

А. Л. Толстов, Е. В. Лобко, академик НАН Украины Е. В. Лебедев,
В. Ф. Матюшов

Полимерные композиты на основе поли(уретан-мочевины) и наночастиц серебра

Полимерные композиционные материалы получены in situ в процессе синтеза наночастиц серебра (НС) в матрице поли(уретан-мочевины). Взаимодействие между полярными группами матрицы и поверхностью НС в нанокompозитах приводит к перераспределению сетки водородных связей между функциональными группами полимерной матрицы вследствие изменений в ее доменной структуре. Показано, что в случае уретановых групп основной вклад во взаимодействие с НС вносят группы С=О, тогда как для мочевиновых групп характерно участие как С=О, так и NH фрагментов макроцепей. Полученные полимерные композиты с низким содержанием НС характеризуются повышенной термической стабильностью, умеренной гидрофильностью и хорошей бактерицидной активностью.

Серебросодержащие полимерные наноматериалы с регулируемыми бактерицидными, оптическими и каталитическими свойствами, с высокой тепло-, электропроводностью получили широкое применение в медицине, машино- и приборостроении, тонком химическом синтезе [1, 2]. Сочетание высокой противомикробной активности и биосовместимости полиуретановых систем, содержащих наночастицы серебра (НС) [3], позволяет получать на их основе материалы медицинского назначения — бактерицидные повязки, имплантаты, катетеры и др. [4]. Существенным недостатком таких систем являются сложности равномерного распределения предварительно полученных НС в объеме полимерной матрицы при формировании композитов из раствора и расплава [5]. Решением данной проблемы может быть введение НС на начальном этапе синтеза нанокompозитов [6], однако этот метод, вследствие недостаточного изучения химизма процесса полиприсоединения диолов и диизоцианатов в присутствии НС, практического распространения не получил.

Другая проблема, препятствующая успешному получению полиуретановых нанокompозитов, заключается в трудностях стабилизации НС полимерной матрицей [3, 7]. Несмотря на детальное исследование закономерностей стабилизации НС поли(N-винилпирролидоном), полиакриловой кислотой и полиакриламидом [8], стабилизация наночастиц полиуретанами (ПУ) является малоизученным процессом, а некоторые результаты имеют противоречивый характер. В частности, в работе [9] показано, что взаимодействие уретановых групп ПУ и НС приводит, по данным ИК спектроскопии, к сдвигу полосы валентных колебаний групп С=О в низкочастотную область (стерическая доступность кислорода С=О и высокий показатель δ^- на атоме О не исключают такого взаимодействия [8]).

Таким образом, цель данного исследования — разработка метода синтеза полимерных композитов путем синтеза НС в матрице поли(уретан-мочевины) (ПУМ), а также в детальном исследовании взаимодействия функциональных групп (уретановых, мочевиновых, простых эфирных) полимерной матрицы с НС. Кроме того, изучены гидрофильность и бактерицидная активность композиционных полимерных наносистем.

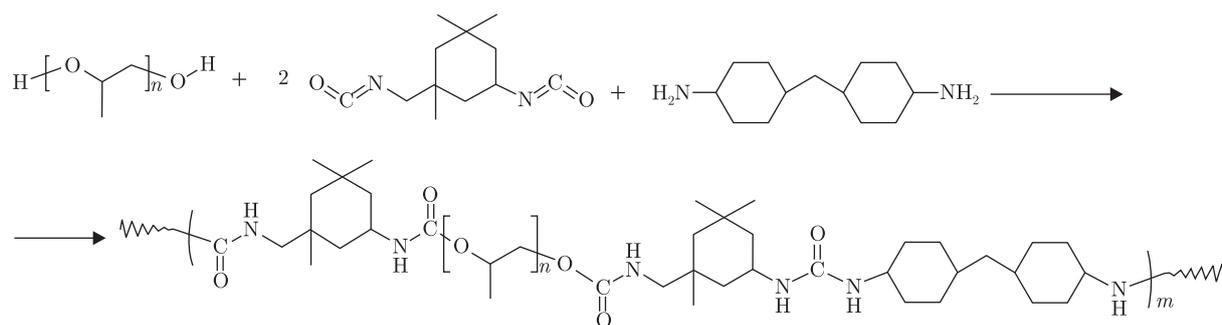
Экспериментальная часть. Для получения ПУМ использовали полиоксипропиленгликоль (ППГ) с ММ 1000, изофорондиизоцианат (ИФДИ), 4,4-дициклогексилметандиамин (ДЦДА) и дибутилолова дилаурат (ДБОДЛ). Для синтеза НС использовали AgNO_3 . В качестве растворителя и восстановителя применяли N,N-диметилформамид (ДМФА).

Синтез ПУМ проводили в процессе смешения ППГ и ИФДИ в присутствии ДБОДЛ с последующим взаимодействием образующегося преполимера с ДЦДА. Реакция происходила при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Соотношение компонентов составляло ППГ : ИФДИ : ДЦДА = 1 : 2 : 1. ПУМ растворяли в ДМФА для получения 18%-го раствора (характеристическая вязкость раствора $[\eta] = 0,9\text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).

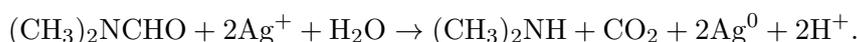
Нанокompозиты получали при смешении растворов AgNO_3 и ПУМ в ДМФА, смесь выдерживали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Содержание серебра в указанных системах варьировали от 0,0016 до 0,16%. Процесс образования НС контролировали методом UV-vis спектроскопии. Пленки нанокompозитов получали методом полива из раствора на стеклянную подложку, сушкой при комнатной температуре и последующим удалением остатков растворителя в вакууме при $40\text{ }^\circ\text{C}$.

ИК спектральные исследования образцов в смеси с KBr проводили на спектрометре "Bruker" Tensor 37 в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} с разрешением $0,5\text{ см}^{-1}$. Спектры UV-vis регистрировались на приборе "Shimadzu" UV-2400 PC в интервале длин волн $300\text{--}700\text{ нм}$. Термические свойства исследовали методом ТГА на оборудовании TA Q-1500D в температурном диапазоне от 30 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагрева 20 град/мин . Измерения водо-, влагопоглощения проводили стандартным гравиметрическим методом при $20\text{ }^\circ\text{C}$. Гидрофильность поверхности композитов определяли по результатам измерения краевого угла смачивания на границе полимер — вода методом "сидячей капли". Противомикробную активность пленок оценивали по размеру образовавшихся зон лизиса вокруг тестируемых пленок при использовании штамма *Escherichia coli* DH5 α (*E. coli*) на LB-агаре в аэробных условиях при $37\text{ }^\circ\text{C}$ и времени тестирования 16 ч.

Результаты и их обсуждение. Согласно использованному методу синтеза, взаимодействие ППГ и ИФДИ с последующим удлинением преполимера с концевыми NCO-группами при помощи ДЦДА приводит к образованию поли(уретан-мочевины). Схема реакции образования ПУМ представлена так:



В реакционной системе AgNO_3 — ПУМ — ДМФА при повышенной температуре происходит восстановление Ag^+ под действием слабого восстановителя ДМФА, согласно уравнению [10]:



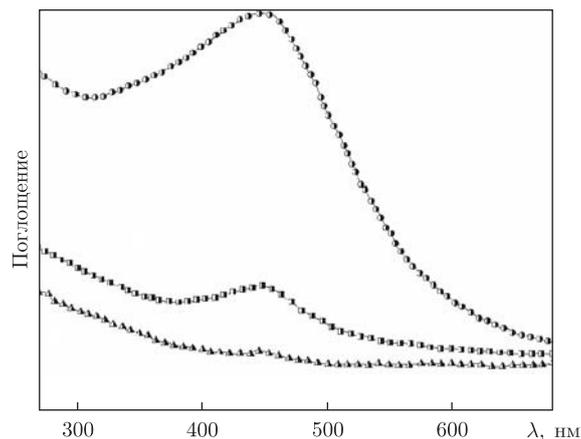


Рис. 1. Спектры поглощения в УФ и видимой области нанокompозитов ПУМ-НС^{0,0016} (1), ПУМ-НС^{0,016} (2) и ПУМ-НС^{0,16} (3)

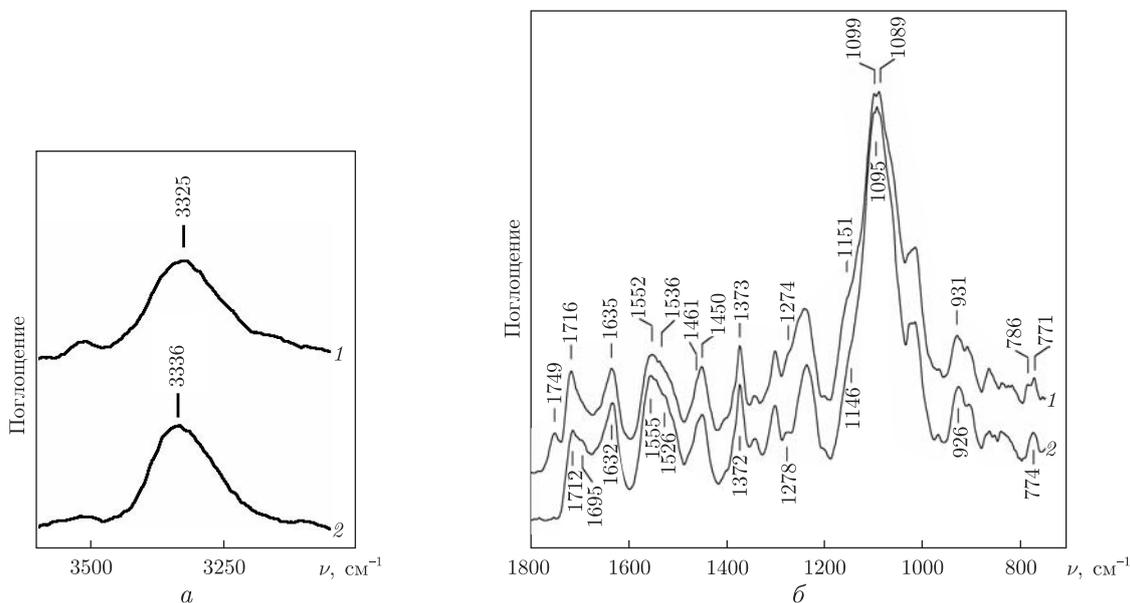


Рис. 2. ИК-спектры образцов ПУМ и ПУМ-НС^{0,16} кривые 1 и 2 см. на а и б соответственно

Образование НС в матрице ПУМ устанавливали по появлению полосы плазмонного резонанса (ПР) на спектрах поглощения в УФ и видимой области с максимумом при 448 нм (рис. 1). Необходимо отметить, что положение максимума ПР в полимерных наносистемах не зависит от концентрации наночастиц металла и свидетельствует об аналогичном характере стабилизации НС во всех изученных композитах.

Характерные изменения в структуре ПУМ матрицы в процессе формирования композиционных наносистем были исследованы методом ИК спектроскопии. На спектре ПУМ (кривая 1 на рис. 2) идентифицированы широкая полоса валентных колебаний NH-групп, связанных водородной связью (ν_{bNH}) с максимумом при 3325 cm^{-1} , комплексная полоса валентных колебаний свободных и связанных (H-связью) C=O уретановых групп ($\nu_{\text{ureth-fC=O}}$ и $\nu_{\text{ureth-bC=O}}$ соответственно) при 1749 и 1716 cm^{-1} , полоса связанных C=O

мочевинных групп ($\nu_{\text{urea-b}}\text{C}=\text{O}$) с максимумом при 1635 см^{-1} , полоса деформационных колебаний NH уретановых и мочевинных групп ($\gamma_{\text{ureth}}\text{NH}$ и $\gamma_{\text{urea}}\text{NH}$) с максимумами при 1552 и 1536 см^{-1} соответственно, полосы валентных колебаний $\nu\text{C}-\text{N}$ при 1461 и 1151 см^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ при 1450 см^{-1} , полоса деформационных колебаний сопряженной системы $\text{O}-\text{C}-\text{N}$ связей ($\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$) при 1373 см^{-1} , δNH при 1274 см^{-1} , а также полоса $\nu\text{O}-\text{C}-\text{O}$ с бимодальным распределением интенсивности при 1099 и 1089 см^{-1} , комплексная полоса поглощения $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$ с максимумом при 931 см^{-1} и дублет $\delta\text{C}=\text{O}$ с максимумами при 786 и 771 см^{-1} .

Образование НС в матрице ПУМ при формировании наносистем приводит к изменениям спектрального положения полос поглощения ряда функциональных групп, способных участвовать во взаимодействии как между собой посредством Н-связей, так и с поверхностью нанодисперсного наполнителя. В частности, для образца с максимальной концентрацией НС (ПУМ-НС^{0,16}) (см. кривую 2 на рис. 2) отмечен сдвиг максимумов полос $\nu_b\text{NH}$, $\gamma_{\text{ureth}}\text{NH}$ и δNH в высокочастотную область на $3-11\text{ см}^{-1}$, что обусловлено уменьшением энергии Н-связей между NH и другими функциональными группами ПУМ матрицы. При этом исчезновение полосы $\nu_{\text{ureth-f}}\text{C}=\text{O}$ и сдвиг $\nu_{\text{ureth-b}}\text{C}=\text{O}$ в низкочастотную область на 4 см^{-1} , появление новой полосы $\nu_{\text{ureth-b1}}\text{C}=\text{O}$ при 1695 см^{-1} и перераспределение интенсивностей полосы $\delta\text{C}=\text{O}$ с появлением максимума при 774 см^{-1} свидетельствуют об участии $\text{C}=\text{O}$ уретановых групп во взаимодействии с поверхностью НС. Исходя из представленных данных отметим, что NH уретановых групп во взаимодействии данного типа участия не принимают. Отсутствие существенных изменений спектрального положения полосы $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$ вследствие перераспределения электронной плотности в сопряженной системе связей дополнительно подтверждает указанный характер взаимодействия. При анализе спектральных характеристик связей мочевинных фрагментов ПУМ было показано, что группы $\text{C}=\text{O}$ и NH принимают участие во взаимодействии с нанодисперсными частицами металла (сдвиг полос $\nu_{\text{urea-b}}\text{C}=\text{O}$ и $\gamma_{\text{urea}}\text{NH}$ на $\Delta\nu$, равное 3 и 10 см^{-1} соответственно, а также сдвиг в низкочастотную область полос $\nu\text{C}-\text{N}$ и $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$ на $\Delta\nu = 5\text{ см}^{-1}$), причем формирование хелатоподобных структур при участии обеих NH-групп с энергетической точки зрения является наиболее вероятным. Определенную роль в стабилизации НС в матрице ПУМ играют оксипропиленовые фрагменты ППГ, поскольку для наносистемы наблюдается перераспределение интенсивностей мультиплетной полосы $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ с появлением нового максимума при 1095 см^{-1} и снижении интенсивностей ранее идентифицированных максимумов. Данный факт указывает на появление нового типа взаимодействия в образце ПУМ-НС^{0,16}, причем, согласно литературным данным [3], наличие $-\text{CH}_3$ -групп ведет к стерическим затруднениям в оксипропиленовых фрагментах и заметно ослабляет их взаимодействие с НС.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности взаимодействия НС с различными функциональными группами матрицы ПУМ, причем характер взаимодействия непосредственно зависит от особенностей химической структуры фрагментов макроцепей полимера. Кроме того, результаты спектральных исследований свидетельствуют о заметном влиянии малых концентраций НС на доменную структуру ПУМ матрицы, влияя на взаимодействие между функциональными группами макроцепей полимера.

Термические свойства нанокомпозитов также были исследованы на примере системы с наибольшим содержанием нанонаполнителя (ПУМ-НС^{0,16}). Кривые ТГА исходного ПУМ и ПУМ-НС^{0,16} представлены на рис. 3. Термоокислительная деструкция ПУМ и нанокомпозита характеризуется тремя основными стадиями разложения.

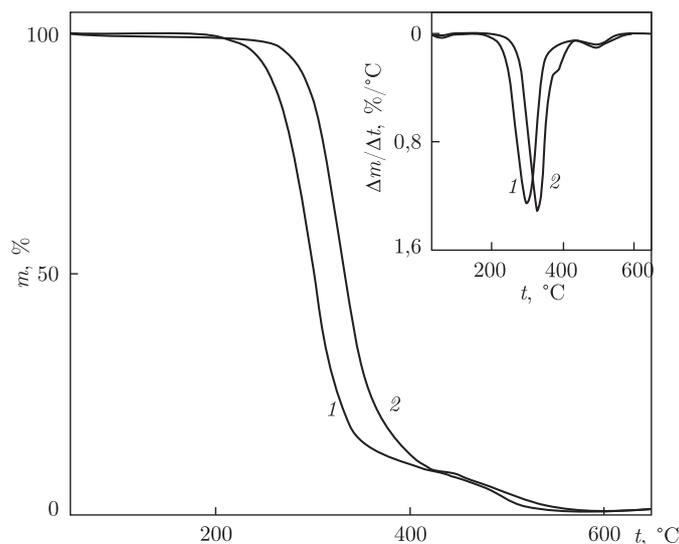


Рис. 3. Кривые термогравиметрии ПУМ (1) и ПУМ–НС^{0,16} (2).
На вставке: кривые (1, 2) дифференциальной термогравиметрии

На стадии I в интервале температур 40–97 °С происходит испарение абсорбированной влаги с потерей массы от 0,35% (ПУМ) до 0,93% (ПУМ–НС^{0,16}).

Стадия II в диапазоне температур 172–415 °С (ПУМ) и 200–375 °С (ПУМ–НС^{0,16}) является основной стадией термодеструкции, в результате которой потеря массы образцами достигает 82–89%. Необходимо отметить, что температура начала и максимума этой стадии термоокислительной деструкции нанокompозита на 28 °С выше, чем для ПУМ, что говорит о большей термической стабильности ПУМ–НС^{0,16} (скорость деструкции на стадии II приблизительно одинаковая для обоих образцов и составляет 1,25–1,30 процент/на градус Цельсия). Кроме того, для образца ПУМ–НС^{0,16} проявляется дополнительная стадия термодеструкции (стадия IIa), связанная, по-видимому, с каталитическим влиянием НС на характер термодеструкции макроцепей ПУМ.

На стадии III при температуре выше 445 °С происходит карбонизация органической составляющей образцов, при этом, вследствие малого содержания неорганической составляющей, масса коксового остатка для ПУМ и ПУМ–НС^{0,16} составляет ~1%.

Поскольку Ag-содержащие полимерные композиты имеют важное практическое значение как бактерицидные материалы, необходимо было оценить их гидрофильность и противомикробную активность (табл. 1). Измерения θ на границе полимер – вода показали отсутствие существенного влияния НС на гидрофильность поверхности наносистем вследствие преимущественного распределения НС в объеме матрицы (заметное уменьшение θ отме-

Таблица 1. Основные характеристики ПУМ и нанокompозитов на его основе

Образец	Краевой угол смачивания θ , град	Влагопоглощение, %	Водопоглощение, %	Зона лизиса, мм
ПУМ	69	2,9 (147 ч)	4,0 (45 ч)	0
ПУМ–НС ^{0,0016}	69	3,5 (133 ч)	4,4 (44 ч)	1
ПУМ–НС ^{0,016}	68	3,7 (81 ч)	5,3 (44 ч)	1
ПУМ–НС ^{0,16}	65	3,8 (77 ч)	6,1 (46 ч)	2

чается только для композита ПУМ–НС^{0,16}, что, вероятно, связано с повышенной концентрацией НС и изменениями в доменной структуре матрицы образца).

Аналогичные результаты получены и при исследовании влагопоглощения образцами систем. Введение НС в ПУМ приводит к увеличению количества абсорбированной влаги с 2,9% до 3,5–3,8%. Несмотря на близкие показатели влагопоглощения образцов нанокompозитов, время достижения ими равновесного состояния уменьшается с увеличением содержания НС. Измерение водопоглощения свидетельствует о практически линейном возрастании количества абсорбированной H₂O с 4,0 до 6,1% при увеличении содержания НС в нанокompозитах. По-видимому, это связано с реорганизацией доменной структуры матрицы при перераспределении внутри- и межмолекулярных Н-связей макроцепей ПУМ при введении нанонаполнителя. Мы полагаем, что в процессе диффузии молекул H₂O и сольватации полярных групп ПУМ слабые связи между функциональными группами ПУМ и поверхностью НС в большей степени подвержены разрыву, чем внутри- и межмолекулярные Н-связи в доменах, образованных уретановыми, мочевиными и/или простыми эфирными группами матрицы ПУМ. В целом, необходимо отметить, что гидрофильность нанокompозитов должна обеспечивать, при сохранении требуемых механических свойств, высокую бактерицидную активность вследствие миграции Ag⁺, образующихся при ионизации атомов на поверхности НС по действием H₂O и O₂, во внешнюю среду.

Сравнительный анализ бактерицидных свойств нанокompозитов (см. табл. 1) показал заметную противомикробную активность даже при минимальном содержании НС (зона лизиса при концентрации НС 0,0016 и 0,016% составляет ~1 мм). При возрастании концентрации НС до 0,16% зона лизиса *E. coli* заметно увеличивается и достигает 2 мм.

Таким образом, обобщая полученные экспериментальные данные, можно сделать следующее заключение. Формирование нанодисперсного серебра даже в минимальных количествах в матрице поли(уретан-мочевины) при получении серебросодержащих полимерных нанокompозитов приводит к перераспределению внутри- и межмолекулярных водородных связей. Исчезновение несвязанных водородной связью карбонильных групп уретановых фрагментов, спектральный сдвиг и перераспределение интенсивностей характеристических полос поглощения полярных функциональных групп является следствием как взаимодействия наночастиц серебра с макроцепями полимерной матрицы, так и изменениями в ее доменной структуре. Показано, что взаимодействие между функциональными группами полимерной составляющей и наночастицами серебра непосредственно зависит от особенностей химического строения фрагментов макроцепей полимера, причем во взаимодействии уретановых групп с наночастицами серебра участвуют главным образом С=О-группы, тогда как для мочевиновых групп характерно участие как С=О-, так и NH-групп. Присутствие минимальных количеств наночастиц серебра придает полимерным композитам улучшенную термостойкость, требуемый уровень гидрофильности и бактерицидной активности.

Авторы сообщения выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования приборами Института химии высокомолекулярных соединений НАН Украины за помощь в проведении исследований.

1. *Metal nanoparticles: synthesis, characterization and applications* / Eds. D. L. Feldheim, C. A. Foss). – New York: Marcel Dekker, 2002. – 352 p.
2. *Homan K. A., Chen J., Schiano A. et al. Silver-polymer composite stars: synthesis and applications* // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – **21**, No 9. – P. 1673–1680.
3. *Толстов А. Л.* Получение и физико-химические свойства серебросодержащих полиуретановых систем // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2013. – **49**, № 6. – P. 331–353.

4. Fontenoy C., Kamel S. O. Silver in the medical devices/equipments: marketing or real clinical interest? // *Le Pharmacien Hospitalier*. – 2011. – **46**, No 1. – P. 1–11.
5. Hung H.-S., Hsu S.-I. Biological performances of poly(ether)urethane-silver nanocomposites // *Nanotechnology*. – 2007. – **18**. – P. 475101.
6. Mtimet I., Lecamp L., Kebir N. et al. Green synthesis process of a polyurethane-silver nanocomposite having biocide surfaces // *Polym. J.* – 2012. – **44**. – P. 1230–1237.
7. Gray J. E., Norton P. R., Griffiths K. Mechanism of adhesion of electroless-deposited silver on poly(ether urethane) // *Thin Solid Films*. – 2005. – **484**. – P. 196–207.
8. Толстов А. Л., Лебедев Е. В. Особенности стабилизации наночастиц серебра карбонилсодержащими полимерами // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2012. – **48**, № 4. – P. 199–211.
9. Deka H., Karak N., Kalita R. D., Buragohain A. K. Bio-based thermostable, biodegradable and biocompatible hyperbranched polyurethane/Ag nanocomposites with antimicrobial activity // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2010. – **95**, No 9. – P. 1509–1517.
10. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. Formation and stabilization of silver nanoparticles through reduction by N,N-dimethylformamide // *Langmuir*. – 1999. – **15**, No 4. – P. 948–951.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 06.05.2014

О. Л. Толстов, Є. В. Лобко, академік НАН України Є. В. Лебедев, В. Ф. Матюшов

Полімерні композити на основі полі(уретан-сечовини) і наночастинок срібла

Полімерні композиційні матеріали було отримано in situ в процесі синтезу наночастинок срібла (НС) у матриці полі(уретан-сечовини). Взаємодія між полярними групами матриці та поверхнею НС у нанокompозитах приводить до перерозподілу сітки водневих зв'язків між функціональними групами полімерної матриці внаслідок змін у її доменній структурі. Показано, що у випадку уретанових груп основний внесок у взаємодію з НС забезпечують групи С=О, тоді як для сечовинних груп характерна участь як С=О, так і NH фрагментів макроланцюгів. Отримані полімерні композити з низьким вмістом НС характеризуються підвищеною термічною стабільністю, помірною гідрофільністю та задовільною бактеріцидною активністю.

A. L. Tolstov, E. V. Lobko, Academician of the NAS of Ukraine E. V. Lebedev, V. F. Matyushov

Polymer composites based on poly(urethane-urea) and silver nanoparticles

Polymer composite materials are prepared via the in situ synthesis of silver nanoparticles (AgNP) in a poly(urethane-urea) matrix. Interaction between polar functional groups of the matrix and a surface of AgNP in the nanocomposites leads to a rearrangement of the hydrogen bonding network between functional groups of the polymer matrix due to changes in its domain structure. It is shown that the urethane groups interact with AgNP via C=O, whereas the urea groups interact with the nanofiller via both C=O and NH moieties of polymer macrochains. Prepared polymer composites with low AgNP content are characterized by the enhanced thermal stability, reasonable hydrophilicity, and bactericidal activity.