

**А. Л. Толстов¹, Л. В. Кобрин¹, 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 серебросодержащих композитов на основе меламиноформальдегидного полимера, модифицированного олигодизоцианатами различной структурь

Серебросодержащие 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 серебросодержащие нанокомпозиты обладают гетерогенной структурой, повышенной гидрофильтрностью и градиентным распределением серебра в объеме полимеров.

Ключевые слова: меламиноформальдегидный полимер, олигодизоцианат, серебро, нанокомпозиты, 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]. Модификация 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 °C и давлении 3–30 МПа. Аналогичные материалы также образуются при гомогенизации солей серебра в МФС и отверждении реакционной смеси при 150 °C [4]. Во всех случаях для систем характерно равномерное распределение серебра (в ионной или нанодисперсной форме) в объеме МФП матрицы, обладающей плотно сплошной 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. Кобрин, 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 спшивки полимера, ограничивающей диффузию ионов Ag⁺ в полимерный слой [1]. Для решения данной проблемы был предложен метод химического модифицирования, позволяющий уменьшить плотность спшивки 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 тетраоксалилэтilenдиамин [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.

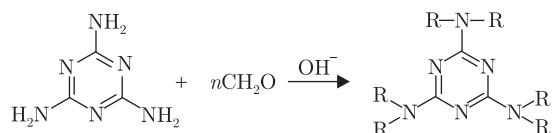
Экспериментальная часть. В работе были использованы меламин (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин), 37%-й водный раствор формальдегида, NaOH, полиоксипропиленгликоль (ППГ, молекулярная масса (ММ) равна 1000), поли(бутиленгликольадипинат) (ПБГА, ММ = 800), изофурондиизоцианат (ИФДИ), толуилидендиизоцианат (ТДИ, смесь 2,4-/2,6-изомеров в соотношении 80/20% (мас.)), дибутилолова дилаурат (ДБД), AgNO₃, 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 CH₂O в молярном соотношении компонентов, равном 1/2, в присутствии катализатора (NaOH) и выдерживании смеси при 100 °C в течение 40 мин. В полученную МФС добавляли рассчитанное количество олигодиизоцианата (при эквимолярном соотношении –OH и –NCO групп), в смесь добавляли ДМФА (диоксан) до достижения гомогенности реакционной среды. Реакционную систему выдерживали при 100 °C 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 AgNO₃.

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

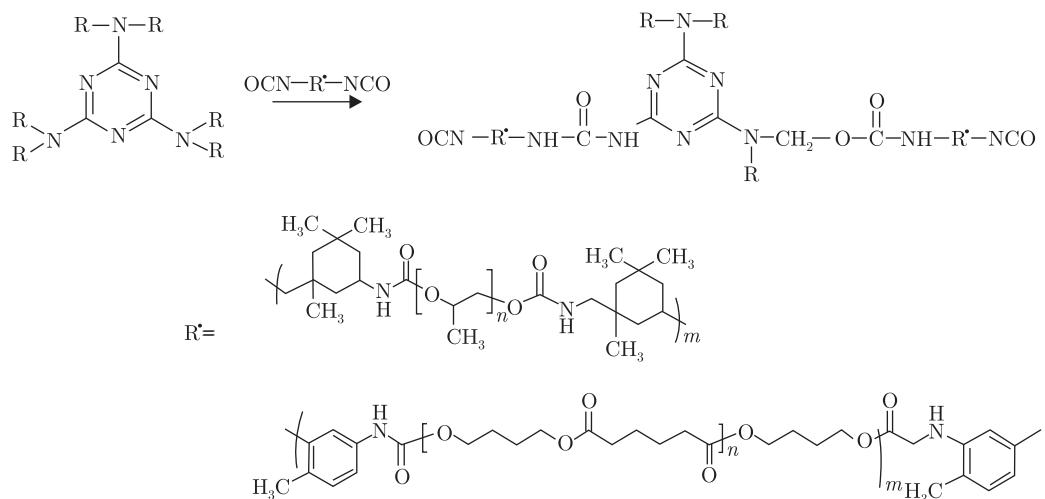
логические исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и элементный микроанализ проводили на комплексе JEOL JSM 6060 LA, оборудованном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). Кинетику сорбции ионов Ag^+ исследовали с помощью иономера ЭВ-74 и ион-селективного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

Результаты и их обсуждение. Процесс конденсации меламина и CH_2O в водной среде, катализируемый NaOH , является многостадийным, причем ряд начальных стадий происходит 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 триметилолмеламин [11]. В обобщенном виде процесс конденсации меламина и CH_2O можно отобразить следующим образом:

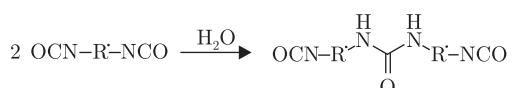


где $\text{R} = \text{H}$ или CH_2OH .

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



Это позволяет уменьшить плотность спшивки и ввести в структуру МФП дополнительные функциональные фрагменты с координационной активностью по отношению к ионам Ag^+ . Необходимо отметить, что модификация 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 метилолмеламинаами с образованием соответствующих продуктов конденсации [1].

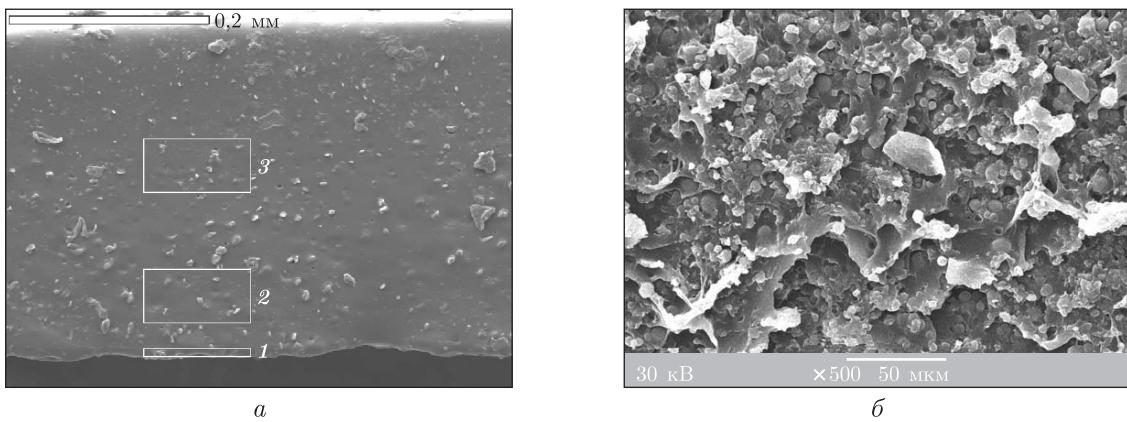


Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза пленок композитов МФП^{ППГ}-Ag (а), МФП^{ПБГА}-Ag (б)

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 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 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 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ оксиметиленовых групп при 1068 – 1066 см^{-1} . В зависимости от структуры использованного модификатора на спектрах образцов проявляются полосы поглощения $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ оксипропиленовых фрагментов ППГ при 1097 см^{-1} (МФП^{ППГ}) или $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ сложноэфирных групп ПБГА при 1728 см^{-1} (МФП^{ПБГА}). Кроме того, для модифицированных МФП идентифицированы малоинтенсивные полосы поглощения $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ и γ_{NH} мочевинных 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 олигодизоцианатами, обладают четко выраженной гетерогенной структурой, непрерывная и дисперсная фазы которых представляют собой продукт конденсации олигодизоцианата 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 $\sim 5\text{ мкм}$, так и крупных частиц неправильной формы размером $> 10\text{ мкм}$.

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 сплошной 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

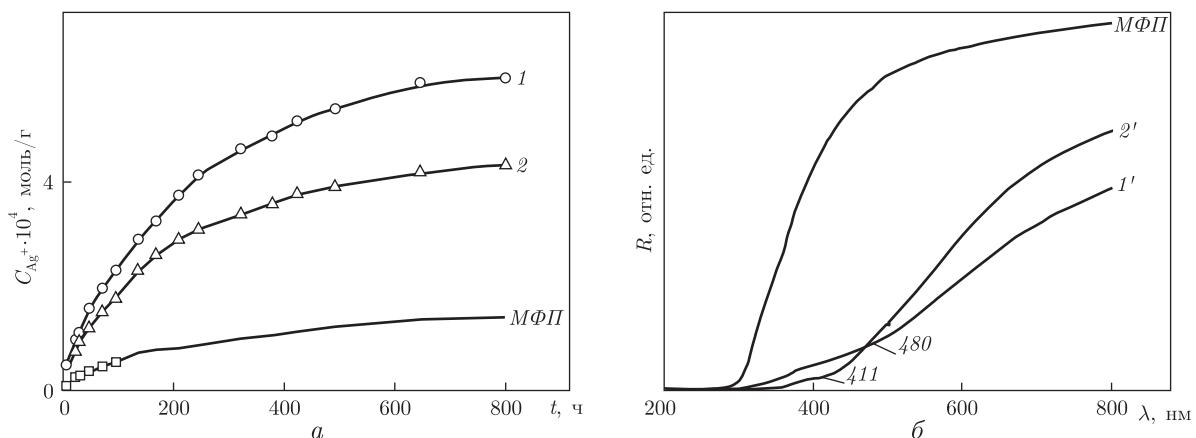


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции Ag^+ (а) и УФ спектры диффузного отражения (б) образцов: МФП, 1 – МФП^{ППР}, 1' – МФП^{ППР}-Ag, 2 – МФП^{ПБГА}, 2' – МФП^{ПБГА}-Ag

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. Образование 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^{ППР}-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 нанокомпозитов [13–15], а образование НС, играющих роль узлов физической спшивки полимерной

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

Образец	Сорбционные характеристики				Распределение серебра в объеме образца, %*		
	$w_{Ag^+} \cdot 10^2$, г/г	$D_{Ag^+} \cdot 10^9$, см 2 /с	$w_{H_2O} \cdot 10^2$, г/г	$D_{H_2O} \cdot 10^9$, 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_{H_2O} , вследствие повышения “эффективной” плотности спшивки 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 спшивки, 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., Маланчук 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., Gulcen 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 меламиноформальдегидных смол // Пласт. массы. – 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. – Р. 322–327.
13. *Толстов А. Л.* Химические и физико-химические основы получения серебросодержащих полиуретановых систем // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2013. – **49**, № 6. – Р. 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, 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.* 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 срібломісних композитів на основі
меламиноформальдегідного полімеру, модифікованого
олігодізоціанатами різної структури**

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

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

Ключові слова: меламіноформальдегідний полімер, олігодізоціанат, срібло, нанокомпозити, структура, властивості.

A. L. Tolstov¹, L. V. Kобріна¹, D. A. Кlymchuk², 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.