

УДК 678.664:661.857:66.096.4

## Структура и свойства полимерных композитов на основе поли(уретан-биурета) и наночастиц серебра

А. Л. Толстов, И. Н. Бей, В. Ф. Матюшов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
Харьковское шоссе, 48, Киев 02160, Украина. E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

*Изучены спектральные свойства комплекса Ag(I) с биуретом и его превращение в дисперсию наночастиц серебра (НС). Получены нанокомпозиты на основе биуретсодержащего полиуретана и НС, посредством анализа ИК-спектров которых установлен характер взаимодействия между НС и полимерной матрицей, а также влияние нанонаполнителя на водородные связи между компонентами полимерной составляющей. Исследование сорбционных свойств нанокомпозитов показало, что их лиофильность определяется как наличием НС, играющих роль узлов физической сшивки, так и присутствием высокогидрофильных продуктов, формирующихся в процессе образования НС.*

**Ключевые слова:** полиуретан, биурет, серебро, комплекс, нанокомпозит, лиофильность.

Последнее время большое внимание исследователей уделяется разработке методов создания наноструктурированных полимерных композиционных материалов, среди которых особое место занимают системы, содержащие наночастицы серебра (НС), с уникальными оптическими, катализитическими и сенсорными свойствами, биологической активностью, высокой электро- и теплопроводностью [1]. Наиболее распространенными полимерами, используемыми при получении Ag-содержащих нанокомпозитов, являются полиуретаны (ПУ). Такие полимеры обладают хорошими физико-механическими свойствами, стабильностью, биосовместимостью и высокой концентрацией электронодонорных групп, что позволяет стабилизировать НС в процессе получения нанокомпозитов [2].

При исследовании стабилизирующей активности ПУ основное внимание уделено взаимодействию наночастиц с оксигенными, уретановыми и в ряде случаев карбамидными группами матрицы [3—6]. Известны коммерческие образцы ПУ с другими функциональными группами, обладающими высокой комплексообразующей и биологической активностью. Например, ПУ с биуретовыми группами обладают высокой химической стойкостью, хорошими пленкообразующими [7] и физико-механическими [8] свойствами. Биологическую активность таким полимерам придает частичный гидролиз биуретовых фрагментов макроцепей, приводящий к

образованию высокоактивных по отношению к живым организмам первичных аминов [9]. Вместе с тем подобный подход ведет к деструкции полимерной составляющей и ухудшению ее эксплуатационных характеристик.

Перспективным способом придания биологической, в частности бактерицидной, активности биуретсодержащим ПУ является введение в состав нанодисперсного серебра, что позволяет избежать деструкции матрицы и улучшить свойства композита, а химическая структура матрицы обеспечит стабильность нанодисперсной фазы на период эксплуатации материала.

Целью настоящей работы было установление закономерностей структурообразования биуретсодержащего ПУ при введении в структуру ионного серебра с последующей его трансформацией в наночастицы металла. Кроме того, дополнительно проведен модельный эксперимент по оценке комплексообразования в системе биурет/ионы серебра, по превращению комплекса в дисперсию НС с целью использования данных результатов при переходе от низкомолекулярных систем к их полимерным аналогам ввиду отсутствия подобных исследований в литературе.

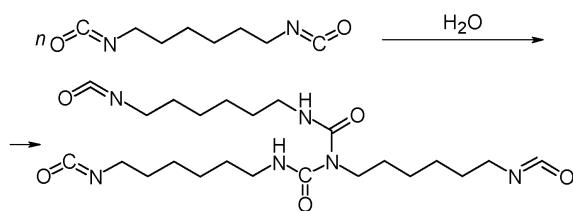
### Экспериментальная часть

В работе использовали полиоксипропиленгликоль (ППГ) с  $M_w = 1000$  г/моль, биурет на основе гексаметилен-1,6-диизоцианата (БГМДИ), дибутилолова

дилаурат (ДБД),  $\text{AgNO}_3$ , N,N-диметилформамид (ДМФА) и дистиллированную воду.

Комплекс биурет —  $\text{AgNO}_3$  получали смешением водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и биурета при соотношении биурет/ $\text{AgNO}_3 = 1/1$  (моль/моль) в течение 6 ч при  $20^\circ\text{C}$  в темноте. Смесь оставляли в темноте до полного удаления растворителя (14 сут). Продукт представляет собой светло-розовые кристаллы, имеющие форму вытянутых призм.

Синтез поли(уретан-биурета) (ПУБ) проводили методом полиприсоединения ППГ и БГМДИ при соотношении ППГ/БГМДИ = 3/2 (моль/моль). Особенностью данного метода является использование полиизоцианата БГМДИ, специфичность структуры которого обусловлена способом его получения, заключающимся в конденсации гексаметилен-1,6-диизоцианата в присутствии минимального количества воды согласно схеме



Реакционную систему ППГ/БГМДИ в присутствии катализатора ДБД в количестве 0,2 % мас. выдерживали в течение 18 ч без доступа влаги воздуха для полной конверсии NCO-групп.

Для получения нанокомпозита пленку ПУБ выдерживали в 0,09 М растворе  $\text{AgNO}_3$  в ДМФА до насыщения, промывали и сушили при  $50^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Контроль за окончанием восстановления  $\text{Ag}^+$  в матрице ПУБ осуществлялся с использованием УФ-спектроскопии. По данным качественного анализа содержание серебра в нанокомпозите составляло  $0,2 \pm 0,05\%$ .

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре «Tensor® 37» («Bruker») в диапазоне волновых чисел 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Спектральные исследования в УФ- и видимой области проводили на спектрометре «ULAB 108UV». Сорбционные свойства полимерных систем исследовали стандартным методом в изотермических условиях при использовании ДМФА и  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве сорбата. Краевой угол смачивания образцов измеряли методом «сидячей» капли ( $\text{H}_2\text{O}$  (ДМФА), 40 мкл).

## Результаты и обсуждение

Исследования последних десятилетий позволили детально изучить и систематизировать Ag-содержащие комплексные соединения с лигандами различной структуры [10], однако комплексы солей

Таблица 1

ИК-спектральные характеристики биурета и его комплекса с  $\text{AgNO}_3$

Биурет	Волновое число, $\text{cm}^{-1}$	Отнесение	
		Биурет	Биурет/ $\text{AgNO}_3$
	3462	3462	$\nu\text{OH} (\text{H}_2\text{O})$
	3414	3443	$\nu\text{OH} (\text{H}_2\text{O})$
		3328	$\nu\text{NH}$
	3297	3292	$\nu\text{NH}$
	3247	3254	$\nu\text{NH}$
	3206	3212	$\nu\text{NH}$
	1747	1747	$\nu\text{OH} (\text{H}_2\text{O})$
		1729	$\nu\text{C}=\text{O}_{\text{biur}}$
	1714		$\nu\text{C}=\text{O}_{\text{biur}}$
	1695	1687	$\nu\text{C}=\text{O}_{\text{biur}}$
		1654	$\nu\text{C}=\text{O}_{\text{biur}}$
	1601	1602	$\nu\text{C}=\text{O}_{\text{biur}}$
		1592	$\nu\text{C}=\text{O}_{\text{biur}}$
		1580	$\nu\text{C}=\text{O}_{\text{biur}}$
	1519	1517	$\gamma\text{NH}$
		1380	$\nu\text{NO}_3^-$
	1361	1354	$\nu\text{CN}/\delta\text{NH}$
	—	1300	$\nu\text{CN}/\delta\text{NH}$
	1124	1112	$\delta\text{NH}$
	955	946	$\nu\text{CN}$
	—	815	$\nu\text{NO}_3^-$
	766	769	$\pi\text{NH}$
	742	751	$\delta\text{C}=\text{O}$
	711	705	$\pi\text{NH}$
	—	558	$\nu\text{Ag}=\text{O}$
	—	505	$\nu\text{Ag}-\text{N}$

серебра и биурета до настоящего момента не изучались, несмотря на практическую важность других комплексов биурета (например, с  $\text{Cu}^{2+}$ , используемого при количественном анализе аминокислот и (поли)пептидов [11]). Поскольку при формировании нанокомпозитов на основе ПУБ и  $\text{Ag}^+$  возможно образование металлполимерного комплекса с участием фрагментов биурета, был синтезирован комплекс  $\text{AgNO}_3$  — биурет, исследованы его структура, спектральные характеристики и превращение в НС.

ИК-спектральный анализ биурета (табл. 1) показал наличие полос поглощения валентных колебаний связей N—H ( $\nu\text{NH}$ ) в диапазоне 3400—3100  $\text{cm}^{-1}$ , валентных колебаний связей C=O ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) в области

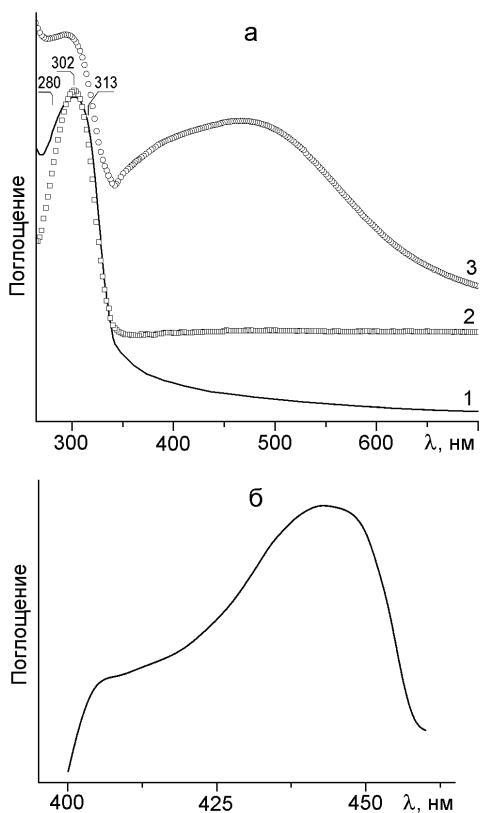


Рис. 1. Спектры поглощения модельных соединений  $\text{AgNO}_3$  (1),  $\text{AgNO}_3$  — биурет (2), НС/биурет (3) (а) и композита ПУБ/НС (б) в УФ- и видимой областях.

1740—1550  $\text{cm}^{-1}$ , деформационных колебаний связей N—H ( $\gamma\text{NH}$ ,  $\delta\text{NH}$ ,  $\pi\text{NH}$ ) с максимумами при ~1519, 1124, 766 и 711  $\text{cm}^{-1}$ , валентных колебаний связей C—N ( $\nu\text{CN}$ ) при 955  $\text{cm}^{-1}$ , а также взаимодействующих связей C—N и N—H ( $\nu\text{CN}/\delta\text{NH}$ ) при 1361  $\text{cm}^{-1}$ . Образование комплекса биурет —  $\text{AgNO}_3$  приводит к сдвигу полос поглощения связей N—H, C=O и C—N на  $\Delta\nu = 5$ —12  $\text{cm}^{-1}$  и появлению новых полос поглощения, связанных как с изменением энергетических характеристик существующих связей ( $\nu\text{NH}$  при 3328  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C=O}$  при 1729, 1654, 1592 и 1580  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CN}/\delta\text{NH}$  при 1300  $\text{cm}^{-1}$ ), так и с появлением новых структурных фрагментов ( $\nu\text{NO}_3^-$  при 1380 и 815  $\text{cm}^{-1}$ ) и образованием новых связей ( $\nu\text{Ag—O}$  при 558  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Ag—N}$  при 505  $\text{cm}^{-1}$  [12]). Кроме того, для кристаллов биурета и его комплекса характерно присутствие в структуре молекул воды, о чем свидетельствует наличие на спектрах максимумов при ~3450 и 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно данным термогравиметрии для комплекса биурет —  $\text{AgNO}_3$  при медленном нагреве до 200 °C характерна потеря массы 13,19 % (теорет. 12,46 %), что соответствует потере кристаллизационной воды для комплекса состава

$\text{AgNO}_3\text{-биурет}\cdot2\text{H}_2\text{O}$ . Дальнейший нагрев образца до 250 °C ведет к разложению комплекса с превращением биурета в циануровую кислоту (с потерей  $\text{NH}_3$ ) и разложению  $\text{AgNO}_3$ . Суммарная потеря массы образца на данной стадии составляет 34,66 % (теорет. 35,59 %), что соответствует расчетному значению для комплекса установленного состава.

Закономерности взаимодействия биурета и  $\text{AgNO}_3$  в водном растворе в процессе образования комплекса исследованы с помощью УФ-спектрометрии (рис. 1, а). Установлено, что раствор  $\text{AgNO}_3$  (рис. 1, а, кривая 1) является сложной системой, в которой наряду с  $\text{Ag}^+$  содержатся и кластеры различной структуры, такие как  $\text{Ag}_4^{2+}$  ( $\lambda_{1-\max} \approx 280$  нм), тримеры  $\text{Ag}_3^+$  ( $\lambda_{2-\max} = 302$  нм) и  $\text{Ag}_2^+$  ( $\lambda_{3-\max} \approx 313$  нм) [13]. Введение биурета приводит к реорганизации структуры системы с исчезновением ди- и тетрамерных субъединиц, а полоса с  $\lambda_{2-\max} = 302$  нм, характерная для тримерных кластеров, претерпевает характерные спектральные изменения, заключающиеся в сужении и существенном увеличении интегральной интенсивности указанной полосы поглощения, что, по-видимому, связано с участием ионов  $\text{Ag}^+$  в образовании комплекса, обладающего поглощением в этой области спектра (рис. 1, а, кривая 2). Нагревание комплекса в растворе приводит к восстановлению  $\text{Ag}^+$  с образованием кластеров и НС и сопровождается уменьшением интенсивности и гипсохромным сдвигом полосы с  $\lambda_{2-\max}$  на 9 нм (рис. 1, а, кривая 3). При этом в длинноволновой области спектра появляется широкая полоса плазмонного резонансаnanoструктур серебра с мульти modalным распределением интенсивности с  $\lambda_{\max}$  при ~355, 380 и 439 нм (разделение широкой полосы на отдельные максимумы проведено по методу Гаусса), что может быть обусловлено полидисперсностью кластеров/НС и их анизотропной структурой [14]. Необходимо отметить, что полоса поглощения с  $\lambda_{\max}$  в диапазоне 410—450 нм характерна для НС, стабилизированных карбонилсодержащими соединениями [3]. Поглощение в области  $\lambda > 500$  нм свидетельствует об образовании относительно крупных НС вследствие слабой стабилизирующей активности гидратированных молекул биурета и их возможным гидролизом в условиях эксперимента.

Результаты модельных экспериментов были использованы при синтезе полимерных наносистем на основе биуретсодержащего полиуретана. Поскольку реакционная способность замещенного биурета и подобных соединений ниже в сравнении с незамещенными аналогами (вследствие делокализации электронной плотности), для получения НС в матрице ПУБ в качестве восстановителя исполь-

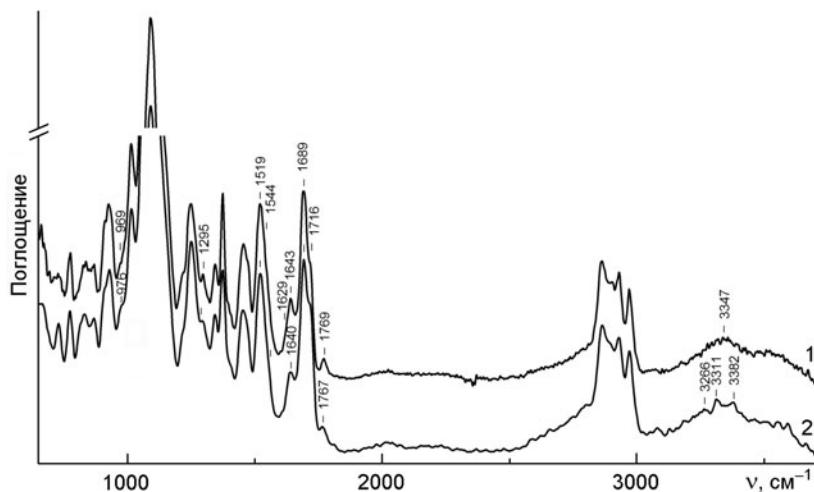


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов на основе ПУБ: 1 — исходный ПУБ; 2 — нанокомпозит ПУБ/НС.

зовали ДМФА. Согласно предложенному методу на стадии набухания ПУБ в растворе  $\text{AgNO}_3$  в ДМФА происходит образование металлполимерного комплекса  $(\text{Ag}^+)_n\text{-ПУБ}$ , восстановление ионов  $\text{Ag}^+$  до НС и формирование композита ПУБ/НС. Образование нанокомпозита ПУБ/НС подтверждено наличием в УФ-спектре полос поглощения плазмонного резонанса (ПР) наночастиц металла с  $\lambda_{\max} \approx 406$  и 443 нм (рис. 1, б). Наличие двух максимумов ПР обусловлено различным энергетическим состоянием атомов серебра на поверхности НС. Согласно ранее полученным данным полоса с  $\lambda_{\max} \approx 440$  нм отвечает за наличие НС, поверхность которых взаимодействует с электронодонорными функциональными группами матрицы [2, 3], тогда как максимум в коротковолновой области спектра может быть связан как с наличием НС малого размера, так и с анизотропией их формы [3].

Оценка взаимного влияния компонентов в составе нанокомпозита проведена с использованием ИК-спектроскопии (рис. 2). Исходный ПУБ характеризуется наличием широкой полосы поглощения  $\nu\text{NH}$  с максимумом  $\sim 3347 \text{ см}^{-1}$  (спектральная ширина  $\nu\text{NH}$  обусловлена различной энергией водородных (Н-)-связей между функциональными группами матрицы), полос поглощения  $\text{C=O}$ -групп (асимметричных и симметричных колебаний несвязанных  $\text{C=O}$  уретановых групп ( $\nu\text{C=O}_{\text{ureth-f}}$ ) с максимумами при 1769 и  $1716 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C=O}$  уретановых групп, связанных Н-связями ( $\nu\text{C=O}_{\text{ureth-b}}$ ) при  $1689 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C=O}$  биуретовых групп ( $\nu\text{C=O}_{\text{biur}}$ ) при  $1629 \text{ см}^{-1}$ , полос  $\gamma\text{NH}$  с максимумами при 1544 и  $1519 \text{ см}^{-1}$ , полос поглощения  $\delta\text{NH}$  и  $\nu\text{C—N}$  с максимумами при 1144 и  $969 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы  $\nu\text{C—O—C}$  полиэфирных фрагментов ПУБ при  $1090 \text{ см}^{-1}$ . Фор-

мирование НС в матрице ПУБ приводит к характерным изменениям спектральных характеристик полос поглощения матрицы, обусловленным взаимодействием макроцепей ПУБ с НС. В частности, отмечается разделение широкой полосы  $\text{NH}$  на ряд малоинтенсивных полос с максимумами в низко- и высокочастотной области спектра, что является следствием реорганизации Н-связей при формировании наносистем и образования Н-связей различной энергии. Наличие высокочастотного максимума ( $\nu = 3382 \text{ см}^{-1}$ ) объясняется частичным разрушением Н-связей при взаимодействии  $\text{C=O}$ -групп матрицы с нанонаполнителем [2, 3]. Изменение спектрального положения полос поглощения характерно и для других типов колебаний N—H-связей уретановых групп ( $\gamma\text{NH}$ ,  $\delta\text{NH}$ ). Кроме того, зафиксированы изменения спектрального положения и интегральной интенсивности (до 40 %) полос  $\nu\text{C=O}_{\text{ureth}}$ ,  $\nu\text{C=O}_{\text{biur}}$  и  $\delta\text{NH}$ . Подобные изменения являются подтверждением взаимодействия функциональных групп матрицы с поверхностью НС. Принимая во внимание данные по пространственной структуре, распределению электронной плотности и комплексообразующей активности карбонилсодержащих соединений (уретанов, мочевин, биуретов, их низко- и высокомолекулярных производных [2—6, 12, 15, 16]), мы полагаем, что ПУБ взаимодействуют с НС именно посредством свободных электронных пар кислорода  $\text{C=O}$ -групп. При этом, несмотря на сравнительно низкую концентрацию биуретовых групп по сравнению с уретановыми, спектральные данные свидетельствуют об активности обоих карбонилсодержащих структурных фрагментов ПУБ. Таким образом, при образовании НС в матрице ПУБ в процессе формирования нанокомпозитов их стабилизация происходит за счет взаимо-

Таблица 2

## Сорбционные свойства ПУБ и нанокомпозита на его основе

Образец	Коэффициент диффузии $D, \text{см}^2/\text{с}$		Сорбционная емкость, $\text{г}/\text{см}^3$		Коэффициент проницаемости $N, \text{г}/(\text{см}\cdot\text{с})$		Краевой угол смачивания $\theta, \text{град}$	
	$\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	$\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	$\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	$\text{H}_2\text{O}$	ДМФА
ПУБ	$7,3 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,1	0,19	$0,7 \cdot 10^{-10}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	76	80
ПУБ/НС	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,29	0,15	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$0,25 \cdot 10^{-6}$	65	58

действия между C=O-группами полимера и атомами серебра на поверхности НС. Характер такого взаимодействия позволяет НС играть роль узлов физической сшивки в нанокомпозитах.

Наличие дополнительной физической сшивки (в дополнение к существующей сетке H-связей) с участием нанодисперской неорганической фазы в таких системах должно оказывать влияние на их сорбционные свойства. Результаты исследования сорбционной активности пленок исходного ПУБ и нанокомпозита при использовании сорбатов разной природы ( $\text{H}_2\text{O}$  и ДМФА) представлены в табл. 2. Согласно полученным данным, образование НС в матрице ПУБ ведет к уменьшению коэффициента диффузии  $\text{H}_2\text{O}$  и ДМФА в 2—2,3 раза (при разнице в абсолютных величинах  $\sim 10^4$ , что свидетельствует о высоком сродстве ДМФА и ПУБ), а коэффициент проницаемости и сорбционная емкость возрастают для  $\text{H}_2\text{O}$ , но уменьшаются для ДМФА. Наночастицы серебра, играя роль узлов физической сшивки за счет взаимодействия с полярными группами ПУБ, увеличивают эффективную плотность сшивки ПУБ, что уменьшает  $D$ . При этом характер изменений коэффициента проницаемости, по-видимому, обусловлен совокупным эффектом химической структуры, состава композита и природы сорбата. При образовании НС стабилизирующую активность по отношению к нанодисперной фазе способны проявлять как функциональные группы матрицы [3], так и дополнительные стабилизаторы [17], в том числе противоионы в составе прекурсора НС [18]. Присутствие в наносистеме анионов  $\text{NO}_3^-$ , остающихся в матрице в качестве побочного продукта восстановления  $\text{AgNO}_3$  [19], повышает гидрофильность материала, увеличивая коэффициент проницаемости и сорбционную емкость нанокомпозита.

Изменение структуры матрицы при формировании нанокомпозита (образование НС, перераспределение физических связей матрицы) также ведет к изменению характеристик поверхностного слоя композита, результатом чего является уменьшение краевого угла смачивания  $\theta$  (табл. 2). Мы полагаем, что это может быть связано с уменьшением степени

микрофазового разделения матрицы (ПУ вследствие наличия структурных фрагментов различной природы характеризуются высокой степенью микрофазового разделения) при формировании нанокомпозита [20], результатом чего является увеличение доли полярных групп на поверхности композита и снижение  $\theta$  при использовании полярных растворителей.

Таким образом, согласно результатам модельных исследований ионы серебра образуют комплекс с биуретом при мольном соотношении 1 : 1, который в растворе в выбранных условиях восстанавливается до наночастиц металла. Спектральный анализ показал, что структурирование такой системы протекает со стадии образования кластеров  $\text{Ag}_n^{m+}$  (где  $n \leq 2$  и  $m \leq 1$ ) до их превращения в более крупные стабильные наночастицы. Полученные закономерности были использованы при *in situ* синтезе полимерных композитов на основе высокомолекулярного аналога биурета — поли(уретан-биурета) и наночастиц серебра. Результаты ИК-спектрального анализа наносистем продемонстрировали наличие взаимодействия между C=O-группами матрицы и наночастицами серебра, причем во взаимодействии с поверхностью наночастиц участвуют различные карбонилсодержащие функциональные фрагменты полимера. Анализ сорбционных свойств показал, что образование наночастиц в поли(уретан-биурете) приводит к реорганизации сетки водородных связей между макроцепями полимера, что, в свою очередь, оказывает влияние на микрофазовую структуру композита и его сорбционные свойства.

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

## Литература

1. Feldheim D. L., Foss C. A. Metal nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. — New York : Marcel Dekker Inc., 2002.

2. Толстов А. Л. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 6. — С. 331—353. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **49**, N 6. — P. 347—370 (Engl. Transl.)].
3. Толстов А. Л., Лебедев Е. В. // Там же. — 2012. — **48**, № 4. — С. 199—211. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 4. — P. 213—226 (Engl. Transl.)].
4. Mtimet I., Lecamp L., Kebir N. et al. // Polym. J. — 2012. — **44**. — P. 1230—1237.
5. Apyari V. V., Volkov P. A., Dmitrienko S. G. // Adv. Nat. Sci. — 2012. — **3**. — P. 015001.
6. Толстов А. Л., Лобко Е. В., Лебедев Е. В., Матюшов В. Ф. // Доп. НАН України. — 2014. — **11**. — С. 132—138.
7. Pat. Appl. 20140097392 USA, G02 B 5/23. Liquid coating compositions of polymer matrix resins with photochromic dyes and films made therefrom / C. T. Berge, C. C. Roberts. — Publ. 10.04.2014.
8. Sukhareva L. A., Legonkova O. A., Yakovlev V. S. Polymers for packaging and containers in food industry. — Berlin : CRC press, 2008.
9. Purgett M. D., Deits W., Vogl O. // J. Polym. Sci. A. — 1982. — **20**. — P. 2477—2499.
10. Young A. G., Hanton L. R. // Coord. Chem. Rev. — 2008. — **252**. — P. 1346—1386.
11. Hortin G. L., Meilinger B. // Clin. Chem. — 2005. — **51**, N 8. — P. 1411—1419.
12. Ahmad N., Alam M., Alotaibi M. A. N. // J. Therm. Anal. and Calorim. — 2015. — **119**, N 2. — P. 1381—1391.
13. Linnert T., Mulvaney P., Henglein A., Weller H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — **112**, N 12. — P. 4657—4664.
14. Zhou G., Lu M., Yang Z. et al. // J. Cryst. Growth. — 2006. — **289**. — P. 255—259.
15. Hughes E. W., Yakel H. L. // Acta Crystallogr. — 1961. — **14**. — P. 345—352.
16. Rode B. M., Gstrein K. H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1978. — **74**. — P. 889—895.
17. Toker R. D., Kayaman-Apohan N., Kahraman M. V. // Progr. Org. Coat. — 2013. — **76**, N 9. — P. 1243—1250.
18. Pfeiffer C., Rehbock C., Huhn D. et al. // J. Royal Soc. Interface. — 2014. — **11**, N 96. — P. 20130931.
19. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. // Langmuir. — 1999. — **15**, N 4. — P. 948—951.
20. Gray J. E., Norton P. R., Griffiths K. // Thin Solid Films. — 2005. — **484**. — P. 196—207.

Поступила в редакцию 28 мая 2015 г.

В окончательном варианте 6 июля 2015 г.

## Структура та властивості полімерних композитів на основі полі(уретан-біурету) та наночастинок срібла

**О. Л. Толстов, І. М. Бей, В. Ф. Матюшов**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
Харківське шосе, 48, Київ 02160, Україна. E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

Вивчено спектральні властивості комплексу Ag(I) з біуретом та його перетворення у дисперсію наночастинок срібла (НС). Одержано нанокомпозити на основі біуретмісного поліуретану і НС, за допомогою аналізу ІЧ-спектрів яких встановлено характер взаємодії між НС і полімерною матрицею, а також вплив нанонаповнювача на водневі зв’язки між компонентами полімерної складової. Дослідження сорбційних властивостей нанокомпозитів показало, що їх ліофільність визначається як наявністю НС, які виконують роль вузлів фізичної зшивки, так і вмістом високогідрофільних продуктів, що утворюються в процесі формування НС.

**Ключові слова:** поліуретан, біурет, срібло, комплекс, нанокомпозит, ліофільність.

## Structure and Properties of Polymer Composites Based on Poly(urethane-biuret) and Silver Nanoparticles

**A. L. Tolstov, I. M. Bey, V. F. Matyushov**

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Kharkivske Shose, 48, Kyiv 02160, Ukraine. E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

Spectral characteristics of Ag(I)-biuret complex and its transformation into dispersion of silver nanoparticles (SNp) have been studied. Nanocomposites based on biuret-containing polyurethane and SNp were prepared. FTIR studies of the nanocomposites demonstrate a nature of interaction between SNp and the polymer matrix and effect of nanofiller on intercomponent hydrogen bonding of polymer constituent. Study of the sorption characteristics of the nanocomposites shows that their lyophilicity is determined both by the presence of SNp, playing a role of physical cross-links, and by the appearance of highly hydrophilic products which are produced during the formation of SNp.

**Key words:** polyurethane, biuret, silver, complex, nanocomposite, lyophilicity.