівномірний розподіл частинок наповнювача, наслідком чого є зростання поверхні взаємодії матриця-наночастинка. У випадку введення наночастинок методом диспергування, поверхня взаємодії матриці і наночастинок стає меншою. Це, ймовірно, можна пояснити утворенням агрегатів, які зменшують загальну площу поверхні наповнювача.

НЧС також впливають і на залишки кристалічної фази ПТМГ, який входить до складу ПУ. Так, при введенні наночастинок методом диспергування ступінь кристалічності полімерної матриці знижується з 8,4% для ненаповненого ПУ до 4,6% у випадку наповнення НЧС↓ та до 6,1% для систем із НЧС↑. Також спостерігається зниження температури плавлення нанокompозитів на 2-4°C порівняно з незаповненою матрицею. Ймовірно, кристали ПТМГ стають меншими і більш дефектними, для їх плавлення потрібно менше енергії. У

випадку введення наночастинок із розчину, ступінь кристалічності збільшується до 9,5 та 11,3% для систем, які містять НЧС↓ та НЧС↑ відповідно. Ефект зростання ступеня кристалічності пов'язаний із нуклеаційним впливом наночастинок, які виступають в ролі центрів зародкоутворення кристалічної фази ПТМГ [41].

Порівнюючи вплив розмірів наночастинок на теплофізичні характеристики отриманих покриттів можна зробити висновок, що частинки меншого розміру мають більший вплив на кінцеві властивості. Такий ефект забезпечується кращою сумісністю НЧС↓ із полімерною матрицею.

Оскільки наночастинок срібла мають високу антимікробну активність, подальшим етапом нашої роботи було дослідження інгібуючої здатності полімерних нанокompозитних покриттів, які містили НЧС.

Для вивчення антимікробних властивостей отриманих нанокompозитних поліуретанових покриттів досліджували здатність тестових культур мікроорганізмів утворювати біоплівку на границі тверда-газоподібна фази. Для цього на поверхню покриття наносили тестову культуру бактерій та грибків з концентрацією мікроорганізмів рівною  $10^8$  КУО/мл. Після 48 годин інкубування досліджували кількість живих мікроорганізмів у інокуляті на поверхні синтезованих нанокompозитів. Результати досліджень приведені у табл. 4.5.

**Таблиця 4.5.**

Концентрація мікроорганізмів у інокуляті на поверхні досліджуваних матеріалів через 48 год після інкубації.

	<i>S. aureus</i> (КУО/мл)	<i>E. coli</i> (КУО/мл)	<i>C. albicans</i> (КУО/мл)
ПУ	$5 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
ПУ-НЧС↓D	$4 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$
ПУ-НЧС↓S	$1 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$
ПУ-НЧС↑D	$7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^4$
ПУ-НЧС↑S	$3 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$

З отриманих результатів (табл. 4.5) видно, що синтезовані нанокompозитні матеріали проявляють антимікробні властивості. Після інкубування на поверхні ненаповнених ПУ залишилися активні колонії мікроорганізмів, концентрація яких знизилась у 2-10 разів, проте залишалась на достатньо високому рівні порядку  $10^7$  КУО/мл. При наповненні систем НЧС↓ концентрація всіх типів мікробів значно

знижується. Порівняно з початковою концентрацією мікроорганізмів, рівною  $10^8$  КУО/мл, їх концентрація знизилась на два десяткових порядки у випадку бактерій та на три порядки у випадку мікотичної флори. Подібні ефекти зниження концентрації мікроорганізмів на поверхні отримували для систем на основі поліуретанів, які містили наночастинки срібла, стабілізовані за допомогою поліетиленгліколю [25], а також для матеріалів на основі поліетиленоксиду та НЧС [18]. Результати для системи ПУ-НЧС↑ виявилися майже аналогічними. Відмінністю є дещо гірша інгібуюча активність відносно бактерій *E. coli*, яка пояснюється більшими розмірами наночастинок срібла у системі. Крім того, Ханг та ін. показали, що морфологія поверхні має великий вплив на антимікробну адгезію нанокompозитів ПУ-наносрібло [42]. Зокрема, вони продемонстрували, що чим менший характерний розмір твердих сегментів, до яких гідрофільний Ag має кращу спорідненість, тим краща антибактеріальна активність. Метод введення наночастинок має слабковиражений вплив. При введенні НЧС із розчину всі показники антимікробної активності ПУ плівок виявилися ненабагато вищими, ніж при введенні НЧС диспергуванням.

Отже, у результаті роботи встановлено вплив способу введення НЧС у сегментований ПУ на структуру та властивості отриманих нанокompозитів. НЧС вводили в матрицю ПУ шляхом поєднання колоїдного водного розчину НЧС з розчином ПУ в ДМФА або ультразвукової дисперсії наночастинок в розчині ПУ в ДМФА з наступним видаленням розчинників.

Дані ІЧ-спектроскопії свідчать про інтенсивну взаємодію НЧС з жорстким блоком ПУ за рахунок взаємодії іонних груп стабілізуючої оболонки НЧС з уретановими та карбамідними групами ПУ лише для нанокompозиту, отриманого з'єднанням розчину НЧС↑ у воді та ПУ в ДМФА. Для інших матеріалів відсутність таких спектральних доказів пояснюється слабким впливом взаємодії НЧС з ПУ на ІЧ-спектри при даній концентрації наповнювача.

Виявлено, що метод введення суттєво впливає на характер формування кристалічної фази у системах ПУ-НЧС. Так, при введенні наночастинок методом диспергування спостерігається пригнічення кристалічності, про що свідчить зниження ефективних розмірів кристалітів ПТМГ та зниження ступеня кристалічності. Для композитів, до яких НЧС вводили з розчину, спостерігається зворотній ефект: формування більших кристалітів ПТМГ та зростання кристалічної фази. Цей ефект пояснюється меншою кількістю структурних елементів макромолекул, здатних до скління, що може бути наслідком як зменшення об'єму аморфної фази в цілому, так і

збільшення кількості іммобілізованих макромолекул, розташованих у прикордонному шарі наночастинка.

Виявлено, що для систем, у яких наночастинки були введені з розчину, спостерігаються нижчі значення стрибка теплоємності при склуванні порівняно з іншими системами. Такий ефект вказує на більш рівномірний розподіл частинок наповнювача, наслідком чого є зростання поверхні взаємодії матриця-наночастинка. У випадку введення наночастинок методом диспергування утворюються агрегати, що зменшує сумарну площу поверхні наповнювача.

Показано, що композити ПУ-НЧС проявляють дуже високу інгібуючу здатність відносно *S. aureus*, *E. coli* та *C. albicans*. При наповненні ПУ систем НЧС концентрація всіх типів мікробів значно знижується. Порівняно з початковою концентрацією мікроорганізмів рівною  $10^8$  КУО/мл їх концентрація знизилась на два десяткових порядки у випадку бактерій та на три порядки у випадку мікотичної флори. При цьому метод введення наночастинок має слабковиражений вплив. При введенні НЧС із розчину всі показники антимікробної активності ПУ плівок виявилися ненабагато вищими, ніж при введенні НЧС диспергуванням.

### **4.3. Вплив старіння на структуру та властивості антимікробних покриттів на основі поліуретану та наночастинок срібла.**

Сьогодні полімерні матеріали знайшли широке практичне застосування у всіх сферах життя людини. Особливе місце займають захисні багатofункціональні покриття на основі полімерів. Поліуретани, які часто використовуються, є одними з найпоширеніших і перспективних матеріалів для створення покриттів у текстильній, шкіряній та лакофарбовій промисловості [43]. Поліуретан, еластомер, утворений реакцією ізоціанату та полієтеру, має жорсткі домени, випадково розподілені в гнучких доменах, утворюючи неоднорідну матрицю із нанороздільною мікроструктурою [44]. Загалом, широкий діапазон міцності плівки, поєднання універсальності з чудовими властивостями, такими як висока адгезія до різних поверхонь, низькотемпературна гнучкість, роблять ПУ потенційним кандидатом для покриттів [45]. Крім того, поліуретан широко використовується в текстильній промисловості, зокрема для створення текстильних підкладок, водонепроникного дихаючого текстилю та захисного одягу [46].

В останні роки у зв'язку з ризиком поширення епідеміологічних захворювань виникла необхідність розробки нових антимікробних покриттів на основі поліуретанів [47]. Нгуєн та ін. розробили антимікробні покриття на основі ПУ [48]. Гібридні наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  з концентрацією 0,1% гомогенно диспергували в акриловмісну поліуретанову матрицю. Антибактеріальні випробування показали, що наявність нанокompatитного покриття демонструє хорошу антибактеріальну активність проти кишкової палички, тоді як ненаповнене покриття антибактеріальної активності не проявляло.

Однак, однією з головних проблем багатофункціональних покриттів на основі поліуретану є їх нестійкість у часі в процесі експлуатації та старіння. Старіння ПУ може включати: фізичне старіння без хімічної реакції, хімічні зміни, такі як зшивання під час затвердіння термореактивного матеріалу, термокондиціонування при підвищеній температурі або фотохімічне старіння, як це відбувається при вивітрюванні [49]. Фізичне старіння відбувається, коли полімер знаходиться в нерівноважному стані, і спричинене молекулярними релаксаціями, які зміщені в напрямку, необхідному для наближення матеріалу до рівноваги [50].

Були проведені численні дослідження впливу різних процесів старіння [51-53]. Поліуретанові покриття для деталей салону автомобіля часто піддавалися впливу високих температур, особливо в екстремальних умовах, таких як пустелі та екваторіальні теплоти, які викликали термічне старіння [51]. Хоча у старінні брали участь як фізичні, так і хімічні процеси, встановлено, що термічне старіння сильно корелює з температурою склування жорсткої компоненти ПУ. Спостерігалася зміна кольору та деградація хімічної структури термореактивного поліуретану з часом старіння [52]. Схоже, що поліуретанові профілі мають швидку зміну кольору до 750 годин витримки зі значним зниженням швидкості деградації між 750 годинами та 1000 годинами. Полімер піддається фазовому поділу, що дозволяє гнучкому сегменту більш вільно рухатися. Після розриву уретанового зв'язку в поліуретановому ланцюзі жорсткі сегменти зазнають ентальпійної релаксації. Ці комбіновані явища викликають втягування полімерної матриці та оголення поверхневих волокон. Щоб дослідити потенціал використання наноармованих ПУ у прозорих системах для боротьби з передчасним старінням у навколишньому середовищі, нанокристали целюлози (НКЦ), отримані з деревної целюлози, були дисперговані в ПУ за допомогою планетарного кульового млину [53]. Зміна теплового відгуку нанокompatиту ПУ/НКЦ вказує на обмеження руху сегментів ПУ при підвищеній

температурі та покращену стійкість до термічного старіння або зміну кристалічності, що призводить до збільшення ентальпії розриву водневих зв'язків.

Тому дослідження процесів старіння полімерних багатофункціональних нанокompозитних покриттів є дуже актуальним завданням.

### ***Приготування систем ПУ-НЧС.***

Вихідний поліуретан ПУ для отримання нанокompозитів синтезували в дві стадії згідно методики, наведеної в підрозділі 4.1 (рис. 4.1). Нанокompозити ПУ з НЧС отримували за методикою, описаною в підрозділі 4.1, – ультразвуковим диспергуванням НЧС в 10% розчині ПУ в ДМФА з наступ упарюванням розчинника та вакуумуванням отриманих плівкових матеріалів (залишковий тиск 3-5 мм рт. ст.) при 60-70°C протягом 4 год. Вміст НЧС в кінцевих матеріалах складав 2% мас. За нанокompозитними полімерними матеріалами, отриманими з використанням НЧС↓ та НЧС↑, закріплено аббревіатури ПУ-НЧС↓-1 та ПУ-НЧС↑-1 відповідно. Такі матеріали досліджували на наступний день після отримання. Матеріали, які досліджували після 30 днів після отримання позначали як ПУ-НЧС↓-30 та ПУ-НЧС↑-30.

Для вивчення впливу старіння на структуру та властивості полімерних нанокompозитів на основі поліуретанів та наночастинок срібла проводили аналогічні дослідження матеріалів з проміжком в 30 днів.

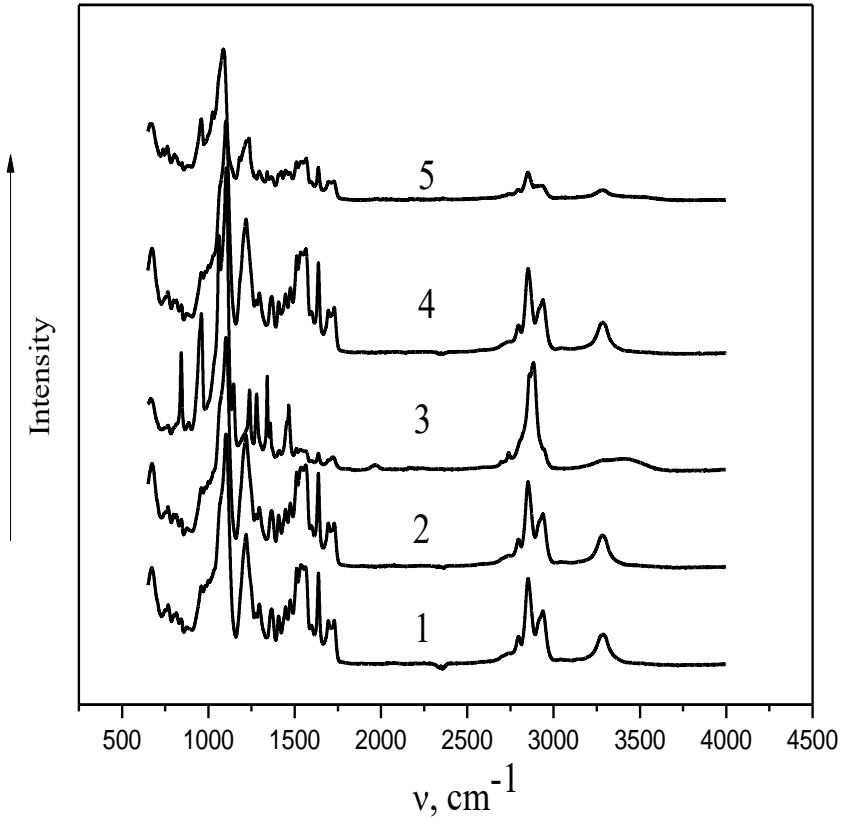
Методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є досліджено хімічну структуру нанокompозитних полімерних матеріалів ПУ-НЧС. На рис. 4.9 наведено ІЧ-спектри поглинання вихідного ПУ (крива 1) та нанокompозитів ПУ-НЧС↓-1 (крива 2), ПУ-НЧС↓-30 (крива 3), ПУ-НЧС↑-1 (крива 4) та ПУ-НЧС↑-30 (крива 5). Спектр вихідного ПУ попередньо описано в підрозділі 4.1.

Спектр матеріалу ПУ-НЧС↓-1 майже ідентичний вихідному ПУ (крива 1), що є наслідком слабого впливу взаємодії НЧС з ПУ на спектральні характеристики композиту при заданій концентрації наповнювача. Водночас спостерігаються суттєві зміни в спектрі нанокompозиту ПУ-НЧС↑-1 (крива 4) порівняно з вихідним ПУ, зокрема поява та незначний гіпсохромний зсув смуги поглинання  $\nu$  S=O, C-O-C вихідних НЧС (від 1020 до 1024  $\text{cm}^{-1}$ , значна зміна інтенсивностей смуг поглинання  $\nu$  ar C-C (1400-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) ароматичного компонента,  $\delta$ N-H,  $\nu$  sy N-C=O (амід (II) 1512, 1535, 1562  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$  NHC=O (амід (I) 1637, 1691, 1730  $\text{cm}^{-1}$ ) і  $\nu$  N-H (3283  $\text{cm}^{-1}$ ) уретанової та карбамідної груп, а також значення розширення смуги поглинання  $\nu$  N-

Н. Такі спектральні зміни свідчать про інтенсивну взаємодію НЧС із жорстким блоком ПУ за рахунок взаємодії іонних груп стабілізуючої оболонки НЧС з уретановими та карбамідними групами ПУ. Через 30 днів спектри нанокомпозитів ПУ-НЧС↓-30 та (крива 3) та ПУ-НЧС↑-30 (крива 5) зазнають значних змін порівняно з вихідним ПУ та стають схожими один на одного. Зазначені зміни включають значне збільшення інтенсивності  $\nu$  як С-О-С при  $956\text{ см}^{-1}$ , зменшення інтенсивності  $\nu$  як С-О-С при  $1220\text{ см}^{-1}$  (для ПУ-НЧС↑-30 гіпсохромний зсув),  $\nu$  ar С-С ароматичного компонента,  $\delta\text{N-H}$ ,  $\nu$  N-C=O (амід (II)),  $\nu$  NHC=O (амід (I)),  $\nu$  С-Н метильної та метиленової груп, а також значне зменшення інтенсивності та розширення смуги поглинання  $\nu$  N-H ( $3283\text{ см}^{-1}$ ). Слід зазначити, що смуга поглинання при  $1024\text{ см}^{-1}$ , характерна для ГР-ОІР, зберігається для композиту на основі НЧС↑. Такі спектральні зміни з часом свідчать про суттєві зміни характеру міжмолекулярної взаємодії в нанокомпозитах, а саме – збільшення інтенсивності взаємодії як між жорсткими блоками (карбаматні та карбамідні групи, а також ароматичний компонент), так і гнучкими блоками за рахунок зміни в упаковці макромолекул, а також збільшення інтенсивності взаємодії модифікованої ГР-ОІР поверхні НЧС з гнучкими та жорсткими (карбаматними та карбамідними групами) блоками ПУ.

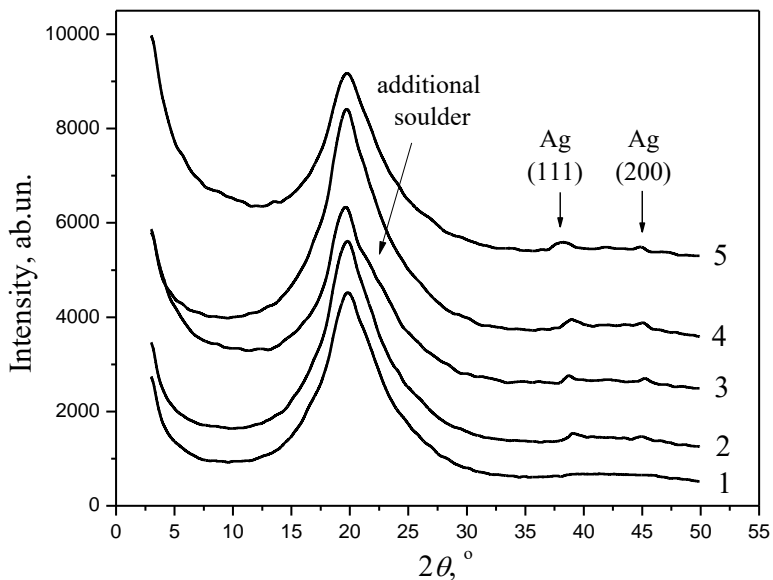
Вплив старіння на особливості структуроутворення у системах ПУ-НЧС на масштабному рівні до 5 нм вивчали методом ширококутового розсіяння рентгенівських променів. На рис. 4.10 наведено дифракційні криві для ненаповненого ПУ та нанокомпозитів на основі ПУ з різним часом витримки. З рис. 4.10, крива 1 видно, що для ненаповненого ПУ спостерігається дуже широкий дифракційний максимум в області кутів від  $13$  до  $30^\circ$ .

Відомо, що ПТМГ, який входить до складу ПУ, є кристалічним полімером, однак при полімеризації значно знижується його кристалічність [20]. Причиною значного зниження кристалічності ПТМГ є його низька молекулярна маса та сегментована будова ПУ (нааявність гнучких етерних та жорстких уретансечовинних блоків). Зокрема, при синтезі ПУ ПТМГ утворює гнучкі олігоетерні блоки, а толуїлендізоціанат в поєднанні з 1,4-фенілендіаміном формує жорсткі уретансечовинні блоки, схильні до утворення сильних міжмолекулярних зв'язків з реалізацією мікрофазоворозділеної структури. Останнє обумовлює значне зниження рухливості олігоетерних сегментів та, відповідно, їх здатності до утворення кристалічних структур [21].



**Рис. 4.9.** ІЧ-спектри для незаповнених ПУ (1) та нанокмполітів ПУ-НЧС↓-1 (2), ПУ-НЧС↓-30 (3), ПУ-НЧС↑-1 (4) і ПУ-НЧС↑-30 (5).





**Рис. 4.10.** Дифракційні криві для ненаповненого ПУ (1) та нанокомпозитів ПУ- НЧС↓-1 (2), ПУ- НЧС↓-30 (3), ПУ- НЧС↑-1 (4) та ПУ- НЧС↑-30 (5).

При введенні до складу системи НЧС, їх дифракційні криві змінюються (рис. 4.10, криві 2-5). Характерною відмінністю дифракційних кривих для нанонаповнених на ненаповненого ПУ є присутність двох дифракційних піків при 38 та 45°. Ці максимуми вказують на наявність у системі кристалічної структури срібла і відповідають площинам (111) та (200) відповідно [22]. Присутність таких максимумів на дифрактограмах для полімерних нанокомпозитів вказує на наявність наночастинок срібла у їх складі. Низька інтенсивність дифракційних піків срібла пояснюється низьким контрастом між розсіянням матриці та наповнювача через невисокий вміст наночастинок у системі.

Оскільки ПТМГ, який входить до складу ПУ, та синтезовані наночастинок срібла мають кристалічну структуру, то для них можна розрахувати ефективний розмір кристалітів, використовуючи формулу Шеррера (4.1)

У табл. 4.6 наведені значення півширин, положення максимумів та розраховані за формулою (4.1) розміри кристалітів для ПТМГ та введених НЧС.

**Таблиця 4.6.**

Значення параметрів дифракційних піків та розраховані параметри кристалітів для ПТМГ та Ag.

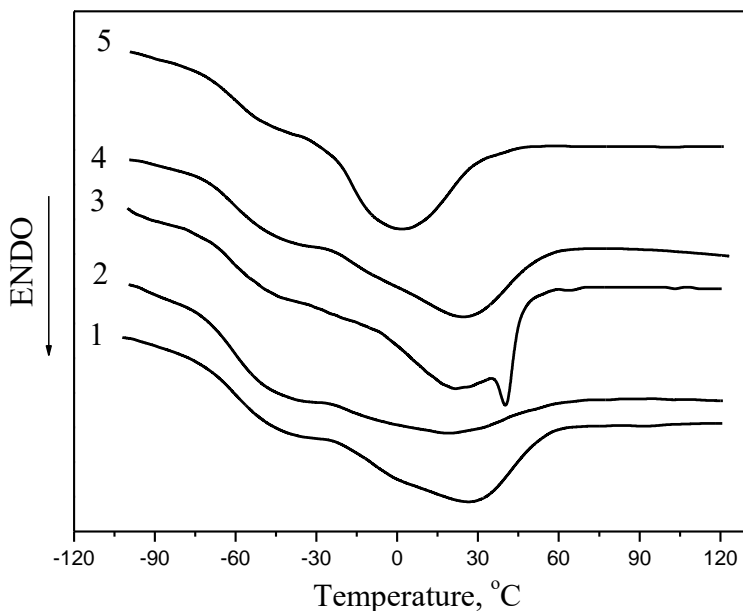
Назва	Кристали ПТМГ			Кристали Ag		
	$\theta_m, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$L, \text{нм}$	$\theta_m, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$L, \text{нм}$
ПУ	20,09	5,53	1,44	–	–	–
ПУ- НЧС↓-1	20,03	5,18	1,54	38,77	0,85	9,77
ПУ- НЧС↓-30	19,95	5,30	1,50	38,75	0,86	9,66
ПУ- НЧС↑-1	20,03	5,15	1,55	38,79	0,82	10,13
ПУ- НЧС↑-30	19,91	5,91	1,35	38,80	0,83	10,02

З табл. 4.6 видно, що при утворенні ПУ-матриці макромолекули ПТМГ утворюють кристалічні структури з ефективним розміром, рівним 1,44 нм. При введенні у ПУ НЧС різного типу, а також у результаті старіння, ефективний розмір кристалітів ПТМГ змінюється. При введенні НЧС розмір кристалітів зростає, порівняно з ненаповненим ПУ до 1,54 нм у випадку НЧС↓ та до 1,55 нм при наповненні НЧС↑. Такий ефект пов'язаний з перерозподілом енергії взаємодії між молекулами та поверхнею наночастинок, при цьому макромолекули гнучкого блоку ПУ стають більш рухливими і можуть сформувати кристаліт більшого розміру. У процесі старіння композитів ефективний розмір кристалітів зменшується і варіюється в області 1,35-1,50 нм. Такий ефект є свідченням того, що у процесі старіння відбуваються процеси релаксації у полімерній матриці. Це приводить до часткового вивільнення макромолекул ПТМГ, які здатні утворювати кристалічну фазу. Проте, у випадку системи ПУ- НЧС↑ відбувається збільшення кристалічної фази за рахунок часткового руйнування кристалів більшого розміру та утворення кристалів меншого. У результаті цього ефективний розмір кристалітів знижується до 1,35 нм. Варто також відмітити, що на дифракційній кривій для системи ПУ-НЧС↓-30 в області  $22^\circ$  спостерігається

додаткове плече, що може свідчити про утворення нової кристалічної фази з кристалітами іншого типу.

Порівнюючи інтенсивність та ширину на половині висоти для дифракційних піків, які відповідають за структуру срібла для систем, які містять НЧС↓ та НЧС↑, можна зробити висновок, що у випадку наповнення НЧС↑ формуються кристаліти срібла більшого розміру. Однак, варто відмітити, що процес старіння не впливає на ефективний розмір кристалітів срібла, адже НЧС формуються перед введенням у полімерну матрицю і не змінюють свого розміру з часом.

Процеси старіння значно впливають на властивості, зокрема теплофізичні, отриманих матеріалів на основі ПУ. На рис. 4.11 наведено результати ДСК для матеріалів на основі ПУ у інтервалі температур від -100 до 150°C.



**Рис. 4.11.** ДСК криві для ненаповненого ПУ (1) та нанокompозитів ПУ-НЧС↓-1 (2), ПУ-НЧС↓-30 (3), ПУ-НЧС↑-1 (4) та ПУ-НЧС↑-30 (5).

З рис. 4.11 видно, що на кривих для всіх досліджуваних систем спостерігається два температурних переходи: перехід склування, який відбувається в області температур -80 – -30°C та процес плавлення, в

інтервалі від -30 до 60°C. Основні теплофізичні характеристики для досліджуваних матеріалів приведені у табл. 4.7.

**Таблиця 4.7.**

Теплофізичні характеристики нанокомпозитних покриттів на основі ПУ.

	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p,$ Дж/(Г·К)	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m,$ Дж/г	$\chi, \%$
ПУ	-57,9	0,12	28,4	7,4	8,4
ПУ- НЧС↓-1	-60,2	0,10	24,1	4,1	4,6
ПУ- НЧС↓-30	-60,0	0,11	24,5/40,3	24,2	27,5
ПУ- НЧС↑-1	-59,7	0,10	26,3	5,4	6,1
ПУ- НЧС↑-30	-61,1	0,10	1,8	18,3	20,8

З рис. 4.11 та табл. 4.7 видно, що введення НЧС різних розмірів суттєво впливає на кінцеві теплофізичні властивості отриманих нанокомпозитів. Введення НЧС приводить до зниження температури склування поліуретанової матриці, що є типовим ефектом пластифікації. При цьому НЧС знижують кооперативну рухливість макромолекул ПУ. Навколо наночастинок утворюється граничний шар із молекул ПУ, які є стерично обмеженими та втрачають рухливість. Це приводить до зниження частки полімерних ланцюгів ПУ, які здатні до склування, на що вказує зменшення стрибка теплоємності при склуванні ( $\Delta C_p$ ) (табл. 4.7).

З табл. 4.7 також видно, що процеси старіння значно впливають на теплофізичні характеристики композитів. У результаті старіння змінюється температура склування, яка для систем, наповнених НЧС↑ знижується на 1,5°C. Цей ефект пов'язаний із релаксацією макромолекул ПУ, що робить їх більш рухливими. Однак, найбільш яскраво вплив старіння проявляється на температурах плавлення кристалічної фази ПУ та ступені кристалічності.

Так, з рис. 4.11 (крива 3) видно, що з часом у системі ПУ-НЧС матриці формується додаткова кристалічна фаза, на що вказує наявність двох кристалічних максимумів на кривій ДСК. Ця додаткова фаза формується у перехідному шарі полімер-наповнювач і має температуру плавлення 40,3°C. Однак, для системи ПУ-НЧС↑ у процесі старіння спостерігається зворотній ефект: відбувається зниження температури плавлення з 26,3 до 1,8°C (рис. 4.11, крива 5).

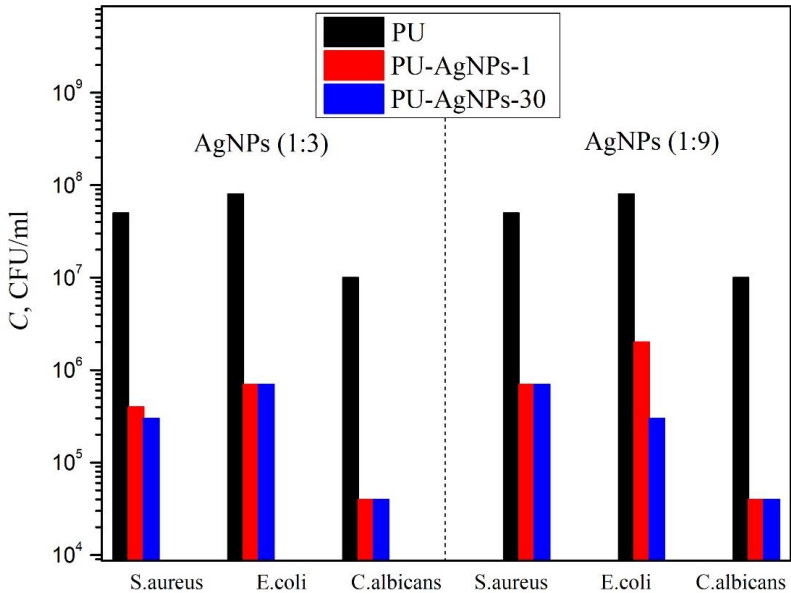
Це пов'язано із утворенням кристалітів меншого розміру на плавлення яких треба затратити менше енергії.

З часом у системах ПУ-НЧС зростає ступінь кристалічності (табл. 4.7). Так, у випадку ПУ-НЧС↓  $\chi$  зростає з 4,6 до 27,5%, а у випадку ПУ-НЧС↑ – з 6,1 до 20,8%. Такий ефект пояснюється релаксаційними процесами, які частково вивільняють макромолекули гнучкого блоку ПУ, а ті, у свою чергу, отримують змогу утворювати кристалічну фазу. Варто також відмітити, що при подальшому старінні (більше 30 днів) структура та теплофізичні властивості систем ПУ-НЧС майже не змінювалися.

Оскільки наночастинки срібла мають високу антимікробну активність, тому подальшим етапом нашої роботи було дослідження впливу процесів старіння на інгібуючу здатність полімерних нанокompозитних матеріалів, які містили НЧС.

Для вивчення антимікробних властивостей отриманих нанокompозитних поліуретанових покриттів досліджували здатність тестових культур мікроорганізмів утворювати біоплівку на границі тверда-газоподібна фази. Для цього на поверхню покриття наносили тестову культуру бактерій та грибків з концентрацією мікроорганізмів рівною  $10^8$  КУО/мл. Після 48 годин інкубування досліджували кількість живих мікроорганізмів у інокуляті на поверхні синтезованих нанокompозитів. Результати досліджень наведено на рис. 4.12.

Отримані результати (рис. 4.12) показують, що синтезовані нанокompозитні матеріали виявляють антимікробні властивості. Відповідно до висновків попередньої роботи [54], срібло досягло антибактеріальної дії через руйнування клітинної стінки бактерій. Ахмаді та ін. для аналогічних полімерних нанокompозитних матеріалів запропонували 3-ступінчастий цитотоксичний механізм [55]. Перший крок передбачає формування контакту бактерія-наночастинка через пряме експонування бактерій з наночастинками на основі Ag шляхом їх адгезії до поверхні композиту. Другий етап включає введення мембранного стресу, що призводить до руйнування мембрани бактеріальної клітини. На третьому етапі відбувається порушення певного мікробного процесу через окислення або порушення важливого клітинного компонента або структури.



**Рис 4.12.** Концентрація мікроорганізмів у посівному матеріалі на поверхні досліджуваних матеріалів через 48 годин після інкубації.

З рис. 4.12 видно, що процеси старіння не впливають на антимікробні характеристики досліджуваних матеріалів, що свідчить про їх стабільність. Цей факт робить розроблені матеріали перспективними антимікробними матеріалами, придатними для тривалого використання.

Отже, у результаті проведеної роботи досліджено вплив процесів старіння на структуру та властивості нанокompозитних систем на основі поліуретанів та наночастинок срібла. Дані ІЧ-спектроскопії свідчать про підвищення інтенсивності взаємодії НЧС з карбоамідними та карбамідними групами жорсткого блоку ПУ зі зменшенням концентрації срібла в НЧС. Зміни ІЧ-спектрів нанокompозитів під час їх старіння свідчать про збільшення інтенсивності міжмолекулярних взаємодій ПУ незалежно від концентрації срібла в НЧС за рахунок зміни упаковки макромолекул, що супроводжується збільшенням інтенсивності взаємодії між модифікованою ГР-ОІР та поверхнею

НЧС як з гнучкими, так і з жорсткими (карбаматні та карбамідні групи) блоками ПУ.

Встановлено, що в процесі старіння композитів ефективний розмір кристалітів зменшується і змінюється в межах 1,35-1,50 нм. Такий ефект є свідченням того, що в процесі старіння в полімерній матриці відбуваються релаксаційні процеси. Це призводить до часткового вивільнення макромолекул ПТМГ, які здатні утворювати кристалічну фазу. Однак у випадку системи ПУ-НЧС↑ кристалічна фаза збільшується за рахунок часткового руйнування більших кристалів і утворення менших кристалів. У результаті ефективний розмір кристалітів зменшується до 1,35 нм.

Показано, що найбільш виражений вплив старіння проявляється на температури плавлення кристалічної фази ПУ та ступінь кристалічності. Встановлено, що з часом у системі ПУ-НЧС↓ утворюється додаткова кристалічна фаза. Ця додаткова фаза утворюється в перехідному шарі полімер-наповнювач. Однак у процесі старіння для системи ПУ-НЧС↑ спостерігається протилежний ефект: температура плавлення знижується на 24°C. Це пов'язано з утворенням більш дрібних кристалітів, для плавлення яких потрібно менше енергії. Було виявлено, що композити ПУ-НЧС демонструють дуже високу інгібіторну здатність проти *S. aureus*, *E. coli* та *C. albicans*. Показано, що процеси старіння не впливають на антимікробні характеристики досліджуваних матеріалів, що свідчить про їх стабільність.

#### **Література до розділу 4**

1. Muhammed Shameem M., Sasikanth S.M., Annamalai R. et al. A brief review on polymer nanocomposites and its applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – 45. – P. 2536–2539.
2. Lysenkov E.A., Stryutskiy O.V., Gomza Yu.P. et al. The influence of carbon nanotubes on the sensitivity of humidity sensors based on organic-inorganic polymer materials // *Functional materials*. – 2015. – 22, N 1. – P. 40–46.
3. Lysenkov E. A., Leonova N. G., Zhiltsova S. V. Effect of the Silicon-Containing Phase on the Hierarchy of the Structure of Epoxy–Silica Nanocomposites // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2019. – 55, N 4. – P. 250–257.
4. Pagel M., Beck-Sickinger A.G. Multifunctional biomaterial coatings: synthetic challenges and biological activity // *Biol. Chem.* – 2017. – 398, N 1. – P. 3–22.
5. Imani S.M., Ladouceur L., Marshall T. et al. Antimicrobial Nanomaterials and Coatings: Current Mechanisms and Future Perspectives

to Control the Spread of Viruses Including SARS-CoV-2 // *ACS Nano*. – 2020. – 14, N 10. – P. 12341–12369.

6. Wang L.L., Hu C., Shao L.Q. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future // *Int. J. Nanomedicine*. – 2017. – 12. – P. 1227–1249.

7. Guo L., Yuan W., Lu Z. et al. Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2013. – 439. – P. 69–83.

8. Oei J.D., Zhao W.W., Chu L. et al. Antimicrobial acrylic materials with in situ generated silver nanoparticles // *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Applied Biomater.* – 2012. – 100B. – P. 409–415.

9. Cheng L., Ren S., Lu X. Application of Eco-Friendly Waterborne Polyurethane Composite Coating Incorporated with Nano Cellulose Crystalline and Silver Nano Particles on Wood Antibacterial Board // *Polymers*. – 2020. – 12. – P. 407.

10. Villani M., Bertoglio F., Restivo E. et al. Polyurethane-Based Coatings with Promising Antibacterial Properties // *Materials*. – 2020. – 13. – P. 4296.

11. Ana Rosa S., Gianfranco U. Controlled silver delivery by silver–cellulose nanocomposites prepared by a one-pot green synthesis assisted by microwaves // *Nanotechnology*. – 2011. – 22. – P. 315605.

12. Kasi G., Gnanasekar S., Zhang K. et al. Polyurethane-based composites with promising antibacterial properties // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2022. – 139, N 20. – P. 52181.

13. Wang J., Dai D., Xie H. et al. Biological Effects, Applications and Design Strategies of Medical Polyurethanes Modified by Nanomaterials // *Int. J. Nanomedicine*. – 2022. – 17. – 6791–6819.

14. Saleemi M.A., Lim V. Overview of antimicrobial polyurethane-based nanocomposite materials and associated signalling pathways // *Eur. Polym. J.* – 2022. – 167. – 111087.

15. Seo D., Yoo C., Chung I.S., Park S.M., Ryu S., Song H. Shape adjustment between multiply twinned and single-crystalline polyhedral gold nanocrystals: decahedra, icosahedra, and truncated tetrahedra. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. 112(7): 2469.

16. H. Xie, L. Wu, B.-G. Li et al. Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-*mb*-poly(tetramethylene glycol)) multiblock copolymers: From high tough thermoplastics to elastomers // *Polymer*. – 2018. – 155. – P. 89–98.

17. Yang G., Xie J., Hong F. et al. Antimicrobial activity of silver nanoparticle impregnated bacterial cellulose membrane: Effect of fermentation carbon sources of bacterial cellulose // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – 87, N 1. – P. 839–845.



18. Lysenkov E., Stryutsky O., Polovenko L. Development of Nanocomposite Antimicrobial Polymeric Materials Containing Silver Nanoparticles // *Nanomaterials: Applications and Properties (IEEE NAP 2022): Proc. of 12th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties"* (11-16 September 2022, Krakow, Poland).

19. Rhim J.W., Wang L.F., Hong S.I. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity // *Food Hydrocolloids*. – 2013. – 33, N 2. – P. 327–335.

20. Luo K., Wang L., Chen X. et al. Biomimetic Polyurethane 3D Scaffolds Based on Polytetrahydrofuran Glycol and Polyethylene Glycol for Soft Tissue Engineering // *Polymers*. – 2020. – 12. – P. 2631.

21. Qin Z., Yunhui L., Kevin C.C. Surface biocompatible modification of polyurethane by entrapment of a macromolecular modifier // *Colloids Surf. B Biointerfaces*. – 2013. – 102. – P. 345–360.

22. Meng Y. A Sustainable Approach to Fabricating Ag Nanoparticles/PVA Hybrid Nanofiber and Its Catalytic Activity // *Nanomaterials*. – 2015. – 5. – P. 1124–1135.

23. Triebel C., Vasylyev S., Damm C. et al. Polyurethane/silver-nanocomposites with enhanced silver ion release using multifunctional invertible polyesters // *J. Mater. Chem.* – 2011. – 21. – P. 4377–4383.

24. Akbarian M., Olya M.E., Ataefard M. et al. The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2 K waterborne polyurethane coating // *Progress in Organic Coatings*. 2012. – 75, N 4. – P. 344–348.

25. Mtimet I., Lecamp L., Kebir N. et al. Green synthesis process of a polyurethane-silver nanocomposite having biocide surfaces // *Polymer Journal*. – 2012. – 44. – P. 1230–1237.

26. Kim B.S., Hrkach J.S., Langer R. Biodegradable photo-crosslinked poly(ether-ester) networks for lubricious coatings // *Biomaterials*. – 2000. – 21, N 3. – P. 259–265.

27. Hiremath A., Murthy A.A., Thipperudrappa S., Bharath K.N. Nanoparticles Filled Polymer Nanocomposites: A Technological Review, *Cogent Engineering*. 2021, 8, 1991229,

28. Radhakrishnan S., Nagarajan S., Belaid H. et al. Fabrication of 3D printed antimicrobial polycaprolactone scaffolds for tissue engineering applications, *Materials Science and Engineering: C*. 2021, 118, 111525,

29. Lysenkov E., Klymenko L. Determination of the effect of carbon nanotubes on the microstructure and functional properties of polycarbonate-based polymer nanocomposite materials, *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2021, 4 (12) (112), 53–60

30. Lan W., Li S., Shama S. et al. Investigation of Ultrasonic Treatment on Physicochemical, Structural and Morphological Properties of Sodium Alginate/AgNPs/Apple Polyphenol Films and Its Preservation Effect on Strawberry. *Polymers*. 2020, 12, 2096.

31. Lysenkov E.A., Lysenkova I.P. Influence of nanodiamonds on the structure and thermophysical properties of polyethylene glycol-based systems, *Functional materials*. 2020, 27 (4), 774–780.

32. González E.A., Leiva N., Vejar N. et al. Sol–gel coatings doped with encapsulated silver nanoparticles: inhibition of biocorrosion on 2024-T3 aluminum alloy promoted by *Pseudomonas aeruginosa*, *Journal of Materials Research and Technology*. 2019, 8 (2), 1809–1818.

33. Zhylytsova S.V., Leonova N.G., Lysenkov E.A., Klymenko L.P. Influence of 3-Glycidoxypropyltriethoxysilane on the Structural Organization of Epoxy-Silica Nanocomposites, *Theor. Exp. Chem*. 2021, 57, 154–161.

34. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S., Lysenkov E. Constant Electric and Magnetic Fields Effect on the Structuring and Thermomechanical and Thermophysical Properties of Nanocomposites Formed from Pectin–Cu<sup>2+</sup>–Polyethyleneimine Interpolyelectrolyte–Metal Complexes, *Nanoscale Research Letters*. 2015, 10, 479,

35. Vukoje I.D. et al. Characterization of silver/polystyrene nanocomposites prepared by in situ bulk radical polymerization. *Mater. Res. Bull.* 2014, 49, 434–439

36. Zhang S., Tang Y., Vlahovic B. A Review on Preparation and Applications of Silver-Containing Nanofibers, *Nanoscale Research Letters*. 2016, 11, 80

37. Lyutakov O., Kalachyova Y., Solovyev A. et al. One-step preparation of antimicrobial silver nanoparticles in polymer matrix, *J. Nanopart. Res.* 2015, 17, 120

38. Demchenko V., Riabov S., Iurzhenko M., Rybalchenko N. A Novel Method for the Formation of Silver-Containing Nanocomposites–Thermochemical Reduction of Ag<sup>+</sup> Ions in Polymer Films. In: Pogrebnjak, A., Bondar, O. (eds) *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*. Springer Proceedings in Physics. Springer, Singapore, 2020, DOI: 10.1007/978-981-15-1742-6\_17

39. Qu R.J. et al. Preparation and property of polyurethane/nanosilver complex fibers, *Appl. Surf. Sci.* 2014, 294, 81–88

40. Demchenko V., Mamunya Y., Kobylinskyi S. et al. Structure-Morphology-Antimicrobial and Antiviral Activity Relationship in Silver-Containing Nanocomposites Based on Polylactide. *Molecules*. 2022, 27, 3769

41. Wang Y., Lang X., Fan S. Accelerated nucleation of tetrahydrofuran (THF) hydrate in presence of ZIF-61, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012, 21 (3), 299–301

42. Hung H. S., Hsu S. H. Biological performances of poly(ether)urethane–silver nanocomposites // *Nanotechnology*. – 2007. – 18. – P. 475101–475110.

43. Chow, WS; Gan, I; Khoo, SH. Polyurethane Dispersion for Sustainable Coating Applications. In: Hashmi MSJ (ed.) *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*. Elsevier, 2022, p. 411–424

44. Iqbal, N; Tripathi, M; Parthasarathy S. et al. Polyurea coatings for enhanced blast-mitigation: a review. *RSC Adv*. 2016; 6: 109706-109717

45. Rane, A; Ajitha, AR; Aswathi, MK et al. Applications of waste poly(ethylene terephthalate) bottles. In: Thomas, S; Rane, AK; Kanny, AVK; Thomas, MG (eds.) *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*. Cambridge: William Andrew Publishing, 2019, p. 169–189.

46. Sikdar, P; Dip, TM; Dhar, AK et al. Polyurethane (PU) based multifunctional materials: Emerging paradigm for functional textiles, smart, and biomedical applications. *J Appl Polym Sci* 2022; 139: e52832.

47. Wang, C; Mu, C; Lin, W; Xiao, H. Functional-modified polyurethanes for rendering surfaces antimicrobial: An overview. *Adv in Col Interface Sci* 2020; 283: 102235

48. Nguyen, TNL; Do, TV; Nguyen, TV et al. Antimicrobial activity of acrylic polyurethane/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag nanocomposite coating. *Prog Org Coat* 2019; 132: 15–20

49. White, JR. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect, *C R Chim* 2006; 9: 1396–1408.

50. Vala, AU; Rane, AV; Kanny, K et al. Ageing Behavior of Polyurethane Based Blends and Interpenetrating Polymer Networks. In: Thomas, S; Datta, J; Haponiuk, JT; Reghunadhan, A (eds.) *Polyurethane Polymers*. Elsevier, 2017, p. 261–281.

51. Jeong, JH; Seo, J; Kim, M et al. Rheology and FTIR-based tools for analyzing thermal-induced physical aging of polyurethane coatings for automotive interior plastic parts. *Prog Org Coat* 2023; 177: 107412.

52. Nicholas, J; Mohamed, M; Dhaliwal GS et al. Effects of accelerated environmental aging on glass fiber reinforced thermoset polyurethane composites. *Compos Part B: Engin* 2016; 94: 370–378.

53. Loh, TW; Tran, P; Das, R et al. Thermoplastic polyurethane-cellulose nanocomposite for transparent armour: Characterisation of adhesion and thermal aging. *Compos Commun* 2020; 22: 100465.

54. Li, R; He, M; Li, T; Zhang, L. Preparation and properties of cellulose/silver nanocomposite fibers. Carbohydrate Polymers 2015; 115: 269–275.

55. Ahmadi, Y; Yadav, M; Ahmad, S. Oleo-polyurethane-carbon nanocomposites: Effects of in-situ polymerization and sustainable precursor on structure, mechanical, thermal, and antimicrobial surface-activity. Composites Part B: Engineering 2019; 164: 683–692.

***ДЛЯ НОТАТОК***

***ДЛЯ НОТАТОК***

***ДЛЯ НОТАТОК***

*Едуард Анатолійович Лисенков  
Олександр Васильович Стрюцький  
Леонід Павлович Клименко*

**АНТИМІКРОБНІ СРІБЛОВМІСНІ  
ПОЛІМЕРНІ НАНОМАТЕРІАЛИ:  
синтез, властивості та застосування**

*Монографія*

---

Редактор, технічний редактор *О. Михайлова*  
Комп'ютерна верстка, дизайн обкладинки *К. Гросу-Грабарчук*  
Друк *С. Волинець*. Фальцювальню-палітурні роботи *О. Мішалкіна*.

Підписано до друку 20.12.2023.  
Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір офсет.  
Гарнітура «Times New Roman». Друк ризограф.  
Ум. друк. арк. 8,8. Обл.-вид. арк. 6,4.  
Тираж 100 пр. Зам. № 6743.

Видавець і виготовлювач: ЧНУ ім. Петра Могили.  
54003, м. Миколаїв, вул. 68 Десантників, 10.  
Тел.: 8 (0512) 50-03-32, 8 (0512) 76-55-81,  
e-mail: rector@chmnu.edu.ua.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 6124 від 05.04.2018.