

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.11.070>

УДК 678.664:661.857:66.096.4

**И.Н. Бей, А.Л. Толстов, академик НАН Украины Е.В. Лебедев**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

E-mail: [tolstov.aleksandr@rambler.ru](mailto:tolstov.aleksandr@rambler.ru)

## **pH- и термочувствительные свойства гибридных систем на основе желатина и органофункционализованного SiO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом**

*Исследованы pH- и термочувствительные свойства композитов на основе биополимера желатина и 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана, полученных золь-гель методом. Сорбционная емкость систем при pH 12 достигает 2700 %, тогда как в диапазоне pH 2–9 данная величина составляет 50–90 %. pH-чувствительность систем можно регулировать переводом матрицы в основную форму и введем в структуру наночастиц серебра. Термочувствительность композитов выражена слабее вследствие структурирования систем под действием H- и гидрофобных взаимодействий различной энергии и наличием узлов сшивки различной прочности.*

**Ключевые слова:** биокompозит, желатин, полисилоксан, гибридная структура, серебро, лиофильные свойства, сенсоры.

Использование природных полимеров для создания высококачественных материалов является перспективным направлением в современной науке и технологии. Наибольшее применение для этой цели находят белки (желатин, шелк), полисахариды (целлюлоза, хитозан, пектины), биогенные полиэфиры (полигидроксиалканоаты) [1]. Важными особенностями природных полимеров являются их возобновляемость и придание материалам на их основе прочности, биосовместимости, биодegradабельности и других необходимых свойств [2].

Широкое распространение в пищевой и фармацевтической промышленности получил биополимер желатин, представляющий собой полипептид, главными структурообразующими фрагментами которого являются остатки таких аминокислот, как глицин (до 31 %), пролин и 4-гидроксипролин (до 15 %), глутаминовая кислота и аланин (до 12 %) [3]. Его реакционная способность наряду с возможностью придания материалам на основе желатина высокой прочности, биосовместимости и стабильности обусловила его использование в биоинженерии [2]. Особенности структуры желатина, а именно определенное сочетание гидрофильных и гидрофобных остатков аминокислот, позволяют ему образовывать гидрогели, в которых связь между макроцепями полимера осуществляется как за счет водородных, так и более слабых гидрофобных взаимодействий, что расширяет область его применения [4].

Для придания дополнительных свойств материалам на основе желатина используют его модифицирование низкомолекулярными добавками [5] и полиэлектролитами [6, 7], а также структурирование методом шивки [8]. Например, рН-чувствительные гидрогели могут быть получены путём полимеризации ионогенных акрилатных мономеров в присутствии желатина [6, 7] или введения низкомолекулярного ионогенного олеата натрия в гель желатина [5]. Кроме того, можно получать и гидрогели, сорбционные свойства которых меняются в зависимости от наличия в элюенте катионов различного радиуса и заряда [6].

В последнее время популярность получило направление по созданию гибридных органо-неорганических материалов на основе желатина. Основным методом получения таких систем является золь-гель синтез, при котором неорганическая составляющая, в большинстве случаев представляющая собой  $\text{SiO}_2$  или его производные, образуется *in situ* [2]. В зависимости от химической структуры исходных составляющих образование гибридных композитов возможно как за счет ковалентных связей между органической и неорганической фазами, так и за счет взаимодействия посредством водородных (Н—) связей [9, 10]. Уникальное сочетание свойств гибридных материалов на основе желатина позволяет использовать их как заменители костной ткани [2]. Необходимо отметить, что гидролиз  $\text{Si}(\text{OR})_4$  и их олигомеров ведет к формированию гибридных композитов с четко выраженной гетерогенной структурой [9], тогда как гидролиз  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  приводит к гетерогенной структуре систем только при большом избытке реагента [10].

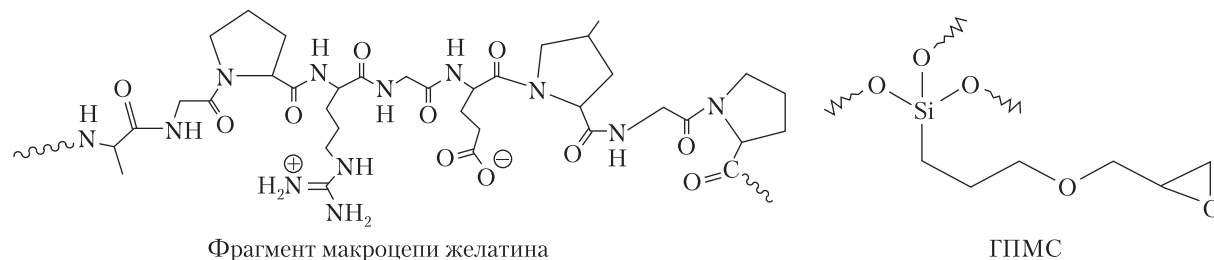
Согласно данным литературы, в известных гибридных системах желатин используется как высокогидрофильный гелеобразующий компонент. В то же время наличие в структуре таких материалов большого числа высокополярных функциональных групп (в том числе рН-активных ионогенных амино- и  $-\text{COOH}$  групп) и их участие в образовании пространственной сетки Н-связей различной энергии дает перспективу использования желатинсодержащих гибридных систем для создания рН- и термочувствительных полимерных материалов.

Целью исследования было изучение влияния рН и температуры на сорбционные свойства структурированных органо-неорганических полимерных систем на основе желатина и органо-модифицированного кремнезема с химически связанными органической и неорганической фазами. Следует отметить, что до настоящего времени исследования рН- и термочувствительных свойств гибридных органо-неорганических систем на основе желатина в литературных источниках описаны не были.

**Экспериментальная часть.** Гибридные композиты желатин/3-глицидилоксипропилтриметоксисилан (ГПМС) получали путем введения ГПМС в 12,5 % раствор желатина, подкисленный  $\text{HCl}$ , с последующим выдерживанием реакционной смеси при 40 °С до полного отверждения. Введение наночастиц серебра ( $\text{AgNЧ}$ ) в композит осуществляли методом термохимического восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в гибридной матрице, переведенной в основную форму и насыщенной 0,03 М раствором  $\text{AgNO}_3$ . Содержание серебра в композите, по данным титриметрии, составляет  $0,22 \pm 0,01$  %. Состав и основные характеристики гибридных композитов приведены в табл. 1.

ИК спектральный анализ проводили на спектрометре Bruker Tensor® 37 в диапазоне  $4000-400 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Спектральные исследования в УФ и видимой области проводили на спектрометре ULAB UV-108. Морфологию систем изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на оборудовании JEOL JSM 6060 LA. Лиофильные свойства гибридных систем исследовали, используя  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве сорбата и 0,01 М растворы  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  как регуляторы рН среды.

**Результаты и обсуждение.** Согласно предложенной методике введение ГПМС в раствор желатина в присутствии HCl обеспечивает протекание двух параллельных процессов: (1) гидролиза ГПМС (золь-гель процесс) с образованием полисилоксанов с глицидилокси-пропильными группами и (2) раскрытия эпоксидных циклов, при котором происходит их взаимодействие с протондонорными ( $>NH$ ,  $-COOH$ ) группами макромолекул биополимера, что способствует образованию гибридной структуры композитов. Структурные фрагменты компонентов гибридных образцов представлены следующим образом:



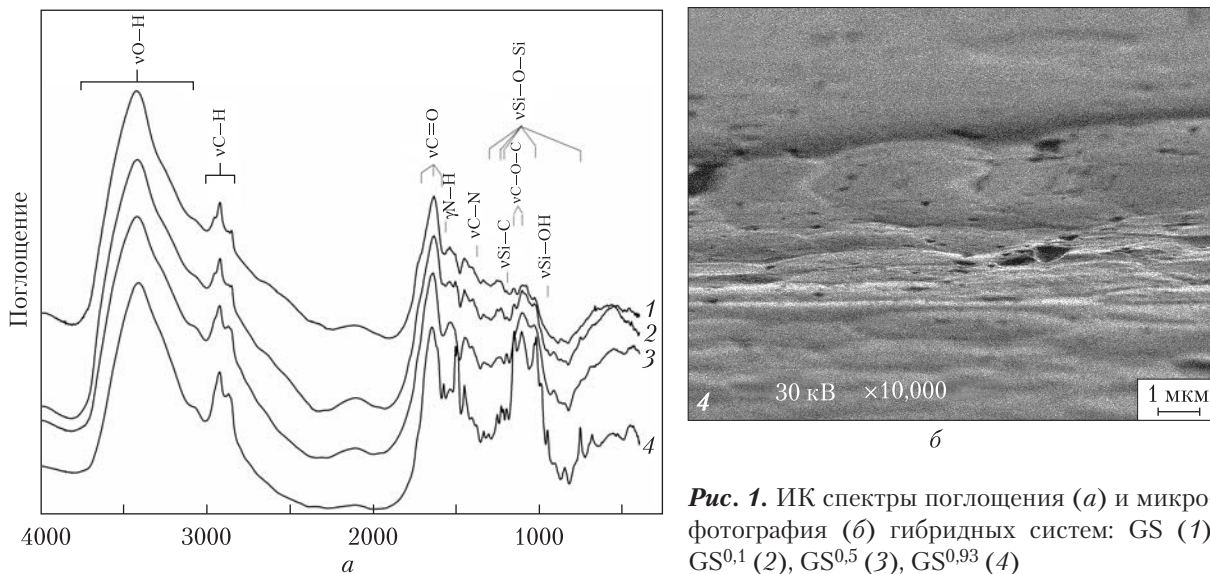
Химическую структуру полученных гибридных систем изучали методом ИК спектроскопии (рис. 1, а). На спектре желатина отмечено наличие широкой полосы колебаний  $\nu N-H$  в области  $3700-3100\text{ см}^{-1}$ , комплексной полосы  $\nu C-H$  в диапазоне  $3000-2800\text{ см}^{-1}$ , полос поглощения амид I ( $\nu C=O$ ) при  $1727$  и  $1637\text{ см}^{-1}$ , а также амид II ( $\gamma N-H$ ) при  $1542\text{ см}^{-1}$ . Введение ГПМС в реакцию сопровождается появлением полос поглощения  $\nu Si-O-Si$  при  $1309$ ,  $1233$ ,  $1221$ ,  $1033$  и  $758\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu Si-C$  при  $1201\text{ см}^{-1}$  и  $\nu Si-OH$  при  $955\text{ см}^{-1}$ , как результат гидролиза и конденсации молекул кремнийорганического мономера. Свидетельством образования гибридной структуры служит появление на спектрах композитов полос поглощения  $\nu C-N$  при  $1381-1379\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu C-O-C$  при  $1154$  и  $1108\text{ см}^{-1}$  (результат взаимодействия эпоксисодержащих остатков ГПМС и протондонорных групп биополимера), перераспределение интенсивности полосы амид I с появлением нового максимума при  $1616\text{ см}^{-1}$ , а также отсутствие полосы эпоксидных групп  $\sim 910\text{ см}^{-1}$  [9].

Результаты анализа морфологии методом СЭМ образца  $GS^{0,93}$  свидетельствуют о малой степени гетерогенности и отсутствии частиц кремнезема нано- та субмикронного размера (см. рис. 1, б), образование которых характерно для систем подобного типа [9]. Вместе с тем уменьшение прозрачности композитов в видимой области спектра ( $\lambda = 550\text{ нм}$ ) с увеличением доли

Таблица 1. Состав гибридных полимерных композитов желатин/ГПМС

Образец	Состав, % (мас.)			Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Набухание, $w$ (25 °C, pH 7), %	Гель-фракция, $\chi$ , %	Прозрачность, $T_{550\text{нм}}$ , %
	желатин	ГПМС	$SiO_{1,5}R/SiO_2^a$				
GS	100	0	—	1,17	—	—	98
GS <sup>0,1</sup>	90,1	9,9	7,0/2,5	1,22	—	7	98
GS <sup>0,5</sup>	66,7	33,3	23,6/8,5	1,25	84	97	91
GS <sup>0,5</sup> NH <sub>2</sub>	—	—	—	1,22	143	90 <sup>б</sup>	95
GS <sup>0,93</sup>	51,8	48,2	34,1/12,3	1,34	61	97	18
GS <sup>0,93</sup> NH <sub>2</sub>	—	—	—	1,32	70	93 <sup>б</sup>	19
GS <sup>0,93</sup> NH <sub>2</sub> -Ag	—	—	—	1,36	57	—	< 2

<sup>a</sup> Содержание остатков ГПМС ( $-SiO_{1,5}(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2-$ ) и неорганической составляющей (в пересчете на  $SiO_2$ ) в гибридном композите. <sup>б</sup> При экстракции 0,01 М раствором NaOH.



**Рис. 1.** ИК спектры поглощения (а) и микрофотография (б) гибридных систем: GS (1), GS<sup>0,1</sup> (2), GS<sup>0,5</sup> (3), GS<sup>0,93</sup> (4)

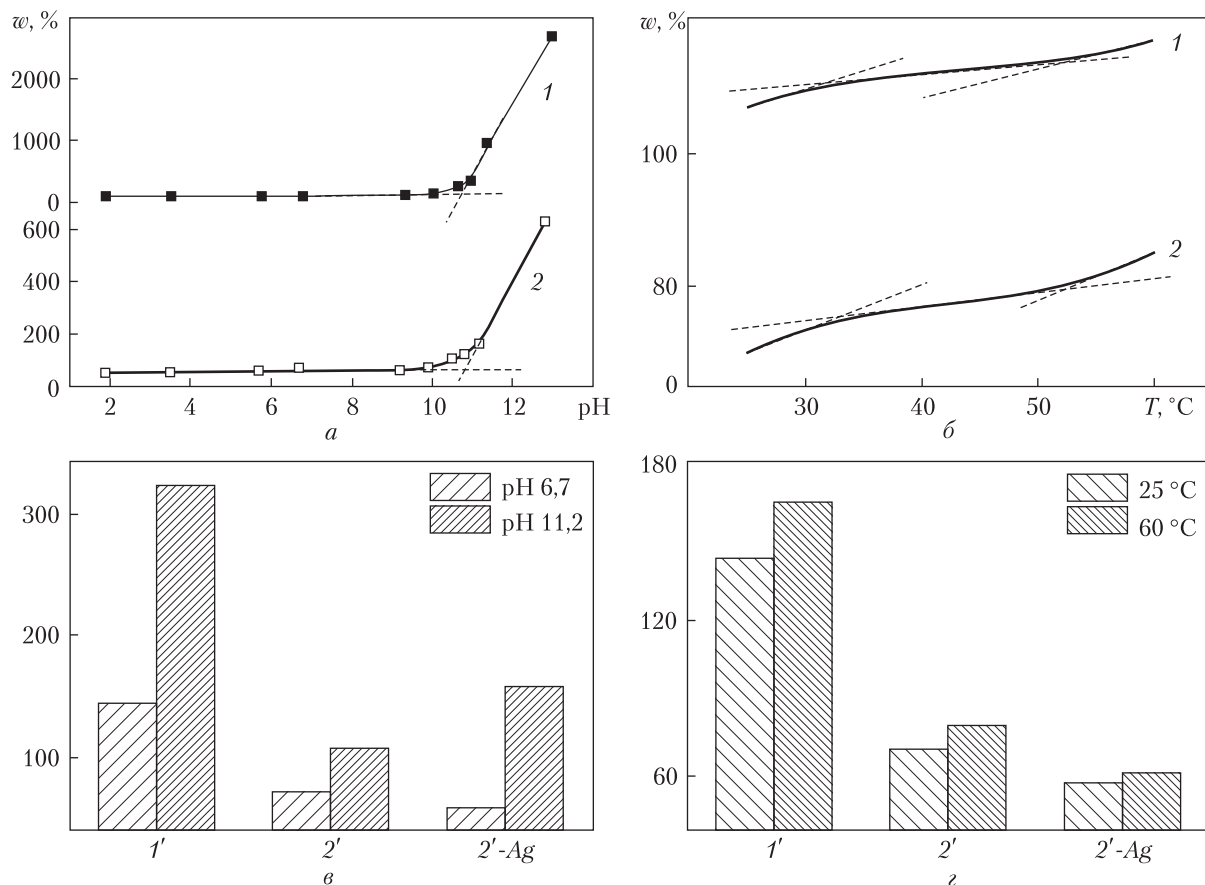
неорганической составляющей может объясняться увеличением степени структурирования полученных систем (см. табл. 1). Высокая доля гель-фракции композитов свидетельствует о ковалентном взаимодействии между функциональными группами кремнийорганической составляющей и биополимера с образованием пространственно сшитой матрицы гибридной структуры. При этом способность каждого из компонентов к формированию собственной трехмерной сетчатой структуры за счет водородных и более слабых гидрофобных взаимодействий приводит к образованию так называемых систем с “двойной сетчатой” структурой [11].

По данным сорбционной емкости были рассчитаны структурные характеристики сетчатых гибридных систем и их нанокомпозитов — расстояние между узлами сшивки ( $M_c$ ) и плотность сшивки ( $\rho_c$ ) (табл. 2) [12]. Полученные результаты показали уменьшение  $M_c$  со 195 до 136 г/моль и возрастание  $\rho_c$  с  $6,41 \cdot 10^{-3}$  до  $9,86 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> с увеличением доли сшивающего агента (ГПМС) в системах. Перевод композитов в основную форму (с целью повышения реакционной способности матрицы по отношению к AgНЧ) приводит к существенному уменьшению  $\rho_c$  на 17–63 % и увеличению  $M_c$  на 19–162 %, что, вероятно, связано с частичным разрушением сетки межкомпонентных Н-связей и сольватацией неорганической составляющей систем. Важной особенностью композитов является высокая степень взаимодействия между макроцепями желатина и AgНЧ в гибридном образце GS<sup>0,93</sup>NH<sub>2</sub>–Ag (см. табл. 2), о чем свидетельствует уменьшение  $M_c$  со 162 до 124 г/моль и увеличение  $\rho_c$  с  $8,14 \cdot 10^{-3}$  до  $10,97 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>.

Известно, что полимерные системы, образующиеся при условии, что их составляющие формируют взаимопроникающую пространственно сшитую структуру, обладают улучшен-

**Таблица 2. Параметры сетчатой структуры гибридных композитов**

Образец	Расстояние между узлами сшивки, $M_c$ , г/моль	Плотность сшивки, $\rho_c$ , $10^{-3}$ моль/см <sup>3</sup>	Образец	Расстояние между узлами сшивки, $M_c$ , г/моль	Плотность сшивки, $\rho_c$ , $10^{-3}$ моль/см <sup>3</sup>
GS <sup>0,5</sup>	195	6,41	GS <sup>0,93</sup> NH <sub>2</sub>	162	8,14
GS <sup>0,5</sup> NH <sub>2</sub>	511	2,38	GS <sup>0,93</sup> NH <sub>2</sub> –Ag	124	10,97
GS <sup>0,93</sup>	136	9,86			



**Рис. 2.** Зависимость степени набухания  $w$  от pH ( $a, b$ ) и температуры ( $b, z$ ) сорбата для образцов гибридных систем: 1 –  $GS^{0,5}$ ; 1' –  $GS^{0,5}NH_2$ ; 2 –  $GS^{0,93}$ ; 2' –  $GS^{0,93}NH_2$ ; 2'-Ag –  $GS^{0,93}NH_2$ -Ag

ными механическими и лиофильными свойствами [13], а наличие высокополярных, в том числе ионогенных, фрагментов и развитая система Н-связей способствуют получению материалов, чувствительных к внешним воздействиям [6]. С учётом указанных данных была предпринята попытка исследовать влияние pH и температуры на сорбционные свойства полученных гибридных композитов с целью оценки их сенсорных характеристик.

Кривые зависимости сорбционной емкости исходных гибридных композитов (согласно методу их получения в макроцепи желатина находятся в  $-NR_2H^+Cl^-/-COOH$  форме) от pH и температуры представлены на рис. 2. Видно, что с увеличением содержания ГПМС (конденсация молекул ГПМС с образованием полисилоксанов увеличивает функциональность (содержание эпоксидных групп на одну молекулу) олигомеров) заметно повышается степень сшивки и уменьшается величина  $w$  конечных систем (см. табл. 1, рис. 2,  $a$ ). При этом степень набухания ( $w$ ) существенно зависит и от pH среды. С увеличением pH с 1,9 до 12,8 величина  $w$  возрастает с 84 до ~2700 % ( $GS^{0,5}$ ) и с 61 до 625 % ( $GS^{0,93}$ ). В диапазоне pH 2–9 изменение значений  $w$  для композитов не превышает 12 %, тогда как при повышении pH с 10 до 11,2 сорбционная емкость образца  $GS^{0,5}$  увеличивается со 134 до 944 % (в 7 раз), а  $GS^{0,93}$  – с 70 до 161 % (в 2,3 раза), что говорит о чувствительности гибридных систем к высоким значениям pH. Граница изменения лиофильных свойств обоих гибридных композитов  $GS^{0,5}$  и  $GS^{0,93}$  лежит в пределах pH 10,7–10,8. Меньшая чув-

ствительность величины  $w$  к изменению рН для композита  $GS^{0,93}$  с высоким содержанием неорганической фазы обусловлена более высокой степенью сшивки. На кривых зависимости степени набухания от температуры образцов  $GS^{0,5}$  и  $GS^{0,93}$  видны три диапазона изменения температурной чувствительности сорбционных свойств, границы которых лежат при температурах  $\sim 32$  и  $\sim 52$  °С (см. рис. 2, б). Принимая во внимание особенности межмолекулярных взаимодействий и сольватации полярных групп высокогидрофильных полимеров [14], в том числе в присутствии полисилоксанов [15], можно предположить, что такое поведение композитов обусловлено изменениями в структуре сетки нековалентных связей при внешнем воздействии. Мы полагаем, что при  $T < 32$  °С в гибридных системах межкомпонентное взаимодействие реализуется как за счет Н-связей различной энергии, так и за счет гидрофобных взаимодействий. Об этом свидетельствует малая величина  $w$  композитов и слабая способность растворителя к сольватации макромолекул желатина при пониженной температуре. В температурном диапазоне 32–52 °С происходит частичная сольватация макроцепей матрицы, что приводит к разрыву слабых межкомпонентных Н-связей, образованию устойчивых структур полимер $\cdots(H_2O)_n\cdots$ полимер ( $n = 1\div 3$  [14]) с одновременной диффузией растворителя в образующееся межцепное пространство. Такое поведение характерно и для других гидрофильных полимеров с высоким содержанием С=О, –ОН, –NH<sub>2</sub> и >NH групп [14]. Дальнейшее повышение температуры ( $T > 52$  °С) способствует высокоинтенсивной сольватации макроцепей гибридной матрицы, разрыву межцепных Н-связей, увеличению межцепного пространства и высокой скорости диффузии растворителя в гибридную матрицу, что сопровождается резким возрастанием степени набухания ( $w$ ). Описанные процессы являются обратимыми и при понижении температуры система проходит через указанные стадии в обратном порядке, конечным результатом чего является потеря растворителя и формирование плотной сетки Н-связей между компонентами гибридных систем.

Перевод функциональных групп гибридной системы из кислой  $-NR_2H^+Cl^-/-COOH$  (образцы  $GS^{0,5}/GS^{0,93}$ ) в основную  $-NR_2/-COO^-$  форму ( $GS^{0,5}NH_2/GS^{0,93}NH_2$ ) и последующее формирование нанокompозита путем восстановления  $Ag^+$  в гибридной матрице ( $GS^{0,93}NH_2-Ag$ ) изменяет сорбционные свойства полученных систем. В частности, такая обработка повышает чувствительность к изменению рН для  $GS^{0,93}NH_2-Ag$ , но понижает её для систем, не содержащих  $AgHCl$  (см. рис. 2, в). С другой стороны, для композитов, не содержащих  $AgHCl$ , характерен большой отклик сорбционных свойств на изменение температуры (см. рис. 2, г). Основной причиной такого поведения композитов может служить взаимодействие желатин– $AgHCl$ , нарушить которое можно сольватацией поверхности наночастиц регулятором рН –  $NH_3 \cdot H_2O$  или при более высоких температурах ( $>60$  °С). Способность карбоксилатных групп макромолекул желатина к образованию ионных агрегатов и пониженная сольватация  $-NH_2$  групп при высоких рН, наоборот, подавляет чувствительность систем к рН среды, но делает их более чувствительными к изменению температуры. Кроме того, такому поведению гибридных систем способствуют близкое расположение и высокая концентрация функциональных групп, а также высокая энергия внутримолекуллярных Н-связей в органической составляющей композитов. Обобщая вышеизложенные результаты, приходим к выводу, что полученные гибридные системы обладают хорошей чувствительностью к изменению рН среды, что может способствовать их применению в качестве рН-сенсоров, тогда как термочувствительность их сорбционных свойств выражена заметно слабее, что затрудняет их использование без дополнительной модификации.

Таким образом, предложенный подход позволяет получать гибридные органо-неорганические системы путем золь-гель синтеза органомодифицированной неорганической фазы с одновременным структурированием органической полимерной составляющей (биополимера желатина) за счет ковалентного взаимодействия между компонентами системы. Полученные гибридные композиты обладают высокой чувствительностью сорбционных свойств к рН среды, о чем свидетельствует увеличение сорбционной емкости немодифицированных гибридных систем в 2,3–7 раз в интервале рН от 10 до 11,2. Температурная чувствительность таких материалов выражена слабее и характеризуется двумя температурными переходами, что говорит о различной энергии водородных и физических связей, структурирующих систему. Модифицирование гибридных образцов путем перевода в основную форму повышает их температурную чувствительность. Введение наночастиц серебра, обладающих высоким сродством к желатину, повышает чувствительность композита к изменениям рН среды (за счет возможного взаимодействия наночастиц с регулятором рН среды), но подавляет чувствительность сорбционных свойств к температуре.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКПП Института химии высокомолекулярных соединений НАН Украины и ЦКПП Института ботаники им. Н.Г. Холодного НАН Украины за помощь в получении экспериментальных данных.*

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. — London: Wiley, 2004. — 9408 p.
2. *Martin R.A., Yue S., Hanna J.V., Lee P.D., Newport R.J., Smith M.E., Jones J.R.* Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol–gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration // *Phil. Trans. R. Soc. A*. — 2012. — **370**. — P. 1422–1443.
3. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. In 27 vol. — New York: Wiley, 1998.
4. *Caló E., Khutoryanskiy V.V.* Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products // *Eur. Polym. J.* — 2015. — **65**. — P. 252–267.
5. *Dowling M.B., Lee J.H., Raghavan S.R.* pH-responsive jello: gelatin gels containing fatty acid vesicles // *Langmuir*. — 2009. — **25**, No 15. — P. 8519–8525.
6. *Pourjavadi A., Sadeghi M., Hashemi M.M., Hosseinzadeh H.* Synthesis and absorbency of gelatin-graft-poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with salt and pH-responsiveness properties // *e-Polymers*. — 2006. — **6**, No 1. — P. 728–742.
7. *Curcio M., Altamari I., Spizzirri U.G., Cirillo G., Vittorio O., Puoci F., Picci N., Iemma F.* Biodegradable gelatin-based nanospheres as pH-responsive drug delivery systems // *J. Nanopart. Res.* — 2013. — **15**. — P. 1581.
8. *Zhang Y., Wang Z., Wang Y., Zhao J., Wu C.* Facile preparation of pH-responsive gelatin-based core–shell polymeric nanoparticles at high concentrations via template polymerization // *Polymer*. — 2007. — **48**, No 19. — P. 5639–5645.
9. *Pietras P., Przekop R., Maciejewski H.* New approach to preparation of gelatine/SiO<sub>2</sub> hybrid systems by the sol-gel process // *Ceramics-Silikáty*. — 2013. — **57**, No 1. — P. 58–65.
10. *Ren L., Tsuru K., Hayakawa S., Osaka A.* Synthesis and characterization of gelatin-siloxane hybrids derived through sol-gel procedure // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* — 2001. — **21**. — P. 115–121.
11. *Tominaga T., Tirumala V.R., Lee S., Lin E.K., Gong J.P., Wu W.-L.* Thermodynamic interactions in double-network hydrogels // *J. Phys. Chem. B*. — 2008. — **112**, No 13. — P. 3903–3909.
12. *Wong R.S.H., Ashton M., Dodou K.* Effect of crosslinking agent concentration on the properties of unmedicated hydrogels // *Pharmaceutics*. — 2015. — **7**. — P. 305–319.
13. *Gong J.P.* Why are double network hydrogels so tough? // *Soft Matter*. — 2010. — **6**. — P. 2583–2590.
14. *Кириш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. — Москва: Наука, 1998. — 252 с.
15. *Толстов А.Л., Сорочинская Л.А., Лебедев Е.В.* Межкомпонентные взаимодействия в гибридных полимерных композитах на основе химически модифицированного кремнезема и наночастиц серебра // *Докл. НАН Украины*. — 2014. — № 12. — С. 134–141.

## REFERENCES

1. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, London: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
2. Martin R.A., Yue S., Hanna J.V., Lee P.D., Newport R.J., Smith M.E., Jones J.R. Phil. Trans. R. Soc. A., 2012, **370**: 1422–1443.
3. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, In 27 vol., New York: John Wiley & Sons, 1998.
4. Caló E., Khutoryanskiy V.V. Eur. Polym. J., 2015, **65**: 252–267.
5. Dowling M.B., Lee J.H., Raghavan S.R. Langmuir, 2009, **25**, No 15: 8519–8525.
6. Pourjavadi A., Sadeghi M., Hashemi M.M., Hosseinzadeh H. e-Polymers, 2006, **6**, No 1: 728–742.
7. Curcio M., Altimari I., Spizzirri U.G., Cirillo G., Vittorio O., Puoci F., Picci N., Iemma F. J. Nanopart. Res., 2013, **15**: 1581.
8. Zhang Y., Wang Z., Wang Y., Zhao J., Wu C. Polymer, 2007, **48**, No 19: 5639–5645.
9. Pietras P., Przekop R., Maciejewski H. Ceramics-Silikaty, 2013, **5**, No 1: 58–65.
10. Ren L., Tsuru K., Hayakawa S., Osaka A. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2001, **21**: 115–121.
11. Tominaga T., Tirumala V.R., Lee S., Lin E.K., Gong J.P., Wu W.-L. J. Phys. Chem. B., 2008, **112**, No 13: 3903–3909.
12. Wong R.S.H., Ashton M., Dodou K. Pharmaceutics, 2015, **7**: 305–319.
13. Gong J.P. Soft Matter., 2010, **6**: 2583–2590.
14. Kirsh Yu.E. Poly-N-vinylpyrrolidone and other poly-N-vinylamides: Synthesis and physico-chemical properties, Moscow: Nauka, 1998 (in Russian).
15. Tolstov A.L., Sorochynska L.A., Lebedev E.V. Dopov. NAN Ukraine, 2014, No 12: 134–141 (in Russian).

Поступило в редакцію 06.04.2016

*I.M. Бей, О.Л. Толстов, академік НАН України Є.В. Лебедєв*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

*E-mail*: tolstov.aleksandr@rambler.ru

### **pH- ТА ТЕРМОЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЖЕЛАТИНУ І ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО SiO<sub>2</sub>, ОДЕРЖАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

*Досліджено pH- та термочутливі властивості композитів на основі біополімеру желатину і 3-гліцидилоксипропілтриметоксисилану, одержаних золь-гель методом. Сорбційна ємність систем при pH 12 досягає 2700 %, тоді як у діапазоні pH 2–9 вказана величина становить 50–90 %. pH-чутливість систем можна регулювати переведенням матриці в основну форму або введенням у структуру наночастинок срібла. Термочутливість композитів виражена слабше завдяки структуруванню систем під впливом H- і гідрофобних взаємодій різної енергії та наявності вузлів зшивки різної природи.*

**Ключові слова:** біокомпозит, желатин, полісилоксан, гібридна структура, срібло, ліофільні властивості, сенсори.

*I.M. Bey, A.L. Tolstov, Academician of the NAS of Ukraine E.V. Lebedev*

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

*E-mail*: tolstov.aleksandr@rambler.ru

### **pH- AND THERMORESPONSIVE PROPERTIES OF HYBRID SYSTEMS BASED ON GELATIN AND ORGANOMODIFIED SiO<sub>2</sub> OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD**

*We have studied the pH- and thermoresponsive characteristics of the composites based on biopolymer gelatin and 3-glycidylxypropyltrimethoxysilane obtained by the sol-gel method. Sorption capacity of the systems reaches 2700 % at pH 12, whereas at pH 2–9 this parameter is at most 50–90 % depending on the composition. pH-sensitivity of the composites could be controlled by the transformation of the matrix into a basic form and introducing the silver nanoparticles into the structure. Thermoresponsive activity of the hybrid composites is suppressed by their structurization under the action of hydrogen and hydrophobic interactions of different strengths and crosslinks of different nature.*

**Keywords:** biocomposite, gelatin, polysiloxane, hybrid structure, silver, lyophilic properties, sensors.