

УДК 678.664:661.857:544.723:66.096.4

Сорбция ионов Ag^+ полиуретанами, модифицированными карбамидными или аминогруппами

А. Л. Толстов, О. В. Зинченко, В. Ф. Матюшов

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

Исследованы закономерности сорбции ионов Ag^+ полиуретанами (ПУ) различного химического строения. Показано, что введение комплексообразующих фрагментов (мочевинных или аминогрупп) в полимеры позволяет повысить их сорбционную емкость. Установлена возможность образования комплексов между ионами Ag^+ и фрагментами ПУ с высокой координирующей способностью. Показано, что комплексообразование приводит к повышению «эффективной» плотности сшивки матрицы.

Ключевые слова: полиуретан, серебро, сорбция, комплексообразование.

Разработка методов получения полимерных материалов с высокой бактерицидной активностью по отношению к патогенным микроорганизмам — одно из приоритетных направлений химии и технологии высокомолекулярных соединений [1]. Особое внимание при этом уделяется материалам на основе полиуретанов (ПУ) вследствие их широкой распространенности в различных сферах современной жизни и серебра в ионной или высокодисперсной металлической формах [2].

Существуют разнообразные способы придания ПУ-материалам бактерицидной активности: 1) введение предварительно полученной бактерицидной добавки или ее *in situ* синтез в ПУ-матрице [3], 2) введение в структуру ПУ функциональных групп ($-\text{COOH}$ или $-\text{NR}_4^+$), способных в зависимости от своей природы как химически связывать катионы Ag^+ или комплексные анионы $[\text{AgCl}_2]^-$ [4, 5], так и проявлять собственную бактерицидную активность [6], 3) химическая модификация поверхностного слоя ПУ высокогидрофильными полимерами (поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, полиакриловая кислота и др.) с последующим введением в него активной составляющей [7, 8].

Одним из наиболее перспективных методов получения серебросодержащих ПУ является сорбция ионов Ag^+ из водного раствора [5, 9, 10]. Использование для этого полиуретанов обусловлено широкими возможностями варьирования их химического строения и, соответственно, лиофильности и сорбционной емкости [3], а также высокой

бактерицидной активностью ионов серебра даже при очень низких концентрациях [11]. Исходя из имеющейся на данный момент информации, данный способ используется для сорбции комплексных ионов, таких как $[\text{AgX}_2]^-$ (где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{SCN}$), с целью концентрирования металла и очистки сточных вод [5, 9, 10]. Первичные данные по сорбции ионов Ag^+ пенополиуретаном неизвестной структуры [9] не позволяют оценить влияние структурных особенностей ПУ на эффективность сорбции Ag^+ с целью дальнейшего использования данного метода для получения практически ценных полимерных материалов медицинского назначения.

Таким образом, целью настоящей работы было установление закономерностей сорбции ионов серебра полиуретанами различного химического строения, а также исследование характера взаимодействия между сорбатом и функциональными фрагментами полимерной матрицы.

Экспериментальная часть

В работе использовали поли(бутиленгликоль адипинат) (ПБГА) с $M_v = 800$ Да, полиоксипропиленгликоль (ППГ) с $M_v = 1000$ Да, толуилен диизоцианат (ТДИ, смесь 2,4-/2,6-изомеров при соотношении 80/20 % мас.), изофорондиизоцианат (ИФДИ), 2,2-бис-(4-аминоциклогексил)метан (ДЦГДА), 1,1,1-триметилпропан (ТМП), триэтанолламин (ТЭА), дибутилолова дилаурат (Bu_2SnR_2), AgNO_3 , дистиллированная вода.

Синтез полиуретанов проводили методом полиприсоединения полиэфирной (ППГ или ПБГА) и изоцианатной (ТДИ, ИФДИ) составляющих при их мольном соотношении 1/2 в присутствии катализатора процесса полиприсоединения Bu_2SnR_2 . Образующийся преполимер удлинляли ТМП («нефункционализированные» ПУ — ПУ-1, ПУ-2, ПУ-3), ТЭА (аминосодержащие ПУ — ПУ-1А, ПУ-2А, ПУ-3А) или ДЦГДА (ПУ с мочевиными группами — ПУ-2М).

Лиофильность (гидрофильность) полимеров исследовали гравиметрическим методом путем сорбции паров H_2O при 20°C ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,33$ кПа). Измерение адсорбции Ag^+ пленками ПУ проводили иммерсией образцов в 10^{-4} М водном растворе AgNO_3 и количественным определением остаточной концентрации Ag^+ в маточнике. Комплексообразующую активность ПУ исследовали иммерсией пленок ПУ в 0,01 М водном растворе AgNO_3 до достижения образцами равновесного состояния (контроль над процессом осуществляли гравиметрическим и ионометрическим методами) с последующим анализом УФ- и видимых спектров поглощения полученных образцов.

УФ- и видимые спектры поглощения образцов записывали на спектрометре ULAB UV-108 в диапазоне длин волн 250—500 нм. Концентрацию Ag^+ определяли на комплексе оборудования универсальный иономер ЭВ-74/ Ag^+ -селективный электрод ЭЛИС-131Аг/электрод сравнения.

Результаты и обсуждение

Для оценки возможности применения сорбционного метода для введения ионов Ag^+ в синтезированные полимеры был проведен анализ их лиофильных (в данном случае гидрофильных) свойств, результаты которого представлены на рис. 1, а. Согласно полученным данным для всех образцов характерна быстрая сорбция паров H_2O на первой стадии (0—5 ч), которая далее, на второй стадии (период 5—80 ч), существенно замедляется и протекает до достижения равновесного состояния. Сравнительно высокая степень сорбции паров H_2O (2,3—2,7 %) образцами ПУ-1 и ПУ-1А обусловлена умеренной гидрофильностью структурных фрагментов ПУ и малой степенью структурирования полиэфирной составляющей (ПБГА). Увеличение степени структурирования ПУ (замена ПБГА на ППГ с повышенной степенью самоорганизации; образцы ПУ-2 и ПУ-2А) уменьшает сорбционную емкость до 2 %. Высокая степень упорядоченности ПУ на основе ППГ и ТДИ (образцы ПУ-3 и ПУ-3А) ведет к дальнейшему уменьшению сорбционной емкости до 1,3—1,4 %. Необходимо отметить, что введение

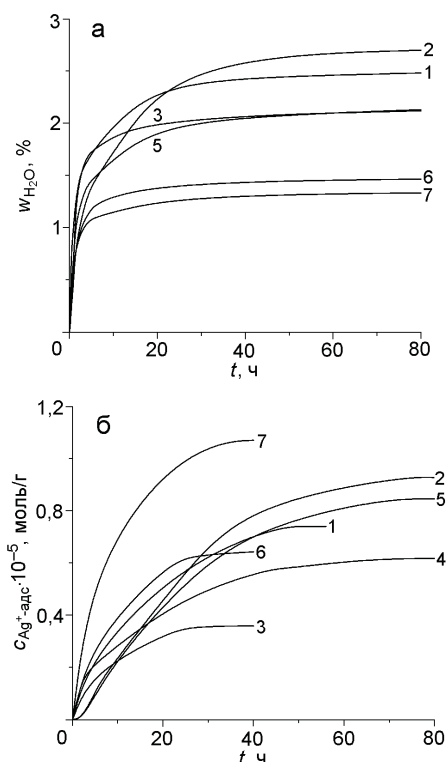


Рис. 1. Кривые сорбции паров H_2O (а) и ионов Ag^+ (б) образцами ПУ-1 (1), ПУ-1А (2), ПУ-2 (3), ПУ-2М (4), ПУ-2А (5), ПУ-3 (6) и ПУ-3А (7).

аминогрупп в состав ПУ (образцы ПУ-1А, ПУ-2А и ПУ-3А) замедляет процесс сорбции молекул H_2O , по-видимому, вследствие появления в структуре дополнительных узлов сшивки. В данном случае сшивка подразумевает взаимодействие между структурными единицами макроцепей полимера посредством водородных (Н-) связей с участием неподеленной электронной пары третичного азота NR_3 -групп (энергия подобных связей может достигать 40 кДж/моль [12]). При этом с увеличением уровня самоорганизации аминосодержащих ПУ степень сорбции паров H_2O уменьшается.

Несмотря на заметное изменение лиофильных свойств полимеров при введении в их структуру аминной составляющей, предполагается, что наличие функциональных фрагментов с высокой комплексообразующей активностью по отношению к ионам Ag^+ (согласно данным литературы амины и мочевины обладают высокой способностью к образованию координационных соединений [13]; кроме того, известна способность к координации ионов с олиго- и полиэфирами [14—16]) обеспечит заметный рост величины $\omega_{\text{Ag}^+ - \text{eq}}$ полимеров по отношению к ионам Ag^+ . Результаты исследования сорбции ионов серебра пленочными образцами ПУ представлены на рис. 1, б и в таблице. Образцы ПУ, не содержащие в

Состав и адсорбционные характеристики пленок полиуретанов

Образец	Состав	Набухание (0,01 М AgNO ₃), $w_{0,01 \text{ M Ag}^+}$, %	Сорбционная емкость, $\omega_{\text{Ag}^+ - \text{eq}}$, 10^{-6} моль/г	Коэффициент диффузии, D_{Ag^+} , 10^{-5} см ² /с	Содержание серебра в ПУ, C_{Ag} , %
ПУ-1	ПБГА/ТДИ/ТМП	1,74	7,40	2,94	0,08
ПУ-1А	ПБГА/ТДИ/ТЭА	0,96	9,38	1,17	0,10
ПУ-2	ППГ/ИФДИ/ТМП	2,67	3,59	4,88	0,04
ПУ-2А	ППГ/ИФДИ/ТЭА	1,58	8,53	1,42	0,09
ПУ-2М	ППГ/ИФДИ/ДЦГДА	—	6,15	3,59	0,07
ПУ-3	ППГ/ТДИ/ТМП	1,75	6,77	3,88	0,07
ПУ-3А	ППГ/ТДИ/ТЭА	0,98	10,70	1,20	0,12

своем составе мочевиновых или аминокрупп (образцы ПУ-1, ПУ-2 и ПУ-3), характеризуются значениями $\omega_{\text{Ag}^+ - \text{eq}}$ в пределах $(3,6—7,4) \cdot 10^{-6}$ моль/г. Повышенная адсорбция ПУ на основе ПБГА/ТДИ и ППГ/ТДИ обусловлена возможностью взаимодействия как с олигоэфирной составляющей [15, 16], так и с уретановыми группами ПУ [10]. В случае ПУ на основе ППГ и ИФДИ (образец ПУ-2) пространственный объем и асимметричность циклоалифатической изоцианатной составляющей уменьшают «эффективную» длину полиэфирных фрагментов ПУ, что, в свою очередь, снижает способность матрицы к взаимодействию с ионами (а также наночастицами) металлов [15—17].

Введение в структуру ПУ функциональных фрагментов с высокой комплексообразующей способностью (мочевиновых и аминокрупп) повышает $\omega_{\text{Ag}^+ - \text{eq}}$ полимеров на 71 % (для ПУ с мочевиновыми группами) и на 27—138 % (для аминоксодержащих ПУ) (таблица). Необходимо отметить, что максимальный показатель сорбции для исследуемых ПУ достигает $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/г, что ненамного меньше, чем в случае ПУ, модифицированных комплексообразующими фрагментами более сложной структуры [5, 10]. С увеличением $\omega_{\text{Ag}^+ - \text{eq}}$ матрицы увеличивается и время достижения равновесной концентрации, что обусловлено уменьшением коэффициента диффузии ионов серебра (D_{Ag^+}) в полимерах в 2,5—3,5 раза. Данный факт связан с образованием координационных структур состава $[\text{AgL}]^+$ и $[\text{AgL}_2]^+$, где L = амино- или мочевиносодержащий структурный фрагмент ПУ [18]. Учитывая возможный характер взаимодействия между ионами Ag^+ и лигандами различного химического строения, мы полагаем, что рост сорбционной емкости ПУ с мочевиновыми группами (образец ПУ-2М), по сравнению с большинством аминоксодержащих ПУ (образцы ПУ-1А, ПУ-3А), связан с повышенной устойчивостью

комплексов состава $[\text{AgL}]^+$ [18], тогда как в случае аминоксодержащих лигандов высокая стойкость наблюдается для комплексов типа $[\text{AgL}_2]^+$ [18].

Проведенные расчеты содержания функциональных групп различного типа (оксиалкильных, уретановых, мочевиновых и аминокрупп) на единицу массы полимеров были использованы для оценки их эффективности при сорбции ионов Ag^+ (эффективность сорбции связывает количество сорбированного серебра и содержание функциональных групп в полимере с учетом химического строения образующихся в процессе сорбции комплексных соединений серебра). Для этой цели был выбран образец ПУ-2 (исходный сетчатый ПУ) и его аминоксодержащий аналог (образец ПУ-2А), для которого отмечен максимальный рост сорбционной активности. Кроме того, учитывали тот факт, что взаимодействие между Ag^+ и оксиалкильными группами происходит при их соотношении 1/10 (моль/моль) [15], между Ag^+ и уретановыми группами — при их соотношении 1/2 (моль/моль) (согласно данным литературы комплексы серебра с карбонилсодержащими лигандами преимущественно образуются при указанном выше соотношении реагентов [13]), между ионами Ag^+ и аминоксодержащими группами — при их соотношении 1/2 (моль/моль). Расчеты показали, что эффективность сорбции Ag^+ аминоксодержащими фрагментами ТЭА более чем в 11 раз превышает суммарный показатель эффективности комплексообразования оксипропиленовыми и уретановыми группами полиэфирной и изоцианатной составляющих ПУ.

Кроме того, важной характеристикой взаимодействия между ионами Ag^+ и ПУ является уменьшение степени сорбции 0,01 М раствора AgNO_3 образцами аминоксодержащих ПУ в сравнении с исходными сетчатыми ПУ (таблица). Термодинамическая устойчивость билигандных аминных комплексов нитрата серебра состава $[\text{AgL}_2]\text{NO}_3$

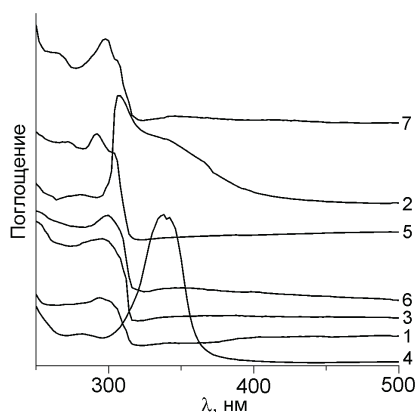


Рис. 2. УФ-спектры поглощения образцов ПУ-1 (1), ПУ-1А (2), ПУ-2 (3), ПУ-2М (4), ПУ-2А (5), ПУ-3 (6) и ПУ-3А (7) с адсорбированными ионами Ag^+ .

выше, чем монолигандных комплексов $[\text{AgL}]\text{NO}_3$ [19], поэтому адсорбция ионов Ag^+ образцами ПУ ведет к их взаимодействию с аминоксодержащими фрагментами с увеличением «эффективной» плотности шивки серебросодержащих ПУ и уменьшением величины $w_{0,01 \text{ M Ag}^+}$ (таблица).

Для подтверждения факта образования координационных соединений серебра в изученных системах использован метод УФ-спектроскопии. Спектры поглощения металлсодержащих пленок ПУ представлены на рис. 2. Согласно ранним исследованиям раствор AgNO_3 представляет собой сложную систему, в которой соотношение заряженных частиц, таких как ионы Ag^+ и их агрегаты состава Ag_4^{2+} , Ag_3^{2+} , Ag_3^+ , Ag_2^+ и др. (наличие «нейтральных» атомов в структуре кластеров связано с особенностями фотохимии соединений серебра [20]), может изменяться со временем под воздействием внешних факторов [21, 22]. Максимумы поглощения указанных субъединиц лежат в области длин волн 270—320 нм [22]. При восстановлении ионов и их агрегатов до первичных кластеров полосы поглощения претерпевают bathochromic сдвиг в область 350—390 нм [23], а агрегация кластеров серебра в более крупные наночастицы приводит к появлению полосы поглощения плазмонного резонанса валентных электронов атомов серебра в области $\lambda > 400$ нм [21, 23]. На спектрах поглощения исходных ПУ, насыщенных AgNO_3 (образцы ПУ-1, ПУ-2 и ПУ-3), отмечается наличие полос поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ при 295 нм (образцы ПУ-1 и ПУ-2) и 300 нм (образец ПУ-3). Спектральная ширина данной комплексной полосы, вероятно, обусловлена наличием в системе агрегатов ионов различной структуры (Ag_2^+ , Ag_3^+ и др.), стабилизация которых может обеспечиваться высокой плотностью электронодонорных атомов в структуре

полимерной матрицы [21, 22]. Необходимо отметить, что поглощение в данной области обусловлено поглощением фотонов электронами внешних электронных уровней с переходом в возбужденное состояние. Обратный процесс (возврат в невозбужденное состояние) сопровождается эмиссией излучения (люминесценцией) с максимумом в области 450—600 нм (в настоящей работе оценка люминесцентных свойств субъединиц серебра не проводилась) [20]. Для пленок аминоксодержащих ПУ, насыщенных ионами серебра (образцы ПУ-2А и ПУ-3А), характерно проявление заметных полос поглощения с $\lambda_{\text{макс}} \approx 305, 295$ и 270 нм. Для образца ПУ-1А характерны интенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}} \approx 310$ нм и широкая размытая полоса в области 320—375 нм. Для ПУ, содержащего мочевиные группы, характерно наличие в УФ-спектре высокоинтенсивной полосы с бимодальным распределением интенсивности с центром при 340 нм и малоинтенсивной полосы с $\lambda_{\text{макс}} \approx 280$ нм. Наличие полосы поглощения в области 315—370 нм (образцы ПУ-1А и ПУ-2М) обусловлено образованием комплексных соединений серебра с лигандами, содержащими в своей структуре С=О-группы олигоэфирных и мочевиных фрагментов ПУ [23]. Образованию комплексов такого типа способствуют повышенная электронная плотность на атоме кислорода С=О-групп и его стерическая доступность [24]. Присутствие в УФ-спектрах поглощения образцов amino- и мочевиносодержащих ПУ максимумов в области 305—310 нм (образцы ПУ-1А, ПУ-2А, ПУ-2М и ПУ-3А) и малая интенсивность поглощения в области ~ 300 нм ($\lambda_{\text{макс}}$ поглощения субъединиц Ag_3^+ , обладающих наибольшим сродством к электрону и, соответственно, наибольшей реакционной способностью среди всех форм ионного серебра [21, 22]), по-видимому, обусловлена взаимодействием ионов (агрегатов ионов) серебра и лигандов с азотсодержащими функциональными группами с образованием комплексов состава $[\text{AgL}]\text{NO}_3$ ($[\text{AgL}_2]\text{NO}_3$) [25]. При этом наличие в УФ-спектре полос поглощения с максимумами ~ 310 и ~ 340 нм свидетельствует об участии в координации ионов Ag^+ посредством как кислорода С=О-групп, так и третичного азота NR_3 -групп ПУ. Идентифицировать факт комплексообразования между Ag^+ и оксиалкильными фрагментами полимеров по данным УФ-спектроскопии не удается. Обобщая результаты УФ-спектроскопии, необходимо отметить тот факт, что упомянутые в работе субъединицы серебра неустойчивы в водных средах [20, 21], поэтому их наличие в ПУ-матрицах после проведения сорбции может являться свидетельством стабилизации по-

добных структур за счет неподеленных электронных пар атомов O/N функциональных групп полимеров.

Таким образом, проведен анализ сорбционной емкости полиуретанов различного химического строения по отношению к ионам Ag^+ . Установлено, что введение мочевиновых и аминогрупп в структуру полиуретанов увеличивает их сорбционную емкость в 1,7 и 1,3—2,4 раза соответственно. При этом рассчитанная по результатам кинетических исследований сорбционная (комплексобразующая) активность аминогрупп более чем в 11 раз превышает суммарную активность эфирных и уретановых групп в структуре полимеров. Анализ кинетических особенностей сорбции показал, что образование координационных структур при вероятном участии удаленных друг от друга участков макромолекул снижает коэффициент диффузии ионов Ag^+ в матрице полиуретанов. Факт образования комплексных соединений при взаимодействии ионов Ag^+ и фрагментов макроцепей полиуретанов подтвержден по появлению в УФ-спектрах полос поглощения с максимумами ~310 (комплексы с аминоксодержащими фрагментами ПУ) и ~340 нм (комплексы с фрагментами ПУ, содержащими C=O-группы).

Литература

1. *Munoz-Bonilla A., Fernandez-Garcia M.* // *Progr. Polym. Sci.* — 2012. — **37**. — P. 281—339.
2. *Antimicrobial polymers* / Ed. by J. M. Lagaron, M. J. Ocio, A. Lopez-Rubio. — Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2012.
3. *Толстов А. Л.* // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2013. — **49**, N 6. — С. 331—353. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **49**, N 6. — P. 347—370 (Engl. Transl.)].
4. *Francolini I., Ruggeri V., Martinelli A. et al.* // *Macromol. Rapid Commun.* — 2006. — **27**. — P. 233—237.
5. *Moawed E. A., Zaid M. A. A., El-Shahat M. F.* // *Analyt. Lett.* — 2003. — **36**. — P. 405—422.
6. *Kurt P., Gamble L. J., Wynne K. J.* // *Langmuir.* — 2008. — **24**. — P. 5816—5824.
7. *Gnanasundaram S., Ranganathan M., Das B. N., Mandal A. B.* // *Colloids and Surfaces B.* — 2013. — **102**. — P. 139—145.
8. *Jansen B., Kohnen W.* // *J. Ind. Microbiol.* — 1995. — **15**. — P. 391—396.
9. *Hasany S. M., Saeed M. M., Ahmed M.* // *Talanta.* — 2001. — **54**. — P. 89—98.
10. *El-Shahawi M. S., El-Sonbati M. A.* // *Ibid.* — 2005. — **67**. — P. 806—815.
11. *Dallas P., Sharma V. K., Zboril R.* // *Adv. Colloid and Interface Sci.* — 2011. — **166**. — P. 119—135.
12. *Wright P., Cumming A. P.* *Solid polyurethane elastomers.* — London : Maclaren and Sons, 1969.
13. *Young A. G., Hanton L. R.* // *Coord. Chem. Rev.* — 2008. — **252**. — P. 1346—1386.
14. *Warshawsky A., Kalir R., Deshe A. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1979. — **101**, N 15. — P. 4249—4258.
15. *Liu K.-J.* // *Macromolecules.* — 1968. — **1**. — P. 308—311.
16. *Kang S. W., Kim J. H., Char K., Kang Y. S.* // *Macromol. Res.* — 2005. — **13**, N 2. — P. 162—166.
17. *Hevus I., Kohut A., Voronov A.* // *J. Nanopart. Res.* — 2012. — **14**. — P. 820—830.
18. *Пятицкий И. В., Сухан В. В.* *Аналитическая химия серебра.* — М. : Наука, 1975.
19. *Sagatys D. S., Bott R. C., Smith G. et al.* // *Polyhedron.* — 1992. — **11**, N 1. — P. 49—52.
20. *Xiong Y., Washio I., Chen J. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2007. — **46**. — P. 4917—4921.
21. *Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S. E.* // *Ibid.* — 2009. — **48**. — P. 60—103.
22. *Linnert T., Mulvaney P., Henglein A., Weller H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1990. — **112**, N 12. — P. 4657—4664.
23. *Kapoor S.* // *Langmuir.* — 1999. — **15**. — P. 4365—4369.
24. *Platts J. A., Maarof H., Harris K. D. M. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2012. — **14**. — P. 11944—11952.
25. *Ahmad N., Alam M., Alotaibi M. A. N.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2015. — **119**, N 2. — P. 1381—1391.

Поступила в редакцию 18 июня 2015 г.

В окончательном варианте 6 августа 2015 г.

Сорбція іонів Ag^+ поліуретанами, модифікованими карбамідними або аміногрупами

О. Л. Толстов, О. В. Зинченко, В. Ф. Матюшов

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

Досліджено закономірності сорбції іонів Ag^+ поліуретанами (ПУ) різної хімічної будови. Показано, що введення комплексоутворюючих фрагментів (сечовинних або аміногруп) у полімери дозволяє підвищити їх сорбційну ємність. Встановлено можливість утворення комплексів між іонами Ag^+ і фрагментами ПУ з високою координаційною здатністю. Показано, що комплексоутворення призводить до підвищення «ефективної» щільності зшивки матриці.

Ключові слова: поліуретан, срібло, сорбція, комплексоутворення.

Sorption of Ag^+ Ions by Polyurethanes Modified by Carbamide or Amino Groups

A. L. Tolstov, O. V. Zinchenko, 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

Sorption of silver ions by polyurethanes (PU) of different chemical structure has been studied and discussed. Introducing of complexing fragments (amine or urea groups) into polymer allows to increase their sorption capacity. It was shown a possibility of formation of complexes via interaction of Ag^+ ions and fragments of PU with enhanced coordination ability. Complexing process leads to increased "effective" crosslink densities of polymer matrices.

Key words: polyurethane, silver, sorption, complexing activity.