

# SÍNTESIS DE MATERIALES A BASE DE URETANO REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS. I. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Anayansi Estrada Monje<sup>1\*</sup>, Juan Roberto Herrera Reséndiz<sup>2</sup>

1) CIATEC, AC. Omega 201 Fracc. Industrial Delta, C.P. 37545, León, Gto. Correo electrónico: [aestrada@ciatec.mx](mailto:aestrada@ciatec.mx).

2) AP Resinas, S.A. de C. V. Calle norte 4 No. 3 nuevo Parque industrial, C.P. 76809, San Juan del Río, Qro.

Recibido: Agosto 2012; Aceptado: Diciembre 2012

## RESUMEN

Se sintetizó una serie de poliuretanos tipo poliéster (PU) reforzados con diferentes concentraciones de nanopartículas metálicas con un diámetro promedio de partícula de 25 nm. Se encontró un incremento en la estabilidad térmica y en las propiedades mecánicas del material nanoreforzado así como una buena dispersión de las nanopartículas en la matriz de PU. Estos resultados pueden, probablemente, atribuirse a la cristalización inducida en el material polimérico por la presencia de las nanopartículas metálicas. También se realizó un estudio sistemático para probar las propiedades antifúngicas de los nanocomposites frente al hongo *Trichophyton mentagrophytes*, hongo causante de la tiña pedis. Se encontró una concentración determinada de nanopartículas con la que se obtiene una mayor inhibición del crecimiento del hongo en el material reforzado.

**Palabras clave:** Poliuretano, nanopartículas de plata, antifúngica, antibacterial.

## ABSTRACT

Antimicrobial and antifungal properties of polymer materials are required in many applications. Silver nanoparticles can be used on common polyurethane foams to obtain particular properties like antifungal activity. A series of nanocomposites of a urethane-type polymer (PU) incorporated with various amounts of silver nanoparticles (with an average size of 20 nm) were prepared in this study. The surface morphology and antifungal ability of the nanocomposites were investigated. Different surface morphology from PU was found in PU–silver nanoparticles nanocomposites. The latter nanocomposite showed enhanced thermal and mechanical properties, compared with the original PU. The nanocomposite also exhibited good antifungal properties that can be used in many applications

**Keywords:** silver nanoparticles; polyurethane; antibacterial, antifungal.

## I. INTRODUCCIÓN

El poliuretano (PU) es un polímero utilizado en numerosas aplicaciones biomédicas debido a su buena biocompatibilidad, a su facilidad de procesamiento y a sus buenas propiedades físico-mecánicas [1–3]. El PU está compuesto por segmentos rígidos y suaves cuyas propiedades finales pueden ser manipuladas al cambiar la relación o la química de dichos componentes [4] por lo que puede utilizarse en una gran variedad de aplicaciones que incluyen a los materiales reforzados. En éste sentido, el término nano material reforzado se utiliza para describir sistemas que contienen reforzantes en tamaños nanométricos, con un tamaño promedio de partícula menor a 100 nm, dispersados en la matriz polimérica [5,6]; los nanomateriales han ganado un interés en años recientes debido a sus propiedades únicas a muy bajos niveles de carga comparados con los

reforzantes convencionales [7]. Actualmente la síntesis de polímeros reforzados con nanopartículas metálicas está abriendo nuevos caminos para obtener materiales de ingeniería que exhiban mejores propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas y antifúngicas y antibacteriales. Hablando de éstas ultimas propiedades, el efecto antibacterial de la plata se conoce desde hace décadas [8] por lo que se han utilizado diversos derivados de la plata como las sulfadiazinas para prevenir el crecimiento de bacterias en botellas para agua potable; así como para diversas aplicaciones que requieran propiedades antibacteriales, [9, 10], tal es el caso del uso de nanopartículas de plata en una matriz de polipropileno para aplicaciones sanitarias como mascarillas quirúrgicas, filtros, pañales, etc. [11]. El efecto antibacterial de la plata sobre los microorganismos es bien conocido. Sin embargo, el mecanismo mediante el cual se logra este efecto solo se conoce parcialmente. Se ha reportado que la plata interactúa fuertemente con los grupos tiol de las enzimas, las desactiva e impide los procesos vitales en los microorganismos [11, 12]. Otros estudios indican que hay cambios estructurales en la membrana celular así como la formación de pequeños gránulos densos en electrones formados de plata y azufre. Uno de los mecanismos propuestos involucra la absorción y acumulación de los iones plata ( $\text{Ag}^+$ ) en las células bacterianas y la contracción de la membrana del citoplasma o su separación de la pared celular, como resultado, el ADN se condensa y pierde su habilidad para replicarse. Los iones de plata también interactúan con los enlaces S–H de las proteínas, bloqueándolas e inactivándolas [13, 14].

Las nanopartículas de plata también han demostrado tener interacción con otros microorganismos como los virus impidiendo su adhesión a las células huésped [15], ampliando así su campo de aplicación. Existen pocos reportes en la literatura sobre el efecto de las nanopartículas de plata sobre los hongos, uno de estos reportes es el de *Keuk-Jun Kim* [16], cuyos estudios demostraron la actividad antifúngica de las nanopartículas de plata contra el hongo *Trichophyton mentagrophytes* y algunas especies de *Cándida*. Sin embargo, la actividad antifúngica de las nanopartículas de plata aun no se ha estudiado extensamente y se requiere de más investigación y desarrollo en este tema.

En la presente investigación se sintetizó un material reforzado de poliuretano con diferentes concentraciones de nanopartículas de plata. El material reforzado se sintetizó mediante el proceso de moldeo por inyección reactiva (RIM); se probó la actividad antifúngica de los materiales reforzados frente al hongo *Trichophyton mentagrophytes* y se estudió el efecto de las nanopartículas de plata sobre las propiedades físico–mecánicas y térmicas del material reforzado.

## 2. SECCION EXPERIMENTAL

**2.1. Síntesis del poliuretano.** El PU utilizado en este estudio se sintetizó mediante el método de moldeo por inyección reactiva. Se utilizó un poliol tipo poliéster (*Sipol* 230), isocianato (*Acon* 314) y un catalizador de estaño. En la corriente A se coloca el poliol y el catalizador. La temperatura del sistema se mantiene a 28°C. En la corriente B se coloca el isocianato a la misma temperatura. La corriente A se agita a 300 rpm durante 10 s, posteriormente se aumenta la velocidad de agitación a 600 rpm y la corriente B se añade rápidamente; ambas corrientes se mezclan durante 7 s y se vacía al molde previamente calentado a la temperatura de reacción (40°C). El tiempo de desmolde es de 8 minutos. Se obtiene una placa de 20x10x0,6 cm de espesor, la cual es cortada y maquinada bajo las normas ASTM para evaluar las diferentes propiedades mecánicas.

**2.2. Síntesis de nano materiales reforzados.** La síntesis de los materiales reforzados se llevó a cabo utilizando el procedimiento antes descrito para el PU. La diferencia es que en la corriente A se adicionan diferentes concentraciones de una dispersión de nanopartículas de plata en etilen glicol (*Sigma-Aldrich*). La corriente A es premezclada durante 20 s, a 600 rpm, antes de ser añadida la corriente B.

Las concentraciones de nanopartículas de plata en dispersión utilizadas para sintetizar los materiales reforzados fueron 0,000569, 0,00142, 0,00284 y 0,00569 porcentaje en peso.

El tiempo de desmoldeado es de 8 minutos. Se obtiene una placa de 20x10x0,6 cm de espesor, la cual es cortada y maquinada bajo las normas ASTM para evaluar las diferentes propiedades mecánicas.

**2.3. Morfología, propiedades térmicas y módulo de almacenamiento.** El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo con un analizador termogravimétrico, TA Instruments TGA 2050. La velocidad de calentamiento de las muestras de 5 mg cada fue de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

La morfología y la microestructura de los materiales reforzados, así como la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica se estudiaron utilizando un microscopio electrónico de barrido.

Se analizó la superficie de los materiales reforzados utilizando un espectrofotómetro con transformadas de *Fourier*, *Spectrum 1000* de *Perkin Elmer*.

El análisis dinámico mecánico se realizó en un *TA Instruments 2980* a una frecuencia de 1 Hz. La velocidad de calentamiento fue 5 °C/min y el intervalo de temperatura utilizado fue de -100

a 100°C.

Las propiedades mecánicas evaluadas bajo la norma ASTM 386 fueron resistencia a la tensión y porcentaje de elongación en un equipo universal de tracción marca Instron; también se evaluó la resistencia al desgaste bajo la norma ASTM D 369.

**2.4. Pruebas de inhibición de crecimiento de *Trichophyton Mentagrophytes*.** Las pruebas se realizaron en un medio de cultivo específico para el hongo *Trichophyton mentagrophytes*. Se colocaron muestras de 1x1 cm del PU y de los materiales reforzados en cápsulas *Petri* con el medio de cultivo y se incubaron a 30°C durante una semana. Posteriormente se observaron las cápsulas para determinar la existencia o la ausencia de un halo de inhibición de crecimiento del hongo en las cápsulas *Petri* sembradas con el hongo y en presencia de los materiales reforzados.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Caracterización térmica de los nanomateriales reforzados.** En la Tabla 1 se muestran las claves para identificar los materiales reforzados de PU con las nanopartículas de plata. Las determinaciones termogravimétricas del PU puro (sin reforzante) y de los nanomateriales reforzados de PU con las diferentes concentraciones de nanopartículas de plata se muestran en la Figura 1.

Tabla 1. Claves para la identificación de materiales reforzados.

Clave	Concentración de nanopartículas de plata en porcentaje en peso
PU	0
PU-1	0,569·10 <sup>-3</sup>
PU-2	1,420·10 <sup>-3</sup>
PU-3	2,840·10 <sup>-3</sup>
PU-4	5,690·10 <sup>-3</sup>

Tabla 2. Comparación de las propiedades mecánicas y térmicas del PU puro y de los nano materiales reforzados de PU con plata.

	<i>Módulo de almacenamiento E' (MPa)</i>		<i>T<sub>d1</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>d2</sub> (°C)</i>
	-100°C	37°C		
PU	438	4.9	310	380
PU-1	495	3.4	320	380
PU-2	566	4.9	320	380
PU-3	660	5.6	325	380
PU-4	675	6.1	310	370

En la Tabla 2 se muestra el módulo de almacenamiento de los materiales en dos diferentes temperaturas, a 100 y a 37°C, así como la temperatura de descomposición de los materiales reforzados  $T_{d1}$  y  $T_{d2}$  que corresponden a las temperaturas de descomposición de los bloques suaves y los bloques rígidos del PU, respectivamente.

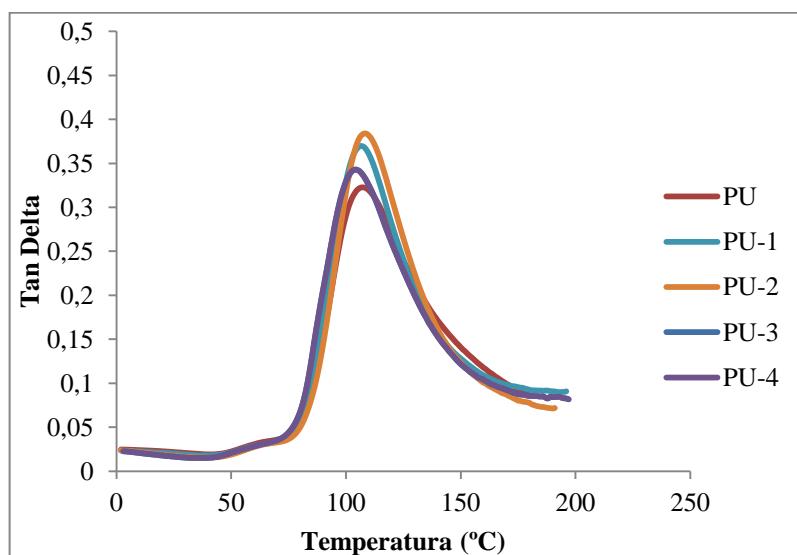


Figura 1. Tan Delta correspondientes al PU y la serie de materiales reforzados de PU con nanopartículas de plata.

En la Tabla 2 es evidente que la temperatura de degradación de los bloques suaves del PU se incrementa de 438 a 675°C con la presencia de las nanopartículas de plata en la matriz polimérica. Una de las posibles explicaciones para este hecho es que la presencia de pequeñas cantidades de nanopartículas de plata en la matriz polimérica puede limitar la movilidad a las cadenas poliméricas y servir como sitios de nucleación, promoviendo la cristalización de los nanomateriales reforzados. Lo anterior sugiere que pequeñas cantidades de nanopartículas pueden mejorar la estabilidad térmica de los materiales reforzados como se puede observar en las temperaturas de descomposición evaluadas mediante análisis termogravimétrico (Tabla 2). Estos resultados también se han encontrado en otras investigaciones donde se utilizaron nanopartículas de oro para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de un poliuretano [17–19]. Resultados similares se encontraron para un material reforzado de PU sintetizado por suspensión y reforzado con nanopartículas de plata con un tamaño promedio de partícula de 4–7 nm [20].

En la Tabla 2 se puede observar que la temperatura de descomposición, tanto de los bloques rígidos como la de los bloques suaves, de los materiales reforzados presentan un incremento de

310°C para el PU sin reforzante hasta 325°C con una concentración de nanopartículas de plata de 0,000284 % en peso. Cabe destacar que a mayores concentraciones de nanopartículas la estabilidad térmica de los materiales reforzados empieza a disminuir. Esta disminución en la temperatura de descomposición de los materiales reforzados puede ser atribuida, probablemente, a la formación de aglomerados entre las nanopartículas de plata dentro de la matriz polimérica.

En la Figura 1 se presentan los resultados correspondientes a la determinación de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , del PU y de los materiales reforzados de PU con nanopartículas de plata. La Figura 1 muestra que la adición de las nanopartículas de plata a la matriz polimérica de PU no presenta un efecto significativo sobre la  $T_g$  de los materiales, que se encuentra alrededor de los 100°C. En la Figura 1 también se observa que la  $T_g$  del material reforzado con la mayor concentración de nanopartículas de plata presenta una tendencia ligeramente diferente a los otros materiales, lo que se atribuye otra vez a la formación de aglomerados de nanopartículas metálicas dentro de la matriz polimérica.

A temperaturas menores a la  $T_g$ , el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) de las muestras, se incrementa con el contenido de nanopartículas (ver Figura 2). Este resultado podría estar relacionado a la cristalinidad inducida de los segmentos suaves del poliuretano con la presencia de las nanopartículas. Se ha reportado que, en el caso de nanomateriales reforzados con matrices poliméricas, la interacción en la interfacie nanopartícula–matriz polimérica se relaciona con el comportamiento de  $E'$  en los ensayos de DMA [18].

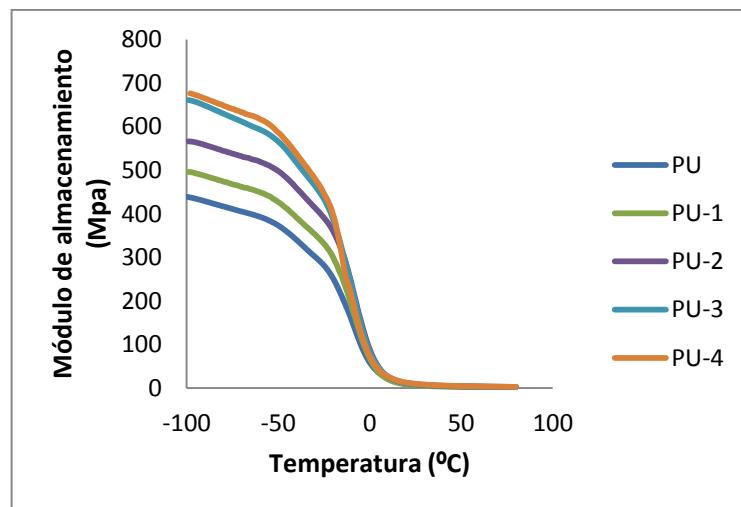


Figura 2. Módulo de almacenamiento del PU y la serie de materiales reforzados de PU con nanopartículas de plata.

Cabe mencionar que la adición de nanopartículas inorgánicas generalmente pueden

obstaculizar el movimiento de las cadenas poliméricas, dando como resultado un incremento en la rigidez de los mismos, lo que se ve reflejado en el  $E'$  a  $-100^{\circ}\text{C}$  y en general a una temperatura de  $37^{\circ}\text{C}$  (Tabla 2) (19).

**3.2. Análisis de la dispersión de las nanopartículas en la matriz de PU.** La morfología de la superficie de la muestra de PU sin reforzante y en la serie de nano materiales reforzados de PU con las diferentes concentraciones de nanopartículas de plata se muestra en la Figura 3. En esta figura se aprecia que la superficie del PU sin reforzante tiene cierta rugosidad, que puede ser el resultado de la microseparación o segregación de fases que ocurre en el sistema debido a la naturaleza de los segmentos que componen el material. En contraste, el PU-2 que contiene una concentración de  $1,42 \cdot 10^{-3}$  de nanopartículas de plata, presenta una superficie más lisa. Esto puede ser el resultado de una mejor interacción entre las fases promovida por la presencia de las nanopartículas de plata en la matriz de PU.

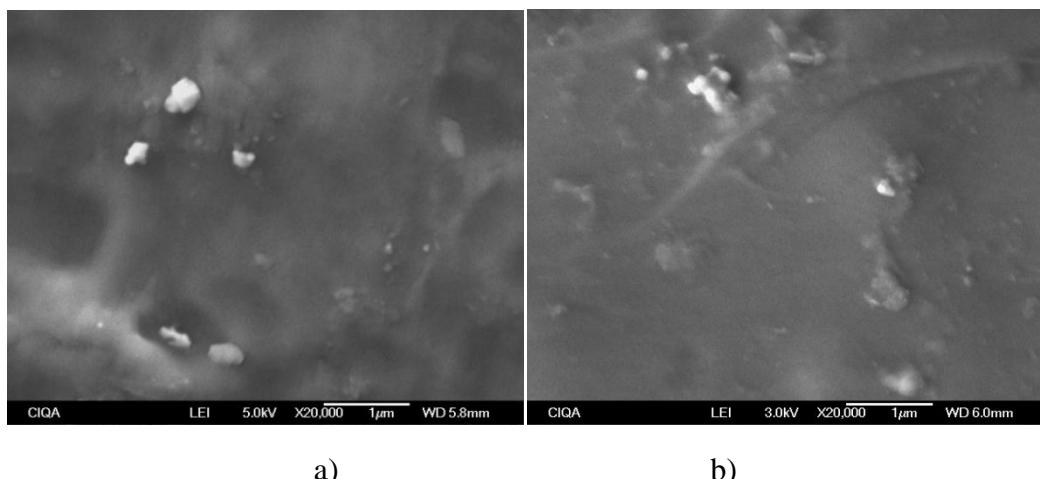


Figura 3. Micrografías del PU: (a) sin reforzante y (b) del PU-1.

En la Figura 4 se observan los espectros de infrarrojo del PU y de la serie nanomaterial reforzado de PU con nanopartículas de plata. Se puede apreciar que en la región de absorción del carbonilo del PU puro se presentan dos bandas de absorción, una en  $1.728 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda del carbonilo libre y otra de menor intensidad en  $1.705 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo asociado. Conforme la concentración de nanopartículas de plata se incrementa en el sistema la relación entre las bandas antes mencionadas cambia, se va incrementando la intensidad de la banda del carbonilo asociado. Sin embargo, el aumento en la concentración de nanopartículas de plata por encima de una concentración de  $2,84 \cdot 10^{-3}$  trae como consecuencia una disminución en la intensidad de la banda en  $1.705 \text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados concuerdan con la suposición de la formación de enlaces de hidrógeno promovidos por pequeñas cantidades de nanopartículas de plata

en la matriz polimérica entre los segmentos suaves y los segmentos rígidos. Sin embargo, cuando la concentración de nanopartículas sobrepasa una concentración determinada, inicia la formación de aglomerados de nanopartículas cuyo tamaño es suficiente para romper los enlaces de hidrógeno entre los bloques rígidos y suaves de la matriz de PU. Estos resultados también han sido reportados por *Chih et al.* [20] en matrices de PU sintetizadas mediante suspensión y reforzadas con nanopartículas de plata.

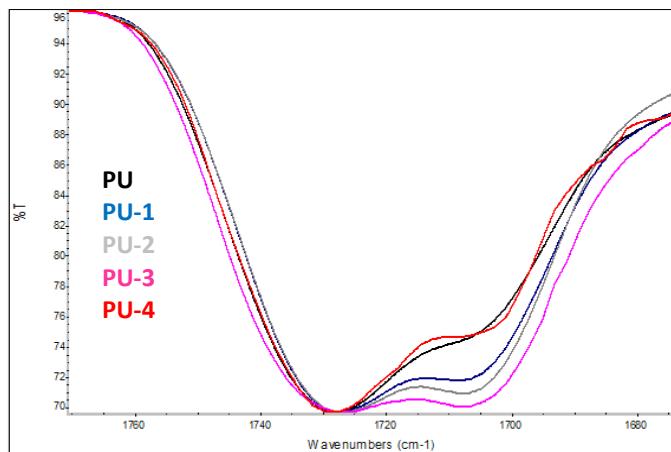


Figura 4. Espectros de IR del PU y la serie de nano materiales reforzados con diferentes concentraciones de nanopartículas de plata.

Puesto que la segregación de las fases en el PU está fuertemente influenciada por la formación de enlaces de hidrógeno [17, 19], cabe suponer que la presencia de una adecuada concentración de nanopartículas de plata promueve la formación de enlaces de hidrógeno, esto puede estudiarse mediante FTIR al comparar la banda del carbonilo del segmento rígido en el PU, que presenta una absorción característica cuando esta libre o cuando está asociada.

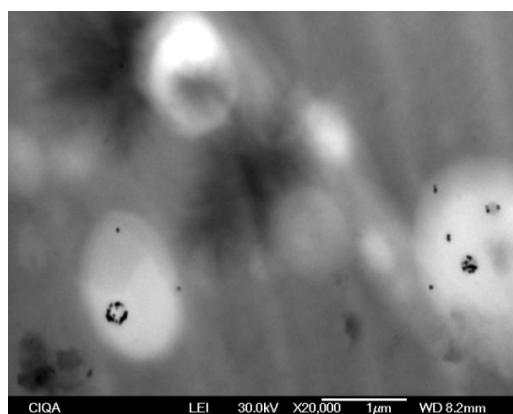


Figura 5. Micrografía del nanomaterial reforzado PU-4 en la que se puede apreciar la formación de aglomerados de nanopartículas metálicas.

La Figura 5 es una micrografía del nanomaterial reforzado PU-4 con una de las mayores concentraciones de nanopartículas metálicas y se pueden apreciar unas manchas oscuras, probablemente causadas por los agregados de nanopartículas que provocan el rompimiento de los enlaces de hidrógeno en la matriz de PU cambiando las características superficiales de las muestras y modificando las propiedades de los materiales reforzados con éstos niveles de concentración de nanopartículas.

**3.4. Propiedades antifúngicas de los nanomateriales reforzados de PU/Ag.** En la Figura 6 pueden observarse las cápsulas *Petri* que contienen el medio de cultivo con los materiales reforzados de PU. La fotografía en el inciso a) corresponde al PU sin reforzante y puede observarse que no existe un halo de inhibición que indique que el material tiene una propiedad antifúngica por sí solo.



Figura 6. Fotografías de a) PU sin nanopartículas de plata, b) PU con 0,00284 por ciento en peso de nanopartículas de plata y c) PU con 0,00569 por ciento en peso de nanopartículas de plata.

Por otra parte, al observar el inciso b) de la Figura 6, que corresponde al material reforzado PU-3, PU con una concentración de 0,00284 por ciento en peso de nanopartículas de plata, se observa claramente un halo de inhibición del crecimiento del hongo *Trichophyton mentagrophytes*, no hay crecimiento del hongo cerca del material reforzado, evidencia de la actividad antifúngica que imparten las nanopartículas metálicas al material reforzado. La actividad antifúngica de los nanopartículas de plata se ha reportado en otras investigaciones donde se probó su efecto antifúngico contra *Trichophyton mentagrophytes* [16] y algunas especies de *Cándida*. Los resultados demostraron que las nanopartículas de plata tienen una actividad antifúngica efectiva que puede aprovecharse para diversas aplicaciones, aunado a las ya reportadas propiedades antibacteriales [21].

Por otro lado, al aumentar la concentración de nanopartículas metálicas en el material reforzado (Figura 6 c) la actividad antifúngica se pierde y puede observarse crecimiento del hongo

junto a las muestras de material reforzado con la más alta concentración de nanopartículas de plata (0,00569% en peso). Cabe suponer que el comportamiento de la actividad antifúngica de las nanopartículas también está relacionado con la aparición de aglomerados que disminuyen la capacidad de las nanopartículas para inhibir el crecimiento del hongo, como se pudo apreciar en los resultados de la evaluación de las propiedades físico-mecánicas de los materiales reforzados donde se observa que al incrementar la concentración de nanopartículas las propiedades, como la temperatura de descomposición, disminuye. Se piensa que los nuevos agregados no cumplen la función de agentes de nucleación, al contrario, limitan la cristalización y la formación de enlaces de hidrógeno. Los agregados o clusters de nanopartículas también tienen una menor interacción con los hongos, lo que provoca que el efecto antifúngico se pierda cuando la concentración de nanopartículas sobrepasa un límite y la formación de aglomerados empieza a ser evidente.

Se ha observado que las nanopartículas de plata poseen excelentes propiedades antibacteriales y antifúngicas y que se han utilizado principalmente debido a que su toxicidad en células humanas es considerablemente baja comparada con la toxicidad que presentan hacia los hongos y bacterias [22], además de que presentan buena bioestabilidad. Sin embargo, los estudios sobre efectos tóxicos de los nanomateriales son muy pocos y actualmente los científicos están trabajando en el tema [23] con el objetivo de que las nanopartículas puedan utilizarse de manera segura en aplicaciones médicas o como métodos de prevención de enfermedades asociadas con hongos y bacterias [24].

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados mostraron que la adición de pequeñas cantidades de nanopartículas de plata puede mejorar el desempeño térmico y mecánico de los materiales reforzados de poliuretano, sirviendo como sitios de nucleación y promoviendo la formación de enlaces de hidrógeno en la matriz polimérica. Lo anterior mejora la estabilidad térmica de los materiales, la interacción entre las fases y, por lo tanto, la resistencia mecánica. También se observó que una concentración determinada de nanopartículas en el sistema polimérico provee al material de una propiedad antifúngica probada. Sin embargo, se observó que a concentraciones más altas de nanopartículas, las propiedades, térmicas, mecánicas y antifúngicas comienzan a disminuir; este efecto se atribuye a la formación de agregados de nanopartículas, lo que provoca un aumento en el tamaño de las mismas. Por lo tanto, se pudo concluir que existe un límite en la concentración de nanopartículas de plata que pueden ser agregadas al poliuretano con la que puede obtenerse un material reforzado con propiedades térmicas, mecánicas y antifúngicas mejoradas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Han DK, Park K, Park DD, Ahn KD, Kim YH “In vivo biocompatibility of sulfonated PEO-grafted polyurethane for polymer heart valve and vascular graft”, *Artif. Organs*, **30**, 955 (2006)
2. Williams RL, Krishna Y, Dixon S, Haridas A, Grieson I, Sheridan C “Polyurethane as potential substrate for sub-retinal retinal pigment epithelial cell transplantation”, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1087 (2005)
3. Santerre JP, Woodhouse K, Laroche G, Labow RS “Understanding the biodegradation of polyurethanes: from classical implants to tissue engineering materials”, *Biomaterials*, **26**, 7457 (2005)
4. Makosco CW “RIM Fundamentals of Reaction Injection Molding”, Hanser Publishers, New York, p. 12–46 (1989)
5. Gersappe D “Molecular mechanisms of failure in polymer nanocomposites”, *Phys. Rev. Lett.*, **89** 058301 (2002)
6. Mitra SB, Wu D, Holmes BN “An application of nanotechnology in advanced dental materials”, *J. Am. Dent. Assoc.*, **134**, 1382 (2003)
7. Balazs AC, Emrick T, Russel TP “Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet”, *Science*, **314**, 1107 (2006).
8. Klasen HJ “A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver”, *Burns*, **26**, 131 (2000)
9. Pollini M, Russo M, Licciulli A, et al. “Characterization of antibacterial silver coated yarns, *J. Mat. Sci. Mat. in Medicine*, **208(11)**, 2361 (2009)
10. Edwards-Jones V “The benefits of silver in hygiene, personal care and healthcare”, *Letters in applied microbiology*, **49(2)**, 147 (2009).
11. Sang Young Yeo, Hoon Joo Lee, Sung Hoon Jeong “Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect”, *J. Mat. Sci.*, **38**, 2143 (2003).
12. Matsumura Y, Yoshikata K, Kunisaki S, Tsuchido T “Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate”, *Appl Environ Microbiol*, **69**, 4278 (2003)
13. Feng Q L, Wu J, Chen GQ, Cui FZ, Kim T N, Kim, JO “A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*”, *J. Bio. Mat.*, **5(4)**, 662 (2000)
14. Gupta A, Maynes M, Silver S “Effects of halides on plasmid-mediated silver resistance in *Escherichia coli*”, *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 5042 (1998)
15. Elechiguerra JL et. al. “Interaction of silver nanopartículas with HIV-1”, *J. Nanobiotech.*, **3**, 6 (2005)
16. Keuk-Jun Kim, Woo Sang Sung, Seok-Ki Moon, Jong Guk Kim “Antifungal effect of silver nanoparticles on dermatophytes”, *J. Microbiol. Biotechnol.* **18(8)**, 1482 (2008)
17. Shan-Hui H, Chih-Wei C, Sheng-Mo T “Enhanced thermal and mechanical properties in polyurethane/Au nanocomposites”, *Macromol. Mat. Eng.*, **289**(12), 1096 (2004)
18. Landry CJT, Coltrain BK, Landry MR, Fitzgerald JJ, Long VK “Poly(vinyl acetate)/silica-filled materials: material properties of in situ vs fumed silica particles”, *Macromolecules*, **26**(14), 3702 (1993)
19. Huang HH, Wilkes GL, Carlson JG “Structure–property behaviour of hybrid materials incorporating tetraethoxysilane with multifunctional poly(tetramethylene oxide)”, *Polymer*, **30**, 2001 (1989)
20. Chih-Wei Chou, Shan-Hui Hsu, Han Chang Sheng-Mao, Tseng Hong-Ru Lin “Enhanced thermal and mechanical properties and biostability of polyurethane containing silver nanoparticles”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1017 (2005)
21. Baker C, Pradhan A, Pakstis L, Darrin JD, Smat Shah S “Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles”, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, 244 (2005)
22. Sung CSP, Schneider NS “Structure–property relationships of polyurethanes based on toluene di-isocyanate”, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1689 (1978)
23. Arora S, Jain J, Rajwade JM, Paknikar KM “Cellular responses induced by silver nanoparticles: in vitro studies”, *Toxicology Letters*, **179**, 93 (2008)
24. Asha Rani PV, Prakash Hade M, Suresh Valiyaveettil “Anti-proliferative activity of silver nanoparticles”, *BMC Cell Biology*, **10**, 65, 1 (2009)