

А.Л.Толстов

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОУРЕТАНОВ
НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

Исследовано влияние структурных особенностей аминосодержащих олигоуретанов (ОУ) на их реакционную способность по отношению к ионам (Ag^+) и наночастицам серебра (НС) в процессе их осаждения на поверхность пленок ОУ. Установлено, что ОУ со структурным фрагментом $\text{R}^*\text{R}^*\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}^*\text{R}^*$ характеризуется слабой стабилизирующей активностью по отношению к НС вследствие разветвленной структуры молекул и наличия объемных заместителей вблизи фрагмента диамина. Линейный ОУ, в структуру которого входит остаток $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, обладает высокой комплексообразующей активностью по отношению к Ag^+ и стабилизирующей активностью по отношению к НС вследствие высокой подвижности цепи и отсутствия стерических затруднений. Высокая стабилизирующая активность моноамин-содержащего ОУ способствует осаждению и равномерному распределению НС на поверхности пленки олигомера. Наличие слоя НС изменяет гидрофильность поверхности композиционных систем.

ВВЕДЕНИЕ. Полиуретаны (ПУ) — распространенный класс полимерных материалов, нашедших широкое практическое применение. Одним из важных направлений использования ПУ является получение материалов медицинского назначения с высокими механическими свойствами, биосовместимостью и бактерицидной активностью. Бактерицидная активность современных материалов на основе ПУ, чаще всего, обусловлена введением в их состав серебросодержащих компонентов — солей, комплексных соединений, наполнителей или высокодисперсного серебра [1—3]. Возможность практического использования материалов такого типа непосредственно зависит от способа введения серебросодержащей составляющей и стабильности серебра, в ионной или высокодисперсной металлической форме, в ПУ-матрице.

В настоящее время особое внимание исследователей привлекает разработка подходов, обеспечивающих эффективное введение и диспергирование серебросодержащего компонента в ПУ-матрице. Многочисленные исследования позволили выбрать основные способы решения данной задачи, среди которых структурное модифицирование ПУ [1], химическое и/или физико-химическое модифицирование их поверхности [2, 4], иммобилизация серебра на дисперсных носителях [3].

Кроме того, исключительно важными являются исследования взаимодействия ионов

(Ag^+)/наночастиц (НС) серебра с функциональными группами ПУ-матрицы, понимание закономерностей которых позволит получить высокостабильные полимерные композиционные материалы. Как показывает анализ литературы, во многих случаях достоверно оценить характер взаимодействия ПУ с Ag^+ /НС затруднительно. Результаты исследований зачастую дают противоречивые данные о влиянии функциональных групп (их фрагментов) [5—7] и величине сдвига полос поглощения в ИК-области спектра при их взаимодействии с Ag^+ /НС [5]. В дополнение необходимо отметить, что при исследовании стабилизации наночастиц ПУ заметную погрешность оказывает высокая плотность водородных связей между функциональными группами матрицы, ограничивающая подвижность Ag^+ /НС [8].

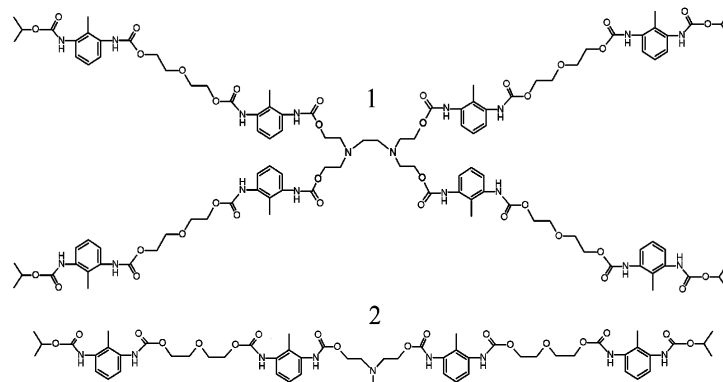
Использование модельных соединений, в частности олигоуретанов (ОУ), позволяет исследовать возможность взаимодействия между функциональными группами матрицы и НС. С этой целью были синтезированы олигоуретаны линейной и разветвленной структуры, содержащие, наряду с уретановыми группами, фрагменты замещенных моно- и диаминов, обладающие высокой реакционной способностью по отношению как к Ag^+ , так и НС. Изучено влияние структурных особенностей ОУ на их способность взаимодействовать с НС, играя при этом роль стабилизаторов наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Аминосодержащие ОУ синтезировали традиционным методом с использованием толулендиизоцианата (ТДИ) (смесь 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 80/20 % мас.) и диэтиленгликоля (ДЭГ). В качестве амносодержащего компонента использовали оксиэтилированный этилендиамин (ОЭД) и N-метилдиэтаноламин (МДЭА). Молярное соотношение компонентов при синтезе ОУ было следующее: ТДИ/ДЭГ/ОЭД = 8/4/1 (ОУДА) и ТДИ/ДЭГ/МДЭА = 4/2/1 (ОУМА). Реакцию полиприсоединения ТДИ и диолов проводили в 1,2-дихлорэтане при 80 °С до достижения расчетной концентрации NCO-групп. Для окончания реакции в реакционную систему вводили изопропанол и реакционную смесь выдерживали при повышенной температуре до полного исчезновения NCO-групп. Синтезированные ОУ для дополнительной очистки пересаждали из 1,2-дихлорэтана изопропанолом.

ОУДА. Найдено, %: С 57.42, Н 6.27, N 10.95, O 25.13. Вычислено, %: С 57.58, Н 6.33; N 10.99, O 25.10. ИК (KBr, см⁻¹): 3306 (νNH), 1726, 1712 (νC=O), 1601 (νC=C), 1375 (γO-C-N), 1230 (νC-N_{амин}), 1119 (νC-N_{урет}), 1188, 1080, 1063, 1049, 1001 (νC-O-C).

ОУМА. Найдено, %: С 57.50, Н 6.32, N 10.93, O 25.10. Вычислено, %: С 57.53, Н 6.41, N 10.98, O 25.08. ИК (KBr, см⁻¹): 3301 (νNH), 1730 (νC=O), 1602 (νC=C), 1371 (γO-C-N), 1232 (νC-N_{амин}), 1120 (νC-N_{урет}), 1187, 1081, 1065, 1049, 1001 (νC-O-C).

Структура полученных олигоуретанов — ОУДА (1) и ОУМА (2) показана ниже:



С целью оценки способности ОУ стабилизировать НС проведено восстановление Ag⁺ гидразингидратом в 0.01 М водном растворе AgNO₃ в

присутствии пленок олигомеров (метод *in situ*), что приводит к осаждению образующихся НС на поверхность ОУДА (ОУМА) за счет взаимодействия наночастиц с функциональными группами на поверхности олигоуретанов.

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Bruker Tensor® 37 в диапазоне волновых чисел 4000—400 см⁻¹ с разрешением 0.5 см⁻¹. Элементный анализ олигомеров проводили традиционными химическими методами, описанными в работе [9]. Морфологические исследования поверхности образцов нанокмозитов выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на комплексе оборудования JEOL JSM 6060 LA с ускоряющим напряжением 30 кВ. Краевой угол смачивания измеряли методом сидячей капли. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием CuK_α-излучения, монохроматизированного Ni-фильтром (λ = 0.15406 нм) в диапазоне углов 2θ = 4—50 °.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как известно, структурные особенности олигомеров и полимеров (химическое строение и конформация цепей, функциональность) играют важную роль при их применении в качестве стабилизаторов наночастиц металлов [7, 10]. Для анализа возможных взаимодействий между —NH—C(O)O— функциональными группами полиуретанов синтезированы модельные ОУ, дополнительной особенностью химической структуры которых является наличие амносодержащих фрагментов, с высокой комплексобразующей активностью по отношению к Ag⁺ [11] и стабилизирующей активностью по отношению к НС [12].

Химическая структура исходных ОУ и композиционных систем на их основе, содержащих НС, была исследована методом ИК-спектроскопии. Результаты спектральных исследований полученных образцов приведены в табл. 1. Согласно литературным данным, за реакционную способность синтезированных олигомеров по отношению к Ag⁺/НС отвечают амино- и уретановые функциональные группы, в структуру которых входят атомы О и N, обладающие, вследствие особенностей электронного строения, высоким сродством к серебру (простые эфирные группы фрагментов ДЭГ не реакционноспособны по отношению к серебру всле-

Т а б л и ц а 1

ИК-спектральные данные систем на основе олигоуретанов и НС

Волновое число, см ⁻¹		$\Delta\nu$, см ⁻¹	Волновое число, см ⁻¹		$\Delta\nu$, см ⁻¹	Отнесение полос
ОУДА	ОУДА/НС		ОУМА	ОУМА/НС		
3306	3301	5	3304	3301	3	νNH
3000–2800		—	3000–2800		—	νCH_3 , νCH_2 , νCH
1726	1720	6	1730	1728	2	$\nu\text{C}=\text{O}$
1712	1709	3		1711	—	$\nu\text{C}=\text{O}$
1619	1618	1	1619	1619	—	$\nu\text{C}-\text{C}$
1601	1601	—	1602	1602	—	$\nu\text{C}=\text{C}$
1535	1533	2	1536	1533	3	γNH
1452	1452	—	1453	1453	1	δCH_2
1414	1414	—	1415	1415	—	δCH_2
1375	1372	3	1371	1369	2	$\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$
1283	1288	5	1287	1290	3	δNH
1230	1228	2	1232	1227	5	$\nu\text{C}-\text{N}_{\text{амин}}$
1188	1188	—	1187	1188	1	$\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$
1122	1119	3	1120	1122	4	$\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$
1080	1079	1	1081	1080	1	$\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$
1063	1063	—	1065	1065	—	—/—
1049	1050	1	1049	1049	—	—/—
1001	1000	1	1001	1000	1	—/—
959	957	2	954	957	3	$\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$
817	817	—	818	819	1	ωCH_2
769	768	1	770	768	2	$\delta\text{C}=\text{O}$

дствие малой длины оксиэтиленовых звеньев (фрагменты $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ проявляют стабилизирующую активность по отношению к серебру при $n \geq 5$) [10].

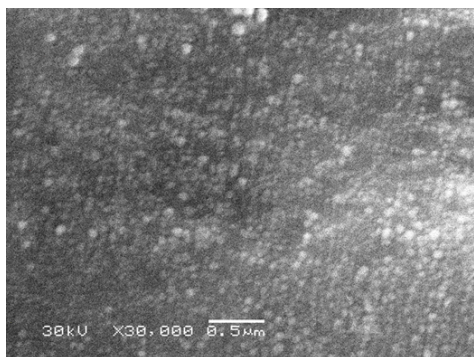
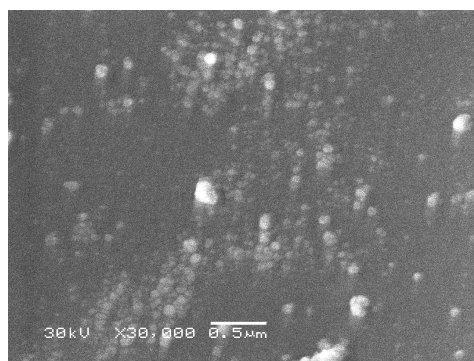
Основными параметрами оценки возможного взаимодействия между функциональными группами олигомеров и металлом в ионной или нанодисперсной форме являются изменения спектрального положения и интенсивности полос поглощения связей $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ и аминогрупп на ИК-спектрах полученных композитов. Действительно, факт взаимодействия уретановых групп ОУДА и НС четко виден по данным ИК-спектроскопии. В частности, для композита ОУДА/НС отмечен сдвиг максимума полосы νNH на 5

см⁻¹, перераспределение интенсивностей полос $\nu\text{C}=\text{O}$ со сдвигом их максимумов в низкочастотную область на 3–6 см⁻¹, а также сдвиг максимумов полос поглощения γNH , $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$, δNH , $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$ и $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$ на 2–5 см⁻¹. При этом отмечается уменьшение интегральной интенсивности ($I_{\text{инт}}$) полос поглощения γNH , $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$ и увеличение $I_{\text{инт}}$ полос $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$ и $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$, что говорит о том, что основной вклад во взаимодействие уретановых групп и НС вносит карбонильная группа. Неожиданным стал факт минимального сдвига полосы $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{амин}}$ фрагмента замещенного этилендиамина, несмотря на его высокую реакционную способность по отношению к серебру [11, 12]. Анализ структурных особенностей олигомера ОУДА позволил сделать однозначный вывод о том, что ограничение возможности взаимодействия $\text{R}'\text{R}''\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}'\text{R}''$ с поверхностью НС связано с разветвленной структурой олигомера и наличием объемных заместителей в непосредственной близости к комплексообразующему фрагменту. Данный факт нашел подтверждение при исследовании морфологических особенностей наносистемы ОУДА/НС.

При анализе ИК-спектральных характеристик системы ОУМА/НС взаимодействие $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ групп с поверхностью НС установлено по сдвигу максимума полосы поглощения νNH на 3 см⁻¹, сдвигу максимума полосы $\nu\text{C}=\text{O}$ и появлению новой полосы $\nu\text{C}=\text{O}$ “связанных” карбонил- $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ групп при 1711 см⁻¹, а также сдвигу в низкочастотную область полос поглощения γNH , $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$, δNH , $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$ и $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$ на 2–5 см⁻¹ с одновременным увеличением $I_{\text{инт}}$ полосы $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$ и уменьшением $I_{\text{инт}}$ полос δNH и $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$. Отличительной особенностью олигомера ОУМА является образование комплекса состава $[\text{Ag}(\text{OУМА})_2]\text{NO}_3$ на начальном этапе формирования, что было подтверждено дополнительными исследованиями по данным ИК-спектроскопии, гравиметрии и элементного анали-

за. Возможность подобного взаимодействия между ОУМА и Ag^+ многократно описана ранее для аминосодержащих органических соединений различной структуры [13].

Далее в условиях синтеза происходит восстановление $[\text{Ag}(\text{ОУМА})_2]\text{NO}_3$ с образованием НС, стабилизированных ОУМА. Согласно ИК-спектральным данным, существенный вклад в стабилизацию НС вносит фрагмент N-метилдиэтанолamina, что видно по заметному сдвигу полосы поглощения $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{амин}}$ с 1232 до 1227 см^{-1} в низкочастотную область ($\Delta\nu = 5 \text{ см}^{-1}$).



СЭМ-микрофотографии образцов ОУДА/НС (а) и ОУМА/НС (б).

Результаты исследования морфологии поверхности наносистем ОУДА/НС и ОУМА/НС методом СЭМ представлены на рисунке. Как видно из рисунка, а, слабая стабилизирующая активность ОУДА проявляется в неравномерном осаждении НС, полученных *in situ*, на поверхность пленки олигомера. Средний размер наночастиц на поверхности ОУДА составляет 56–97 нм. При этом для полученного композита также отмечается наличие субмикронных агрегатов НС, размер которых достигает 0.18–0.23 мкм. Для

Т а б л и ц а 2

Данные рентгенографии и краевого угла смачивания (θ) поверхности систем на основе олигоуретанов

Образец	Рентгенография		θ , град
	2θ , град	D , нм	
ОУДА	15–24	—	74
ОУДА/ Ag^+	—	—	69
ОУДА/НС	15–24	—	71
	38.2	15.4	
	44.0		
ОУМА	16–23	—	65
ОУМА/ Ag^+	—	—	55
ОУМА/НС	16–24	—	68
	38.2	15.2	
	44.1		

а

наносистемы ОУМА/НС (рисунок, б) характерно равномерное распределение наночастиц серебра на поверхности пленки олигомера. Высокодисперсная неорганическая фаза характеризуется бимодальным распределением в диапазоне размеров 31–56 и 85–98 нм и отсутствием агрегатов НС. По-видимому, наличие относительно высокой концентрации полярных функциональных групп в поверхностном слое олигомера ОУМА способствует адсорбции первичных наночастиц (кластеров, являющихся центрами нуклеации), их дальнейшему росту до НС и стабилизации образующейся нанодисперсной фазы.

б

По данным рентгенографического анализа образцов исходных олигомеров и композитов на их основе (табл. 2) установлено, что исходные олигомеры характеризуются аморфной структурой с типичным широким рассеянием в диапазоне углов $2\theta \approx 15\text{--}25^\circ$. При формировании нанокompозитов на дифрактограммах образцов происходит появление максимумов рассеяния соответствующих граней нанокристаллов серебра с угловым положением 2θ , равным 38.2° ($\text{Ag}\{111\}$) и $\sim 44^\circ$ ($\text{Ag}\{200\}$). Низкая интенсивность указанных максимумов связана с малой концентрацией НС в поверхностном слое пленок ОУДА (ОУМА). Размер нанокристаллов серебра, рассчитанный из рентгенограмм, для обоих нанокompозитов является практически равным и составляет 15.2–15.4 нм.

Анализ результатов измерений краевого угла смачивания (θ) на границе олигомер/вода, представленных в табл. 2, показал заметные изменения величины этого угла при изменении структуры поверхностного слоя. Адсорбция Ag^+ на поверхность ОУДА в начальной стадии формирования наносистем ведет к незначительному уменьшению θ с 74° до 69° , что свидетельствует о низкой степени связывания ионов серебра поверхностью ОУДА вследствие невысокой концентрации полярных функциональных групп в поверхностном слое олигомера. Осаждение НС на поверхности ОУДА увеличивает θ на 2° , причем θ системы ОУДА/НС остается меньше величины θ исходного олигомера. Такое поведение поверхностных свойств композита связано с конкурирующим действием двух процессов: повышения гидрофильности за счет частичной “металлизации” поверхности и повышения гидрофобности поверхности вследствие увеличения шероховатости поверхности на наноуровне при осаждении наночастиц [14]. Адсорбция Ag^+ на поверхности ОУМА приводит к заметному уменьшению величины θ на 10° , что связано с более высокой концентрацией функциональных групп в поверхностном слое ОУМА, связывающих большее количество Ag^+ , что обеспечивает увеличение полярности поверхности. Осаждение слоя НС на поверхность ОУМА ведет к резкому росту θ с 55° до 68° , что, прежде всего, обусловлено ростом гидрофобности поверхности вследствие роста ее шероховатости на наноуровне, вызванной слоем НС. Полученные данные полностью согласуются с результатами морфологических исследований поверхности композита ОУМА/НС.

ВЫВОДЫ. В результате модельных исследований реакционной способности аминоксодержащих олигоуретанов по отношению к ионам/наночастицам серебра установлено, что разветвленная структура и стерический эффект затрудняет взаимодействие олигоуретана, в структуру которого входит высокоактивный фрагмент замещенного этилендиамина, что в конечном счете влияет на эффективность стабилизации и распределения наночастиц серебра при формировании композита. В случае олигоуретана линейной структуры, содержащего фрагменты N-метилдиэтанолamina, отсутствие стерических затруднений у аминоксодержащего фрагмента и отно-

сительно высокая концентрация функциональных групп ($-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) в поверхностном слое олигомера позволяет стабилизировать образующие наночастицы серебра и ограничить их размер на наноуровне. Осаждение слоя наночастиц приводит к росту гидрофобности поверхности олигоуретанов, что видно по изменению краевого угла смачивания. Уровень гидрофобности поверхности композитов ОУДА/НС (ОУМА/НС) непосредственно связан со степенью шероховатости поверхности пленок, вызванной равномерностью осаждения слоя НС на поверхность олигоуретанов.

В заключение необходимо отметить, что полученные результаты являются важными для понимания процессов взаимодействия высокодисперсного серебра с полиуретановой матрицей в процессе формирования серебряносодержащих полиуретановых композиционных материалов.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив структурних особливостей аміновмісних олігоуретанів (ОУ) на їх реакційну спроможність по відношенню до іонів (Ag^+) і наночастинок срібла (НС) у процесі їх осадження на поверхню плівок ОУ. Встановлено, що ОУ зі структурним фрагментом $\text{R}'\text{R}''\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}'\text{R}''$ характеризується слабкою стабілізуючою активністю по відношенню до НС внаслідок розгалуженої будови молекул і наявності об'ємних замісників поблизу фрагменту діаміну. Лінійний ОУ, до структури якого входить залишок $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, має високу комплексоутворюючу активність по відношенню до Ag^+ і стабілізуючу активність до НС внаслідок високої рухливості ланцюга і відсутності стеричних ускладнень. Висока стабілізуюча активність моноамін-вмісного ОУ сприяє осадженню та рівномірному розподілу НС на поверхні плівки олігомеру. Наявність шару НС змінює гідрофільність поверхні композиційних систем.

SUMMARY. An effect of the structure of amine-containing oligourethanes (OU) on their reactivity against ionic (Ag^+) and nanoparticulate silver (nAg) during their deposition on a surface of oligourethane films has been studied. It was found that OU with $\text{R}'\text{R}''\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}'\text{R}''$ moieties is characterized by weak stabilizing activity against nAg due a branched molecular structure and substituents, which are large in size, near the diamine fragment. Linear OU, which contains $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ moieties, is a highly active complexing agent for Ag^+ and an active stabilizer for nAg because of increased molecular mobility and absence

of sterical hindrances. Enhanced stabilizing activity of monoamine-containing OU provides deposition and uniform distribution of nAg on a surface of the OU. Presence of nAg layer on OU films changes the hydrophilicity of a surface of composite systems.

ЛИТЕРАТУРА

1. Acharya V., Ratna Prabha C., Narayanamurthy C. // *Biomaterials*. -2004. -**25**, № 19. -P. 4555—4562.
2. Tal M.G., Ni N. // *Tech. Vasc. Intervasc. Radiol.* -2008. -**11**, № 3. -P. 186—191.
3. Chi T.-Y., Yeh H.-Y., Lin J.-J. et al. // *J. Mater. Chem. B*. -2013. -**1**. -P. 2178—2189.
4. Serghini-Monim S., Norton P.R., Puddephatt R.J. et al. // *J. Phys. Chem. B*. -1998. -**102**, № 8. -P. 1450—1458.
5. Ciobanu L.-C., Ciobanu C., Dorohoi D. // *High Perform. Polym.* -2010. -**22**, № 1. -P. 56—68.
6. Cocca M., D'Orazio L. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* -2008. -**46**, № 4. -P. 344—350.
7. Deka H., Karak N., Kalita R.D. et al. // *Polym. Degrad. Stabil.* -2010. -**95**, № 9. -P. 1509—1517.
8. Im H., Lee H., Kom J. // *Polymer (Korea)*. -2007. -**31**, № 6. -P. 543—549.
9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М: Химия, 1975.
10. Saquing C.D., Manasco J.L., Khan S.A. // *Small*. -2009. -**5**, № 8. -P. 944—951.
11. Norkus E., Jagminiene A., Vaiciuniene J. et al. // *Chemija*. -2009. -**20**, № 4. -P. 203—207.
12. Im H.-J., Lee B.C., Yeon J.-W. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* -2013. -**13**, № 11. -P. 7643—7647.
13. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. -М: Наука, 1975.
14. Levkin P.A., Svec F., Frechet J.M.J. // *Adv. Funct. Mater.* -2009. -**19**, № 1. -P. 1—6.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 21.01.2014