

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ГЕЛИ

Р.Р. Булатова, аспирант, \*И.В. Бакеева, доцент

кафедра Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов

\*кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: regina.bulatova@mail.ru

**Ц**елью работы является анализ нанокompозитных гелей, состоящих из водорастворимых органических полимеров и неорганических наноструктур, сравнение способов их получения, образующихся связей, строения, а также установление взаимосвязи условий синтеза со структурой и свойствами.

The aim of our work is to analyze nanocomposite gels consisting of water-soluble organic polymers and inorganic nanostructures; to compare the synthesis methods, the formed bonds, the structure, as well as to establish the relationship between the synthesis conditions and the structure and properties.

**Ключевые слова:** нанокompозиты, органо-неорганические гибридные системы, наночастицы, гидрогели.

**Key words:** nanocomposites, organic-inorganic hybrid systems, nanoparticles, hydrogels.

### Введение

В течение последних десятилетий происходит бурное развитие области полимерного материаловедения, посвященное разработке методов синтеза и оптимизации условий получения композитных полимерных материалов, имеющих в своем составе наноразмерные структуры, а также изучению их свойств. В наносостоянии, вследствие существенного увеличения доли поверхностных атомов и роли поверхностных эффектов, такие фундаментальные свойства, как структура электронных уровней и переходов, электронное сродство, проводимость, температура фазовых переходов и другие, оказываются зависимыми от размера, формы и химического окружения наночастицы [1-7]. Внедрение неорганических наночастиц в органический полимер с учетом перечисленных особенностей способствует появлению у образующегося нанокompозита (гибридного композита) новых свойств, например, флуоресцентных, оптических, каталитических [6, 8-11], свойств суперпарамагнетизма [12, 13]. Такие материалы уже используют в биотехнологии и медицине [12, 14], энергетике [14], строительстве [14, 15, 16], производстве упаковочных материалов [14, 17], микроэлектронике [18], оптике и оптоэлектронике [19, 20], катализе [10, 11, 21-24], сенсорных устройствах [21, 25] и других областях.

Еще одним важным современным направлением в химии высокомолекулярных соединений является создание «умных» полимерных материалов [26-28]. Они способны без какого-либо вмешательства со стороны человека выполнять определенные самоконтролируемые действия, реагируя на изменения внешних условий: температуры, pH, ионной силы раствора, воздействия света или электрического поля, добавления термодинамически плохого растворителя или присутствия соразтворенных веществ. Движущей силой изменений становится нарушение

баланса сил притяжения и отталкивания между звеньями цепей полимера, происходящее под действием выше перечисленных факторов [26, 29, 30]. Восприимчивые полимерные гели являются одними из таких материалов. Для получения чувствительных многофункциональных гелей в процессе их синтеза используют вещества определенного строения, т. е. имеющие в своем составе стимулочувствительные участки, группы, ионы. Это могут быть (со)мономеры [26, 29, 31, 32], амфифильные олигомеры (блочного или блочно-градиентного строения) [29, 31, 33], сшивающие агенты, содержащие различные функциональные группы [30, 34-38], а также неорганические наноструктуры [39, 40]. Восприимчивые гели чаще всего применяют в качестве носителей для контролируемого выделения (испускания) лекарства [29, 30, 41-43], катализаторов с регулируемой активностью [18, 20, 32, 34], «мягких» манипуляторов [44], мембран с регулируемой проницаемостью [45, 46].

В связи со сказанным выше, гели, содержащие в своей сетке органический полимер и неорганические наноразмерные включения (органо-неорганические гибридные гели или нанокompозитные гели), могут быть отнесены к перспективным нанокompозитным материалам.

Все многообразие способов получения нанокompозитов можно свести к пяти основным направлениям:

- неорганические наночастицы и полимер синтезируют отдельно, затем наночастицы диспергируют в полимере (его растворе или расплаве);
- неорганические наночастицы и полимер синтезируют отдельно, после чего полимер прививают к неорганическому ядру;
- на неорганических наночастицах, полученных предварительно, проводят гетерофазную полимеризацию органического мономера;
- неорганические наночастицы синтези-

руют в растворе полимера (синтез *in situ*);

- совмещают синтез неорганических наноструктур с полимеризацией органического мономера.

Нанокompозитные гели синтезируют аналогичными способами. Однако в зависимости от типа взаимодействий и связей, в результате которых происходит образование пространственной сетки геля, возникает необходимость либо в дополнительном использовании сшивающего агента, либо применении определенного температурного режима для выдерживания реакционной смеси, либо смене состава растворителя. Лишь в отдельных случаях наночастицы становятся узлами физической сетки геля. Подбор веществ предшественников, их концентраций и соотношений, с учетом сродства компонентов, осуществляют исходя из ожидаемых физико-химических характеристик и физико-механических свойств нанокompозитных гелей.

Получение нанокompозитных гелей в результате смешения предварительно полученных компонентов, на первый взгляд, наиболее очевидный и простой метод. Исходные реагенты, полимер и наночастицы, представляют собой стабильные соединения с определенными характеристиками, и их синтезируют с использованием стандартных методик, оборудования. Но достичь равномерного распределения наночастицы в полимере не всегда возможно из-за их ограниченной совместимости, что приводит к неоднородности (анизотропии) свойств нанокompозитного материала. Широкое распространение получил метод синтеза нанокompозитов *in situ*. Его достоинство заключается в гомогенном диспергировании полученных наночастиц в полимере, не допуская при этом разделения компонентов на две фазы, что возможно в предыдущем случае. Прививка полимера к поверхности или полимеризация мономера на поверхности наночастиц дает возможность получить высокостабильный нанокompозит, хотя выполнение синтезов требует применения тонких технологий на каждом этапе превращений.

Изучение опубликованных в научной литературе данных позволяет выделить несколько видов нанокompозитных гелей. К первому типу относят материалы с наноразмерным компонентом, равномерно распределенным по всему объему полимерной матрицы, которая его стабилизирует, сохраняя уникальные свойства, оставаясь высокоэластичным носителем. В качестве наноразмерных включений могут выступать как сферические наночастицы [35, 47, 48], наностержни [33, 38, 39, 43], так и наноразмерные полости [49, 50, 51]. Вторая большая группа включает в себя коллоидные растворы, содержащие частицы типа ядро/оболочка; чаще всего ядром является неорганическая по природе наночастица, а оболочкой – органический

полимерный гель [31, 38, 43, 49, 50-52]. К этому же типу можно отнести полые нанобъекты, имеющие внешнюю оболочку из полимерного геля и внутренний свободный объем, образованный в результате отжига или растворения ядра – неорганической наночастицы [49].

Упомянутыми неорганическими компонентами нанокompозитных гелей являются наночастицы благородных металлов: золота [33, 35, 43, 52, 53], серебра [36]; полупроводников: оксида кремния [54], алюминия [55], титана [56, 57], цинка [47] сульфид кадмия [58]; магнитные наночастицы: магнетит [31], магемит [59]. При получении металлических наночастиц (будь то благородные, магнитные, полупроводниковые металлы или керамика) не выявлено каких-либо предпочтительных методов, однако явно прослеживается преобладание химических перед физическими. Наночастицы получают разложением (термическим, фотохимическим и др.) органометаллического прекурсора или восстановлением солей металла в растворах или микроэмульсиях. Стандартной методикой синтеза наночастиц золота является восстановление золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия [60-64]. Пропусканием сероводорода через раствор сульфата кадмия синтезируют частицы CdS [65], частицы магнетита получают соосаждением солей двух- и трехвалентного железа (чаще всего используют гидраты хлоридов или сульфатов) в щелочных условиях [66-71], наночастицы железа и кобальта образуются при взаимодействии соответствующей соли металла с боргидридом натрия [66, 72, 73]. Большинство из известных на сегодняшний день методик синтеза наноструктур проводят в инертной атмосфере с участием низкомолекулярных стабилизаторов для предотвращения окисления и агрегации частиц.

#### **Наночастицы, инкорпорированные в органический полимерный гель**

Процесс связывания в общую сетку геля цепей полимера с наночастицами в каждом случае индивидуальный и зависит от наличия функциональных групп в звеньях макромолекул полимера и особенностей поверхности наночастиц [74, 75].

Влияние различных факторов на нанокompозит, представляющий собой ПВС-покрытые магнитные наночастицы, и промежуточные продукты синтеза было изучено в работе [59] с применением пошагового метода. На первой стадии соосаждением солей получали стабильные наночастицы магнетита (диаметр 9 нм, pH=2), представляющие собой кристаллические структуры оксида железа [59]. На следующем этапе, магнитную суспензию прикапывали к раствору ПВС (14-61 кДа). В зависимости от массового соотношения ПВС/Fe<sup>3+</sup> менялась

коллоидная стабильность, размер и распределение наночастиц по размеру. Увеличение концентрации полимера приводило к росту диаметра и расширению распределения частиц по размерам. Число остаточных ацетатных групп в цепях ПВС играло важную роль; чем меньше их количество, тем сильнее было водородное связывание макромолекул с поверхностью нано-

частиц и, следовательно, стабильнее наночастицы. Появление физически сшитых гибридных гелей было отмечено при условии  $PVC/Fe^{3+} > 2$ ; макромолекулы ПВС, присутствующие в избытке, взаимодействовали с уже сформированным адсорбционным слоем полимера на поверхности наночастиц, главным образом, с образованием водородных связей между цепями (рис. 1).

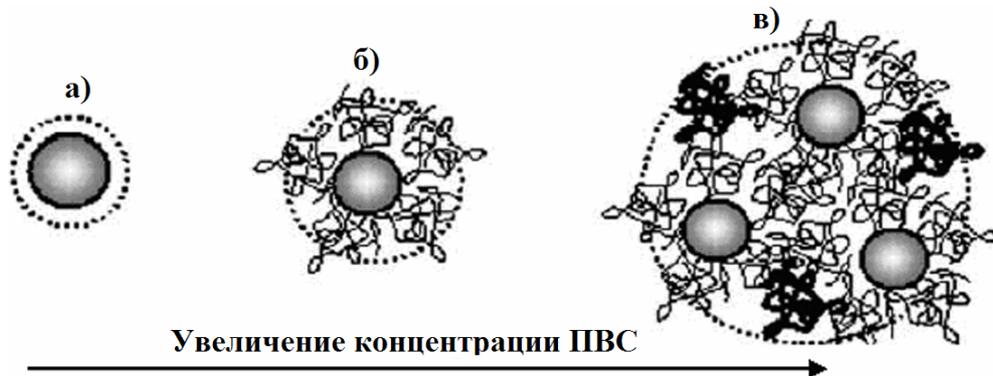


Рис. 1. Схема получения физически сшитого гибридного геля: а) магнитные наночастицы стабильные за счет сил электростатического отталкивания; б) частицы, стабилизированные цепями ПВС; в) образование геля; черными более жирными линиями показаны области, представляющие собой межмакромолекулярные сшивки цепей ПВС в результате образования водородных связей [59].

Химически сшитый гель, ПВС-частицы магнетита, образовывался после смешения коллоидного раствора наночастиц  $\gamma-Fe_2O_3$  (10 нм) с этанольным раствором ПВС (22 кДа) и добавления сшивающего агента глутарового альдегида [37]. С целью получения высокодисперсных наночастиц в работе были использованы вещества, создающие стерические или электростатические факторы для их стабилизации. Благодаря малому размеру высокоактивных наночастиц и сильному взаимодействию макромолекул ПВС с дисперсионной средой, нанокомпозитный гель проявлял способность целиком реагировать на сильное магнитное поле.

Иной магниточувствительный нанокомпозит синтезировали при  $60^\circ C$  смешением наночастиц магнетита с ПВС (72 кДа), растворенным в диметилсульфоксиде, и действии ультразвука [76]. Получившуюся смесь пятикратно подвергали циклу замораживание/оттаивание (охлаждали до  $-20^\circ C$  в течение 16 ч, нагревали до  $25^\circ C$  в течение 6 ч), что приводило к образованию физически сшитого гибридного геля. В работе были использованы наночастицы трех видов: большого (150-500 нм), среднего (40-60 нм), малого (5-10 нм) размеров. Лучшее стимулочувствительное поведение демонстрировали материалы с большими частицами, инкорпорированными в матрицу геля, вследствие высокого значения намагниченности и низкой коэрцитивной силы.

Механизм взаимодействия макромолекул ПВС с поверхностью включенных наночастиц в приведенных примерах идентичный: происходит связывание полярных ОН-групп, входящих в состав звеньев ПВС, с заряженной поверхностью наночастиц. Известно, что незаряженные

полимеры, такие как ПЭГ и ПВС, адсорбируются на поверхности оксидных наночастиц с образованием водородных связей между функциональными группами полимера и гидроксильной или протонированной поверхностью частиц [77].

Взаимодействие между карбонильными группами ПАК и наночастицами магнетита показано в работе [78]. Смешение предварительно полученных нано- $Fe_3O_4$  (10 нм) и ПАК (57 кДа) проводили в атмосфере инертного газа в растворе этанола. Полагали, поскольку одна макромолекулярная цепь ПАК может реагировать более чем с одной частицей, которая, в свою очередь, способна одновременно связаться с функциональными группами разных макромолекул, то создаются условия для образования сшитых структур, гибридных гелей (рис. 2).

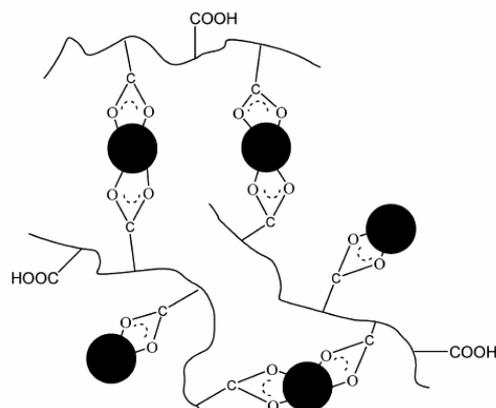


Рис. 2. Схема нанокомпозитного геля ПАК/ $Fe_3O_4$  [77].

Данные ИК-спектроскопии таких гелей показали наличие новых полос поглощения в областях  $1582$  и  $1411\text{ см}^{-1}$ , что связано с антисимметричной и симметричной вибрацией связи  $\text{R}-\text{COO}^-$  и свидетельствует о координационном взаимодействии карбонильной группы с поверхностью частицы оксида металла [78]. Появление новых полос в области  $1600$  и  $1400\text{ см}^{-1}$  также было отмечено при исследовании нанокompозитов ПАК/ $\text{M}_x\text{O}_y$  (где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) в работе [79] и ПАК/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в работе [80].

Особенности структурообразования органических полимеров в растворах можно использовать для успешного формирования нанокompозитных гелей. Например, молекулы коллагена в водных растворах при  $\text{pH}=7.4$  и температуре  $37^\circ\text{C}$  способны выстраиваться в высокоупорядоченные структуры (происходит их самосборка), что и было применено авторами работы [81]. Магнитные наночастицы ( $10\text{ нм}$ ) добавляли к раствору коллагена в определенных условиях ( $\text{pH}=4$  и  $37^\circ\text{C}$ ) в объемном соотношении  $1:10$ , соответственно, после чего для увеличения  $\text{pH}$  до требуемого значения вводили фосфатный буфер, а затем  $N$ -(3-диметиламинопропил)- $N'$ -этилкарбодиимид и  $N$ -гидроксисульфосукцинимид натрия, которые образовывали сшивки за счет амидных связей между amino- и карбоксильными группами коллагеновых молекул, сохраняя первоначально образовавшиеся структуры. Включение магнитных наночастиц в коллагеновый гель приводило к увеличению их стабильности и отсутствию морфологических деформаций геля при воздействии переменного магнитного поля.

Смешивание предварительно полученных компонентов часто осложняется их агломерацией и нередко изменением поверхностного слоя наночастиц (например, окисление, галогенирование), что требует участия дополнительного стабилизатора. Поэтому в ряде случаев для получения гомогенных нанокompозитов синтез наноструктур целесообразно проводить непосредственно в матрице полимера, что было реализовано в работе [35]. Предварительно сформированный гель, представляющий собой ПНИПАм сшитый  $N,N'$ -дистаминбисакриламидом (ЦБАм) и/или  $N,N'$ -метиленабисакриламидом (МБАм), опускали на  $24\text{ ч}$  в раствор  $\text{KAuCl}_4$ . После чего было отмечено значительное увеличение его массы и изменение цвета до бледно-розового, что указывало на образование наночастиц золота и было подтверждено появлением пика на УФ-спектрах в области  $520\text{ нм}$ . Дисульфидные группы либо свободные тиолаты ЦБАм способны окисляться до сульфонов, восстанавливая  $\text{Au}^{3+}$  до  $\text{Au}^0$ , поэтому золотосодержащий гибридный гель ПНИПАм с высоким содержанием ЦБАм и низким содержанием МБАм разительно отличался по свойствам от аналогичного геля, не содержащего наноструктуры. Показано, что оптические свойства, равновесное набухание и термочувствительность нанокompозитных гелей сильно зависят не только от природы, концентрации и соотношения сшивающих агентов, но и от содержания наночастиц золота.

Два вида подобных гибридных систем состава ПВС/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  основанных на гелях: без обработки (гель I) и предварительно высушенном при комнатной температуре (гель II) были получены в работе [71]. Образование пленки геля (первая стадия) состояла в смешении водного раствора ПВС ( $133\text{ кДа}$ ,  $\text{pH}\approx 1$ ) и смеси хлоридов железа со сшивающим агентом – глутаровым альдегидом. Для формирования нанокompозита полученные гели I и II, обрабатывали раствором щелочи  $\text{NaOH}$  (концентрацией от  $5$  до  $10$  моль/л), в результате чего цвет пленки изменялся от светло-коричневого до черного, что свидетельствовало об образовании нанофазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $3\text{--}80\text{ нм}$ ). Определяющим параметром стабилизации наночастиц в условиях высокого значения  $\text{pH}$  являлась микровязкость реакционной среды, которая была обусловлена присутствием в системе полимера. Усиление межмолекулярных взаимодействий, вызванное ростом концентрации полимера, обеспечивало уплотнение полимерной оболочки вокруг поверхности наночастиц. Увеличение микровязкости реакционной среды затрудняло диффузию наночастиц, в результате, как следствие, наблюдали рост агрегативной устойчивости мелкодисперсной фазы.

Цепи ПВС защищали образующиеся наночастицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от окисления и агрегации в условиях гидротермального синтеза, способствуя получению изотропного нанокompозита с узким распределением частиц по размеру [82]. По мнению авторов, макромолекулы ПВС координируют и удерживают в межцепном пространстве ионы железа, а впоследствии и растущие частицы, что эффективно их стабилизирует и регулирует размер. Концентрации ПВС и солей железа антибатно влияют на размер наночастиц; с ростом концентрации ПВС размер наноструктур уменьшается, а распределение частиц по размеру становится уже.

Приведенные примеры показывают, что равномерное распределение неорганической нанофазы по объему, занимаемому макромолекулами, происходит в результате возникновения устойчивой системы кооперативных связей между наночастицами и макромолекулами [26, 83]. Наличие в полимере функциональных групп (преимущество имеют макромолекулы, имеющие электронодонорные группы, а именно, гидроксильные, карбоксильные) или гетероатомов, способных к координации, способствует более целенаправленному и интен-

сивному процессу взаимодействия. Цепи полимера и наноразмерные полости, представляющие собой свободный объем между макромолекулами полимера, активно влияют на характеристики формирующихся наночастиц, контролируя рост, размер, химическое окружение неорганической фазы, и стабилизируют их.

В свою очередь, образующиеся зародыши, достигнув нанометрового размера, за счет высокой поверхностной энергии встраиваются в полимерную матрицу, что в отдельных системах приводит к самопроизвольному гелеобразованию. Например, прочные связи возникали между макромолекулами ПВС (86 и 300 кДа) и наночастицами золота (6-10 нм) в процессе синтеза последних в водных растворах ПВС (*in situ*) [84]. Основой формирования гибридных гелей послужили взаимодействия высокополярных гидроксильных групп звеньев ПВС с заряженной поверхностью наночастиц золота (результат сорбции по поверхности наночастиц отрицательно заряженных цитрат-ионов). Именно взаимодействия между макромолекулами ПВС и растущими наночастицами золота определяли размер и собственно число образующихся частиц неорганической нанофазы; кроме того, перечисленные параметры зависели от молекулярной массы ПВС [84].

### Микрогели

Коллоидная система в виде дисперсии органо-неорганических наночастиц, имеющих структуру ядро-оболочка (далее по тексту микрогель), имеет максимальное содержание инкорпорированной нанофазы. Однако у таких частиц нередко отмечают появление поверхностных дефектов, т. к. во время синтеза трудно контролировать образование сфер правильной формы [31, 52].

Получение фото- и термочувствительного нанокомпозитного микрогеля с быстрым откликом в области физиологических температур было реализовано в работе [85]. Серии органических гелей были синтезированы свободнорадикальной осадительной сополимеризацией *N*-изопропилакриламида (НИПАм) с сомономером (*N*-изопропилметакриламидом (НИПМАм), малеиновой кислотой (МК), ундекановой кислотой, бутилметакрилатом) и сшивающим агентом МБАм; и гелей с взаимопроницаемой структурой состава поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК, отличающиеся соотношением гидрофильных/гидрофобных групп. Диаметр микрогелевых частиц, получившихся в результате сильного ионного взаимодействия между органическим гелем и нанопроволоками золота (соотношение 1:2 соответственно), колебался в среднем от 100 до 700 нм в зависимости от природы сомономера и соотношения органических компонентов. Показано, что при внедрении нанопроволок в органический микрогель

состава поли(НИПАм-МК) или поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК, полоса поглощения на абсорбционном спектре сдвигается на 20 нм по сравнению с «голыми нанопроволками» (*bare nanowires*), что, по мнению авторов, говорит о незначительном изменении диэлектрической проницаемости среды окружающей наноструктуры и подтверждает взаимодействие полимерных молекул и нанопроволок. При этом абсорбционное поведение собственно нанопроволок оставалось неизменным.

При синтезе покрытых гелевой оболочкой наночастиц можно пойти дальше, а именно, растворить неорганическую основу, получив при этом полые наноструктуры [49]. За основу были взяты наночастицы золота. Выбор наночастиц золота, как объекта для исследований, был сделан авторами вследствие хорошо отработанного способа их синтеза и идентификации (УФ-видимой спектроскопией), а также легкостью дальнейшего растворения. Стабилизированные наночастицы золота (нано-Au) пропускали через мембрану (с диаметром пор 0.2 мкм) в атмосфере азота, отделяя однородные по форме и размеру. Затем их раствор при перемешивании добавляли к раствору ПНИПАм при температуре 25°C (рис. 3). Синтез гелевой оболочки проводили свободнорадикальной сополимеризацией (сшивающий агент МБАм) при температуре выше нижней критической температуры растворения (НКТР) ПНИПАм (при 70°C), чтобы абсорбированный на поверхности нано-Au слой полимерного геля коллапсировал, сохраняя гидрофобное неорганическое ядро. Наночастицы золота, ядро сформировавшегося нанокомпозита, легко растворяли при последующей обработке KCN. Макромолекулы сомономеров придавали многофункциональность нанокомпозиту, например, ПАК – pH чувствительность, а 4-акриламидофлуоресцеин – флуоресцирующую способность.

Термо- и/или pH-чувствительные микрогели, в которых малые частицы золота сферической формы (60 нм) покрыты биосовместимым гидрогелем поли(НИПАм-АК), были изучены в работе [52]. Предварительно полученные наночастицы Au, стабилизированные олеиновой кислотой, смешивали с растворами мономеров НИПАм и АК в массовом соотношении 94:6, соответственно, после чего проводили свободнорадикальную полимеризацию, инициированную персульфатом аммония (рис. 4). После охлаждения полученную смесь отфильтровывали через мембрану (с диаметром пор 1 мкм), центрифугировали и промывали, в результате чего получали покрытые гидрогелем частицы золота размером от 100 до 230 нм, неоднородные по форме. Использование ПАВ при полимеризации способствовало получению частиц с более тонкой и гладкой гелевой оболочкой, причем

гораздо легче образовывались частицы с тонкой оболочкой (толщина оболочки  $\leq 50$  нм), чем с толстой (толщина оболочки  $\geq 60$  нм). При уве-

личении температуры и снижении pH диаметр нанокompозитных частиц уменьшался.

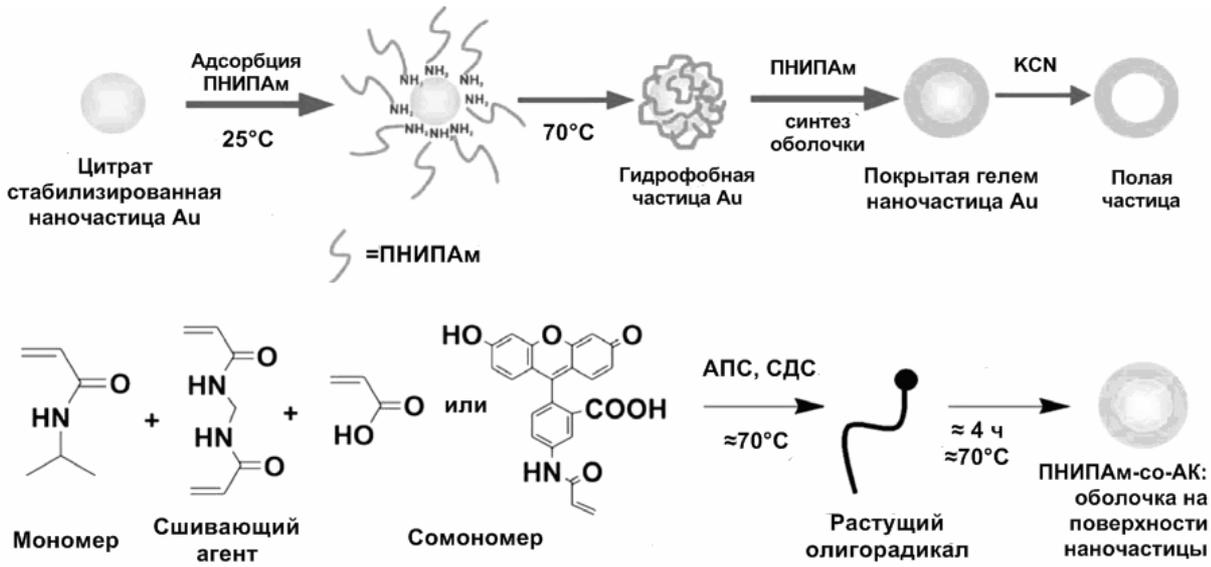


Рис. 3. Схема получения микрогелей структуры ядро/оболочка [49].



Рис. 4. Схема получения микрогеля: частицы золота покрытые биосовместимым гидрогелем поли(НИПАм-АК) [52].

pH-чувствительные нанокompозиты разного упорядоченного строения рассмотрены в работе [86]. Первоначально получали наночастицы CdTe восстановлением теллура боргидридом натрия в атмосфере азота, стабилизируя цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ), а органический гель – свободнорадикальной полимеризацией с участием НИПАм, АК и сшивающего агента МБАм при иницировании полимеризации персульфатом калия. Инкорпорирование (при pH=6) неорганических наноструктур в органические микрогелевые частицы происходило в результате электростатического притяжения между положительно заряженной поверхностью нанокристалла и отрицательно заряженными поли(НИПАм-АК). Само-сборка нанокompозитного микрогеля осуществлялась в условиях поддержания pH среды в присутствии тиогликолевой кислоты (ТГК) или гидроксида натрия (кислотной/щелочной, соответственно) (рис. 5). Нанокompозиты структуры ядро/оболочка образовывали высокоупорядоченные материалы благодаря pH-чувствительности полимерной оболочки и диполь-дипольному взаимодействию нанокристаллов. В зависимости от pH среды получали как фрактальные ветвящиеся структуры (pH=3.73), так и пористые

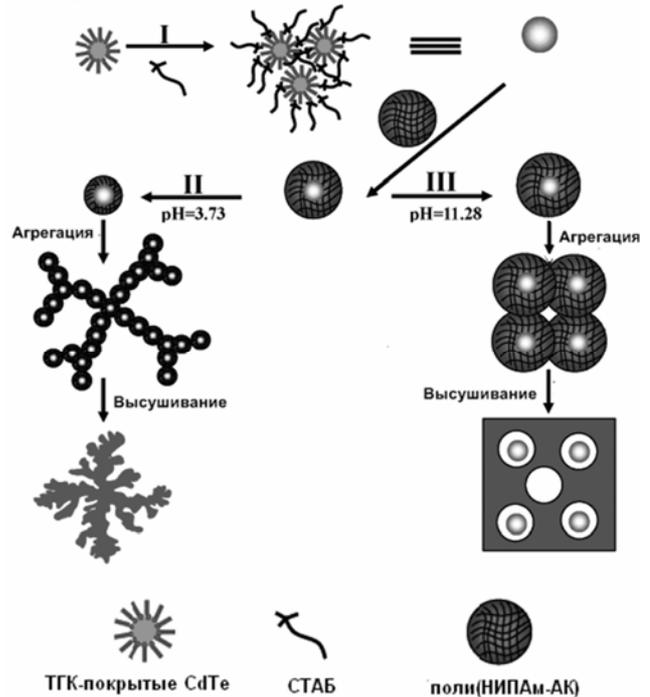


Рис. 5. Схематическое представление процесса самосборки микрогеля CdTe/поли(НИПАм-АК) [86].

пленки (рН=11.28), в которых наблюдали фазовое разделение между CdTe и поли(НИПАм-АК).

Существует ограничение по количеству наночастиц (синтезированных предварительно), которые внедряют в органические гелевые матрицы, из-за возможности образования агрегатов из наночастиц, что существенно влияет на свойства конечного композита. Целенаправленно получать высокоорганизованные структуры внутри полимерных микросфер позволяет темплатный синтез.

Синтез стабильных флуоресцентных нанокластеров серебра в полифункциональном органическом геле был проведен в работе [36]. Гель состава поли(НИПАм-АК-2-гидроксиэтилакрилат) (молярное соотношение мономеров 1:0.17:0.13, соответственно), сшитый МБАм, получали осадительной полимеризацией. Наночастицы серебра были образованы в результате УФ-облучения полимерного геля с иммобилизованной солью  $\text{AgNO}_3$  (220 нм при 25°C и рН=3.92,  $[\text{Ag}^+]:[\text{COOH}]=1:1$ ), что проявлялось в изменении цвета геля. То же наблюдали при кратковременном фото или  $\gamma$ -излучении. Использование полимерного геля позволило контролировать не только нуклеацию и рост очень малых нанокластеров Ag, но и защитить эти наноструктуры от взаимодействия с гасителями люминесценции.

Было показано, что, в зависимости от состава нанокompозита, изменяется притяжение между  $\text{Ag}^+$  и группами  $-\text{COO}^-$  и возможна флуоресценция нанокластеров металла. Размер органического геля и степень ионизации АК влияют на интенсивность и длину волны фотогенерированной люминесценции, а электростатическое отталкивание между заряженными цепями гидрогеля обеспечивает коллоидную стабильность образующихся нанокластеров.

Типичные структуры ядро/оболочка образовывались, когда к полученным наночастицам магнетита ( $14 \pm 1$  нм), после их отмывки и обработки ультразвуком, добавляли раствор 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и сшивающий агент МБАм, и инициировали полимеризацию УФ излучением (рис. 6) [87].

Образование гелевой оболочки на поверхности наночастиц есть результат сополимеризации виниловых групп исходных реагентов. Размер частиц магнитного микрогеля мог быть изменен в результате варьирования объема мономера или времени облучения. В работе показано, что каждая частица нанокompозитного материала содержит лишь одну частицу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что указывает на течение полимеризации мономера непосредственно на поверхности частиц.

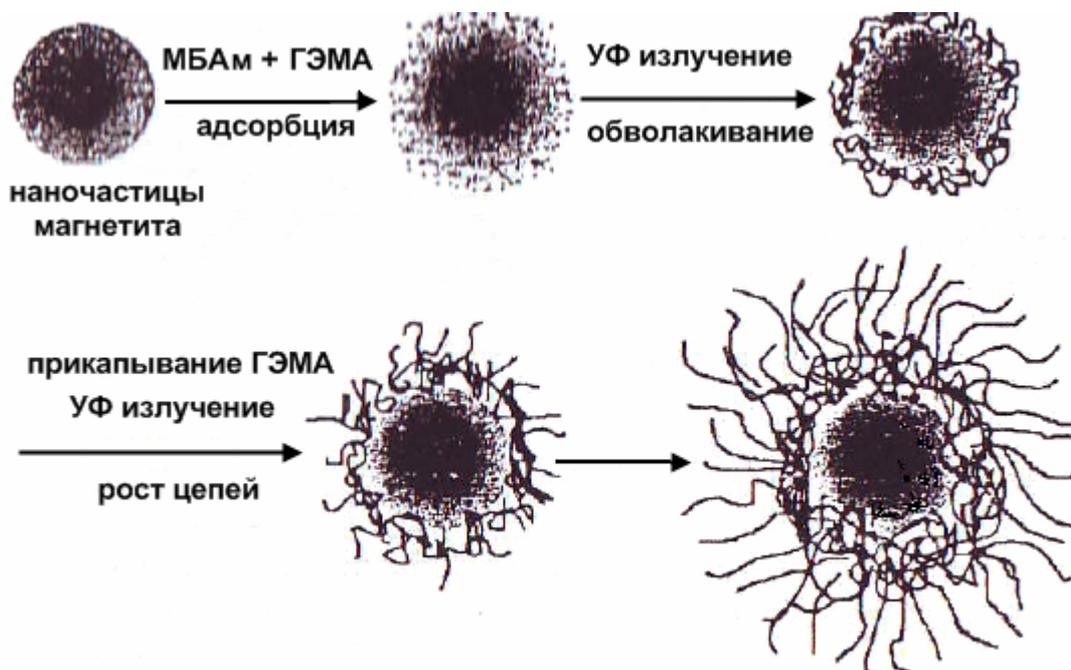


Рис. 6. Схематическое представление синтеза магнитного микрогеля [87].

Таким образом, целенаправленно комбинируя вещества предшественники, учитывая их химическую природу, варьируя концентрации компонентов, молекулярную массу полимера, соотношение полимера и солей металла, подбирая условия синтеза (температуру, рН, растворитель), можно синтезировать материал заданного состава и морфологии.

Особое внимание в процессе получения гибридного композита заслуживает природа межфазных взаимодействий, которая может определяться силами Ван-дер-Ваальса, водородными связями, гидрофильно-гидрофобными взаимодействиями, а также ковалентными или ионными связями. Возникающие разные по природе и силе взаимодействия и связи на молеку-

лярном и надмолекулярном уровнях между полимерными органическими макромолекулами и неорганическими наноструктурами будут определять комплекс свойств органо-неорганических гибридных гелей.

### Свойства нанокомпозитных гелей и микрогелей

#### Оптические свойства

Характерную чувствительность на световое излучение определенных длин волн демонстрируют гибридные композиты с наночастицами благородных металлов, которые могут быть распределены как в матрице полимерного геля, так и закапсулированы внутри микрогелевых частиц. Другие внешние факторы, например, температура и pH, вызывающие изменение размеров гелей в результате процессов сжатия или (де)сорбции различных количеств растворителей, затрагивают поведение цепей органического полимера. Совокупный ответ нанокомпозита на внешние стимулы является наиболее быстрым и сильным.

Нанокомпозит, состоящий из геля ПНИПАм и стабилизированных ПЭГ наностержней золота способен претерпевать переход коллапс/набухание не только при изменении температуры (температуры фазового перехода –  $T_{\text{фп}}$ ), на которую реагирует ПНИПАм ( $T_{\text{фп}}=32^{\circ}\text{C}$ ), но и на действие ИК-излучения, что является проявлением свойств наностержней [33, 43]. Более быстрый отклик на световую волну, а не на изменение температуры, авторы связывают с отсутствием ряда ступеней в механизме сжатия гибридного геля. Наностержни золота поглощают в 3 раза больше световых волн, чем вода, иммобилизованная в геле без нанофазы, что приводит к моментальному образованию ямки в гибридном геле на месте действия облучения и последующему росту суженной области. Показано, что в случае, когда стимулом процесса является ИК-излучение, скорость изменения объема геля сильно зависит от концентрации внедренных наночастиц; мощность облучения менее значимо влияет на этот параметр.

Картину резкого изменения размера нанокомпозита наблюдали при действии на него лазером [43]. При нагреве до  $30^{\circ}\text{C}$  и облучении при  $\lambda=810$  нм размер нанокомпозитных микрогелевых частиц поли(НИПАм-АК)/Au резко изменялся на  $53\pm 1.4\%$  (рис. 7). Контрольный эксперимент был проведен для органических гелевых частиц не допированных наночастицами; их размер изменялся лишь на  $10\pm 1.4\%$ . Широкое варьирование размера нанокомпозитного материала авторы связывают с локальным нагреванием микрогелевых частиц, что приводит к переходу световой энергии наностержней Au в тепловую.

По абсорбционным спектрам гибридного композита, содержащего наночастицы благородных металлов, можно контролировать содержание компонентов, качественно определять структурные изменения материала. Данные абсорбционных спектров позволяют определить толщину органической оболочки микрогелей, имеющих в качестве ядра наночастицы Au или Ag. Для наночастиц золота характерным является наличие полосы плазмонного резонанса при 520-540 нм (в зависимости от размера наночастиц), с появлением гидрогелевой оболочки и ростом ее толщины интенсивность полосы ослабевает [52, 88, 89]. В случае варьирования концентрации сшивающего агента ЦБАм в ПНИПАм/Au гибридном геле на абсорбционном спектре фиксировали сдвиг в область более низких значений длин волн (т. е. происходило изменение содержания компонентов) [35]. Аналогичный сдвиг регистрировали и при фазовом переходе золотосодержащего гибридного геля (структурные изменения материала) [90]. Однако отмечено, что смещение полосы абсорбционного поглощения не наблюдается для ПНИПАм/Au гибридного геля, в котором частицы Au были получены *in situ*.

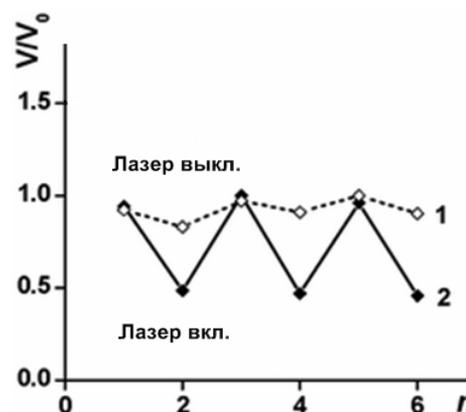


Рис. 7. Зависимость изменения объема органического (1) и нанокомпозитного (2) поли(НИПАм-АК) микрогелей от количества циклов (n) включения и выключения лазера [41].

На оптические свойства нанокомпозитных микрогелей поли(НИПАм-АК-ГЕА)/Ag влияют pH и температура окружающей среды. Интересна зависимость фотолюминесценции от длины волны при разных значениях кислотности на примере микрогеля поли(НИПАм-АК-ГЕА)/Ag [36]. Нанокомпозитные микрогели, синтезированные при низких значениях pH ( $\text{pH}=3.92-4.41$ ), обладали слабой интенсивностью фотолюминесценции, так как в этих условиях АК не была целиком депротонирована ( $\text{pK}_a=4.25$ ) и находилась в не набухом состоянии. При значениях pH, близких к нейтральным ( $\text{pH}=5.04-8.34$ ), АК полностью ионизована, эмиссионный пик фотолюминесценции сдвигается в красную область. Если реакцию синтеза нанокомпозита

проводить в сильнощелочной среде ( $\text{pH}=8.89$ ), то фотолуминесценция у образованного гибридного микрогеля отсутствовала из-за образования нефлюоресцирующего осадка  $\text{AgOH}$ .

#### Магнитные свойства

Уникальность магнитных наночастиц (металлический кобальт, никель, железо; оксиды никеля, железа, кобальта, марганца; ферриты металлов) заключается в проявлении у них суперпарамагнетизма, т.е. такие структуры характеризуются нулевой коэрцитивной силой и отсутствием намагниченности. Обусловлено это тем, что меньше определенного критического размера частиц (а для каждого материала он индивидуален) изменение намагниченности уже не связано с движением доменных стенок. Так как наноструктуры становятся однодоменными, то основное влияние на магнитные свойства материала оказывают только тепловые флуктуации (термическая активация). Поэтому при внедрении таких наночастиц в матрицу полимерного геля можно ожидать получение нанокompозитного материала, способного претерпевать структурные изменения при действии магнитного поля. Причем изменение формы и подвижность нанокompозитного материала будут обусловлены эластичным поведением цепей органического полимера, а стимулом для этого станет чувствительность наночастиц к воздействию магнитного поля.

Если сравнивать скорость отклика и степень изменения объема двух гелей, содержащего и не содержащего магнитные наночастицы, то при действии магнитного поля цикл коллапс/набухание для гибридного геля будет происходить гораздо быстрее, а диапазон варьирования пористости этого материала гораздо шире [76]. При действии магнитного поля наночастицы притягиваются друг к другу, что вызывает образование агломератов и, следовательно, сужение пор нанокompозита, а в дальнейшем, возможна и физическая деформация геля [81]. Чтобы максимально долго сохранять изначальные свойства полифункционального нанокompозита и ослабить напряжение при деформации полимерной матрицы, следует учитывать и контролировать продолжительность действия прикладываемого переменного магнитного поля [13, 76].

Магнитные характеристики (прежде всего  $H_c$ ) зависят как от размера частиц магнитного компонента, так и от взаимодействий между наночастицами [71, 81]. О влиянии размерного эффекта на магнитные свойства химически сшитого геля  $\text{PVC}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  судили по кривым намагничивания образцов с разным размером частиц, далеко отстоящих друг от друга и не образующих агрегатов (композиции с низким содержанием дисперсного компонента). Значение коэрцитивной силы при наличии агрегации первичных частиц может на порядок превышать

значение  $H_c$  для случая, когда агрегация либо отсутствует, либо ее степень незначительна:  $90 \cdot 10^{-4}$  и  $9 \cdot 10^{-4}$  Тл для композиций на основе геля I и II, соответственно [71] (обозначения гелей приведены выше по тексту в разделе «Наночастицы, инкорпорированные в органический полимерный гель»).

Идентичную зависимость магнитных характеристик от размера наночастиц наблюдали для физически сшитого гибридного геля  $\text{PVC}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  [76]. Отсутствие петли гистерезиса и соответственно меньшее значение коэрцитивной силы остается характерным показателем однодоменных наночастиц, распределенных в матрице гидрогеля. Значение намагниченности насыщения было выше для частиц с большим размером (рис. 8).

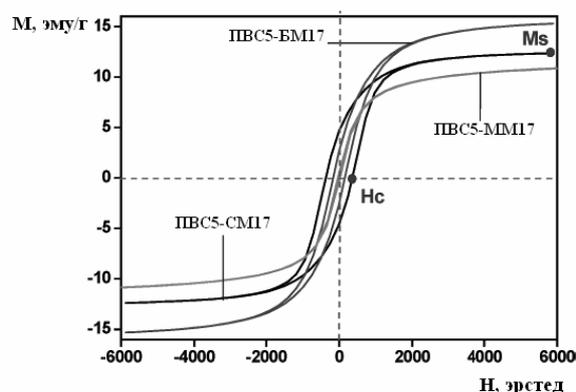


Рис. 8. Петля гистерезиса для гибридных гелей с инкорпорированными наночастицами магнетита разного размера. Большие магнитные частицы (БМ) имели размер 150-500 нм, средние (СМ) – 40-60 нм, маленькие (ММ) – 5-10 нм [76].

Реакция всего нанокompозита на действие приложенного магнитного поля зависит и от соотношения компонентов; с уменьшением плотности сшивки микрогель становится более чувствительным к действию магнитного поля [91].

При покрытии магнитных наночастиц оболочкой из гидрогеля, суперпарамагнитные свойства частиц сохраняются. Действительно, нанокompозитные микрогели также характеризуются отсутствием петли гистерезиса, то есть очень малыми значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, однако величина намагниченности насыщения такого коллоидного раствора значительно ниже, чем то же значение для «голых наночастиц» [87]. Например, у нанокompозитного микрогеля состава  $\text{ПГЭМА}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  это может происходить либо вследствие немагнитной природы полимерной оболочки, либо по причине частичного окисления поверхности наночастиц магнетита в процессе полимеризации вплоть до образования следовых количеств магемита, чье значение намагниченности насыщения ( $76 \text{ эму/г}$ ) заметно меньше того же параметра для компактного магнетита ( $92 \text{ эму/г}$ ).

### Процессы набухания и сорбция/десорбция

В определенных условиях окружающей среды скорость сорбции и величина равновесной степени набухания будут определяться химическим составом цепей полимера и частотой сетки геля. Для нанокомпозитных гелей число параметров для регулирования этих свойств возрастает. К ним могут быть отнесены концентрация и размер включенных наночастиц, появление дополнительных физических сшивок между цепями полимера и наночастицами, чувствительность гибридного материала к излучениям разной природы или магнитному полю.

Сорбционная способность нанокомпозитных гелей на примере систем ПВС/Au изучена в работе [84]. Показано, что пленки нанокомпозитного геля с разным массовым содержанием неорганической нанофазы сорбируют больше паров воды (рис. 9), чем пленка, политая из раствора ПВС, что связано с изменением надмолекулярной упаковки макромолекулярных цепей ПВС с введением наноструктур. С ростом концентрации и размера наночастиц равновесная степень набухания гелей повышалась, поскольку большая часть воды сорбировалась именно в полостях вокруг узлов сетки – наночастиц золота, а объем полостей прямо пропорционален размеру частиц. При увеличении молекулярной массы ПВС, использованного для получения нанокомпозита, увеличивались не только величина равновесной степени набухания и проницаемость нанокомпозитных пленок, но и механическая прочность геля. Для серии нанокомпозитных гелей ПСВ<sub>НМ</sub>/Au равновесная степень набухания повышалась с ростом размера наночастиц золота, и эта тенденция присутствовала независимо от значения давления паров воды ( $P/P_S$ ) [84].

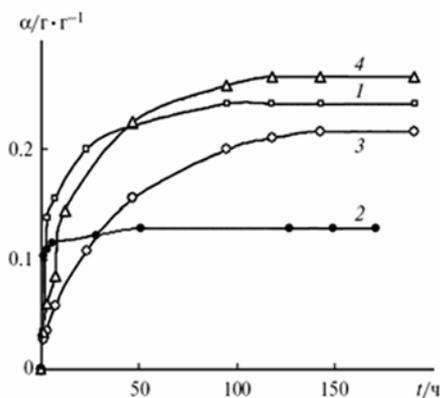


Рис. 9. Кинетические кривые сорбции паров воды при  $P/P_S=0.42$  сухих пленок: ПВС<sub>НМ</sub>/Au<sub>станд</sub> (1); ПВС<sub>НМ</sub> (2); ПВС<sub>НМ</sub>/Au<sub>нед</sub> (3); ПВС<sub>НМ</sub>/Au<sub>изб</sub> (4) [84].

Исследования физико-химических свойств золотосодержащего ПНИПАм геля разного состава и морфологии были проведены в работе [35]. Было показано, что низкосшитые гибридные композиты набухают легче, а уменьшение содержания сшивающего агента способно

увеличить гибкость всего материала [31, 35]. Введение в систему наночастиц золота увеличивало равновесную степень набухания и приводило к росту  $T_{фп}$  всего нанокомпозита. Основываясь на данных УФ-спектров было доказано, что при уменьшении содержания сшивающего агента размер частиц становился больше и, как следствие, увеличивалась их агрегация. Авторы связывают эти эффекты с окислением дисульфидных групп ЦБАм при образовании наночастиц золота.

Размер нанокомпозитного микрогеля поли(НИПАм-МК)/Au в набухом состоянии был на 7 % меньше по сравнению с соответствующим полимерным гелем без наночастиц [85]. Различия в степени набухания связывают с более высоким значением ионной силы гибрида и появлением физических сшивок между цепями полимерной оболочки и поверхностью наностержней золота. Тот же эффект, но в меньшей степени, проявлялся при сополимеризации ПНИПАм с гидрофобными сомономерами. Размер набухшего нанокомпозитного микрогеля поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК/Au при 40°C и  $pH=7$  меньше по сравнению с соответствующими органическими гелевыми частицами поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК; в целом поведение нанокомпозитного микрогеля при изменении температуры идентично поведению геля поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК.

По механизму отсутствия/наличия электростатического отталкивания полимерных цепей происходит сжатие гибридного геля при увеличении температуры или набухание при охлаждении образца (рис. 10а) [52]. Введение 6 мас. % АК в золотосодержащий гибридный гель, по мнению авторов, должно было бы привести к увеличению значения  $T_{фп}$  ПНИПАм с 32 до 34°C. Однако наблюдалось резкое снижение диаметра микрогелевых частиц в области 30-45°C (рис. 10 б), что служило явным доказательством коллапса нанокомпозитного материала именно в этом диапазоне значений температуры. Изменение происходило за счет сжатия макромолекул в полимерном геле.

Инкорпорирование неорганического компонента (стабилизированных ПЭГ нанопроволок Au) в матрицу ПНИПАм геля практически не влияет на значение  $T_{фп}$  [33]. Однако степень набухания нанокомпозита является очень чувствительной характеристикой от концентрации наночастиц: гидрогели с их меньшим содержанием (от 0 до 10  $\mu M$ ) проявляют не такое сильное и резкое сокращение, как композиты с более высоким содержанием нанопроволок золота (100  $\mu M$ ). Авторы отмечали, что механизмы процесса коллапс/набухание гелей и аналогичных им гибридных гелей резко отличаются. Коллапс для нанокомпозитов происходит при действии ИК-излучения: на месте воздействия образуется

ямка, и, после определенного индукционного периода, появляется суженная область, которая постепенно начинает расти по длине, и это характерно только для нанокompозитов. Определены минимальные значения силы излучения и концентрации наночастиц, что свидетельствует о зависимости степени коллапса образца от фо-

тотермического преобразования света гибридным гелем. Воспроизведение формы и размера нанокompозита при повторных циклах коллапс/набухание более десятка раз говорит о том, что агрегации частиц не происходит, а значит, полимерные цепи эффективно стабилизируют поверхность наностержней золота.

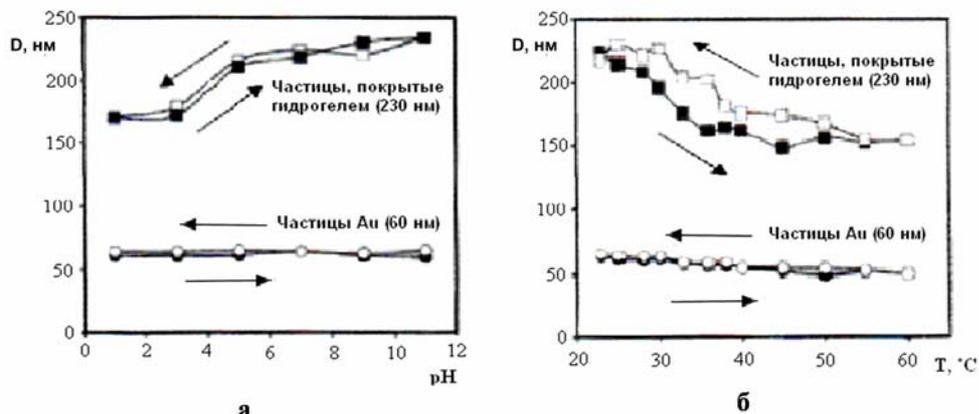


Рис. 10. Изменение гидродинамического диаметра непокрытых и покрытых гидрогелем частиц золота как функции от pH (а) и температуры (б) [52].

Чувствительным параметром к наличию наночастиц является испускающая способность (т. е. выброс вещества) гибридного геля на основе коллагена с внедренными магнитными частицами [81]. Скорость испускания введенного в такой нанокompозит декстрана увеличивалась с ростом концентрации наночастиц в гибридном геле, но лишь до определенного значения, равного 1 мг/мл. Этот эффект может быть связан с изменением объема гибридного геля, т.к. при большем содержании магнитных частиц, происходило бы их агрегирование, что блокировало поры между цепями полимера, значительно уменьшая скорость испускания декстрана.

**Структурно-механические свойства**

Наночастицы, внедренные в гели, отличаются от микрочастиц тем, что не вносят в материал механических деформаций, т.е. сохраняют морфологию нативного органического геля [81]. Сильное межфазное взаимодействие между органической матрицей и неорганическими наночастицами приводит к увеличению прочностных показателей гибридных гелей.

Значимым параметром, влияющим на реологические свойства и физические характеристики гибридного геля состава ПАК/нано-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, являлась продолжительность действия прикладываемой силы [78]. Реологические измерения этанольной дисперсии ПАК/нано-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проводили, помещая исследуемый раствор в зазор между коаксиальными цилиндрами. Было установлено, что при действии силы от 5 ч и более высокоэластичные свойства исследуемой дисперсии резко увеличиваются, за счет чего наблюдается переход из состояния жидкости в гелеобразное состояние [78]. По мере увеличения времени эксперимента, росла и степень сшивки между цепями полимера и поверхностью наночастиц, приводя к возрастанию таких параметров, как динамический модуль упругости (G'), податливость (G''), комплексная вязкость (η\*) (рис. 11). Под сшивкой в данном случае авторы подразумевали координационное взаимодействие между карбонильными группами ПАК и поверхностью наночастиц магнетита, что было доказано ими не только увеличением механических показателей нанокompозита, но и данными ИК-спектроскопии.

логические свойства и физические характеристики гибридного геля состава ПАК/нано-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, являлась продолжительность действия прикладываемой силы [78]. Реологические измерения этанольной дисперсии ПАК/нано-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проводили, помещая исследуемый раствор в зазор между коаксиальными цилиндрами. Было установлено, что при действии силы от 5 ч и более высокоэластичные свойства исследуемой дисперсии резко увеличиваются, за счет чего наблюдается переход из состояния жидкости в гелеобразное состояние [78]. По мере увеличения времени эксперимента, росла и степень сшивки между цепями полимера и поверхностью наночастиц, приводя к возрастанию таких параметров, как динамический модуль упругости (G'), податливость (G''), комплексная вязкость (η\*) (рис. 11). Под сшивкой в данном случае авторы подразумевали координационное взаимодействие между карбонильными группами ПАК и поверхностью наночастиц магнетита, что было доказано ими не только увеличением механических показателей нанокompозита, но и данными ИК-спектроскопии.

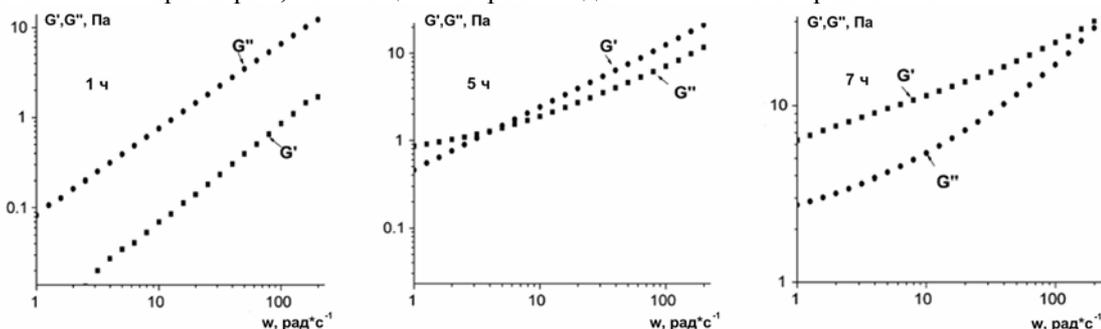


Рис. 11. Зависимость модулей G' и G'' от частоты приложения силы для этанольной дисперсии ПАК/нано-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при различных значениях времени действия силы и контролируемой деформации γ<sub>0</sub>=10 % [78].

Для изучения влияния неорганической составляющей нанокомпозита был проведен анализ механических характеристик гибридного геля, представляющего собой сшитый глутаровым альдегидом (2 мол. %) ПВС (феррогель ПВС), и геля ПВС (1 мол. % глутарового альдегида) без наночастиц [13]. На начальном участке зависимость напряжение-деформация для обоих образцов согласуется с законом Гука (рис. 12). При деформации от 5.4 до 8.1 % к образцам было приложено постоянное магнитное поле, наклон кривой растяжения гибридного геля уменьшился, что свидетельствует об изменении модуля упругости нанокомпозита под действием магнитного поля, тогда как наклон кривой ненаполненного геля ПВС оставался прежним.

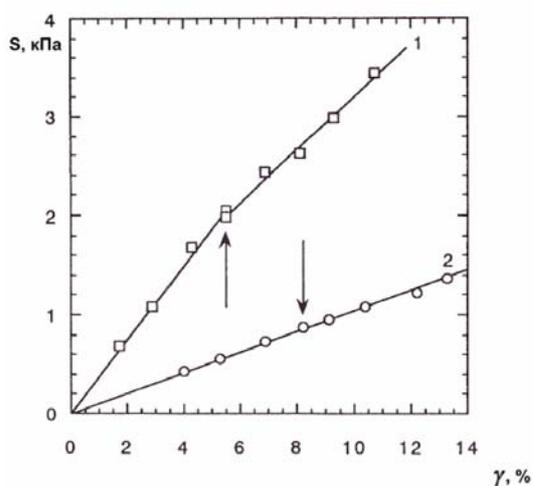


Рис. 12. Диаграмма напряжение-деформация феррогеля ПВС (1) и геля ПВС (2) [13].

Механические свойства нанокомпозитных материалов сильно зависят от содержания в них неорганических включений нанометрового размера [9, 52, 92]. Авторы, исследовавшие влияние различных сомономеров при сшивке *N*-1-(карбоксиил)-амид ундекановой кислоты с поверхностью наночастиц золота, определили оптимальную концентрацию неорганического компонента, при которой жесткость всего композита максимальна [92]. Если в качестве сомономера взять додекантиол, то значение предела текучести наногеля (430 Па) достигается при

2.17 мас. % наночастиц, что в несколько раз превышает то же значение для исходного полимера (160 Па); причем в гомологичном ряду алкантиолов с увеличением длины цепи сополимера жесткость композитов возрастает.

Стоит подчеркнуть, что, вне зависимости от природы внедренных частиц, механические свойства геля (жесткость, прочность) при инкорпорировании неорганической нанофазы до определенного значения концентрации резко возрастают [92].

#### Термочувствительные свойства

Для регулирования скорости и температурного интервала фазового перехода гибридных гелей нередко в процессе их синтеза используют сомомеры, которые одновременно с изменением  $T_{фп}$  связывают по поверхностным группам наночастицы с цепями основного полимера.

Исследуя зависимость состав-свойства гибридного геля путем варьирования сшивающих агентов, а также способа введения наночастиц Au (синтезированных предварительно и полученных *in situ*), авторы доказали, что температура фазового перехода композита с высоким содержанием ЦБАм (3.5 мас. % по отношению к НИПАм) и наночастицами, полученными непосредственно в геле, увеличивается до области физиологических температур (т. е. 40°C, тогда как  $T_{фп}$  нативного геля равняется 34°C); значение равновесного набухания такого гибридного материала в 3-20 раз превышает аналогичный показатель для геля ПНИПАм без наночастиц.

Гибридный микрогель поли(НИПАм-АК)/Au при снижении температуры обладает чуть меньшей способностью к набуханию по сравнению со своим нативным полимерным аналогом (рис. 13 а) [43]. По мнению авторов, различие проявляется вследствие увеличения ионной силы гибридной системы и за счет физической природы связывания полимерных цепей с поверхностью наностержней золота. Скорость набухания допированных nano-Au и недопированных микрогелевых частиц практически не различается (рис. 13 б).

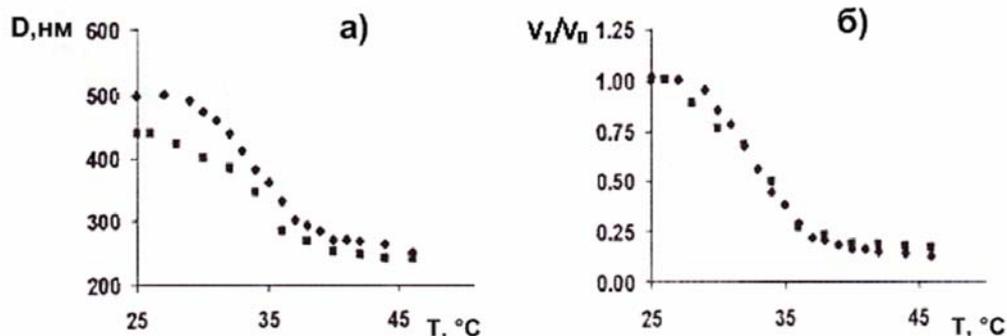


Рис. 13. Зависимость гидродинамического диаметра (а) и скорости набухания (б) от температуры для поли(НИПАм-АК) гелевых частиц (◆) и поли(НИПАм-АК)/Au микрогеля (■) при pH=4 [43].

Изучено влияние содержания сомономерного звена диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) на скорость и резкость фазового перехода композита структуры типа ядро/оболочка поли(НИПАм-со-ДМАЭМА)/(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) [31]. ДМАЭМА сшивает цепи ПНИПАм, увеличивая

разброс по молекулярной массе. Следствием того, что полимерные цепи с разной длиной обладают отличными физико-химическими характеристиками, они демонстрируют фазовый переход при разных температурах, т.е. область фазового перехода становится более размытой (рис. 14).

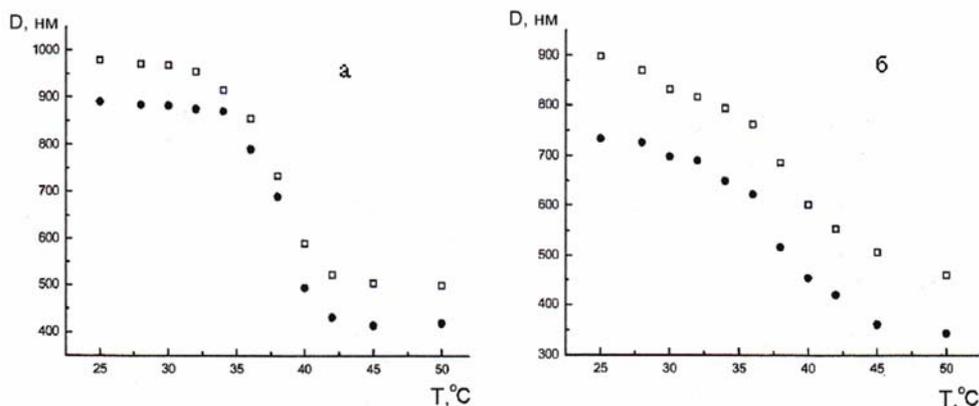


Рис. 14. Гидродинамический диаметр мультисенситивных микросфер как функция от температуры при рН=3 (квадратики) и рН=9 (кружочки): а) образец 4 мас. % ДМАЭМА/(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>); б) образец 8 мас. % ДМАЭМА/(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) [31].

Обобщая, можно утверждать, что свойства нанокомпозитных гелей зависят и могут быть регулированы многими факторами: химической природой, концентрацией и соотношением компонентов; способом и условиями проведения реакции инкорпорирования неорганической нанофазы в матрицу полимерного геля; молекулярной массой полимера и составом сополимера; размером и формой наноструктур; типом связей, лежащих в основе образования сетки геля и плотностью сшивок.

### Применение

Значительное количество исследований нанокомпозитных гелей ориентировано на создание новых материалов-носителей целенаправленной транспортировки и пролонгированного выделения лекарственного средства. Основные требования предъявляемые к ним отражают следующие положения [85]:

- биоинертность;
- стабильность в физиологических условиях (интервал температур 36-41°C, рН=7.4 в буферном растворе) на протяжении определенного времени и при циклическом нагревании и охлаждении;
- наличие перехода коллапс/набухание в физиологических условиях, что имитирует процесс блокировки/выделения лекарственного пре-

парата;

- степень набухания геля должна быть достаточной для последующего эффективного пролонгированного выделения лекарства во внешнюю среду;
- наличие функциональных групп у молекул полимера для связывания с поверхностью наночастиц;
- наночастицы должны удерживаться и сохранять стабильность в гелевой матрице, которая претерпевает неоднократный переход коллапс/набухание в физиологических условиях.

Гибридный гель состава ПВС/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, обладающий высокой эластичностью, способен многократно претерпевать переход из сколлапсированного состояния в набухшее [76]. Интересен механизм испускания лекарства из полости такого нанокомпозитного материала. При включении магнитного поля магнитные моменты частиц выстраиваются по направлению поля, за счет сил притяжения расстояние между наночастицами магнетита начинает уменьшаться, побуждая наночастицы агрегировать. Как результат, происходит резкое сужение пористости феррогеля ПВС/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, при этом его степень набухания падает от 3.81 до 3.33 раз (рис. 15). Такое положение характеризуется как «закрытая конфигурация».

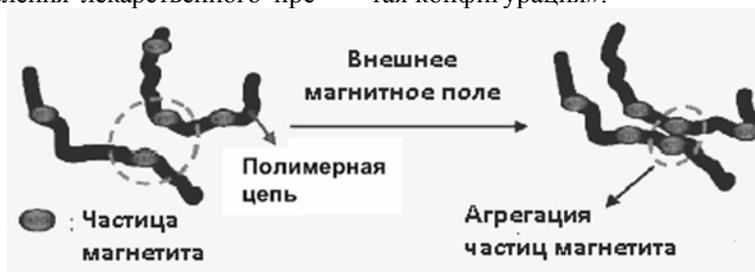


Рис. 15. Схема reagирования участка нанокомпозитного материала при включении магнитного поля, т. е. появление «закрытой» конфигурации вследствие агрегации наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [76].

При снятии магнитного поля влияние частиц друг на друга ослабевает, гибридный гель вновь набухает (степень набухания увеличивается от 3.33 до 3.72), что способствует испусканию лекарства (рис. 16). Важным параметром при работе такого материала является промежуток времени между включенным/выключенным состоянием магнитного поля, так как в состоянии закрытой конфигурации наночастицы могут агломерировать, значительно уменьшая размер пор и кривизну каналов пор, по которым в дальнейшем диффузия лекарства будет затруднена.

Идентичную рассмотренному примеру работу гибридного геля, полимерную матрицу которого составляет желатин, наблюдали в [91],

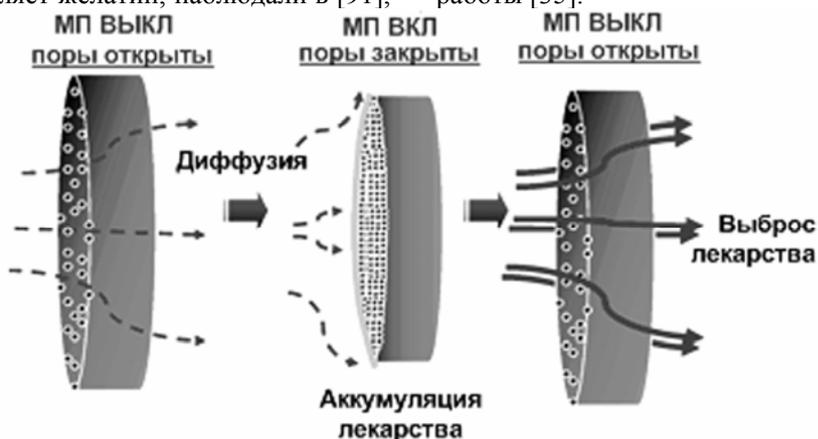


Рис. 16. Механизм испускания лекарства магниточувствительным гелем под действием магнитного поля (МП) [76].

Однако если присутствуют инкорпорированные идентичные микрочастицы, то при подаче переменного магнитного поля они начинают физически деформировать матрицу полимера, зачастую образуя механические повреждения на волокнах геля, что само по себе уже отрицает возможность обратно вернуться к материалу с исходными характеристиками и морфологией. Поэтому лишь наночастицы уместны для внедрения в гель, а их содержание в гибридном материале должно быть четко необходимым. Оптимальная концентрация магнитных частиц, как было найдено авторами [91], составляет 1 мг/мл, превышение этого значения за счет агрегации приводит к закупориванию пор, через которые поступает лекарство.

Гибридные гели с внедренными наночастицами благородных металлов находят применение в качестве антисептических пленок для ран и ожогов, биомедицинских мембран [84]. Переход коллапс/набухание гибридных гелей инициируется фототермически, если в них присутствуют инкапсулированные наночастицы золота [85]. Облучая образцы геля поли(НИПАм-МК) и нанокомпозита состава поли(НИПАм-МК)/нано-Au в течение минуты светом с  $\lambda=809$  нм в фосфатном буферном растворе, поддерживающем значение рН=7.4, выявили, что при действии лазера нанокомпозитный гель претерпевает

т. е. постепенное ухудшение набухающей способности материала. Полагали, что магнитные наночастицы, расположенные в сшитом коллагеновом геле, под действием осциллирующего магнитного поля начинают двигаться, тем самым раздвигая волокна полимера, за счет чего и происходил выброс лекарства; причем рассматриваемый процесс являлся обратимым [81]. При включенном магнитном поле с течением времени имеет место факт постепенной агрегации наночастиц, что приводит к закупориванию пор и, как следствие, «слипанию» полимерных цепей. Предположения о возможности агрегации наночастиц в сколлапсированном состоянии придерживаются и авторы работы [35].

более резкие изменения, чем гель в отсутствие наноструктур (рис. 17).

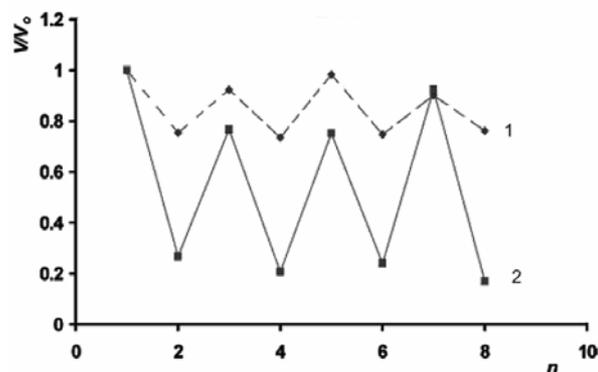


Рис. 17. Изменение степени набухания ( $V/V_0$ ), как функция количества циклов включения/выключения лазера для микрогеля состава поли(НИПАм-МК) при отсутствии (1) и наличии (2) инкорпорированных наночастиц золота.  $V_0$  и  $V$  – объем в исходном состоянии (при 25°C) и при облучении, соответственно [85].

Отмечено, что диаметр нанокомпозитных частиц микрогеля на 7 % меньше размера соответствующих частиц геля, что может быть вызвано более высокой ионной силой гибридных систем и физической природой взаимодействия органической и неорганической фаз.

Мягкие манипуляторы на основе гелей,

позволяющие в перспективе создать робота, чьи движения напоминали бы человеческие – и это одна из быстро развивающихся областей применения полимерных сеток. В ходе исследований с инкорпорированными магнитными наночастицами были созданы искусственные мускулы. Для создания искусственных мускулов, обладающих свойством суперпарамагнетизма, используют однодоменные магнитные частицы, размер которых обычно составляет 10 нм, их содержание в нанокompозите, как правило, не превышает 5 мас. %. Китайскими учеными было предложено сделать манипуляторы на основе геля ПВС с наночастицами магнетита (~7 нм) [93, 94]. Наиболее часто в литературе встречается описание магнитных гелей состава ПВС/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [95]; ПВС/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [96]. Эти материалы способны совершать многообразные движения, которые тонко контролируются магнитным полем, подаваемым с компьютера. Ответ такого геля на внешнее магнитное поле составляет десятые доли секунды.

Нанонаполнитель в магнитосодержащих нанокompозитных гелях гасит удары пуль, осколков и даже ударную волну от близкого взрыва [97]. В настоящее время активно разрабатывают одежду для солдат, которая бы не только защищала от пуль, но и помогала при переносе оружия и боеприпасов, а также сама очищалась от ядовитых загрязнений. Есть прототипы: насыщенный наночастицами железа гель превращается в броню при включении магнитного поля, а затем опять возвращается в первоначальное состояние при его выключении [98].



Рис. 18. Использование нанокompозитов в качестве упаковки для пищевых продуктов.

В последнее время появляется все больше публикаций, посвященных новшествам при создании упаковочных материалов для пищевых продуктов. [99-102]. На основе рассматриваемых гибридных систем разрабатывают упаковки (рис. 18), предотвращающие проникновение вредных газов и способствующие сохранению продуктов в определенном интервале температур, и способные дополнительно информировать потребителя о сроке годности про-

дукта и его составе [103].

Например, наночастицы оксида цинка препятствуют проникновению УФ лучей в упаковку, обладают еще и антимикробным воздействием. В качестве детектора (сенсора) проникновения кислорода в упаковку можно использовать густосшитый гибридный гель, в составе которого находятся наночастицы магнетита: по уровню окисления стенки упаковки будут менять цвет от черного (магнетит) до коричневого (окисленная форма магнетита – магемит) [101].

В полимерные гели, содержащие нанопоры, ученые намерены вносить вкусовые добавки и красители, чтобы потребитель сам мог регулировать концентрации и содержание ингредиентов согласно своим вкусовым пристрастиям. Предполагается, что на поверхности такого контейнера, будет располагаться ряд кнопок, порядка 20, при нажатии которых простая вода будет приобретать определенный вкус, цвет, аромат.

Химиком Пьеро Бальони (Piero Baglioni) из Университета Флоренции был создан очищающий гель (рис. 19), который абсолютно безопасен для произведений искусства, будь то фреска, картина, написанная маслом или мраморная статуя [97]. Для создания такой полимерной губки (размер пор  $\approx 30$  нм) были использованы ПЭГ и малеиновый ангидрид, шитые акриламидом и МБам, пропитанные наночастицами кобальта и оксида железа, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (8 нм). Поры в этой губке заполнены специальными микроэмульсиями, которые очищают произведение искусства, а удаление губки с поверхности возможно при помощи обычных магнитов.

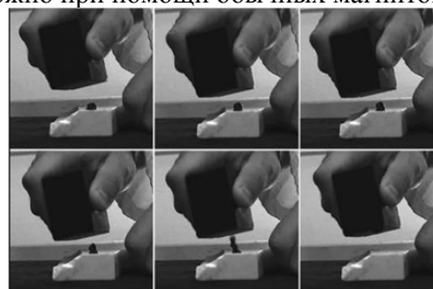


Рис. 19. Изображения, иллюстрирующие последовательность удаления магнитного нанокompозитного геля, современной очищающей губки, с поверхности мрамора [97].

## Заключение

Несомненно, объединение органического полимера, в частности стимулочувствительного, и неорганической наноразмерной фазы в единый материал, нанокompозитный гель, предопределяет его исключительные свойства и увеличивает функциональность, благодаря способности к отклику на ряд определенных внешних воздействий. Несмотря на огромное количество научных публикаций, посвященных рассмотренным объектам, остается еще много вопросов по

выявлению механизма образования гибридных систем, природы взаимодействия компонентов; поиска универсального метода синтеза нанокompозитов с определенной структурой и заданными параметрами свойств.

Взаимосвязь структура-свойства на примере таких гибридных гелей особенно четко выражена. Например, оптические свойства наночастиц лучше проявляются в нанокompозитной микрогелевой оболочке (структура ядро/оболочка), чем в макрообъекте – геле с включенными частицами. К достоинствам последних можно

отнести способность образовывать тонкие пленки или объемный материал требуемой формы, а если проводить синтез, например, при действии магнитного поля, то можно получать высокоорганизованный (высокоструктурированный) материал.

В целом, нанокompозитные гели являются не только интересными и перспективными объектами для исследований, но и вторгшимися в различные области практического использования, расширив возможности традиционных предметов.

#### Список сокращений

ПВС – поливиниловый спирт; ПЭГ – полиэтиленгликоль; ПАК – полиакриловая кислота; ПНИПАм – поли-*N*-изопропилакриламид; ПГЭМА – поли-2-гидроксиэтилметакрилат; АК – акриловая кислота; МК – малеиновая кислота; НИПАм – *N*-изопропилакриламид; НИПМАм – *N*-изопропилметакриламид; МБАм – *N,N'*-метиленабисакриламид; ЦБАм – *N,N'*-цистаминабисакриламид; ГЭА – 2-гидроксиэтилакрилат; ГЭМА – 2-гидроксиэтилметакрилат; ДМАЭМА – диметиламиноэтилметакрилат; ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид; ТГК – тиогликолевая кислота; ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия; УФ-спектры – ультрафиолетовые спектры; ПАВ – поверхностно-активное вещество; НКТР – нижняя критическая температура растворения;  $T_{\text{фт}}$  – температура фазового перехода.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Seregina M.V., Bronstein L.M., Platonova O.A., Chernyshov D.M., Valetsky P.M., Hartmann J., Wenz E., Antonietti M. Preparation of noble-metal colloids in block copolymer micelles and their catalytic properties in hydrogenation // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. № 4. P. 923–931.
2. Sulman E., Bodrova Y., Matveeva V., Semagina N., Cerveny L., Kurtc V., Bronstein L., Platonova O., Valetsky P. Hydrogenation of dehydrolinalool with novel catalyst derived from Pd colloids stabilized in micelle cores of polystyrene-poly-4-vinyl-pyridine block copolymers // *Appl. Catal. A.* 1999. V. 176. № 1. P. 75–81.
3. Yu W., Liu M., Liu H., Zheng J. Preparation of polymer-stabilized noble metal colloids // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 210. № 1. P. 218–221.
4. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // *Успехи химии.* 2000. Т. 10. № 69. С. 899–923.
5. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокompозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева).* 2002. Т. XLVI. № 5. С. 64–73.
6. Чвалун С.Н. Наноструктурированные полимерные гибридные материалы // *М.: НИФХИ. Труды VII сессии «Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов».* 2002. Т. 2. С. 158–184.
7. Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерах: получение, структура, свойства // *М.: НИФХИ. Труды VII сессии «Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов».* 2002. Т. 1. С. 185–204.
8. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. № 4. P. 1025–1102.
9. Wang X., Mitchell D.R.G., Prince K., Atanacio A.J. Gold nanoparticle incorporation into porous titania networks using an agarose gel templating technique for photocatalytic applications // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 12. P. 3917–3926.
10. Guo L., Huang Q.J., Li X.J., Yang S. PVP-coated iron nanocrystals: Anhydrous synthesis, characterization, and electrocatalysis for two species // *Langmuir.* 2006. V. 22. № 18. P. 7867–7872.
11. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах // *Высокомолекулярн. соединения. Сер. Б.* 2006. Т. 48. № 8. С. 1531–1544.
12. Yu-Shen L., Haynes C.L. Synthesis and characterization of biocompatible and size-tunable multifunctional porous silica nanoparticles // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 17. P. 3979–3986.
13. Mitsumata T., Ikeda K., Gong J.P., Osada Y. Magnetism and compressive modulus of magnetic fluid containing gels // *Appl. Phys.* 1999. V. 85. № 12. P. 8451–8455.
14. Наука в Иране. Научный электронный журнал. 2009. Т. 1. 21 с. URL: <http://srir.ru/words/Nano.pdf>
15. Mehta V., Kanze B., Srinivasan K., Kerkar A. V. Asphalt nanocomposite-based roofing products: pat. PCT/US2007/007012 US. 11/385,597; fill. 21.03.2006; publ. 27.09.2007, WO/2007/109314.
16. Kutschera M., Breiner T., Wiese H., Leidl M., Bräu M. Nano-modification of building materials for sustainable construction // *Nanotechnology in Construction.* 2009. V. 3. P. 275–280.
17. Asadi G., Mousavi M. Application of nanotechnology in food packaging // *Abstracts of the 13th World Congress of Food Science & Technology «IUFOST-2006».* – Nantes, France, 2006. P. 799–800.

18. Park T.G., Hoffman A.S. Thermal cycling effects on the bioreactor performances of immobilized  $\beta$ -galactosidase in temperature-sensitive hydrogel beads // *Enzyme Microb. Tech.* 1993. V. 15. P. 476–482.
19. Kokufuta E., Zhang Y.-Q., Tanaka T. Saccharide-sensitive phase transition of a lectin-loaded gel // *Nature*. 1991. V. 35. № 6324. P. 302–304.
20. Hoffman A.S., DeRossi D., Kajiwaru K., Osada Y., Yamauchi A. *Polymer gels: Fundamentals and biomedical applications*. – New York: Plenum Press, 1991. P. 289–297.
21. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 1. С. 60–89.
22. Mayer A.B., Mark J.E., Morris R.E. Palladium and platinum nanocatalysts protected by amphiphilic block copolymers // *Polym. J.* 1998. V. 30. № 3. P. 197–205.
23. Li Y., El-Sayed M.A. The effect of stabilizers on the catalytic activity and stability of Pd colloidal nanoparticles in the Suzuki reactions in aqueous solution // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 37. P. 8938–8943.
24. Zhou C.H., Tong D.S., Bao M., Du Z.X., Ge Z.H., Li X.N. Generation and characterization of catalytic nanocomposite materials of highly isolated iron nanoparticles dispersed in clays // *Topics in Catalysis*. 2007. V. 39. № 3-4. P. 213–219.
25. Wulff G., Chong B.-O., Kolb U. Soluble single-molecule nanogels of controlled structure as a matrix for efficient artificial enzymes // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006. V. 45. № 18. P. 2955–2958.
26. Филиппова О.Е. “Восприимчивые” полимерные гели // *Высокомолекулярн. соединения. Сер. С*. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328–2352.
27. Kopeček J., Yang J. Hydrogels as smart biomaterials // *Polym. Int.* 2007. V. 56. № 9. P. 1078–1098.
28. Osada Y., Gong J.P., Tanaka Y. Polymer gels // *J. Macromol. Sci.* 2004. V. C44. P. 87–112.
29. Soppimath K.S., Aminabhavi T.M., Dave A.M., Kumbar S.G., Rudzinski W.E. Stimulus-responsive «smart» hydrogels as novel drug delivery systems // *Drug Develop. & Ind. Pharmacy*. 2002. V. 28. № 8. P. 957–974.
30. Nayak S., Lyon L.A. Soft nanotechnology with soft nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2005. V. 44. № 47. P. 7686–7708.
31. Cai J., Guo J., Ji M., Yang W., Wang C., Fu S. Preparation and characterization of multiresponsive polymer composite microspheres with core-shell structure // *Colloid Polym. Sci.* 2007. V. 285. № 14. P. 1607–1615.
32. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты // *Природа*. 2000. № 7. С. 1–13.
33. Shiotani A., Mori T., Niidome T., Niidome Y., Katayama Y. Stable incorporation of gold nanorods into N-isopropylacrylamide hydrogels and their rapid shrinkage induced by near-infrared laser irradiation // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 7. P. 4012–4018.
34. Miravet J.F., Escuder B. Pyridine-functionalised ambidextrous gelators: Towards catalytic gels // *Chem. Commun.* 2005. V. 46. P. 5796–5798.
35. Pong F.Y., Lee M., Bell J.R., Flynn N.T. Thermo-responsive behavior of poly-(*n*-isopropylacrylamide) hydrogels containing gold nanostructures // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 8. P. 3851–3857.
36. Zhang J., Xu S., Kumacheva E. Photogeneration of fluorescent silver nanoclusters in polymer microgels // *Adv. Materials*. 2005. V. 17. № 19. P. 2336–2340.
37. Albornoz C., Jacobo S.E. Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluids // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 305. № 1. P. 12–15.
38. Mackenzie J.D., Bescher E.P. Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. № 9. P. 810–818.
39. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В. Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия // *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 3-4. С. 82–86.
40. Яценко А.М., Иноземцева О.А., Горин Д.А. Нанокомпозитные микрокапсулы, содержащие наночастицы коллоидного золота и магнетита: формирование и характеристика // *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 5-6. С. 121–125.
41. Dong L., Yan Q., Hoffman A.S. Controlled release of amylase from a thermal and pH sensitive, macroporous hydrogel // *J. Control. Release*. 1992. V. 19. № 1-3. P. 171–178.
42. Park T. Temperature modulated protein release from pH/temperature-sensitive hydrogels // *Biomaterials*. 1999. V. 20. № 6. P. 517–521.
43. Gorelikov I., Field L.M., Kumacheva E. Hybrid microgels photoresponsive in the near-infrared spectral range // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 49. P. 15938–15939.
44. Kajiwaru K., Osada Y., Yamauchi A. *Polymer gels. Fundamentals and biomedical applications* / Ed. D. DeRossi, K. Kajiwaru, Y. Osada, A. Yamauchi. – New York; London: Plenum Press, 1991. 237 p.
45. Okano T., Bae Y.H., Jacobs H., Kim S.W. Thermally on-off switching polymers for drug permeation and release // *J. Control. Release*. 1990. V. 11. № 1-3. P. 255–265.
46. Dong L.C., Hoffman A.S. A novel approach for preparation of pH-sensitive hydrogels for enteric drug delivery // *J. Control. Release*. 1991. V. 15. № 2. P. 141–152.
47. Li H., Chen Yu., Ruan Ch., Gao W., Yu X. Preparation of organic-inorganic multifunctional nanocomposite coating via sol-gel routes // *J. Nanoparticle Res.* 2001. V. 3. № 5-6. P. 495–497.
48. Ray S., Das A.K., Banerjee A. Smart oligopeptide gels: *in situ* formation and stabilization of gold and silver

- nanoparticles within supramolecular organogel networks // Chem. Commun. 2006. № 26. P. 2816–2818.
49. Singh N., Lyon L.A. Au nanoparticle templated synthesis of pNIPAm nanogels // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 4. P. 719–726.
50. Serizawa T., Uemura M., Kaneko T., Akashi M. Rapid and controlled deswelling of porous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by the templating of interpenetrated nanoporous silica particles // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2002. V. 40. № 20. P. 3542–3547.
51. Serizawa T., Wakita K., Akashi M. Rapid deswelling of porous poly-(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by incorporation of silica particles // Macromolecules. 2002. V. 35. № 1. P. 10–12.
52. Jun-Hyun Kim, Lee T.R. Thermo- and pH-responsive hydrogel-coated gold nanoparticles // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 19. P. 3647–3651.
53. Tsunouama H., Sakurai H., Ichikuni N., Negishi Y., Tsukuda T. Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanostructures for aerobic alcohol oxidation in water // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 9374–9375.
54. Kotoky T., Dolui S.K. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol (PVA) silica hybrid composites derived through the sol-gel method in aqueous medium: Effect of acid content, silica content and viscosity of PVA on the dispersion characteristics of silica and the physical properties of the composites // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. № 29. P. 107–114.
55. Licoccia S., Di Vona M.L., Romagnoli P., Narici L., Acquaviva M., Carozzo S., Di Marco S., Saturno M., W. Sannita W.G., Traversa E. Nanocomposite polymeric electrolytes to record electrophysiological brain signals in prolonged, unconventional or extreme conditions // Acta Biomaterialia. 2006. № 2. P. 531–536.
56. Джи Х.Г., Джин Х.С., Джо Б.К., Ли К.Ч. Получение прозрачного раствора с высокой концентрацией наночастиц диоксида титана // SOWF J. Technology (Russian version). 2001. № 5-6. С. 50–59.
57. Chibowski S., Paszkiewicz M. Studies of the influence of acetate groups from polyvinyl alcohol on adsorption and electrochemical properties of the TiO<sub>2</sub>-polymer solution interface // J. Dispers. Sci. Technol. 2001. V. 22. № 2-3. P. 281–289.
58. Luccio T.D., Laera A.M., Tapfer L. Controlled nucleation and growth of CdS nanoparticles in polymer matrix // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 12603–12609.
59. Chastellain M., Petri A., Hofmann H. Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 278. № 2. P. 353–360.
60. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 10. P. 1957–1962.
61. Sauzedde F., Elaissari A., Pichot C. Hydrophilic magnetic polymer latexes. 2. Encapsulation of adsorbed iron oxide nanoparticles // Colloid Polym. Sci. 1999. V. 277. № 11. P. 1041–1050.
62. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions // Nature (London). Phys. Sci. 1973. V. 241. P. 20–22.
63. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. 1951. V. 11. P. 55–75.
64. Goodman S.L., Hodges G.H., Trejdosiewicz L.K., Linvinton D.C. Colloidal gold markers and probes for routine application in microscopy // J. Microscop. 1981. V. 123. P. 201–213.
65. Губин С.П., Катаева Н.А., Хомутов Г.Б. Перспективные направления наноауки: химия наночастиц полупроводниковых материалов // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 4. С. 811–836.
66. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 6. № 74. С. 539–574.
67. Alborno C., Sileo E.E., Jacobo S.E. Magnetic polymers of maghemite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and polyvinyl alcohol // Physica. B. 2004. V. 354. № 1-4. P. 149–153.
68. Van Ewijk G.A., Vroege G.J., Philipse A.P. Convenient preparation methods for magnetic colloids // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 201. № 1-3. P. 31–33.
69. Kang Y.S., Risbud S., Rabolt J.F., Stroeve P. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 9. P. 2209–2211.
70. Si S., Kotal A., Mandal T.K., Giri S., Nakamura H., Kohara T. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 18. P. 3489–3496.
71. Волков А., Москвина М., Волков И., Волынский А., Бакеев Н. Получение, структура и магнитные свойства полимерных наноконпозиций поливиниловый спирт-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // Высокомолекулярн. соединения. Сер. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 755–762.
72. Li X.Q., Zhang W.X. Iron nanoparticles: The core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration // Langmuir. 2006. V. 22. № 10. P. 4638–4642.
73. Lu L., Ai Z., Li J., Zheng Z., Li Q., Zhang L. Synthesis and characterization of Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires and nanonecklaces // Crystal Growth & Design. 2007. V. 7. № 2. P. 459–464.
74. Fujii S., Armes S.P., Araki T., Ade H. Direct imaging and spectroscopic characterization of stimulus-responsive microgels // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 48. P. 16808–16809.
75. Fresnais J., Lavelle C., Berret J.-F. Nanoparticle aggregation controlled by desalting kinetics // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 37. P. 16371–16379.

76. Liu T.-Yu, Hu S.-H., Liu Ts.-Y., Liu D.-M., Chen S.-Y. Magnetic-sensitive behavior of intelligent ferrogels for controlled release of drug // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 14. P. 5974–5978.
77. Lee L.T., Somasundaran P. Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals // *Langmuir*. 1989. V. 5. № 3. P. 854–508.
78. Wei S., Zhang Y., Xu J. The dynamic rheology behaviors of reactive polyacrylic acid/nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ethanol suspension // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 296. № 1-3. P. 51–56.
79. Hu H., Saniger J., Garcia-Alejandre J., Castaño V.M. Fourier transform infrared spectroscopy studies of the reaction between polyacrylic acid and metal oxides // *Materials Lett*. 1991. V. 12. № 4. P. 281–285.
80. Vermohlen K., Lewandowski H., Narres H.D., Koglin E. Adsorption of polyacrylic acid on aluminium oxide: DRIFT spectroscopy and *ab initio* calculations // *Colloids Surf*. 2000. V. 170. № 2-3. P. 181–189.
81. De Paoli V.M., De Paoli Lacerda S.H., Spinu L., Ingber B., Rosenzweig Z., Rosenzweig N. Effect of an oscillating magnetic field on the release properties of magnetic collagen gels // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 13. P. 5894–5899.
82. Xu C., Teja A.S. Continuous hydrothermal synthesis of iron oxide and PVA-protected iron oxide nanoparticles // *J. Supercrit. Fluids*. 2008. V. 44. № 1. P. 85–91.
83. Аверочкина И.А., Паписов И.М., Матвиенко В.Н. Структурообразование в водных растворах зелей поликремниевой кислоты и некоторых полимеров // *Высокомолекулярн. соединения. Сер. А*. 1993. Т. 35. № 12. С. 1986–1990.
84. Бакеева И.В., Колесникова Ю.А., Катаева Н.А., Заустинская К.С., Губин С.П., Зубов В.П. Наночастицы золота как структурирующие агенты при образовании гибридных нанокомпозитов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. № 2. С. 329–336.
85. Das M., Sanson N., Fava D., Kumacheva E. Microgels loaded with gold nanorods: Photothermally triggered volume transitions under physiological conditions // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 1. P. 196–201.
86. Li J., Liu B., Li J. Controllable self-assembly of CdTe/poly(N-isopropylacrylamide-acrylic acid) microgels in response to pH stimuli // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 2. P. 528–531.
87. Gong P., Yu J., Sun H., Hong J., Zhao S., Xu D., Yao S. Preparation and characterization of OH-functionalized magnetic nanogels under UV irradiation // *Appl. Polym. Sci*. 2006. V. 101. № 3. P. 1283–1290.
88. Aden A.L., Kerker M. Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres // *J. Appl. Phys*. 1951. V. 22. P. 1242–1246.
89. Mie G. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions // *Ann. Phys*. 1998. V. 25. № 3. P. 377–445.
90. Sheeney-Haj-Ichia L., Sharabi G., Willner I. Control of the electronic properties of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) and Au-nano-particle/poly(N-isopropylacrylamide) composite hydrogels upon phase // *Adv. Funct. Mater*. 2002. V. 12. № 1. P. 27–32.
91. Liu T.-Yu., Hu, S.H., Liu K.-H., Liu D.-M., Chen S.-Y. Preparation and characterization of smart magnetic hydrogels and its use for drug release // *J. Magn. Magn. Mater*. 2006. V. 304. № 1. P. 397–399.
92. Bhattacharya S., Srivastava A., Pal A. Modulation of viscoelastic properties of physical gels by nanoparticle doping: Influence of the nanoparticle capping agent // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2006. V. 45. № 18. P. 2934–2937.
93. Zrinyi M., Barsi L., Buki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields // *J. Chem. Phys*. 1996. V. 104. № 21. P. 8750–8756.
94. Barsi L., Büki A., Szabó D., Zrinyi M. Gels with magnetic properties // *Progr. Colloid & Polymer Sci*. 1996. V. 102. P. 57–63.
95. Chatterjee J., Haik Y., Chen C. J. A biocompatible magnetic film: Synthesis and characterization // *BioMagnetic Res. & Tech*. 2004. V. 2. № 2. P. 1–3.
96. Zrinyi M., Barsi L., Kilian H.-G., Szabo D. Direct observation of abrupt shape transition in ferrogels induced by nonuniform magnetic field // *J. Chem. Phys*. 1997. V. 106. № 13. P. 5685–5692.
97. Lee Y.S., Wetzel E.D., Egres Jr.R.G., Wagner N.J. Advanced body armor utilizing shear thickening fluids // *Abstracts of the 23<sup>rd</sup> Army Science Conference*. – Orlando, FL, 2002. P. 1–6.
98. Egres R.G., Lee Y.S., Kirkwood J.E., Kirkwood K.M., Wetzel E.D., Wagner N.J. Protective fabrics utilizing shear thickening fluids // *Abstracts of IFAI 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Safety and Protective Fabrics*. – Pittsburgh, PA, 2004. P. 1–8.
99. Siegrist M, Cousin M-E, Kastenholz H, Wiek A. Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust // *Appetit*. 2007. V. 49. № 2. P. 459–466.
100. Barlow S., Chesson A., Collins J. D., Flynn A., Hardy A. The potential risks arising from nanoscience and nanotechnologies on food and feed safety // *EFSA J*. 2009. V. 958. P. 6–39.
101. Yam K.L., Takhistov P.T., Miltz J. Intelligent packaging: Concepts and applications // *J. Food Science*. 2005. V. 70. № 1. P. 1–10.
102. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications // *Trends Food Sci. Technol*. 2007. V. 18. P. 84–95.
103. Chaudhry Q., Scotter M., Blackburn J., Ross B., Boxall A., Castle L., Aitken R., Watkins R. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector // *Food Additives and Contaminants*. 2008. V. 25. № 3. P. 241–258.