

УДК 541.64, 532.74, 620.184.4, 532.1.0135

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С НАПОЛНИТЕЛЕМ – НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

Труфакина Людмила Михайловна,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории реологии нефти
Институт химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск,
пр. Академический, 4. E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

Петренко Татьяна Васильевна,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физико-химических методов
исследования Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск,
пр. Академический, 4. E-mail: Uvikon@ipc.tsc.ru

Рябова Наталья Викторовна,

ведущ. инженер лаборатории физико-химических методов исследования
Института химии нефти СО РАН, Россия, 63402, г. Томск,
пр. Академический, 4. E-mail: rnv@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена интересом использования полимерных композитов с наночастицами меди, обладающих рядом новых функциональных свойств. С помощью реологических методов изучены вязкоупругие свойства и свойства поверхности полимерных композитов на основе поливинилового спирта с Na-карбоксиметилцеллюлозой или полиакриламидом с добавкой в качестве наполнителя наночастиц меди.

Цель работы: получение полимерных композитов на основе водных растворов поливинилового спирта с Na-карбоксиметилцеллюлозой или полиакриламидом с добавкой тетрабората натрия и наполнителя в виде наночастиц меди; изучение их реологических и поверхностных свойств: эффективной вязкости, модуля упругости и прочности адгезии; определение степени окисления наночастиц меди с отдельными полимерами и в смеси полимеров, а также в зависимости от концентрации полимеров.

Методы исследования. Вискозиметрические исследования полимерных композитов проведены на реовискозиметре «Реотест-2»; модуль упругости определяли методом пенетрации шарообразного индентора; прочность адгезии изучали методом перпендикулярного отрыва металлического кольца от поверхности полимерного тела. ИК-спектры полимерных композитов снимали на спектрометре Nicolet 5700. Степень окисления наночастиц меди определяли на дифрактометре DS DISCOVER с Gadds (Bruker, Германия).

Результаты. Было показано, что за счет взаимного влияния компонентов смеси поливинилового спирта, Na-карбоксиметилцеллюлозы или полиакриламида с тетраборатом натрия и наночастицами меди при формировании полимерного комплекса происходит увеличение эффективной вязкости, модуля упругости и уменьшение прочности адгезии по сравнению с полимерными композициями без наполнителя-наночастицами меди. Проведена сравнительная оценка свойств исследуемых полимерных композитов. Замораживание полимерных композитов приводит к еще большему усилению исследуемых свойств. Взаимодействие компонентов данной полимерной композиции изменяет химический состав и структуру полимеров. В отличие от исходных полимеров, их смеси нерастворимы в воде. Результаты, полученные на дифрактометре, позволили определить степень окисления наночастиц меди с отдельными полимерами и в смеси полимеров, а также в зависимости от их концентрации. Использование ИК-спектрального метода показало, что возможно образование водородных связей в исследуемых композитах.

Ключевые слова:

Композиты, наночастицы, эффективная вязкость, модуль упругости, прочность адгезии.

Введение

В настоящее время для расширения свойств полимерных материалов применяют наполнители из различных материалов. Применение наполнителей в виде наночастиц открывает новые возможности для их использования. Известно, что наночастицы (НЧ) меди менее токсичны, чем ее соли, а использование новых технологий в сочетании с НЧ меди дает намного лучший эффект.

В настоящее время в литературе достаточно много сведений о методах получения НЧ меди, рассматриваются вопросы защиты от агрегации и окисления макромолекулярными экранами [1–3]. Также рассмотрены зависимости размеров НЧ, получаемых в золях, от концентрации полимера, температуры и энергии взаимодействия макромо-

лекул с поверхностью НЧ и показано, чем сильнее это взаимодействие, тем меньше размер растущей НЧ, при котором она экранируется и прекращает свой рост. Защитные экраны образуются благодаря не ковалентным взаимодействиям макромолекул с поверхностью НЧ, т. е. частицу золя можно рассматривать как комплекс полимер – НЧ [4].

Определенную роль, а в некоторых случаях и основную, в стабилизации комплекса полимер – НЧ играют гидрофобные взаимодействия. Введение гидрофобного блока в структуру макромолекул полимеров приводит к уменьшению размера образующихся НЧ и к увеличению их устойчивости к агрегации и окислению [5].

Можно предположить, что если НЧ оказываются в растворе смеси двух полимеров, способных ко-

оперативно взаимодействовать с их поверхностью, то такие системы могут вести себя по-разному. При отсутствии взаимодействия между макромолекулами полимеров НЧ могут либо распределяться между полимерными цепями разного строения, либо избирательно связываться с цепями одного из полимеров [6]. Если же макромолекулы способны взаимодействовать друг с другом с образованием интерполимерных комплексов (ИПК), то, в принципе, возможно формирование тройных комплексов, включающих НЧ в цепи двух полимеров, которые связаны друг с другом. Необходимое условие устойчивости водных золей таких комплексов – достаточно хорошая растворимость ИПК.

При восстановлении ионов меди в растворе ИПК высокомолекулярной полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) кооперативное взаимодействие макромолекулярных компонентов ИПК в водных растворах сопровождается экранированием гидрофильных групп в образовавшемся комплексе. ИПК, как правило, дифильны, благодаря тому, что структура их частиц включает как гидрофобизованные двутяжные фрагменты собственно поликомплекса, так и свободные фрагменты гидрофильных полимеров (петли, концы цепей). Было показано [7], что ИПК ПАК-ПЭГ является значительно более эффективным стабилизатором (протектором) металлических НЧ, чем полимерные компоненты этого комплекса, взятые по отдельности и что формирование частицы металлического золя, включающего НЧ металла и ИПК, сопровождается взаимным усилением комплексобразующих свойств компонентов.

Интерполимерные комплексы на основе поливинилового спирта (ПВС) с Na-карбоксиметилцеллюлозой (Na-КМЦ) и полиакриламидом (ПАА) достаточно хорошо изучены [8, 9].

Цель работы заключалась в получении полимерных композитов на основе поливинилового спирта с Na-карбоксиметилцеллюлозой или полиакриламидом с добавкой тетрабората натрия и НЧ меди в качестве наполнителя, а также определения степени окисления НЧ меди при взаимодействии с отдельными полимерами и со смесью полимеров в зависимости от их концентрации.

Экспериментальная часть.

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 (г. Невинномысск). Расчет молекулярной массы ПВС проводили по формуле $[\eta]=8,86 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}$ [10] при 20 °С, $M=2 \cdot 10^5$. Водные растворы ПВС готовили суспендированием в рассчитанном количестве дистиллированной воды, перемешивали и оставляли на ночь при комнатной температуре, затем нагревали смесь на кипящей водяной бане до полного растворения полимера.

Молекулярную массу Na-КМЦ определяли по уравнению $[\eta]=0,233 \cdot 10^{-3} \cdot M^{1,28}$ в 2 % водном растворе NaCl при 20 °С, $M=3,63 \cdot 10^6$. При приготовлении водных растворов Na-КМЦ полимер зали-

вали рассчитанным количеством воды, оставляя для набухания на сутки, затем перемешивали с помощью магнитной мешалки до однородного состояния.

В работе использовали образцы ПАА (Обнинск), расчет молекулярной массы проводили по формуле $[\eta]=3,73 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$ при 30 °С, $M=4,8 \cdot 10^5$.

Из зависимости логарифма характеристической вязкости от объемной концентрации водных растворов полимеров определены критические концентрации кроссоверов, которые составляют для ПВС $c_{кр}=7$ %, для Na-КМЦ $c_{кр}=5$ % и для ПАА $c_{кр}=1,35$ %.

Наночастицы меди получены методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона и затем упакованы в стеклянные ампулы в инертной атмосфере.

Порошок содержит металлическую медь (Cu) около 98 % мас., остальное – другие химические элементы. При контакте с воздухом содержание активного металла падает до 85–90 %, остальное: сорбированные газы, оксид меди и H₂O.

Полимерные композиции готовили при температуре +20 °С из водных растворов ПВС, Na-КМЦ или ПАА с концентрацией равной $C_{крит}$ в соотношении 1:1 с добавлением водного раствора ТБН в количестве 1/10 от количества полимерного композита, при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 10 минут. В раствор одного из полимеров добавляли 10 % НЧ меди от веса полимерного композита.

Эффективную вязкость растворов определяли с использованием реовискозиметра «Реотест-2», на устройстве цилиндр–цилиндр. В табл. 1 приведены значения эффективной вязкости и напряжения сдвига для водных растворов Na-КМЦ, ПАА и ПВС при T=20 °С.

Эффективную вязкость полимерных композитов определяли на устройстве конус–плита при скорости сдвига от 0,56 до 4800 с. По изменению сдвигающего напряжения τ и скорости сдвига D проводили вычисление эффективной вязкости: $\eta=(\tau/D)100$, где η – эффективная вязкость (Па·с); τ – сдвиговое напряжение (10⁻¹ Па); D – скорость сдвига (с⁻¹).

Модуль упругости (E) определяли методом пенетрации шарообразного индентора [11], т. е. измерением глубины его внедрения под нагрузкой в упругие тела, что фактически дает значение модуля. Расчет модуля упругости проводили по формуле: $E=3F/16h^{3/2}R^{1/2}$, где F – сила, действующая на индентор; h – глубина внедрения (м) шарообразного индентора радиуса R (м) в плоскую поверхность образца.

Адгезионную прочность полимерных композитов измеряли методом перпендикулярного отрыва металлического кольца от поверхности полимерного композита [12, 13]. Расчет работы сил адгезии проводили по формуле: $W_{отр}=F_{отр}/S$, где S – площадь контакта адгезива с субстратом (м²); $F_{отр}$ – адгезия отрыва (Н/м⁻¹).

ИК-спектры полимерных композитов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» (Центр коллективного пользования ТФ СО РАН).

Для определения степени окисления наночастиц меди в полимерных композитах использовали дифрактометр DS DISCOVER с Gadds (Bruker, Германия).

Результаты и обсуждение

Таблица 1. Значения эффективной вязкости (η) и напряжения сдвига (τ) для водных растворов Na-КМЦ, ПАА и ПВС при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Table 1. Values of the effective viscosity (η) and shift voltage (τ) for water solutions of Na-carboxymethylcellulose (Na-CMC), polyacrilamide (PAA) and polyvinyl alcohol (PVA)

КМЦ, % CMC, %	η , мПа·с η , mPa·s		τ , Па τ , Pa		ПАА, % PAA, %	η , мПа·с η , mPa·s		τ , Па τ , Pa		ПВС, % PVA, %	η , мПа·с η , mPa·s		τ , Па τ , Pa	
	η , мПа·с η , mPa·s	τ , Па τ , Pa	η , мПа·с η , mPa·s	τ , Па τ , Pa		η , мПа·с η , mPa·s	τ , Па τ , Pa	η , мПа·с η , mPa·s	τ , Па τ , Pa					
4	0,175	28,45	0,5	0,16	26,34	4	0,14	22,76						
5	0,561	91,04	1	0,27	41,45	5	0,21	34,14						
6	0,597	96,73	2	0,38	66,31	6	0,31	51,21						
7	0,667	108,1	3	0,47	78,12	7	0,42	69,28						
8	0,772	125,1				8	0,56	91,04						

Известно [14], что водный раствор ПВС легко превращается в гидрогель при добавлении тетрабората натрия вследствие образования межмолекулярного хелатного соединения при взаимодействии гидроксильных групп полимера с борат-ионами. Для увеличения количества внутримолекулярных связей к смеси полимеров добавляли по каплям 1 %-й водный раствор ТБН в соотношении 1:10 при $20\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. После получения однородной прозрачной композиции и выдержки в течение 1 часа проводили измерения эффективной вязкости, модуля упругости и прочности адгезии. Полученные полимерные композиты оказались более вязкими, с большим модулем упругости, видимо, за счет не только межмолекулярных водородных связей, но и внутримолекулярных.

Композиции с наполнителем готовили, добавляя НЧ меди в водный раствор ПВС при перемешивании в количестве 10 % от массы ИПК, далее добавляли раствор Na-КМЦ или ПАА и ТБН.

Часть образцов подвергали замораживанию и дальнейшему размораживанию. Известно, что замораживание концентрированных водных растворов ПВС, их выдерживание в этом состоянии и последующее оттаивание приводит к образованию анизотропных гелей, называемых криогелями. Криогели обладают микропористой структурой, сочетающейся с высокой жесткостью, хорошей термостойчивостью, биосовместимостью и рядом других характеристик, полезных для применения этих композитов на практике [15].

В качестве показателей структурно-механических свойств полимерных композитов использовали значения эффективной вязкости, модуля упругости и адгезионной прочности.

На рис. 1 показаны зависимости эффективной вязкости полимерных композитов ПВС с Na-КМЦ и ТБН без наполнителя и с наполнителем в виде НЧ меди от времени структурообразования и температуры. Измерения проводились в течение 15 суток. Из данных видно, что в течение этого времени происходит изменение эффективной вязкости, которая увеличивалась для всех ПК, больше всего для ПК с НЧ меди от 3,14 до 4,31 мПа·с, далее же происходит незначительное увеличение измеряемых величин.

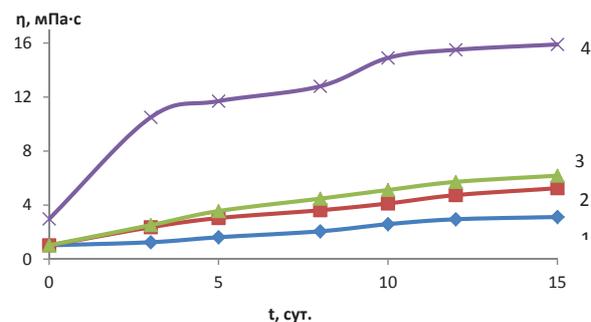


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от времени структурообразования ПК на основе поливинилового спирта – натрий-карбоксиметилцеллюлоза – тетраборат натрия при температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1) $+20$; 2) -15 ; 3) -30 , без наполнителей и с НЧ меди (4)

Fig. 1. Dependence of the effective viscosity on the time of structure formation of the polymer complex (PC) on the basis of polyvinyl alcohol – sodium-carboxymethylcellulose – sodium tetraborate at: 1) $+20$; 2) -15 ; 3) $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, without fillers and with copper nanoparticles (4)

Динамику изменения модуля упругости данных ПК можно проследить с течением времени. На рис. 2 показаны зависимости модуля упругости полимерных композитов ПВС–Na-КМЦ–ТБН без наполнителя и с наполнителем в виде НЧ меди от времени структурообразования и температуры. Наибольшее увеличение модуля упругости наблюдается для композита с наполнителем НЧ меди, от 12,74 до 31,84 кПа.

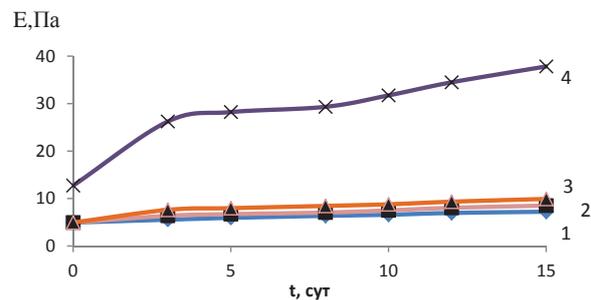


Рис. 2. Зависимость модуля упругости Юнга от времени структурообразования ПК на основе поливинилового спирта – натрий-карбоксиметилцеллюлоза – тетраборат натрия при температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1) $+20$; 2) -15 ; 3) -30 , без наполнителей и с НЧ меди (4)

Fig. 2. Dependence of the Young elasticity module on the time of structure formation of the PC on the basis of polyvinyl alcohol – sodium-carboxymethylcellulose – sodium tetraborate at: 1) $+20$; 2) -15 ; 3) $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, without fillers and with copper nanoparticles (4)

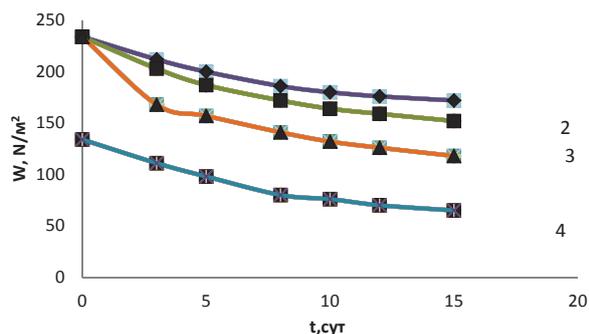


Рис. 3. Зависимость прочности адгезии от времени структурообразования ПК на основе поливинилового спирта – натрия-карбоксиметилцеллюлоза – тетраборат натрия при температурах (°C): 1) +20; 2) –15; 3) –30, без наполнителей и с НЧ меди (4)

Fig. 3. Dependence of the adhesion on the time of structure formation of the PC on the basis of polyvinyl alcohol – sodium-carboxymethylcellulose – sodium tetraborate at: 1) +20; 2) –15; 3) –30 °C, without fillers and with copper nanoparticles (4)

Вклад поверхностных молекул в адгезионное взаимодействие является определяющим [16]. В формировании адгезии может принимать участие водородная связь. На начальной стадии взаимодействия между субстратом и адгезивом взаимодействуют сами полимеры, поскольку имеется широкий набор водородных связей различной прочности, такие водородные связи имеют место при сольватации гидроксила ПВС несколькими молекулами воды. Водные растворы ПВС содержат большое количество воды, происходит образование и разрыв водородных связей полимер–полимер и полимер–вода, их влияние на структуру полимера представляет значительный интерес [17, 18].

С увеличением вязкости ПК прочность адгезии уменьшается, так как имеет место релаксация внутренних напряжений, что связано с изменением структуры адгезива [19].

Таким образом, при взаимодействии растворов ПВС с Na-КМЦ или ПАА с концентрациями, равными $S_{крит}$, происходит увеличение эффективной вязкости, модуля упругости и снижение прочности адгезии, что подтверждается образованием новых водородных связей. Свой вклад в изменение свойств полимерных комплексов вносит понижение температуры до –15 и –30 °C и конкуренция взаимодействия полимер–полимер и полимер–растворитель. В смеси полимеров образуется смешанная система Н-связей.

Анализ результатов, полученных на дифрактометре, показал, что степень окисления меди меняется. Так, в водном растворе ПВС с НЧ меди содержалось (%): Cu – 78,1; Cu₂O – 6,4; CuO – 15,5, после заморозки и размораживания состав изменился незначительно (%): Cu – 76,8; Cu₂O – 7,6; CuO – 15,6. При добавлении НЧ меди к раствору ПАА (%): Cu – 83,9; Cu₂O – 4,8; CuO – 11,2. Более всего НЧ меди оказались подверженными окислению в растворе Na-КМЦ (%): Cu – 16,2; Cu₂O – 55,7; CuO – 28,1.

Таким образом, оказалось, что в растворах полимеров ПВС и ПАА происходит незначительное окисление наночастиц меди, кроме Na-КМЦ, где наблюдается наиболее стабильная степень окисления 2⁺, соответствующая чёрному оксиду CuO и голубому гидроксиду Cu(OH)₂, который при стоянии легко отщепляет воду и при этом чернеет.

Таблица 2. Изменения эффективной вязкости (η , кПа·с), модуля упругости (E , кПа) и адгезионной прочности (W , Н/м²) при ПК на основе ПАА–ПВС–ТБН–Cu (при +20, –15 и –30 °C) в зависимости от времени структурообразования

Table 2. Change of the effective viscosity (η , kPa·s), the elasticity module (E , kPa) and adhesion strength (W , N/m²) at PC on the basis of PAA–PVA–ST–Cu (at +20, –15 and –30 °C) depending on time of structure formation

t, сут. t, day	+20			–15			–30		
	η , кПа·с	E , кПа	W , Н/м ²	η , кПа·с	E , кПа	W , Н/м ²	η , кПа·с	E , кПа	W , Н/м ²
0	1,33	3,14	352	1,33	3,14	352	1,33	3,14	352
3	1,45	3,60	313	2,18	4,57	249	2,73	5,25	228
5	1,58	3,81	302	2,64	4,95	232	3,15	5,78	207
8	1,83	3,97	285	3,13	5,45	218	3,78	6,34	188
10	2,15	4,09	273	3,32	5,83	200	4,05	6,58	172
12	2,38	4,22	268	3,51	5,94	193	4,39	7,03	162
15	2,52	4,31	258	3,76	6,14	187	4,67	7,23	156

Таблица 3. Изменения эффективной вязкости (η , мПа·с) ПК Na-КМЦ–ПВС–ТБН–Cu, модуля упругости (E , Па·10^{–4}) и работы сил адгезии (W , Н/м²) в зависимости от времени структурообразования и температуры

Table 3. Change of the effective viscosity (η , kPa·s) of the PC Na-CMC–PVA–ST–Cu, the elasticity module (E , kPa) and adhesion strength (W , N/m²) depending on time of structure formation

t, сут. t, day	+20			–15		
	η , мПа·с	E , Па·10 ^{–4}	W , Н/м ²	η , мПа·с	E , Па·10 ^{–4}	W , Н/м ²
0	2,98	12,740	134	2,98	12,740	134
3	3,02	26,245	111	10,52	16,600	127
5	3,15	28,238	98	10,83	19,051	116
8	3,65	29,331	80	11,52	20,827	109
10	3,96	31,741	76	12,15	23,665	101
12	4,53	34,500	70	15,56	25,335	96
15	5,22	37,684	65	15,93	26,245	87

Для выяснения влияния концентрации полимерных растворов на степень окисления НЧ меди, концентрацию исходных полимеров увеличивали до 10 % для Na-КМЦ, 3 % ПАА и до 10 % для ПВС. При смешивании смеси растворов с концентрацией равной Скрит, ПВС и ПАА с НЧ меди образуется комплекс черно-зеленого цвета, с более устойчивой степенью окисления 2⁺, которая даёт соли синего и сине-зелёного цвета и черный оксид меди. Результаты, полученные на дифрактометре для полимерного

композита ПАА–ПВС–Cu, показали следующий состав (%): Cu – 86,15; Cu₂O – 4,41; CuO – 9,44, аморфность составляет 33 %. В такой же по составу смеси, но с увеличенной вдвое концентрацией ПАА до 3 % и ПВС до 10 % оказалось Cu – 45,62 %, Cu₂O – 49,12 %, CuO – 5,26 %, аморфность составляет 61,5 %. Оказалось, что степень окисления НЧ меди увеличивается в более концентрированных растворах этих полимеров, аморфность полимерного композита также возрастает. Судя по измерениям эффективной вязкости и модулю упругости для этой смеси полимеров с НЧ меди формируется более слабый композит, чем с ПВС–Na-КМЦ–Cu.

В водных смесях полимерных растворов ПВС–ПАА с НЧ меди больше половины комплекса состоит из оксида меди лилово-коричневого цвета (степень окисления 1⁺). Видимо, смесь этих полимеров оказывает стабилизирующее действие на НЧ меди, которое можно объяснить тем, что комплекс этих полимеров взаимодействует с НЧ меди, формируя на их поверхности защитные экраны.

В смесях с Na-КМЦ и ПВС, взятых в концентрации, равной критической, наблюдался следующий состав (%): Cu – 35, Cu₂O – 62, CuO – 0, аморфность составляет 33 %.

В смесях более концентрированных растворов состава (%): КМЦ – 10 и ПВС – 10, содержание различных форм меди составляет (%): Cu – 80, Cu₂O – 8, CuO – 11,9, аморфность составляет 85 %. В этом случае в более концентрированных растворах этих полимеров НЧ меди окисляются меньше, но больше аморфность полимерного композита.

Как было отмечено выше, образование полимерных композитов с НЧ меди приводит к увеличению эффективной вязкости, модуля упругости и снижению адгезионной прочности, т. е. имеет место проявление синергизма (взаимного усиления комплексобразующей способности наночастиц и комплементарных полимеров).

Попытки показать образование Н-связей на ИК-спектрах классическим методом на «пропускание» (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700) оказались безуспешными из-за большой толщины пленок. Чтобы не нарушать структуру пленок ИК-спектры получали с применением приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом ZnSe. При регистрации спектров НПВО вводилась поправка, учитывающая глубину проникновения излучения в зави-

симости от длины волны.

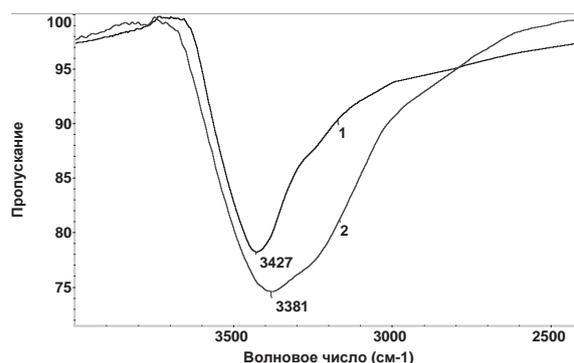


Рис. 4. Спектры ИК полимерного композита на основе поливинилового спирта – натрий-карбоксиметилцеллюлоза – тетраборат натрия через сутки после приготовления (1) и через 15 суток (2)

Fig. 4. IR spectra of the polymer composite on the basis of Na-carboxymethylcellulose –sodium tetraborate in a day after preparation (1) and in 15 days (2)

Из спектров видно, что полоса поглощения валентных колебаний группы ОН уширяется, форма полосы при температуре +20 °С ассиметрична. Это можно объяснить образованием новых ассоциатов и перераспределением водородных связей по мере увеличения эффективной вязкости и модуля упругости, что соответствует увеличению количества водородных связей.

Выводы

1. Показано, что происходит образование интерполимерных комплексов на основе поливинилового спирта с натрий карбоксиметилцеллюлозой или полиакриламидом и тетраборатом натрия с наночастицами меди, которое сопровождается взаимным усилением комплексобразующих свойств компонентов, увеличением эффективной вязкости и модуля упругости.
2. Установлено, что полимерные композиты на основе поливинилового спирта с натрий карбоксиметилцеллюлозой или полиакриламидом являются значительно более эффективными стабилизаторами (протекторами) металлических частиц, чем полимерные компоненты этих комплексов, взятые в отдельности. Экранирование интерполимерным композитом поверхности наночастиц меди значительно повышает их устойчивость к окислению.
4. Особенности нестехиометрических нтерполимерных комплексов полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля как протекторов наночастиц меди в водных золях / Г.Ю. Остаева, И.М. Паписов, Д.Е. Арбузов, Г.И. Паписова // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2013. – Т. 55. – № 4. – С. 412–416.
5. Псевдоматричный синтез наночастиц меди в растворе смеси полиакриловой кислоты и плороника / Г.Ю. Остаева, Е.Д. Селищева, В.Д. Паутов, И.М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2008. – Т. 50. – № 6. – С. 1102–1106.
6. Остаева Г.Ю., Селищева Е.Д., Паписов И.М. Конкуренция макромолекул полиэлектролита и мицелл амфифильного полимера

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai Y., Toshima N. Tailored Metal Catalysis // ed. by Y. Iwasawa. – Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 1986. – P. 87–105.
2. Hirai Y., Toshima N. Polymeric Materials Encyclopedia // ed. by J.C. Salamone. – Tokyo: Boca Raton CRC Press, 1996. – V. 2. – P. 1310–1321.
3. Литманович О.Е. Закономерности взаимодействия макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез золь полимер-металлических нанокомпозитов // Высокомолекулярные соединения. Сер.С.– 2008. – Т. 50. – № 7. – С. 1370–1396.

- при взаимодействии с наночастицами меди // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2007. – Т. 50. – № 1. – С. 130–135.
7. Взаимное усиление комплексообразующих свойств компонентов в тройных системах, включающих наночастицы меди, полиакриловую кислоту и полиэтиленгликоль / Г.Ю. Остаева, И.М. Паписов, Е.Д. Селищева, Д.Е. Арбузов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2010. – Т. 52. – № 2. – С. 336–340.
 8. Наполненная вязкоупругая гелеобразная композиция: пат. Рос. Федерации № 2280658. Заявл. 22.03.04; опубл. 27.07.06. Бюл. № 21. – 67 с.
 9. Труфакина Л.М., Кудешева Е.Г. Реологические свойства смесей полуразбавленных и концентрированных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы // Инженерно-физический журнал. – 2003. – № 76 (3). – С. 55–58.
 10. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1972. – Т. 1. – С. 954; – 1974. – Т. 2. – С. 790.
 11. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 310 с.
 12. Зимон А.Д. Адгезия плёнок и покрытий. – М.: Химия. 1977. – 352 с.
 13. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия. 1974. – 391 с.
 14. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 7. – С. 641–655.
 15. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1. – М.; Л.: Изд-во АН СССР. – 1960. – 324 с.
 16. Получение композиции целлюлоза-оксид железа (II, III) и исследование ее термических твердофазных превращений / И.А.Башмаков, Т.Ф. Тихонова, Л.И. Соловьева // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 11. – С. 1882–1886.
 17. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 9. – С. 867–887.
 18. Остаточная вода в поливинилово спирте / Р.Р. Хасбиуллин, Ю.В. Костина, Т.Ф. Петрова // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2014. – Т. 58. – № 5. – С. 491–500.
 19. Фельдштейн М.М. Адгезионные гидрогели: структура, свойства и применение // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2004. – Т. 46. – № 11. – С. 1905–1936.

Поступила 19.02.2015 г.

UDC 541.64, 532.74, 620.184.4, 532.1.0135

PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES ON THE BASIS POLYVINYL ALCOHOL WITH NANOPARTICLES OF COPPER

Lyudmila M. Trufakina,

Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS,
4, Akademichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

Tatiana V. Petrenko,

Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS,
4, Akademichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: Unikon@ipc.tsc.ru

Natalya V. Ryabova,

Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS, 4, Akademichesky Avenue,
Tomsk, 634021, Russia. E-mail: rnv@ipc.tsc.ru

The relevance of the discussed issue is caused by the increase interest of obtaining and using polymer composites with copper nanoparticles, possessing a number of specific properties for biomedicine researches like materials for tissues and cell engineering, medicine substance with control of secrete of drugs, in electronic and another fields of technics. The paper demonstrates the possibility of getting polymer composites on basis polyvinyl alcohol, Na-carboxymethyl cellulose or poly (acryl amid) and natrium tetraborate using copper nanoparticles.

The main aim of the study is to obtain the polymer composites on the basis of water solutions of polyvinyl alcohol and Na-carboxymethyl cellulose or poly (acryl amid) with additives of sodium tetraborate and filler in the form of copper nanoparticles; to study their rheological and surface properties: effective viscosity, module elasticity and strength adhesion; to determine the oxidation level of copper nanoparticles with separate polymers and in the mixture with polymers as well as depending on polymer concentration.

The methods used in the study. Viscosimetric study of polymer composites was realized on rheoviscosimeter Rheotest-2, the elasticity module was defined by the method of spherical indenter penetration; the adhesion strength was studied by the method of metal ring perpendicular separation from the polymer body surface. The IR-spectra were recorded at the spectrometer Nicolet 5700. The oxidation degree of copper nanoparticles was determined by diffractometer DS DISCOVER with Gadds (Bruker, Germany).

The results. It was shown for the first time that due to interdependent influence of the mixture components: polyvinyl alcohol, Na-carboxymethyl cellulose or poly (acryl amid) with sodium tetraborate and copper nanoparticles at formation of polymeric complex the effective viscosity and the elasticity module increase, the strength adhesion decreases in comparison with initial polymers. The authors have carried out the comparative evaluation of the properties of the polymer compositions under study. Freezing of polymer compositions leads to large strengthening of the properties under study. Interaction of components of this polymer composition changes chemical compositions and structure of polymers. In contrast with the initial polymers, their mixtures are insoluble in water. The results obtained on diffractometer allow determining the oxidation level copper nanoparticles with separate polymers and in mixture of polymers and depending on their concentration.

Key words:

Composition, nanoparticles, dynamic viscosity, module of elasticity, adhesion.

REFERENCES

- Hirai Y., Toshima N. *Tailored Metal Catalysis*. Ed. by Y. Iwasawa. Tokyo, D. Reidel Publ.Comp., 1986. 87 p.
- Hirai Y., Toshima N. *Polymeric Materials Encyclopedia*. Ed. by J.C. Salamone. Tokyo, Boca Raton CRC Press, 1996. V. 2, 1310 p.
- Litmanovich O.E. Zakonomernosti vzaimodeystviya molekul s nanochastitsami metallov i psevdomatrichny sintezpolimer-metallicheskih nanokompozitov [Macromolecule interaction with metal nanoparticles and pseudo-matrix synthesis of polymer-metal nanocomposites]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Ser. C, 2001, vol. 50, no. 7, pp. 1370–1396.
- Ostaeva G.Yu., Papisov I.M., Arbuzov D.E., Papisova G.I. Osnovnyye nestekhiometricheskikh interpolimernykh kompleksov poliakrilovoy kisloty i polietilenglikolya kak protektorov nanochastitsy medi v vodnykh zolyakh [Features of non-stoichiometric complexes of polyacrylic acid and polyethyleneglycol as protectors of copper nanoparticles in water zoles]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Ser. B, 2013, vol. 55, no. 4, pp. 412–416.
- Ostaeva G.Yu., Selisheva E.D., Pautov V.D., Papisov I.M. Psevdomatrichny sintez nanochastitsy medi v rastvore smesi poliakrilovoy kisloty i pliyuronika [Pseudo-template synthesis of copper nanoparticles in solutions of poly (acrylic acid)-pluronic blends]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Ser. B, 2008, vol. 50, no. 6, pp. 1102–1106.
- Ostaeva G.Yu., Selisheva E.D., Papisov I.M. Konkurentsiya makromolekul polielektrolita i mitsell anfilnogo polimera pri vzaimodeystvii s nanochastitsami medi [Competitiveness of macromolecules of polyelectrolyte and micella polymer at interaction with copper nanoparticles]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Ser. B, 2007, vol. 49, no. 1, pp. 130–135.
- Ostaeva G.Yu., Papisov I.M., Selisheva E.D., Arbuzov D.E. Vzaimnoe usilenie kompleksobrazuyushchikh svoystv komponentov v troynnykh sistemakh, vklyuchayushchikh nanochastitsy medi, poliakrilovuyu kislotu i polietilenglikol [Reinforcement of the components complexable properties in triple systems including copper nanoparticles, polyacrylic acid and polyethyleneglycol]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Ser. B, 2010, vol. 52, no. 2, pp. 336–340.
- Trufakina L.M. *Napolnennaya vyazkoupругaya geleobraznaya kompozitsiya* [Filled visco-elastic gel-like composite]. Patent RF no. 2280658, 2006.
- Trufakina L.M., Kudeshova E.G. Reologicheskie svoystva smesi polurazbavlennykh i kontsentririrovannykh rastvorov polivinilovogo spirta i karboksimetiltsetyulozy [Rheological properties of the mixture of semidiluted and concentrated solutions of polyvinyl alcohol and CM cellulose]. *Inzhenerno-fizichesky zhurnal*, 2003, vol. 76, no. 3, pp. 55–58.
- Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Ed. by V.A. Kargin. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1972. Vol. 1, 954 p.; 1974, vol. 2, 790 p.
- Nilsen L. *Mekhanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy* [Mechanical properties of polymers and polymeric compositions]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 1078 p.
- Zimon A.D. *Adgeziya plenok i pokrytiy* [Adhesion of films and covers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 352 p.
- Berlin F.F., Basin B.E. *Osnovy adgezii polimerov* [Fundamentals of polymer adhesion]. Moscow, Khimiya, 1974. 391 p.
- Lozinsky V.I. Kreotropnoe geleobrazovanie rastvorov polivinilovogo spirta [Cryotropic gelling of polyvinyl alcohol solutions]. *Uspekhi khimii*, 1998, vol. 67, no. 7, pp. 641–655.
- Ushakov S.N. *Polivinilovyy spirt i ego proizvodnyye* [Polyvinyl alcohol and its derivatives]. Moscow, Leningrad, AN USSR Press, 1960. Vol. 1, 324 p.
- Bashmakov I.A., Tikhonova T.F., Soloveva L.V. Poluchenie kompozitsii tsellyuloza – oksid zheleza (II, III) i issledovanie ee termicheskikh tverdogaznykh prevrashchenii [Obtaining compositions of cellulose – iron oxide (II, III) and investigation of its thermal solid-phase conversions]. *Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 11, pp. 1882–1886.
- Tretykov Yu.D., Gudilin E.A. Osnovnye napravleniya fundamentalnykh i orientirovannykh issledovaniy v oblasti nanomaterialov [The main directions of fundamental and oriented studies in the field of nanomaterials]. *Uspekhi khimii*, 2009, vol. 78, no. 9, pp. 867–887.
- Hasbiullin R.R., Kostina Yu.V., Petrova T.F. Ostatochnaya voda v polivinilovom spirte [residual water in polyvinyl alcohol]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Ser. A, 2014. vol. 58, no. 5, pp. 491–500.
- Feldshtein M.M. Adgezionnyye gidrogeli: struktura, svoystva i primeneniye [Adhesiv hydrogels: structure, properties and application]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Ser. A, 2004, vol. 46, no. 11, pp. 1905–1936.

Received: 19 February 2015.