

УДК 678.652:661.857:66.096.4
10.15407/polymerj.41.01.026

Особливості формування та властивості композиційних полімерних матеріалів, що містять срібло, на основі структурно модифікованого меламіноформальдегідного полімеру

О.Л. Толстов¹, В.Ф. Матюшов¹, Д.О. Климчук², **Є.В. Лебедев¹**

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; e-mail: a.tolstov@ukr.net

²Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України
2, вул. Терещенківська, Київ, 01004, Україна

Запропоновано метод структурного модифікування меламіноформальдегідних смол і полімерних матеріалів на їх основі реакційноздатними олігомерами з кінцевими ізоціанатними групами для підвищення гідрофільності та проникності полімерної матриці. Будову модифікованих полімерних матриць, а також склад та фізико-хімічні характеристики модифікованих полімерів і композитів на їх основі досліджено за допомогою методів ІЧ- та УФ-спектроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, морфологічного аналізу, кондуктометрії та гравіметрії. Встановлено, що вбудовування олігомерного модифікатора в меламіноформальдегідний полімер у процесі його зшивання приводить до формування фазорозділених полімерних систем, зменшення щільності зшивання та підвищення сорбційної ємності матриці щодо полярних молекул та іонів. Показано, що рівень сорбції молекул H₂O для структурно модифікованої матриці може збільшуватись у 1,1–2,6 рази, а питома сорбційна ємність щодо іонів Ag⁺ з 0,015 до 0,047–0,065 г/г завдяки підвищенню частки високополярних і координаційно-активних функціональних груп. Використання структурно модифікованих матриць для отримання срібловмісних композитів сорбційним методом дало змогу отримати полімерні матеріали з градієнтним розподілом срібла в об'ємі. Структурні особливості модифікованого меламіноформальдегідного полімеру сприяють концентруванню срібла в матриці на відстані до 80 мкм від поверхні зразка з середнім вмістом активної складової ~12 % у поверхневому шарі полімеру товщиною близько 5 мкм.

Ключові слова: меламіноформальдегідний полімер, олігомери, структурна модифікація, срібло, властивості.

Вступ.

Олігомерні та полімерні продукти конденсації меламіну та формальдегіду, що зазвичай мають назву меламіноформальдегідні смоли (МФС), мають важливе значення для сучасної промисловості як захисні та декоративні покриття з покращеними ізоляційними властивостями [1]. Низька ударна міцність, адгезія до деяких матеріалів і покривна здатність вихідної МФС може бути покращена структурним модифікуванням меламіноформальдегідних олігомерів шляхом введення у склад низькомолекулярних або олігомерних добавок, серед яких найбільше застосування знайшли ацетонгуанідин, ε-капролактам, *n*-толуїлсульфонамід, морфолін, а також деякі спирти, фенольні сполуки, алкідні смоли [1]. Структурне модифікування МФС покращує якість покриттів та адгезивів на її основі, зменшує крихкість матеріалів, надає еластичність та ударну

міцність, покращує адгезію до різних поверхонь тощо.

Полімерні матеріали з протимікробними властивостями на основі МФС отримують переважно введенням високопористих наповнювачів, що містять іони Ag⁺ [2] або високодисперсного металічного срібла [3], в олігомерний продукт конденсації меламіну та формальдегіду з подальшим твердінням отриманої композиції за температури 210–250 °С та тиску 3–30 МПа. Аналогічні матеріали також утворюються при гомогенізації солей срібла в МФС і подальшому твердінні отриманої суміші за підвищених температур [4]. У наведених прикладах отримання срібловмісних композитів відбувається рівномірний розподіл активного наповнювача в об'ємі полімерної матриці з щільнозшитого структурою, що значно зменшує ефективність цільового використання таких матеріалів завдяки їхнім

надзвичайно низьким транспортним властивостям (здатність до дифузії сорбату та активної складової).

Підвищити ефективність бактерицидних полімерних матеріалів з матрицею на основі МФС можна структурним модифікуванням матриці для покращення її транспортних властивостей та переважним розподілом активної складової в поверхневому шарі матеріалу. Найбільш придатним для забезпечення розподілу срібла в поверхневому шарі полімерного матеріалу є метод сорбції іонів Ag^+ із розчинів їх солей [5]. Високої ефективності цього способу отримання срібловмісних полімерних матеріалів сприяє висока спорідненість меламіну до іонів і наночастинок металу [4, 6–10]. Згідно з даними літератури, участь у взаємодії з іонами або наночастинами срібла беруть як атоми Нітрогену триазинового циклу [6, 7], так і первинні аміногрупи меламіну [10].

Незважаючи на високу хімічну активність меламіну (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазину), полімери на основі МФС мають дуже низьку сорбційну ємність і проникність завдяки щільно зшитій просторовій сітчастій структурі полімеру, що обмежує дифузію як сорбату (H_2O), так й активної складової (іонів Ag^+) у полімерну матрицю та зовнішнє середовище [1]. Для вирішення цієї проблеми було запропоновано структурне модифікування полімерної матриці, що дає змогу зменшити щільність зшивання матриці та збільшити вміст і ефективність комплексоутворюючих фрагментів у її структурі [8, 9]. З цією метою як комономерів та структурні модифікатори зазвичай використовують тіосечовину або етилендіамінтетраоксалат [8, 9]. Цей підхід забезпечує отримання полімерів з іонообмінною ємністю до 101 мг Ag^+ /г [8, 9], але, разом з тим, обмежує можливість застосування таких полімерів внаслідок їхніх низької стабільності, механічних і експлуатаційних властивостей.

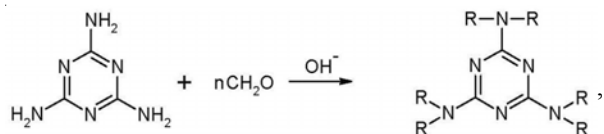
Для отримання срібловмісних полімерних матеріалів на основі МФС за допомогою сорбційного методу з подальшою перспективою їх використання як покриттів було запропоновано структурне модифікування МФС низкою реакційноздатних олігомерів різної будови, вивчено особливості структурування полімерних матриць, досліджена їх сорбційна ефективність при отриманні срібловмісних полімерних композитів методом сорбції іонів Ag^+ із водних розчинів їх солей, а також закономірності розподілу срібла в об'ємі полімерної матриці.

Експериментальна частина.

Для експериментальної роботи використано меламін (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин), формалін (37% -вий водний розчин формальдегіду), NaOH, олігооксипропіленгліколь (ООПГ, ММ = 1000), оліго(бутиленглікольадипінат) (ОБГА, ММ = 800), ізофорондіізоціанат (ІФДІ), толуїлендіізоціанат (ТДІ, суміш 2,4-/2,6-ізомерів за співвідношення 80/20 % мас.), дибутилолова дилаурат (ДБОДЛ), AgNO_3 , N,N -диметилформамід (ДМФА),

діоксан, дистильована вода.

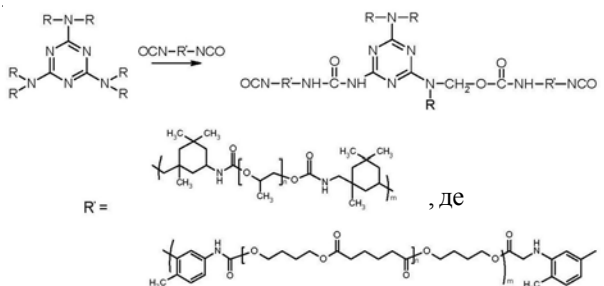
Мелаїноформальдегідну смолу отримували конденсацією меламіну та формальдегіду у водному середовищі за молярного співвідношення комономерів 1/2 за наявності каталітичної кількості NaOH і витримання реакційної суміші за $T = 100^\circ\text{C}$ протягом 40 хв [1, 11]. Загальний процес утворення олігомерних продуктів при синтезі МФС можна подати схемою:



де: R = H або CH_2OH .

Синтез олігомерних структурних модифікаторів проводили методом поліпрієднання олігоєфірів (ООПГ або ОБГА) з ізофорондіізоціанатом (ІФДІ) за молярного співвідношення олігоєфір/ІФДІ = 1/2 за наявності каталізатора ДБОДЛ.

До отриманої МФС додавали розраховану кількість (для забезпечення еквімолярного співвідношення $-\text{OH}$ та $-\text{NCO}$ -груп) олігомерного модифікатора та ДМФА (або діоксану) до отримання гомогенного реакційного середовища. Суміш витримували за температури 100°C протягом 1 год і використовували для отримання плівкових зразків методом поливу. Процес структурного модифікування МФС реакційноздатними олігомерними модифікаторами наведено на схемі:



Оскільки синтез МФС відбувається у водному середовищі, слід очікувати взаємодії частини модифікатора з H_2O з утворенням олігомерів з частково заміщеними карбамідними групами. Однак $\text{RHNC}(=\text{O})\text{NHR}$ -групи здатні до взаємодії з CH_2OH -групами МФС, що також забезпечує модифікування полімерної матриці [1].

Отримані методом поливу на інертну підкладку зразки модифікованого мелаїноформальдегідного полімеру (МФП) мали товщину 350 ± 20 мкм. Срібловмісні полімерні композити отримували витриманням плівок у водному розчині AgNO_3 .

ІЧ-спектри зразків отримували за допомогою обладнання Bruker Tensor® 37 у діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Спектри дифузного відбивання в УФ-та видимій областях спектра записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-2400 PC. Морфологічні дослідження

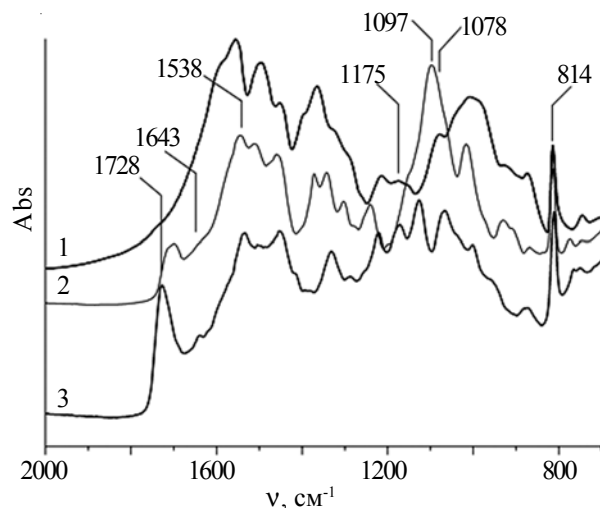


Рис. 1. Фрагменти ІЧ-спектрів немодифікованого МФП (1) і модифікованих МФП^{ООПГ} (2), МФП^{ОБГА} (3)

та елементний аналіз проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) JEOL JSM 6060 LA з приставкою для енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕРС). Кінетику сорбції іонів Ag^+ досліджено кондуктометричним методом за допомогою іономера ЕВ-74 з іон-селективним електродом ЕЛІС-131Ag. Гідрофільність композитів вивчали методом гравіметрії в дистильованій воді за ізотермічних умов ($T=20^\circ\text{C}$).

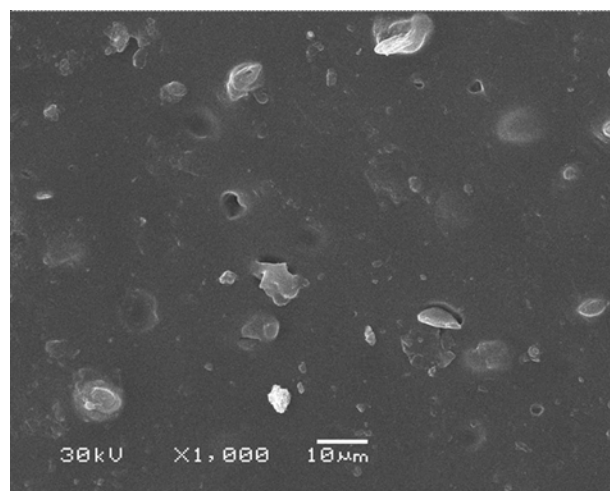
Результати дослідження та їх обговорення.

Хімічну будову полімерів і композитів на їх основі досліджували методом ІЧ-спектроскопії, аналізуючи характер зміни інтенсивності та спектральне положення максимумів смуг поглинання окремих структурних фрагментів матриці. На спектрі вихідного МФП (рис. 1, спектр 1) було ідентифіковано смуги поглинання триазинового циклу ($\delta_{1,3,5\text{-триаз}}$) з максимумами за 1175 і 814 cm^{-1} , а також смуги $\nu_{\text{C-O-C}}$ оксиметиленових місткових груп, що з'єднують фрагменти меламіну в

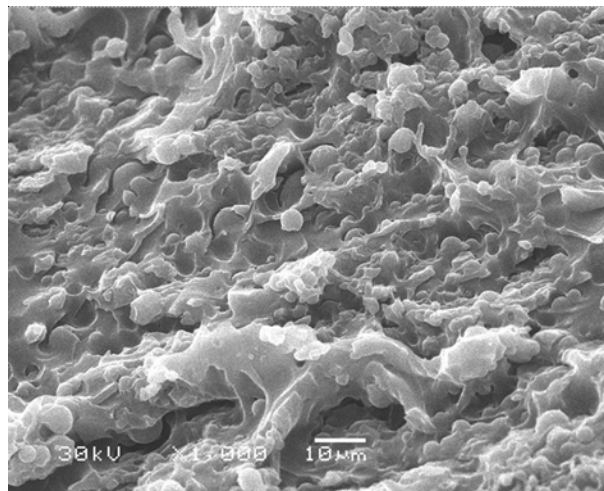
полімерній сітці за 1079 cm^{-1} . На ІЧ-спектрах модифікованих зразків МФП (рис. 1, спектри 2 та 3) також було знайдено смуги $\delta_{1,3,5\text{-триаз}}$ за 1181–1172 та 814–811 cm^{-1} і смуга $\nu_{\text{C-O-C}}$ з максимумом за 1068–1066 cm^{-1} . Відповідно до хімічної будови використаних модифікаторів на спектрах зразків можна ідентифікувати смуги поглинання $\nu_{\text{C-O-C}}$ оксипропіленових фрагментів ООПГ з максимумом за 1097 cm^{-1} (МФП^{ООПГ}) або $\nu_{\text{C=O}}$ естерних груп ОБГА за 1728 cm^{-1} (МФП^{ОБГА}). Для модифікованих зразків МФП також знайдені малоінтенсивні смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ та γ_{NH} карбамідних груп за 1643–1639 і 1538–1535 cm^{-1} , що підтверджує факт взаємодії NCO-груп модифікаторів з молекулами H_2O або $-\text{NH}_2$ -групами фрагментів меламіну при синтезі модифікованих МФП.

Згідно з результатами морфологічних досліджень методом СЕМ (рис. 2), поверхня зразків модифікованих МФП, отримана методом зламу, має чітко виражену гетерогенну структуру з безперервною та дисперсною фазами, що складаються з хімічно зшитой олігомерної складової та частинок МФП відповідно. Відсутність чіткої границі між фазами в модифікованих зразках свідчить про взаємодію між функціональними групами МФП і модифікатора, що відбувається в процесі структурування композиційних полімерних систем. Встановлено, що дисперсна фаза композиту МФП^{ООПГ} (рис. 2а) складається з полідисперсних частинок МФП неправильної форми, що мають розмір 0,5–15,0 мкм. Для зразка на основі МФП^{ОБГА} (рис. 2б) характерні сферичні частинки МФП фази розміром ~ 5 мкм і більші за розміром (>10 мкм) частинки еліпсоїдальної форми.

Закономірності впливу хімічної будови полімерних матриць на процес сорбції іонів Ag^+ відображено на рис. 3. Вихідна матриця МФП не придатна для ефективного зв'язування іонів Ag^+ незважаючи на хімічну активність $-\text{CH}_2\text{OH}$ -груп і наявність функціональних фрагментів з високою координаційною здатністю щодо іонів металів внаслідок щільної просторово зшитой хімічної



(а)



(б)

Рис. 2. СЕМ мікрофотографії поперечного зрізу плівок композитів: МФП^{ООПГ} (1) і МФП^{ОБГА} (2)

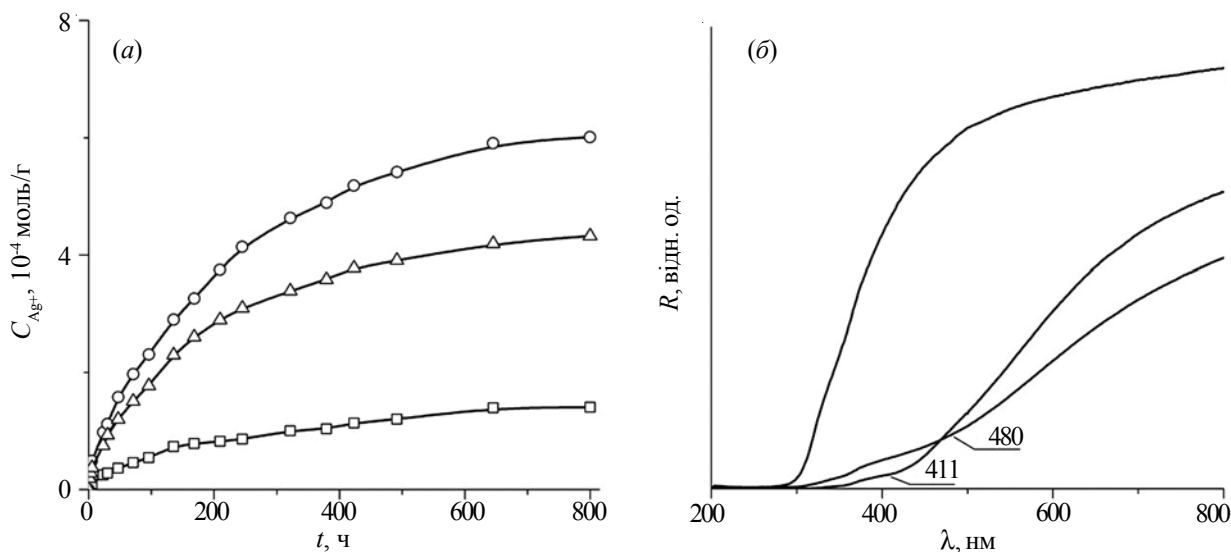


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції іонів Ag⁺ (а) та УФ-спектри дифузного відбиття (б) зразків: МФП^{OOPG} (1); МФП^{OOPG}-Ag (1'); МФП^{OBGA} (2); МФП^{OBGA}-Ag (2')

будови. Незначні зміни C_{Ag⁺} при витримуванні плівки МФП у розчині солі срібла (рис. 3а) зумовлені фотохімічно-ініційованим відновленням іонів Ag⁺ на поверхні МФП, результатом чого є осадження шару частинок металічного срібла (суб)мікронного розміру (наявність яких підтверджено на СЕМ мікрофотографіях при великому збільшенні) та відсутність дифузії Ag⁺ в об'єм полімерної матриці. Цей факт підтверджено відсутністю на УФ-вид спектрі дифузного відбиття зразка МФП/Ag⁺ (рис. 3б) смуг поглинання комплексів Ag⁺ з органічними лігандами [12] і смуги плазмонного резонансу (ПР), що притаманна наноструктурам срібла (НС) [4, 13]. Структурно модифіковані МФП характеризуються високою сорбційною ємністю до іонів срібла, що становить 47–65 мг Ag⁺/г і підвищеними показниками коефіцієнта дифузії (D_{Ag⁺}) (таблиця). Також слід відмітити координаційну активність функціональних фрагментів матриці, що забезпечує хімічне зв'язування іонів Ag⁺ і подальше відновлення фотолабільних комплексних сполук срібла за участі –NH₂- та –ОН-груп МФП. Про відновлення іонів Ag⁺ та утворення НС свідчить поява на спектрах дифузного відбиття смуги ПР з максимумами за 411 і 480 нм. Наявність кількох смуг ПР на спектрі Ag-вмісних композитів є

результатом впливу розміру наноструктур металу та різної енергії взаємодії атомів Ag на поверхні НС з функціональними групами матриці [13].

Для визначення вмісту Ag на різній відстані від поверхні композиту було запропоновано комплексний підхід з одночасним застосуванням методів СЕМ та ЕРС. Для цього робили злам поверхні плівки композиту товщиною близько 350 мкм, після чого окремі ділянки поверхні зламу піддавали елементному аналізу методом ЕРС на різній відстані від поверхні зразка. Результати елементного мікроаналізу поверхні зрізу демонструють особливості розподілу Ag в об'ємі полімерних композитів, отриманих сорбційним методом (рис. 4, таблиця). Згідно з отриманими даними для композиту МФП^{OOPG}-Ag видно, що середня концентрація Ag поблизу поверхні (на глибині до 5 мкм) дорівнює 11 % мас. На більшій відстані від поверхні плівкового зразка (35–80 мкм) вміст Ag помітно зменшується та не перевищує 0,15 % мас. На відстані >100 мкм від поверхні композиту визначити вміст Ag методом ЕРС не вдалося через його обмежену чутливість. Аналогічні закономірності розподілу Ag в об'ємі композиційних полімерних систем були також знайдені для зразка МФП^{OBGA}-Ag, причому концентрація Ag для цього

Таблиця. Сорбційні та структурні параметри МФП і композитів на його основі

| Зразок | Сорбційні характеристики | | | | Розподіл срібла в об'ємі зразка, % ¹⁾ | | |
|-------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|--|--|------------------|--------------------|
| | w _{Ag⁺} мг/г | D _{Ag⁺} 10 ⁻⁹ см ² /г | w _{H₂O} мг/г | D _{H₂O} 10 ⁻⁹ см ² /с | 0–5 мкм (1) | 35–80 мкм (2) | 140–180 мкм (3) |
| МФП | 15 | 1,0 | 23 | 9,4 | - | - | - |
| МФП ^{OOPG} | 65 | 1,9 | 26 | 17 | - | - | - |
| МФП ^{OOPG} -Ag | - | - | 42 | 5,6 | 10,9 | 0,15 | - ²⁾ |
| МФП ^{OBGA} | 47 | 2,4 | 60 | 48 | - | - | - |
| МФП ^{OBGA} -Ag | - | - | 67 | 3,4 | 12,7 | 0,11 | - ²⁾ |

¹⁾ обрані для проведення ЕРС мікроаналізу ділянки поверхні зрізу композиту МФП^{OOPG}-Ag відмічені на рис. 4а;

²⁾ вміст срібла нижче межі чутливості методу.

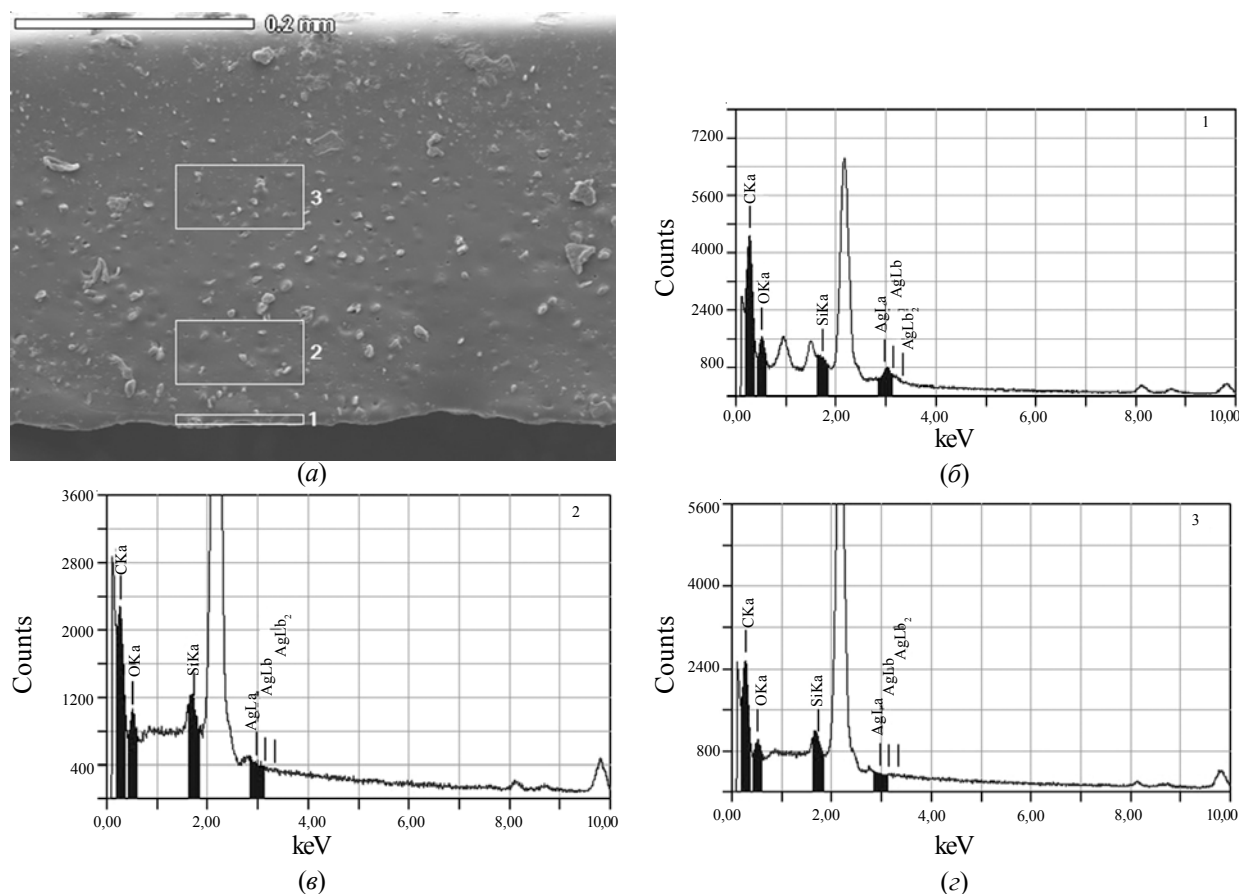


Рис. 4. Поверхня зламу зразка МФП^{ОHP}-Ag (а) та ЕРС-спектри різних частин цієї поверхні (б–д)

композиту поблизу поверхні збільшена з тенденцією швидшого зменшення при збільшенні відстані від поверхні зразка (таблиця). Можливо в процесі сорбції іонів Ag^+ зразками структурно модифікованих МФП відбувається хімічне зв'язування іонної складової полімерною матрицею переважно поблизу поверхні з подальшим швидким відновленням отриманих комплексів до частинок металічного Ag, шар якого заважає наступній швидкій дифузії іонів Ag^+ в об'єм полімерної матриці.

З метою оцінки експлуатаційних властивостей срібловмісних полімерних композитів як матеріалів з протимікробною дією було вивчено їхні ліофільні (сорбційні) характеристики при використанні H_2O як сорбату (таблиця). Результати свідчать, що введення Ag у структуру матриці погіршує її транспортні властивості, що видно за зменшенням коефіцієнта дифузії ($D_{\text{H}_2\text{O}}$) для композитів у 3–14 разів, але сорбційна ємність зразків при цьому дещо збільшується (на 12–58%), що пов'язано з нерівномірністю структури матриці в об'ємі зразка завдяки наявності окремих пустот (пор). Крім того, зростання гідрофільності срібловмісних композитів зумовлено впливом підвищеної сольватації

іонних центрів (або інших полярних груп), що утворюються у полімерній матриці в результаті хімічних процесів при формуванні нанокompозитів [13–15]. Утворення наноструктур Ag, що відіграють роль вузлів фізичної зшивки, призводить до зменшення $D_{\text{H}_2\text{O}}$ в результаті підвищення «ефективної» щільності матриці композитів.

Висновки.

Отже, проведені дослідження свідчать про широкі можливості синтезу срібловмісних полімерних нанокompозитів на основі мелаіноформальдегідної матриці за допомогою сорбційного методу. Встановлено, що питому сорбційну ємність цієї матриці можна підвищити до 65 мг/г шляхом її структурного модифікування високореакційними олігомерними ізоціанатами. Використання модифікаторів дає змогу зменшити щільність зшивання, збільшити ступінь мікрофазової гетерогенності та проникність полімерної матриці, а також ввести в її структуру додаткові координаційноактивні функціональні групи. Отримані полімерні композити, що містять срібло, характеризуються певним рівнем гетерогенності, підвищеною гідрофільністю та градієнтом розподілу срібла в об'ємі полімеру.

Література

1. *Mark H.F.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 1350. ISBN 978-0-470-04610-4.
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**: 155-162. DOI: 10.1016/j.ibiod.2006.02.002.
4. *Tolstov A.L., Matyushov V.F., Malanchuk O.N.* Structure and bactericidal properties of polymer composites based on melamine-formaldehyde polymer and silver nanoparticles formed in situ. *Theoret. Experim. Chem.* 2014, **50**: 181-186. DOI: 10.1007/s11237-014-9363-9.
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. *Analyt. Lett.* 2003, **36**: 405-422. DOI: 10.1081/AL-120017699.
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**: 41-48. DOI: 10.1016/S0022-2860(00)00686-4.
7. *Massoud A.A., Langer V.* Bis(1,3,5-triazine-2,4,6-triamine- kN^1)-silver(I) nitrate. *Acta Cryst. C.* 2009, **65**: m198-m200. DOI: 10.1107/S0108270109013110.
8. *Yirikoglu H., Gulfen M.* Separation and Recovery of Silver(I) Ions from Base Metal Ions by Melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) Chelating Resin. *Sep. Sci Technol.* 2008, **43**: 376-388. DOI: 10.1080/01496390701787305.
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**: 27-34. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.07.008.
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**: 191-197. DOI: 10.1016/j.foodcont.2011.07.009.
11. *Romanov N.M.* Sovremennoe sostoianye yssledovanyi melamynoformaldehydnykh smol. *Plastycheskiye massy.* 2004, **2**: 3-11 [in Russian].
12. *Tolstov A.L., Zinchenko O.V., Matyushov V.F.* Sorption of Ag⁺ Ions by Polyurethanes Modified by Carbamide or Amino Groups. *Theoret. Experim. Chem.* 2015, **51**: 333-338. DOI: 10.1007/s11237-015-9434-6.
13. *Tolstov A.L.* Production and physicochemical characteristics of silver-containing polyurethane systems. *Theoret. Experim. Chem.* 2013, **49**: 347-370. DOI: 10.1007/s11237-014-9336-z.
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**: 12587-12594. DOI: 10.1021/la801769v.
15. *Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L.M.* Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N,N-Dimethylformamide. *Langmuir.* 1999, **15**: 948-951. DOI: 10.1021/la980984u.

Надійшла до редакції 28 грудня 2018 р.

Особенности формирования и свойства композиционных полимерных материалов, содержащих серебро, на основе структурно модифицированного меламиноформальдегидного полимера

А.Л. Толстов¹, В.Ф. Матюшов¹, Д.А. Климчук², **Е.В. Лебедев¹**

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина; e-mail: a.tolstov@ukr.net

²Институт ботаники им. Н.Г. Холодного НАН Украины
2, ул. Терещенковская, 2, Киев, 01601, Украина

Предложен метод структурной модификации меламиноформальдегидных смол и полимерных материалов на их основе реакционноспособными олигомерами с концевыми изоцианатными группами с целью повышения гидрофильности и проницаемости полимерной матрицы. Структура модифицированных полимерных матриц, а также состав и физико-химические характеристики модифицированных полимеров и композитов на их основе исследованы с помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, морфологического анализа, кондуктометрии и гравиметрии. Установлено, что встраивание олигомерного модификатора в меламиноформальдегидный полимер в процессе его сшивки приводит к формированию фазоразделенных полимерных систем, уменьшению плотности сшивки и повышению сорбционной емкости матрицы по отношению к полярным молекулам и ионам. Показано, что уровень сорбции молекул H₂O для структурно модифицированной матрицы может возрасти в 1,1–2,6 раза, а удельная сорбционная емкость по отношению к ионам Ag⁺ увеличивается с 0,015 до 0,047–0,065 г/г вследствие повышения доли высокополярных и координационно-активных функциональных групп. Использование структурно модифицированных матриц для синтеза серебросодержащих композитов сорбционным методом позволило получить полимерные материалы с градиентным распределением серебра в объеме. Особенности химической структуры модифицированного меламиноформальдегидного полимера обеспечивают концентрирование серебра в матрице на расстоянии до 80 мкм от поверхности образца со средним содержанием активной составляющей ~12 % в поверхностном слое полимера толщиной ~5 мкм.

Ключевые слова: меламиноформальдегидный полимер, олигомеры, структурная модификация, серебро, свойства.

Peculiarities of structure formation and the properties of silver-containing polymer composites based on chemically modified melamine-formaldehyde polymer

*A.L. Tolstov*¹, *V.F. Matyushov*¹, *D.A. Klymchuk*², *E.V. Lebedev*¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine; e-mail: a.tolstov@ukr.net

²N.G. Kholodny Institute of Botany NAS of Ukraine

2, Tereshchenkivska str., Kyiv, 01601, Ukraine

Here we have proposed a method of chemical modification of melamine-formaldehyde resins (MFR) and MFR-based polymer materials by reactive isocyanate-terminated oligomers to improve a hydrophilicity and permeability of the polymer matrix. The chemical structure of modified polymer matrices as well as the compositional and physical-chemical characteristics of modified polymers and their composites were studied by FTIR and UV-vis spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, morphology analysis, conductometry and gravimetry. It was found that introducing the oligomeric modifiers into chemical structure of melamine-formaldehyde polymer during crosslinking process provides a formation of phase-separated polymer systems, reducing cross-links density and increasing sorption capacity of the matrix to polar molecules and ions. As a result, water sorption capacity for chemically modified polymer matrices grows up to 1,1-2,6 times, and relative sorption of Ag⁺ ions increases from 0,015 (unmodified MFR) to 0,047-0,065 g/g due to increased content of highly polar and coordination-active functional groups. Applying chemically modified melamine-formaldehyde matrices for preparing silver-containing composites via sorption approach allows to produce the polymer materials with gradient silver distribution in bulk. Peculiarities of chemical and phase structure of modified melamine-formaldehyde polymer provide the higher concentration of silver spread deep into a surface layer of the matrix up to 80 μm. The average silver content in a surface layer with a thickness of ~5 μm is about 12 %.

Keywords: melamine-formaldehyde polymer, oligomers, chemical modification, silver, properties.