

А. Л. Толстов¹, Л. В. Кобрина¹, Д. А. Климчук², В. Ф. Матюшов¹,
академик НАН Украины Е. В. Лебедев¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

²Институт ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины, Киев

E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

Получение и свойства серебрясодержащих композитов на основе меламиноформальдегидного полимера, модифицированного олигодиизоцианатами различной структуры

Серебрясодержащие композиты получены сорбцией ионов Ag^+ меламиноформальдегидным полимером (МФП), модифицированным олигомерными диизоцианатами. Введение в структуру модификаторов позволяет увеличить степень микрофазового разделения, проницаемость матрицы и долю координационно-активных функциональных групп. Удельная сорбционная емкость модифицированного МФП к ионам Ag^+ достигает $6,5 \cdot 10^{-2}$ г/г. Полученные серебрясодержащие нанокompозиты обладают гетерогенной структурой, повышенной гидрофильностью и градиентным распределением серебра в объеме полимеров.

Ключевые слова: меламиноформальдегидный полимер, олигодиизоцианат, серебро, нанокompозиты, структура, свойства.

Меламиноформальдегидные полимеры (МФП) широко используются в современной промышленности в качестве адгезивов и защитных покрытий с высокими декоративными свойствами [1]. Низкие физико-механические, адгезионные и другие свойства исходного МФП могут быть улучшены модифицированием низкомолекулярными и олигомерными добавками, среди которых широкое применение нашли спирты, фенолы, амины, амиды и алкидные смолы [1]. Модифицирование улучшает качество покрытий на основе МФП, уменьшает их хрупкость, придает эластичность и ударопрочность, улучшает адгезию к различным поверхностям.

Полимерные материалы с бактерицидными свойствами на основе МФП зачастую получают введением Ag^+ -содержащих цеолитов [2] или нанодисперсного серебра [3] в меламиноформальдегидную смолу (МФС) с последующим ее отверждением при температуре до 250 °С и давлении 3–30 МПа. Аналогичные материалы также образуются при гомогенизации солей серебра в МФС и отверждении реакционной смеси при 150 °С [4]. Во всех случаях для систем характерно равномерное распределение серебра (в ионной или нанодисперсной форме) в объеме МФП матрицы, обладающей плотно сшитой структурой [1], что *a priori* является неэффективным, поскольку не обеспечивает устойчивого выделения Ag^+ во внешнюю среду, требует повышенной концентрации серебра в материале, вследствие чего увеличивается стоимость конечного продукта.

© А. Л. Толстов, Л. В. Кобрина, Д. А. Климчук, В. Ф. Матюшов, Е. В. Лебедев, 2016

Повысить эффективность бактерицидных материалов на основе МФП можно путем распределения серебра преимущественно в поверхностном слое полимера. Наиболее подходящим для этого является сорбционный метод получения Ag-содержащих полимерных композитов, заключающийся в сорбции ионов Ag^+ поверхностью полимера [5]. Применению данного метода способствует высокое сродство меламина к серебру в ионной и металлической формах [4, 6–10], причем участие во взаимодействии с ионами/частицами металла могут принимать как атомы азота триазинового цикла [6, 7], так и первичные аминогруппы меламина [10].

Несмотря на химическую активность меламина, МФП обладают достаточно низкой сорбционной емкостью вследствие высокой плотности сшивки полимера, ограничивающей диффузию ионов Ag^+ в полимерный слой [1]. Для решения данной проблемы был предложен метод химического модифицирования, позволяющий уменьшить плотность сшивки матрицы и увеличить долю комплексообразующих фрагментов в структуре полимера [8, 9]. С этой целью в качестве сомономеров и модификаторов зачастую используют тиомочевину [8, 9] или тетраоксалилэтилендиамин [9]. Данный подход дает возможность получать ионообменные МФП с сорбционной емкостью, достигающей 60–101 мг Ag^+ /г [8, 9], но ограничивает область применения таких полимеров вследствие худшей стабильности и механических свойств.

С целью получения Ag-содержащих МФП сорбционным методом с перспективой их использования в качестве покрытий был предложен метод модифицирования МФП реакционноспособными олигомерными диизоцианатами различного химического строения. Изучены структурные и морфологические особенности полученных полимерных систем, оценена их активность при сорбции ионов Ag^+ из водного раствора, а также закономерности распределения серебра в объеме полимерной матрицы.

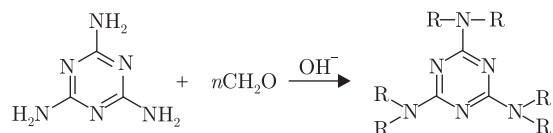
Экспериментальная часть. В работе были использованы меламина (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин), 37%-й водный раствор формальдегида, NaOH, полиоксипропиленгликоль (ППГ, молекулярная масса (ММ) равна 1000), поли(бутиленгликольадипинат) (ПБГА, ММ = 800), изофорондиизоцианат (ИФДИ), толуилендиизоцианат (ТДИ, смесь 2,4-/2,6-изомеров в соотношении 80/20% (мас.)), дибутилолова дилаурат (ДБД), AgNO_3 , N,N-диметилформамид (ДМФА), диоксан, дистиллированная вода.

Синтез олигомерных диизоцианатов проводили путем полиприсоединения полиэфирной и изоцианатной составляющих при молярном соотношении ППГ/ИФДИ или ПБГА/ТДИ, равном 1/2, в присутствии катализатора ДБД. Конденсацию меламина и формальдегида для получения МФС проводили смешением меламина и раствора CH_2O в молярном соотношении компонентов, равном 1/2, в присутствии катализатора (NaOH) и выдерживании смеси при 100 °С в течение 40 мин. В полученную МФС добавляли рассчитанное количество олигодиизоцианата (при эквимольном соотношении –ОН и –NCO групп), в смесь добавляли ДМФА (диоксан) до достижения гомогенности реакционной среды. Реакционную систему выдерживали при 100 °С в течение 1 ч и использовали для получения пленок методом полива. Толщина пленок МФП^{ППГ} и МФП^{ПБГА} (верхний индекс указывает на полиэфир, использованный при получении модификатора) составляла 350 ± 20 мкм. Синтез Ag-содержащих композитов проводили сорбцией ионов Ag^+ полимерными пленками из 10^{-2} М водного раствора AgNO_3 .

ИК спектры образцов полимеров записывали на оборудовании Bruker Tensor® 37 в диапазоне волновых чисел 4000–600 cm^{-1} . Спектры диффузного отражения в УФ и видимой области регистрировали с помощью спектрометра Shimadzu UV-2400 PC. Морфо-

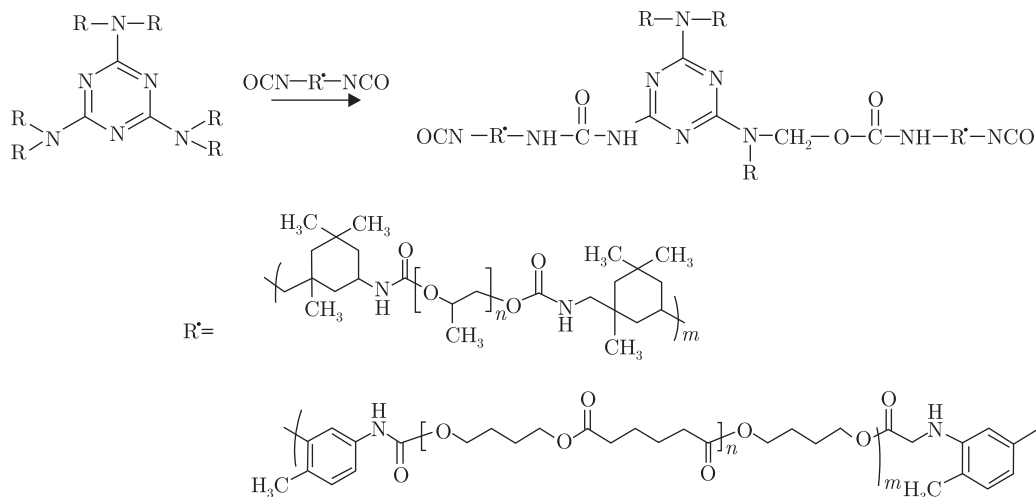
логические исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и элементный микроанализ проводили на комплексе JEOL JSM 6060 LA, оборудованном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). Кинетику сорбции ионов Ag^+ исследовали с помощью иономера ЭВ-74 и ион-селективного электрода ЭЛИС-131Ag. Гидрофильность композитов изучали методом гравиметрии в дистиллированной воде при 20 °С.

Результаты и их обсуждение. Процесс конденсации меламина и CH_2O в водной среде, катализируемый NaOH , является многостадийным, причем ряд начальных стадий происходят параллельно и являются конкурирующими реакциями [1, 11]. Соотношение меламина/ CH_2O зачастую варьирует от 0,083 до 0,5, а первым продуктом конденсации, который можно выделить из реакционной смеси, является триметилмеламин [11]. В обобщенном виде процесс конденсации меламина и CH_2O можно отобразить следующим образом:

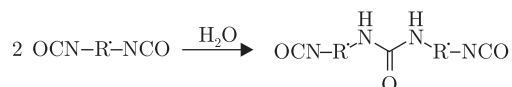


где $\text{R} = \text{H}$ или CH_2OH .

Поскольку исходная МФС, как уже было упомянуто, не находит практического применения, для придания ей необходимых характеристик был разработан подход, заключающийся в модифицировании МФС олигомерными диизоцианатами различной структуры:



Это позволяет уменьшить плотность сшивки и ввести в структуру МФП дополнительные функциональные фрагменты с координационной активностью по отношению к ионам Ag^+ . Необходимо отметить, что модифицирование проходит в водной среде и, наряду с взаимодействием между МФС и модификатором, может происходить конденсация олигодиизоцианатов с участием H_2O и образованием замещенных мочевин:



Данная реакция ведет к расходованию $-\text{NCO}$ групп, но не рассматривается как побочная, поскольку мочевина и ее замещенные аналоги могут взаимодействовать с метилмеламинами с образованием соответствующих продуктов конденсации [1].

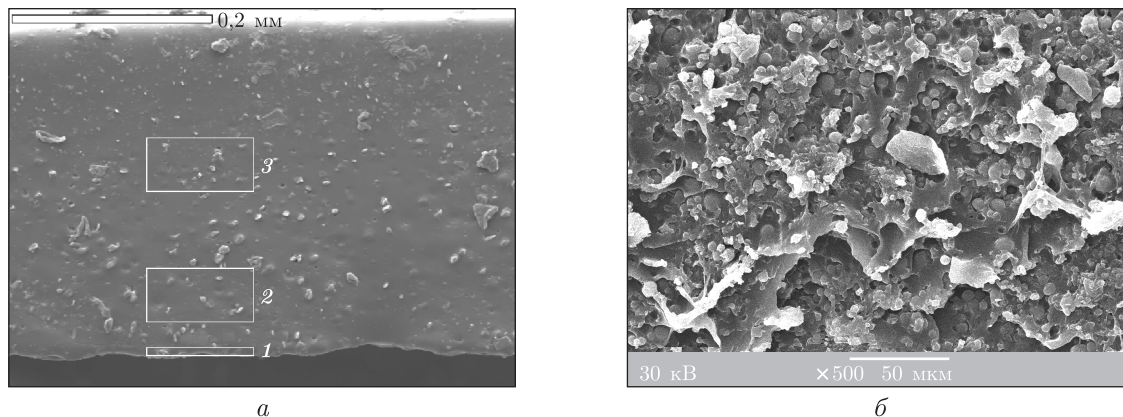


Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза пленок композитов МФП^{ППГ}-Ag (а), МФП^{ПБГА}-Ag (б)

Химическую структуру полимеров исследовали методом ИК спектроскопии, анализируя интенсивность и спектральное положение полос поглощения, характерных для структурных фрагментов модифицированного МФП. На спектре исходного МФП отмечаются полосы триазинового цикла ($\delta_{1,3,5}$ -триаз.) при 1175 и 814 см^{-1} и полосы $\nu_{\text{C-O-C}}$ оксиметиленовых мостиковых групп, связывающих фрагменты меламина, при 1079 см^{-1} . На ИК спектрах модифицированных МФП идентифицированы полосы $\delta_{1,3,5}$ -триаз. при 1181–1172 и 814–811 см^{-1} , а также $\nu_{\text{C-O-C}}$ оксиметиленовых групп при 1068–1066 см^{-1} . В зависимости от структуры использованного модификатора на спектрах образцов проявляются полосы поглощения $\nu_{\text{C-O-C}}$ оксипропиленовых фрагментов ППГ при 1097 см^{-1} (МФП^{ППГ}) или $\nu_{\text{C=Oсл.эф.}}$ сложноэфирных групп ПБГА при 1728 см^{-1} (МФП^{ПБГА}). Кроме того, для модифицированных МФП идентифицированы малоинтенсивные полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ и γ_{NH} мочевиновых групп при 1643–1639 и 1535–1538 см^{-1} , что говорит о частичном взаимодействии NCO-групп модификатора с H_2O или $-\text{NH}_2$ группами остатков меламина при синтезе модифицированных МФП.

Согласно данным СЭМ (рис. 1), образцы МФП, модифицированные олигодиизоцианатами, обладают четко выраженной гетерогенной структурой, непрерывная и дисперсная фазы которых представляют собой продукт конденсации олигодиизоцианата и частицы МФП соответственно. Отсутствие четкой границы раздела фаз в таких системах подтверждает факт частичного взаимодействия между функциональными группами МФП и модификатора. Дисперсная фаза композита на основе МФП^{ППГ} (см. рис. 1, а) состоит из полидисперсных частиц МФП неправильной формы размером 0,5–15 мкм. Для образца на основе МФП^{ПБГА} (рис. 1, б) характерно наличие как унимодальных сферических частиц МФП размером ~ 5 мкм, так и крупных частиц неправильной формы размером > 10 мкм.

Влияние химической и фазовой структуры полимерных систем на закономерности сорбции ионов Ag^+ отражено на рис. 2, а. Исходный МФП, несмотря на наличие функциональных групп с высокой координационной активностью, не связывает Ag^+ вследствие как плотно сшитой структуры, так и химической активности $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп. Химический анализ системы МФП/ Ag^+ показал, что изменение C_{Ag^+} обусловлено фотохимическим восстановлением Ag^+ на поверхности МФП при участии $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$ групп матрицы. В результате этого на поверхности полимера осаждаются частицы серебра микронного размера, а диффузия Ag^+ в объем полимера не происходит. Данный факт подтверждается отсутствием на

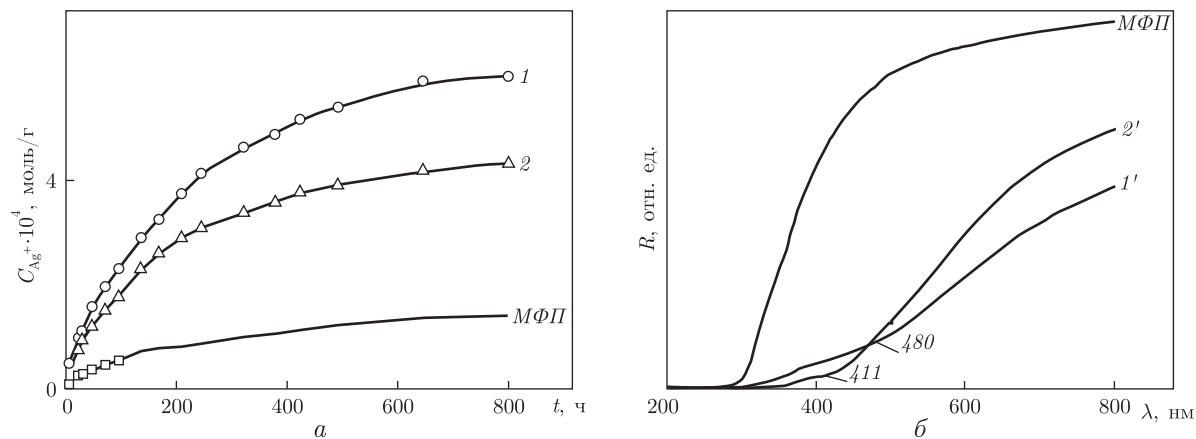


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции Ag^+ (а) и УФ спектры диффузного отражения (б) образцов: МФП, 1 – МФП^{ППГ}, 1' – МФП^{ППГ}-Ag, 2 – МФП^{ПБГА}, 2' – МФП^{ПБГА}-Ag

УФ спектре диффузного отражения образца МФП/ Ag^+ (см. рис. 2, б) полос поглощения, обусловленных участием Ag^+ в процессах комплексообразования [12], или полосы плазмонного резонанса (ППР), свойственной стабилизированным наночастицам серебра (НС) [4, 13].

Модифицированные МФП обладают высокой сорбционной емкостью, составляющей $(4,7 \div 6,5) \cdot 10^{-2}$ г Ag^+ /г, высокими значениями коэффициента диффузии D_{Ag^+} (табл. 1), а также способностью функциональных фрагментов матрицы к координации Ag^+ , что способствует связыванию Ag^+ и последующему восстановлению образующихся при этом комплексных соединений серебра под действием $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$ групп МФП. Об образовании НС в композитах свидетельствует появление на спектрах диффузного отражения ППР наночастиц серебра с максимумами при 411 и 480 нм. Различие в спектральном положении максимумов ППР Ag -содержащих композитов может быть связано как с влиянием размера НС, так и с эффектом взаимодействия функциональных групп различной природы с поверхностью НС [13].

Результаты микроанализа, отображающие закономерности распределения серебра в объеме Ag -содержащих композитов, представлены в табл. 1. Элементный анализ поверхности среза композита МФП^{ППГ}-Ag свидетельствует о том, что средняя концентрация серебра вблизи поверхности (до 5 мкм) достигает 11% (мас.). На большем расстоянии от поверхности (35–75 мкм) концентрация серебра заметно уменьшается и ее средняя величина не превышает 0,15% (мас.). На глубине > 100 мкм серебро методом ЭРС обнаружить не удалось. По-видимому, в процессе сорбции Ag^+ модифицированным МФП химическое связывание и восстановление ионов происходит преимущественно в поверхностном слое, что подавляет дальнейшую диффузию Ag^+ в объем образца. Аналогичные закономерности распределения серебра отмечены и для композита МФП^{ПБГА}-Ag (см. табл. 1).

Анализ лиофильных характеристик модифицированных полимеров и Ag -содержащих композитов показал, что введение серебра замедляет процесс сорбции H_2O (величина $D_{\text{H}_2\text{O}}$ композитов уменьшается в 3–14 раз), но при этом повышает гидрофильность (сорбционную емкость) систем на 12–58% (см. табл. 1). Увеличение гидрофильности Ag -содержащих систем, вероятно, связано с влиянием на сорбцию H_2O сольватации ионных центров и других высокополярных групп, образующихся в полимерной матрице при формировании нанокompозитов [13–15], а образование НС, играющих роль узлов физической сшивки полимерной

Таблица 1. Сорбционные и структурные характеристики полимеров и композитов на их основе

Образец	Сорбционные характеристики				Распределение серебра в объеме образца, %*		
	$w_{\text{Ag}^+} \cdot 10^2$, г/г	$D_{\text{Ag}^+} \cdot 10^9$, см ² /с	$w_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^2$, г/г	$D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^9$, см ² /с	0–5 мкм (1)	35–80 мкм (2)	140–180 мкм (3)
МФП	1,5	1,0	2,3	9,4	–	–	–
МФП ^{ППГ}	6,5	1,9	2,6	17	–	–	–
МФП ^{ППГ} -Ag	–	–	4,2	5,6	10,9	0,15	–**
МФП ^{ПБГА}	4,7	2,4	6,0	48	–	–	–
МФП ^{ПБГА} -Ag	–	–	6,7	3,4	12,7	0,11	–**

*Выбранные участки композита МФП^{ППГ}-Ag для проведения ЭРС микроанализа отмечены на рис. 1, а.

**Концентрация ниже предела обнаружения данным методом.

матрицы, приводит к уменьшению $D_{\text{H}_2\text{O}}$, вследствие повышения “эффективной” плотности сшивки матрицы композита.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность синтеза Ag-содержащих полимерных композитов на основе МФП сорбционным методом. Удельную сорбционную емкость МФП к ионам Ag^+ можно повысить до $(4,7 \div 6,5) \cdot 10^{-2}$ г/г путем его модифицирования олигомерными диизоцианатами. Использование модификаторов позволяет уменьшить степень сшивки, увеличить степень микрофазового разделения и проницаемость матрицы, а также ввести в ее структуру дополнительные координационно-активные функциональные группы. Полученные Ag-содержащие композиты характеризуются гетерогенной структурой, повышенной по сравнению с исходным полимером гидрофильностью и градиентным распределением серебра в объеме полимера (концентрация серебра уменьшается по мере удаления от поверхности образца).

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

Цитированная литература

1. Mark H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. – New York: Wiley, 2004. – 9408 p.
2. Pat. 4938955 USA, IC⁷ A 61 K 31/74. Antibiotic resin composition / R. Niira, T. Yamamoto, M. Uchida, Y. Fukuoka. – Publ. 03.07.1990.
3. Kim S., Kim H.-J. Anti-bacterial performance of colloidal silver-treated laminate wood flooring // Int. Biodeter. Biodegr. – 2006. – **57**, Iss. 3. – P. 155–162.
4. Толстов А. Л., Матюшов В. Ф., Малаччук О. Н. Структура и бактерицидные свойства полимерных композитов на основе меламиноформальдегидного полимера и наночастиц серебра, синтезированных *in situ* // Теорет. и эксперим. химия. – 2014. – **50**, № 3. – С. 179–184.
5. Moawed E. A., Zaid M. A. A., El-Shahat M. F. Methylene Blue-Grafted Polyurethane Foam Using as a Chelating Resin for Preconcentration and Separation of Cadmium(II), Mercury(II), and Silver(I) from Waste Water // Anal. Lett. – 2003. – **36**. – P. 405–422.
6. Sivashankar K., Ranganathan A., Pedireddi V. R., Rao C. N. R. Novel supramolecular organizations in melamine complexes with 4, 4'-bipyridyl and silver nitrate // J. Mol. Struct. – 2001. – **559**. – P. 41–48.
7. Massoud A. A., Langer V. Bis(1,3,5-triazine-2,4,6-triamine-*kN*¹)-silver(I) nitrate // Acta Crystallogr. Sect. C. – 2009. – **65**. – P. m198–m200.
8. Yirikoglu H., Gulfen M. Separation and Recovery of Silver(I) Ions from Base Metal Ions by Melamine formaldehyde thiourea (MFT) Chelating Resin // Sep. Sci. Technol. – 2008. – **43**, Iss. 2. – P. 376–388.
9. Abd El-Ghaffar M. A., Abdel-Wahab Z. H., Elwakeel K. Z. Extraction and separation studies of silver(I) and copper(II) from their aqueous solution using chemically modified melamine resins // Hydrometallurgy. – 2009. – **96**, Iss. 1–2. – P. 27–34.

10. Ping H., Zhang M., Li H., Li S., Chen Q., Sun C., Zhang T. Visual detection of melamine in raw milk by label-free silver nanoparticles // *Food Control*. – 2012. – **23**. – P. 191–197.
11. Романов Н. М. Современное состояние исследований меламинаформальдегидных смол // *Пласт. мас-сы*. – 2004. – № 2. – С. 3–11.
12. Толстов А. Л., Зинченко О. В., Матюшов В. Ф. Сорбция ионов Ag^+ полиуретанами, модифицированными карбамидными или аминогруппами // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2013. – **51**, № 5. – P. 322–327.
13. Толстов А. Л. Химические и физико-химические основы получения серебросодержащих полиуретановых систем // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2013. – **49**, № 6. – P. 331–353.
14. Voronov A., Kohut A., Vasylyev S., Peukert W. Mechanism of Silver Ion Reduction in Concentrated Solutions of Amphiphilic Invertible Polyesters in Nonpolar Solvent at Room Temperature // *Langmuir*. – 2008. – **24**. – P. 12587–12594.
15. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by *N,N*-Dimethylformamide // *Langmuir*. – 1999. – **15**. – P. 948–951.

References

1. Mark H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: John Wiley, 2004.
2. Pat. 4938955 USA, ICⁿ A 61 K 31/74. Antibiotic resin composition, R. Niira, T. Yamamoto, M. Uchida, Y. Fukuoka, Publ. 03.07.1990.
3. Kim S., Kim H.-J. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 2006, **57**, Iss. 3: 155–162.
4. Tolstov A. L., Matyushov V. F., Malanchuk O. N. *Theoret. Experim. Chem.*, 2014, **50**, No 3: 179–184 (in Russian).
5. Moawed E. A., Zaid M. A. A., El-Shahat M. F. *Anal. Lett.*, 2003, **36**: 405–422.
6. Sivashankar K., Ranganathan A., Pedireddi V. R., Rao C. N. R. *J. Mol. Struct.*, 2001, **559**: 41–48.
7. Massoud A. A., Langer V. *Acta Crystallogr. Sect. C.*, 2009, **65**: m198–m200.
8. Yirikoglu H., Gulfen M. *Sep. Sci. Technol.*, 2008, **43**, Iss. 2: 376–388.
9. Abd El-Ghaffar M. A., Abdel-Wahab Z. H., Elwakeel K. Z. *Hydrometallurgy*, 2009, **96**, Iss. 1–2: 27–34.
10. Ping H., Zhang M., Li H., Chen Q., Sun C., Zhang T. *Food Control*, 2012, **23**: 191–197.
11. Romanov N. M. *Plasticheskie massy*, 2004, No 2: 3–11 (in Russian).
12. Tolstov A. L., Zinchenko O. V., Matyushov V. F. *Theoret. Experim. Chem.*, 2013, **51**, No 5: 322–327 (in Russian).
13. Tolstov A. L. *Theoret. Experim. Chem.*, 2013, **49**, No 6: 331–353 (in Russian).
14. Voronov A., Kohut A., Vasylyev S., Peukert W. *Langmuir*, 2008, **24**: 12587–12594.
15. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. *Langmuir*, 1999, **15**: 948–951.

Поступило в редакцию 07.12.2015

О. Л. Толстов¹, Л. В. Кобрина¹, Д. О. Климчук², В. Ф. Матюшов¹, академік НАН України Є. В. Лебедєв¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

²Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України, Київ

E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

Синтез та властивості срібловмісних композитів на основі меламинаформальдегідного полімеру, модифікованого олігодізоціанатами різної структури

Срібловмісні композити одержані сорбцією іонів Ag^+ меламинаформальдегідним полімером (МФП), модифікованим олігомерними дізоціанатами. Введення в структуру модифікаторів дає можливість підвищити ступінь мікрофазового поділу, проникність матриці і частку координаційноактивних функціональних груп. Питома сорбційна ємність модифікова-

ного МФП до іонів Ag^+ досягає $6,5 \cdot 10^{-2}$ г/г. Одержані срібловмісні наноккомпозити характеризуються гетерогенною будовою, підвищеною гідрофільністю та градієнтним розподілом срібла в об'ємі полімерів.

Ключові слова: меламіноформальдегідний полімер, олігодіціанат, срібло, наноккомпозити, структура, властивості.

A. L. Tolstov¹, L. V. Kobrina¹, D. A. Klymchuk², V. F. Matyushov¹,
Academician of the NAS of Ukraine **E. V. Lebedev¹**

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

²M. G. Kholodny Institute of Botany of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

Preparation and properties of silver-containing composites based on melamine-formaldehyde polymer modified with diisocyanate oligomers of different structures

Silver-containing composites were prepared via the sorption of silver ions by melamine-formaldehyde polymer (MFP) modified with diisocyanate oligomers. Introducing the modifiers into a structure of MFP improves microphase separation processes and increases the permeability of the matrix and the concentration of coordination active functional groups. Sorption capacity of modified MFP to Ag^+ ions reaches $6.5 \cdot 10^{-2}$ g/g. Ag-containing nanocomposites obtained are characterized by a heterogeneous structure, increased hydrophilicity, and gradient distribution of silver in a bulk of the polymers.

Keywords: melamine-formaldehyde polymer, diisocyanate oligomer, silver, nanocomposites, structure, properties.