

UDC 541.183

Author: KARIMOV Eduard Khasanovich, PhD, Lecturer of the Department «General Chemical Engineering», Ufa State Petroleum Technological University, Branch of the University in the City of Sterlitamak; October Avenue, 2, Sterlitamak, Russian Federation, 453118, e-mail: karimov.edyard@gmail.com;

Author: KARIMOV Oleg Khasanovich, PhD, Associate of the Department «General Chemical Engineering», Ufa State Petroleum Technological University, Branch of the University in the City of Sterlitamak; October Avenue, 2, Sterlitamak, Russian Federation, 453118;

Author: MOVSUMZADE Eldar Mirsamedovich, PhD, Professor of the Department «General And Analytical Chemistry», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Russian Federation, 450062;

Author: BOEV Evgeniy Vladimirovich, PhD, Associate of the Department «General Chemical Engineering», Ufa State Petroleum Technological University, Branch of the University in the City of Sterlitamak; October Avenue, 2, Sterlitamak, Russian Federation, 453118

THE INFLUENCE OF METAL NANOPARTICLES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS

EXTENDED ABSTRACT:

The article presents the results of studies on changes in mechanical and physical properties of polymeric construction materials after the introduction of metal nanoparticles. As an example of metal nanoparticles the influence of nanoparticles of copper has been considered. The ways of formation of copper with dimensions of nanometers, a brief methodology and structure of the obtained filler are shown. Copper nanoparticles have unique anti-bacterial, thermal and conductive properties. These properties substantially remain in the polymer material. The resulting composite material has technological properties of polymers and unique physical properties of the filler.

Polymer material was selected among the products of large-tonnage production: polyvinyl chloride, elastomers, polyethylene, polypropylene, polystyrene. The selection of copper ions from the nanoparticles depends on the type of stabilizing agent and on the chemical nature of the environment. The performance of antimicrobial properties in polymer materials is achieved by the dosage of copper in the amount of 1–2% by weight. To give a material the conductive properties of copper nanoparticles a higher concentration of metal is required. To use only



plastic PVC as the carrier will limit the effectiveness of nanocrystals of copper and affect the mechanical parameters of the material. Therefore it is considered a more complex type of polymer material. Thermoplastic elastomers obtained from blends of rubber and plastic (or plastics), became of great interest in the industrial sector.

The wax embedded in a polymeric matrix of polyethylene is used for heat storage of solar energy; thermal protection of electronic devices, nutritional products and medical products; a reduction in installed capacity and thermal comfort in vehicles. To improve the thermal conductivity copper nanoparticles are introduced in the mixture of polyethylene and wax. To obtain the polypropylene with copper nanoparticles the melt mixing method is applied. The isotactic PP demonstrates the most attractive properties. Copper nanoparticles which size is from 10 nm to 60 nm are used.

Key words: nanoparticles copper, building materials, polystyrene, polypropylene, polyethylene, wax, polyvinylchloride, antibacterial properties.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-22-47

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">The influence of metal nanoparticles on the mechanical properties of composite materials. </span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 4, pp. 22-47. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-22-47." property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Karimov E.Kh., Karimov O.Kh., Movsumzade E.M., Boev E.V. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2017/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="karimov.edyard@gmail.com" rel="cc:morePermissions">karimov.edyard@gmail.com</a>.
```

References:

1. Park B.K., Kim D., Jeong S., Moon J., Kim J.S. Thin Solid Films, 2007, v. 15, p. 7706–7711.
2. Choi Y., Lee C., Hwang Y., Park M., Lee J., Choi C. Curr. Appl. Phy., 2009, v. 9, p. 124–127.



3. Gurav P, Naik S.S., Ansari K., Srinath S., Kishore K.A., Setty Y.P. *Colloids Surf. A*, 2014, v. 441, p. 589–97.
4. Bogdanović U., Lazić V., Vodnik V., Budimir M., Marković Z., Dimitrijević S. *Mater. Lett.*, 2014, v. 128, p. 75–78.
5. El-Trass A., Elshamy H., El-Mehasseb I., El-Kemary M. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, v. 258, № 7, p. 2997–3001.
6. Yoon K., Byeon J., Park J., Hwang J. *SCI Total Environ*, 2007, v. 373, p. 572–575.
7. Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., Tantillo G., Ghibelli L., Sabbatini L. *Chemical Mater*, 2005, v. 17, p. 5255–5262.
8. Ojas M., Bhagat M., Gopalakrishnan C., Arunachalam K.D. *J. Exp. Nanosci.*, 2008, v. 3, № 3, p. 185–193.
9. Munoz-Bonilla A., Cerrada M.L., Fernadez-Garcia M. *Polymeric materials with anti-microbial activity*. Madrid: Royal Society of Chemistry, 2013.
10. Tamayo L.A., Zapata P.A., Vejar N.D., Azócar M.I., Gulppi M.A., Zhouc X., Thompsonc G.E., Rabagliati F.M., Pérez M.A. *Mater. Sci. Eng.*, 2014, v. 40, p. 24–31.
11. Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., OU-Yang Y.S., Chen Y.B. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2010, v. 85, p. 1115–1122.
12. Palza H., Gutierrez S., Delgado K. *Macromol. Rapid Comm.*, 2010, v. 31, p. 563–567.
13. Xiu Z.M., Ma J., Álvarez P.J.J. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, v. 45, p. 9003–9008.
14. Gunawan C., Teoh W.Y., Marquis C.P., Amal R. *ACS Nano*, 2011, v. 5, p. 7214–7225.
15. Brayner R., Fievet F., Coradin T. *Nanomaterials: A Danger or a Promise? (1er ed.)*. London, 2013.
16. Shankar H., Rhim J.W. 2014. *Materials Letters*, 2014, v. 307, p. 132.
17. Gurav P., Naik S., Ansari K., Srinath S., Kishore A., Setty P., Sonawane S. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, v. 589, p. 441–446.
18. Park B. K., Kim D., Jeong S., Moon J., Kim J.S. *Thin Solid Films*, 2007, v. 515, p. 7706–7711.
19. Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007 311, 417–424.
20. Djumaeva I.V., Egorov N.A., Rejuta Sh.F., Movsumzade Je.M. Cintez aminonitrilov i ih proizvodnyh, koordinirovannyh soljami d-elementov [Synthesis aminonitriles and their derivatives, coordinated salts of d-elements]// *Izv. vuzov. Himija i himiches-kaja tehnologija*, [News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 2009, Vol. 52, № 10, pp. 106–107. (In Russian).
21. Xiong J., Wang Y., Xue Q., Wu X. *Green Chem.*, 2011, v. 13, p. 900–904.
22. Bicer M., Sisman I. *Powder Technol.*, 2010, v. 198, p. 279–84.
23. Das G., Kalita R.D., Gogoi P., Buragohain A.K., Karak N. *Appl. Clay. Sci.*, 2014, v. 90, p. 18–26.
24. Ahamed M., Alhadlaq H.A., Khan M.A.M., Karuppiyah P., Al-Dhabi N.A. *J. Nanomat.*, 2014, v. 2014, p. 17.
25. Kawasaki H., Kosaka Y., Myoujin Y. *Chem. Commun.*, 2011, v. 47, p. 7740–7742.
26. Karimov Je.H., Kas'janova L.Z., Daminev R.R., Karimov O.H., Movsumzade Je.M.



- Katalizatory okislenija v uslovijah degidrirovanija metilbutenov [Oxidation catalysts under the conditions of dehydrogenation of methylbutanol]. *Neftepererabotka i neftehimija* [Refining and petrochemicals]. 2014, № 2, pp. 22–24. (In Russian).
27. *Karimov Je.H., Kas'janova L.Z., Movsumzade Je.M., Daminev R.R., Karimov O.H., Jalalov M.R.* Sovmeshhenie processov okislenija i degidrirovanija izoamilenov v proizvodstve izoprena na zhelezokalievom katalizatore [The combination of the processes of oxidation and dehydrogenation of isoamylene in isoprene production at iron potassium catalyst]. *Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii* [Theoretical foundations of chemical engineering]. 2016, Vol. 50, № 1, pp. 95–99. (In Russian).
 28. *Poletaeva O.Ju., Kolchina G.Ju., Aleksandrova A.Ju., Movsumzade Je.M., Muhametzjanov I.Z.* Issledovanie vlijanija geometricheskogo i jelektronnogo stroenija molekul antiokislitel'nyh prisadok na jeffektivnost' ih dejstviya v toplive [Research of influence of geometrical and electronic molecular structure of antioxidant additives on the effectiveness of their actions in the fuel]. *Izv. vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija*, [News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 2015, Vol. 58, № 6, pp. 3–6. (In Russian).
 29. *Guzmana A., Arroyoa J., Verdea L., Rengifo J.* *Procedia Materials Science*, 2015, v. 9, p. 298–304.
 30. *Nishioka M., Miyakawa M., Daino Y., Kataoka H., Koda H., Sato K., Suzuki T.M.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, v. 52, p. 4683–4687.
 31. *Nikkam N., Ghanbarpour M., Saleemi M., Haghghi E.B., Khodabandeh R., Muhammeda M., Palm B., Toprak M.S.* *Applied Thermal Engineering*, 2014, v. 65, p. 158–165.
 32. *Valodkar M., Modi S., Pal A., Thakore S.* *Materials Research Bulletin*, 2011, v. 46, p. 384–389.
 33. *Karimov O.H., Daminev R.R., Kas'janova L.Z., Karimov Je.H., Vahitova R.R.* Issledovanie processa sushki aljumohromovogo katalizatora v jelektromagnitnom pole SVCh diapazona [Study of the process of drying chromia-alumina catalyst in the electromagnetic field of the microwave band]. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business]. 2013, № 4, pp. 291–301. (In Russian).
 34. *Tepanov A.A.* Adsorbcionnaja immobilizacija nanochastic serebra: zakonomernosti i primenenie v himicheskom analize: diss. ... kand.him.nauk, [Adsorption immobilization of silver nanoparticles: principles and application in chemical analysis: diss. kand.chem.sciences]. 2015, pp. 141. (In Russian).
 35. *Azam A., Ahmed A.S., Oves M., Khan M.S., Memic A.* *Int. J. Nanomed.*, 2012, v. 7, pp. 3527–3535.
 36. *Zhu H., Zhao F., Pan L.* *J. Appl. Phys.*, 2007, v. 101, № 9, p. 111–113.
 37. *Salavati-Niasari M., Davar F.* *Mater. Lett.*, 2009, v. 63, № 3–4, p. 441–443.
 38. *Becerra A., Rodriguez S., Duaz J., Riffo C.* *Performance Polymers*, 2013, v. 25, p. 51–60.
 39. *Molefi J., Luyt A., Krupa I.* *Letter polymers*, 2010, v. 3, p. 639–664.
 40. *Molefi J.A., Luyt A.S., Krupa I.* *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, v. 116, p. 1766–1774.



41. *Fages E., Pascual J., Fenollar O., García-Sanoguera D., Balart R.* Polym. Eng. Sci., 2011, v. 51, p. 804–811.
42. *Delgado K., Quijada R., Palma R.* Letters Applied Microbiology, 2011, v. 53, p. 50–54.
43. *Konghu T., Cailin L., Haijun Y., Xianyan R.* Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2012, v. 397, p. 12–15.
44. *Kamrupi I.R., Dolui S.K.* J. Appl. Polym. Sci., 2011, v. 120, p. 1027–1033.
45. *Makhmutova R.I., Vakulin I.V., Talipov R.F., Chuvashov D.A., Movsumzade E.M.* Computational and Theoretical Chemistry, 2007, т. 819, № 1–3, с. 21–25.
46. *Palza H., Escobar B., Bejarano J.* Mater. Sci. Eng. C, 2013, v. 33, p. 3795–3801.
47. *Shajdakov V.V., Urmancheev S.F., Poletaeva O.Ju., Balapanov D.M., Musaev M.V., Shajdakov E.V.* Koaguljacija mehanicheskikh primesej v potoke zhidkosti [Coagulation of mechanical impurities in the fluid flow]. Neftepromyslovoe delo [Oilfield business]. 2009, № 9, pp. 53–55. (In Russian).
48. *Abu-Abdeen M., Elamer I.* Mater. Design, 2010, v. 31, p. 808.
49. *Gheno S.M., Passador F.R., Pessan L.A.* J. App. Polym. Sci., 2010, v. 117, p. 3211.
50. *Ward A.A., Khalaf A.I., Ismail M.N., Tawfik S.Y., Mansour S.H.* KGK Rubberpoint, 2013, v. 1–2, p. 36–45
51. *Khalf A.I., Ward A.A.* Mater. Design, 2010, v. 31, p. 2414.
52. *Akishino J.K., Cerqueira D.P., Silva G.C., Swinka-Filho V., Munaro M.* Thermochemica Acta, 2016, v. 626, p. 9–12.
53. *Mazman M., Cabeza L.F., Mehling H., Paksoy H.O., Evliya H.* Int. J. Energ. Res., 2008, v. 32, p. 135–143.
54. *Molefi J.A., Luyt A.S., Krupa I.* Thermochemica Acta, 2010, v. 500, p. 88–92.
55. *Krupa I., Miková G., Luyt A.S.* Europ. Polym. J., 2007, v. 43, № 11, p. 4695–4705.
56. *Krupa I., Miková G., Luyt A.S.* Eur. Polym. J., 2007, v. 43, № 3, p. 895–907.
57. *Maketon W., Ogden K.L.* Chemosphere, 2009, v. 75, p. 206–211.
58. *Rispoli F., Angelov A., Badia D., Kumar A., Seal S., Shah V. J.* Hazard. Mater., 2010, v. 180, p. 212–216.
59. *Fabrega J., Fawcett S.R., Renshaw J.C., Lead J.R.* Environ. Sci. Technol., 2009, v. 43, p. 9004–9009.
60. *Lemire J.A., Harrison J.J., Turner R.J.* Nat. Rev. Microbiol., 2013, v. 11, p. 371–376.
61. *Palza H., Quijada R., Delgado K. J.* Bioact. Compat. Polym., 2015, v. 30, p. 366–380.
62. *España-Sánchez B.L., Rodríguez-González J.A., González-Morones P., Neira-Velázquez M.G.* Acta Universitaria, 2014, v. 24, p. 13–24.
63. *Palza H., Vergara R., Zapata P.* Composites Sci. Technol., 2011, v. 71, p. 535–540.
64. *Zinck P., Bonnet F., Mortreux A., Visseaux M.* Prog. Polym. Sci., 2009, v. 34, p. 369–392.
65. *Chrissafis K., Bikiaris D.* Thermochemica Acta, 2011, v. 523, p. 1–24.
66. *Bikiaris D.* Thermochemica Acta, 2011, v. 523, p. 25–45.
67. *Chrissafisa K., Pavlidoua E., Gkogkoua D., Bikiaris D.* Thermochemica Acta, 2013, v. 561, p. 26–35.



68. Nikitin L.N., Galljamov M.O., Said-Galiev Je.E., Hohlov A.R., Buznik V.M. Sverhkriticheskiy dioksid ugleroda kak aktivnaja sreda dlja himicheskih processov s uchastiem ftorpolimerov [Supercritical carbon dioxide as an active medium for chemical processes involving fluoropolymers]. Ros. him. zh. (Zh. Ros. him. ob im. D.I. Mendeleeva). [Russian chemical (J. ROS. chem. about named D. I. Mendeleev)]. 2008, Vol. LII, № 3, pp. 56–65. (In Russian).
69. Karimov Je.H., Daminev R.R. Razvitie mnogoobrazija monomerov. [The development of a variety of monomers]. Istorija i pedagogika estestvoznanija. [History and pedagogy of natural science]. 2013, № 1, pp. 8–19. (In Russian).
70. Karimov Je.H., Daminev R.R. Razvitie polimerov: ot gevei k makromolekule. [The development of polymers: from rubber trees to the macromolecule]. Istorija i pedagogika estestvoznanija. [History and pedagogy of natural science]. 2012, № 4, pp. 18–26. (In Russian).
71. Poletaeva O.Ju. Muhametzjanov I.Z., Iolov A., Latypova D.Zh., Borodin A.V., Karimov Je.H., Movsumzade Je.M. Osnovnye napravlenija povyshenija proizvodstva topliva iz uglevodorodnogo syr'ja. [The main directions of improving the production of fuels from hydrocarbon raw material]. Neftepererabotka i neftehimija. [Refining and petrochemicals]. 2015, № 2, pp. 3–10. (In Russian).

DEAR COLLEAGUES!**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

Karimov E.Kh., Karimov O.Kh., Movsumzade E.M., Boev E.V. The influence of metal nanoparticles on the mechanical properties of composite materials. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2017, Vol. 9, no. 4, pp. 22–47. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-22-47. (In Russian).



УДК 541.183

Автор: **КАРИМОВ Эдуард Хасанович**, канд. техн. наук, преподаватель каф. «Общая химическая технология», филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Стерлитамаке; пр. Октября 2, г. Стерлитамак, Российская Федерация, 453118, e-mail: karimov.edyard@gmail.com.

Автор: **КАРИМОВ Олег Хасанович**, канд. техн. наук, доц. каф. «Общая химическая технология», филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Стерлитамаке; пр. Октября 2, г. Стерлитамак, Российская Федерация, 453118;

Автор: **МОВСУМЗАДЕ Эльдар Мирсамедович**, д-р хим. наук, проф. каф. «Общая и аналитическая химия», «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Российская Федерация, 450062;

Автор: **БОЕВ Евгений Владимирович**, канд. техн. наук, доц. каф. «Общая химическая технология», филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Стерлитамаке; пр. Октября 2, г. Стерлитамак, Российская Федерация, 453118

ВЛИЯНИЕ НАНОЧИСТИЦ МЕТАЛЛА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

В статье приведены результаты исследований по изменению механических и физических свойств строительных полимерных материалов после введения наночастиц металлов. В качестве примера наночастиц металла рассмотрено влияние наночастиц меди. Показаны пути формирования меди размерами нанометров, краткая методика и возможная структура получаемого наполнителя. Наночастицы меди обладают уникальными антибактериальными, тепло- и токопроводящими свойствами. Указанные свойства значительно сохраняются в полимерном материале. В результате получаемый композиционный материал имеет технологические свойства полимера и уникальные физические свойства наполнителя.

В качестве полимерного материала выбраны продукты крупнотоннажного производства: поливинилхлорид, эластомеры, полиэтилен, полипропилен, полистирол. Выделение ионов меди из наночастиц зависит от типа стабилизирующего агента и химической природы среды. Реализация антибактериальных свойств в полимерных материалах достигается дозировкой



меди в количестве 1–2% масс. Для придания материалу токопроводящих свойств наночастиц меди потребуется более высокая концентрация металла. Применение только пластика ПВХ в качестве носителя ограничит эффективность нанокристаллов меди и скажется на механических параметрах материала. Поэтому рассматривается более сложный вид полимерного материала. Термопластичные эластомеры, полученные из смесей резины и пластика (или пластмасс), создали очень большой интерес в промышленной отрасли.

Воск, внедренный в полимерную матрицу полиэтилена, применяется для хранения тепла солнечной энергии; тепловой защиты электронных устройств, пищевых продуктов и изделий медицинского назначения; снижения установленной мощности и теплового комфорта в транспортных средствах. Для улучшения теплопроводности в смесь полиэтилен-воск внедряют наночастицы меди. Для получения полипропилена с наночастицами меди применяют метод смешения расплава. Наиболее привлекательные свойства проявляет изотактический ПП. Наночастицы меди применяют размером от 10 до 60 нм.

Ключевые слова: наночастицы меди, строительные материалы, полистирол, полипропилен, полиэтилен, воск, поливинилхлорид, антибактериальные свойства.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-22-47](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-22-47)

МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАНЫХ СТАТЬИ (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Влияние наночастиц металла на механические характеристики композитных материалов </span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 4. – С. 22–47. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-22-47" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Каримов Э.Х., Каримов О.Х., Мовсумзаде Э. М., Боев Е. В. </a>, публикуется на условиях <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2017/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="karimov.edyard@gmail.com" rel="cc:morePermissions">karimov.edyard@gmail.com</a>.
```



Механическое введение наночастиц металлов в полимерную сетку позволяет создавать термопластичный материал с уникальными свойствами наночастиц. Использование подобных материалов в строительстве расширяет возможности сооружений. Так, например, термопластичные полимеры с наночастицами меди представляют большой интерес из-за широкого применения меди в качестве токо- и теплопроводящих включений, антибактериального компонента медицинского назначения [1–5].

Антибактериальный эффект наночастиц меди (в качестве аналога наночастиц серебра) доказан [6–9], что расширяет его практическое применение. Сложный механизм антибактериального действия детально не изучен. Большинство исследований придерживаются механизма действия ионов меди, которые высвобождаются из наночастиц [9–12]. Ионы меди наиболее эффективно выделяются из наночастиц меди. Предложен механизм антибактериального действия ионов меди, заключающийся в нарушении плазматической мембраны бактерий [13, 14]. Поэтому для достижения максимального эффекта необходимо сохранить заданный фракционный состав меди, морфологию и кристаллическую структуру на носителе. Наиболее перспективным материалом – носителем наночастиц меди – являются полимерные материалы. Совмещение процессов синтеза наночастиц меди и синтеза полимерного материала является сложной технологической задачей, учитывающей особенности химических превращений и взаимного влияния компонентов на свойства конечного материала.

Интерес исследователей к проблемам синтеза материалов с уникальными свойствами побуждает к анализу современных способов синтеза медьсодержащих полимерных материалов.

Химические методы подготовки меди

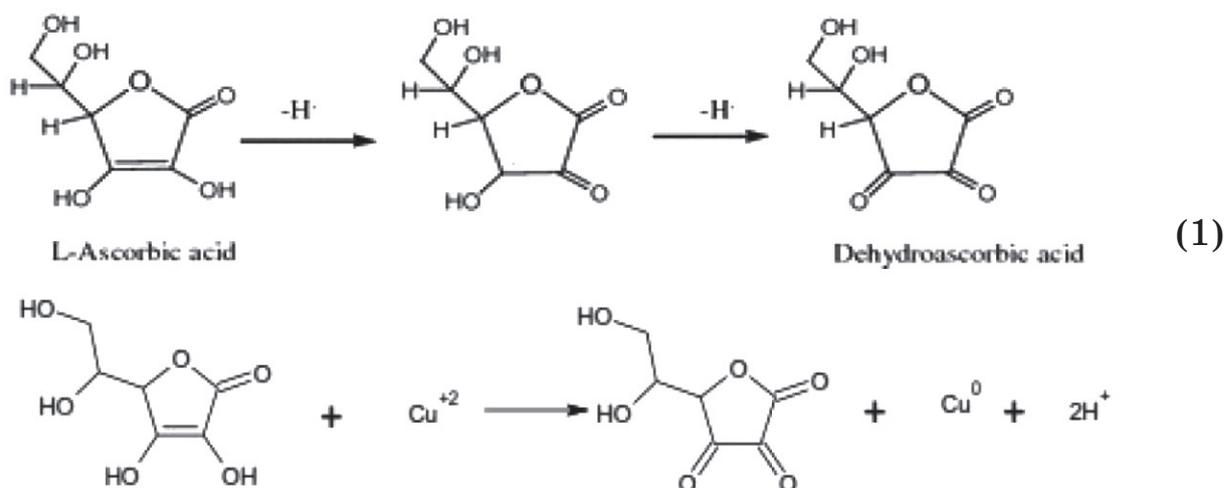
Метод растворения неорганических предшественников в спиртах заключается в быстром зарождении и медленном росте частиц посред-



ством регулирования температуры [15–20]. Так называемый «метод полиол» («polyol method») заключается в растворении в спирте сразу нескольких неорганических предшественников. Спирт действует в качестве хелатообразователя. Для образования таких комплексов (хелатов) требуется определенная температура. Именно образование хелатов благоприятствуют быстрому зарождению и последующему медленному росту частиц металлов. Данный способ позволяет получать наночастицы металлов (или оксидов металлов) с низким распределением размеров и контролируемой морфологией.

В качестве неорганических предшественников наночастиц меди используют ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [16].

Важную роль в качестве восстанавливающего агента соли меди играет избыток аскорбиновой кислоты [21–23] (возможно использование гидроксида натрия [16, 24] или боргидрида натрия [10]), предотвращающий окисление наночастиц меди [25–27]. Антиокислительные свойства аскорбиновой кислоты проявляются благодаря способности присоединять свободные радикалы с помощью электронного пожертвования по донорно-акцепторному механизму:



Первичным показателем изменения ионного состояния меди является цвет системы (табл. 1).

От выбора предшественника и восстановителя зависит конечная форма наночастиц меди. При восстановлении гидроксидом натрия нано-



Таблица 1

Показатели цвета системы в зависимости от предшественника и типа восстановителя

Предшественник	Исходный цвет	При действии гидроксида натрия	При действии аскорбиновой кислоты
Ацетат меди	синий	коричневый	темно-коричневый
Хлорид меди	синий	коричневый	бесцветный → белый → оранжевый → темно-коричневый*
Сульфат меди	темно-синий	темно-коричневый	темно-коричневый

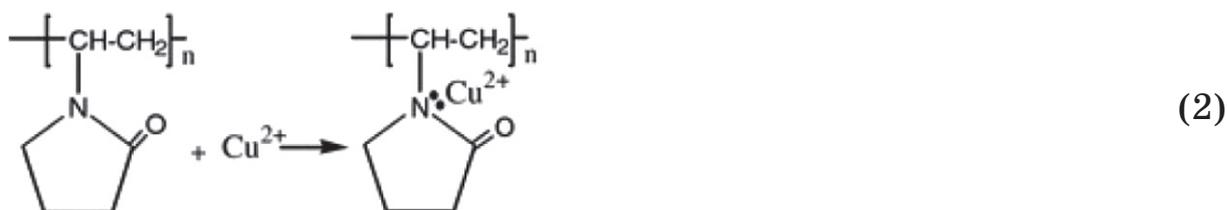
* переходные цвета (стабилизация конечного цвета через 12 часов)

частицы имеют волокнистую форму, при использовании аскорбиновой кислоты получаются стержнеобразные или треугольные частицы [16].

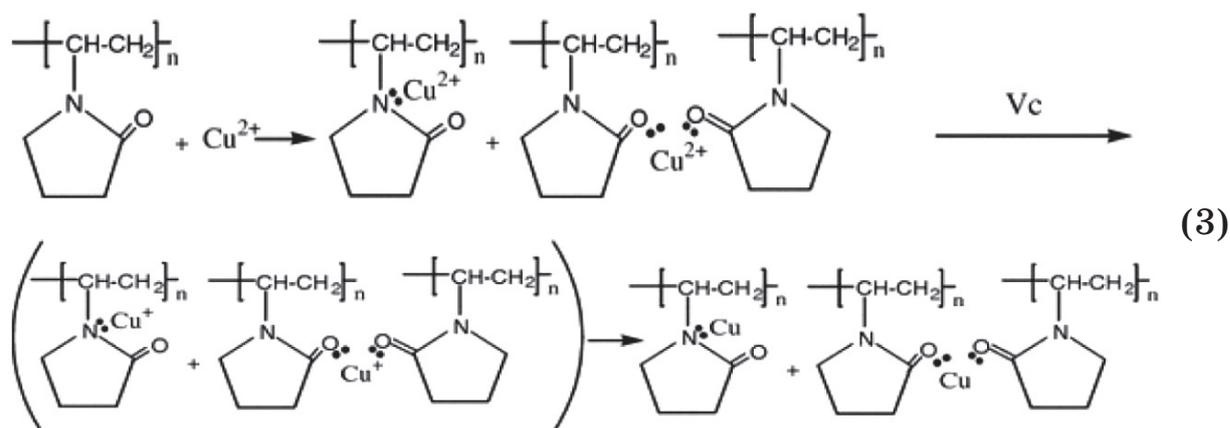
При использовании восстановителя гидроксида натрия качество меди получается одинаковым, независимо от применяемого неорганического предшественника [16, 24]. Сходны как геометрические свойства, так и фазовое состояние меди.

Влияние аскорбиновой кислоты зависит от исходной соли меди, что сказывается на геометрических размерах наночастиц меди и морфологии [21–23, 28].

Диспергирующим агентом (антисвязующим веществом) является поливинилпирролидон (ПВП), стабилизирующий наночастицы меди. Размер и формы наночастиц сильно зависят от концентрации данного агента. ПВП имеет структуру поливинилового скелета с полярными группами кислорода и азота, которые имеют пары свободных электронов. Именно эти электроны участвуют во взаимодействии с ионами меди, создавая таким образом соединение ПВП–Cu⁺²:



Согласно [29] комплекс ПВП–Cu⁺² сводится к ПВП–Cu⁺¹, а затем Cu⁺¹ переходит в Cu⁰:



На практике данные превращения подтверждаются переходами цветов растворов от светло-голубого до желтого и последующего красного (Cu⁰). Восстанавливающий и диспергирующий агенты отдельно растворяют в этиленгликоле. После их смешения и нагрева к ним добавляют безводный ацетат меди. После воздействия агентов на ионы меди производят разделение меди центрифугированием с последующей промывкой ацетоном и повторным центрифугированием до получения красноватого медного порошка.

Успешные результаты метода полиолов проявляются под действием СВЧ-излучения [25, 30–32]. Волновая энергия применяется для нагрева компонентов при растворении агентов и смешении конечного раствора [33]. В работе [29] доказана возможность снижения мольного соотношения восстанавливающего агента (аскорбиновой кислоты) к ацетату меди с 8 до 5 без снижения качества наночастиц меди.

При использовании восстановителя боргидрида натрия (обычно восстанавливает хлорид меди) для стабилизации дисперсного состояния наночастиц применяют цитрат натрия [10, 34]. Такой стабилизатор позволяет сформировать частицы размером 2–4 нм.

Вторым методом является метод **осаждения**. Данным методом получают наночастицы монооксида меди. Стандартные способы синтеза оксида меди (температурное окисление металлической меди, терморазложение гидроксида меди (II) или малахита) не позволяют сформировать частицы наноразмеров. Именно от наноразмеров частиц зависят уникальные свойства получаемого вещества [35–37].



В методе осаждения предшественником меди является ацетат меди (II). Восстановление проводят гидроксидом натрия продолжительным кипячением в присутствии слабой уксусной кислоты. После охлаждения влажный осадок выделяют центрифугированием, промывают водой и этанолом, сушат при 60°C [24].

Рентгенограммы таких порошков наночастиц оксида меди показывают однородность моноклинной кристаллической системы CuO [24]. По расчетам, наибольшее количество кристаллов соответствует размерам 23 нм (рис. 1).

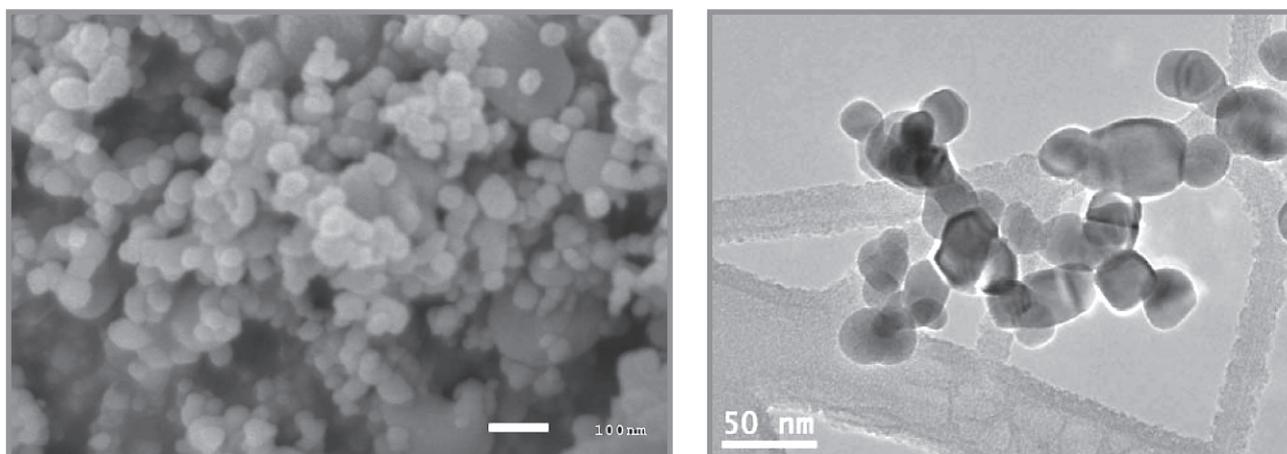


Рис. 1. Микрофотография (СЭМ и ТЭМ) наночастиц оксида меди, полученного методом осаждения [24]

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ показывает отсутствие посторонних элементов в синтезированном монооксиде меди [24].

Методы распределения наночастиц меди в полимерах

Наночастицы меди распределяют в таких полимерах, как поливинилхлорид [38], полиэтилен [39, 40], полипропилен [12, 41, 42], полистирол [43–45]. Важным требованием при синтезе таких композитных материалов является приобретение специфических свойств меди без утраты уже имеющихся свойств полимера (особенно прочностных параметров).

Пластифицированный поливинилхлорид

Распределение Cu^0 технологически реализуют двумя методами:

- смешение синтезированного пластика с подготовленным медным нанопорошком;
- формирование наночастиц меди при пластификации ПВХ.

По первому методу типичный пластикат (содержащий ПВХ, пластификатор диоктилфталат (ДОФ), комплексный стабилизатор) смешивают с медным нанопорошком, подготовленным по указанным выше методикам.

Полученный порошок меди распределяют в пластикате золь-гель методом за счет введения медного порошка в количестве 1% масс. в раствор пластифицированного ПВХ [46]. Раствор переносят толстым слоем (до 380 мкм) на поверхность и проводят отверждение (гелеобразование) при температуре 180°C в течение 3 минут, после чего охлаждают при комнатных условиях.

В данной технологии при начальном перемешивании ПВХ в жидком пластификаторе протекают гелеобразование и расплавление. Во время гелеобразования пластификатор поглощается частицами ПВХ и диффундирует в них. Скорость перемешивания и порядок дозирования компонентов влияют на реологические свойства пластика. При термическом расплавлении (обычно около 160°C) частицы ПВХ и пластификатор тщательно смешиваются с образованием однородного материала. Этот материал способен полностью развить свои механические свойства. Регулирование дозировки пластификатора и молекулярной массы ПВХ позволяет получать материалы с широким диапазоном прочности, удлинения, твердости, хрупкости. На рис. 2 и рис. 3 показана роль первичного пластификатора в механических свойствах получаемого Cu^0 -ПВХ-материала. Наночастицы меди присутствуют в процессе расплавления, что позволяет приблизиться к равномерному распределению медного порошка в объеме пластика.

При синтезе композиции вторым методом ПВП аскорбиновую кислоту и ацетат меди отдельно растворяют в пластификаторе. После смешения данных компонентов, растворенных в пластификаторе, к смеси добавляют ПВХ и стабилизатор. Пластификацию проводят при непрерывном удалении воздуха.



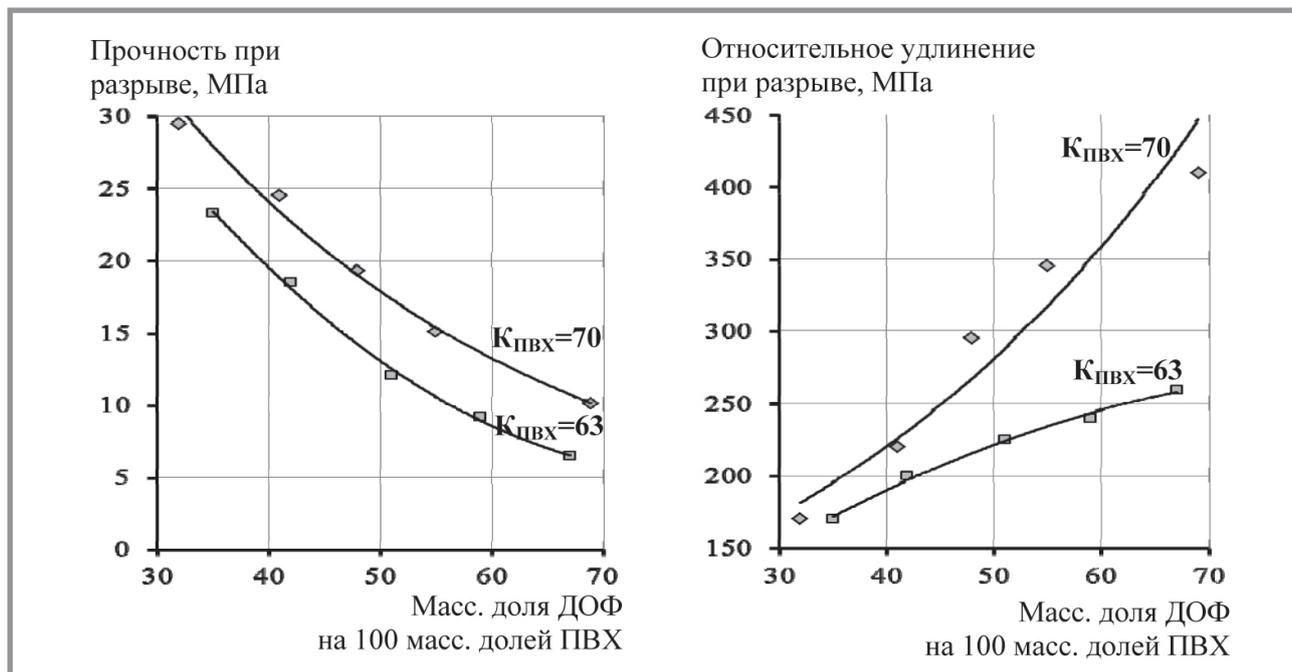


Рис. 2. Прочность при разрыве и относительное удлинение пластика по ГОСТ 11262 с различным содержанием пластификатора и использованием ПВХ с молекулярной массой 70 000 и 63 000 г/моль

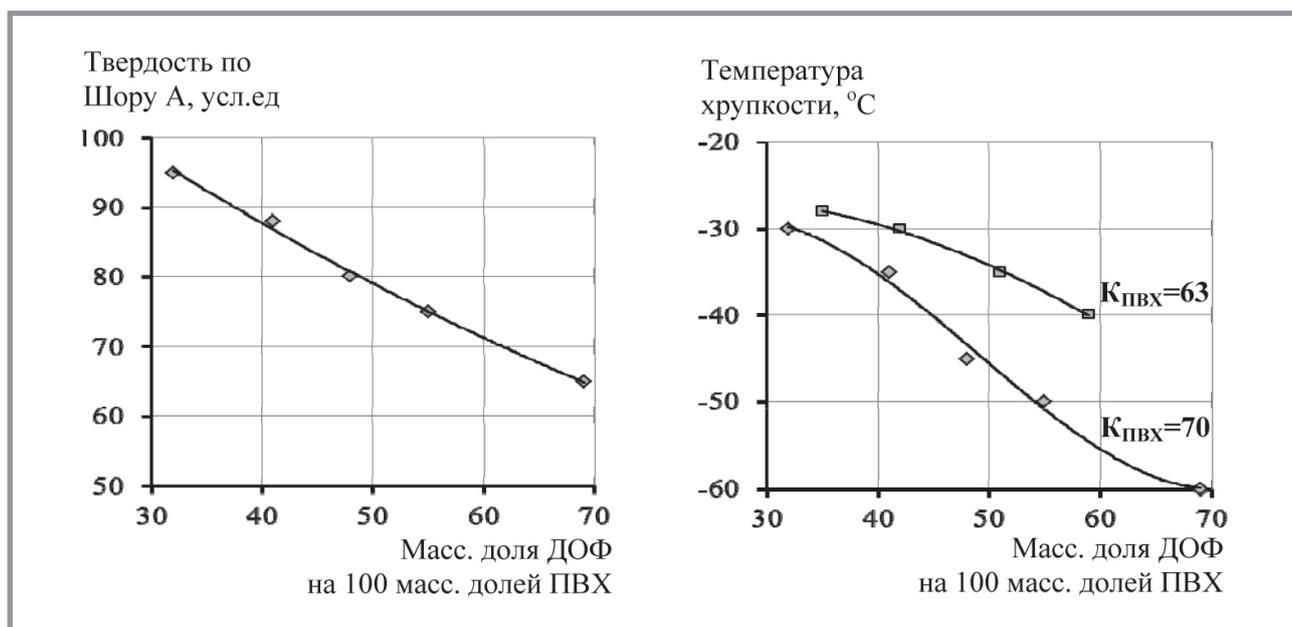


Рис. 3. Твердость материала по Шору А по ГОСТ 263 и температура хрупкости материала по ГОСТ 16783 с различным содержанием пластификата и использование ПВХ с молекулярной массой 70000 и 63000 г/моль



Содержание солей меди придает начальному раствору бирюзовый цвет. Под действием восстанавливающего и диспергирующего (ПВП) агентов на ацетат меди смесь меняет окраску с зеленого к желтому цвету. Окончательное смешение с ПВХ придает конечной композиции красный цвет. Набухание ПВХ пластификатором происходит параллельно формированию наночастиц Cu^0 .

В обеих технологиях введения меди в пластифицированный ПВХ доказано распределение наночастиц меди структуры Cu^0 [29, 47]. Сохранение фазового состояния меди и его нанокристаллических форм в пластикате позволяет синтезировать материал, обладающий уникальными свойствами наночастиц меди и одновременно технологическими свойствами пластиката.

Смесь резины и пластиката

Для придания антибактериальных свойств материалу достаточно дозировать медь в количестве 1–2% масс. Однако для реализации токопроводящих свойств наночастиц меди потребуются более высокая концентрация металла. Применение только пластиката ПВХ в качестве носителя ограничит эффективность нанокристаллов меди и скажется на механических параметрах материала. Поэтому рассматривается более сложный вид полимерного материала. Термопластичные эластомеры, полученные из смесей резины и пластиката (или пластмасс), создали очень большой интерес в промышленной отрасли [48, 49]. Наиболее подходящим является бутадиен-акрилонитрильный каучук (БНК) в смеси с ПВХ.

Для достижения токопроводящих свойств достаточный гранулометрический состав наночастиц меди составляет 60–75 нм. Смешение БНК и ПВХ проводят в растворенном состоянии [50]: каучук растворяют в избытке хлороформа, а ПВХ в избытке тетрагидрофурана. Готовые наночастицы меди равномерно распределяют в смеси растворов, который в последующем сливают на ровную поверхность в виде пленки толщиной около 0,4 см и оставляют сушиться при комнатной температуре.

Введение БНК в ПВХ осложнено плохим внедрением каучука в межмолекулярную структуру и плохой межфазной адгезией, что сказывается на снижении прочности материала [50]. Однако эластичные свойства каучука позволяют увеличить относительное удлинение материала



ПВХ/БНК при растяжении. Распределение наночастиц меди в ПВХ/БНК композицию влияет на прочностные свойства неравномерно: при малом введении наночастиц меди (до 1%) наблюдается снижение прочности при разрыве, увеличение концентрации меди до 3% упрочняет материал, последующее концентрирование наполнителя значительно снижает прочность материала. Основной причиной снижения прочности материала, по мнению [50], является агломерация наночастиц меди со слабым взаимодействием между наночастицами металла. Такие металлические агломераты становятся центрами разрыва материала при растяжении. Однако данная теория не позволяет подробно понять армирующий эффект наночастиц меди при концентрации 3%.

Диэлектрическая проницаемость с введением наночастиц меди в ПВХ/БНК увеличивается монотонно с $\epsilon_r = 40$ до $\epsilon_r = 90$ при введении наполнителя от 1 до 5%. Положительным эффектом в ПВХ/БНК является наличие $C\equiv N$ диполей, способствующих поляризации под действием электрического поля и межфазной поляризации [51]. Хорошая электрическая проводимость обеспечивается равномерным распределением наночастиц меди при использовании метода литья раствора.

Смесь полиэтилена и воска

Воск, внедренный в полимерную матрицу полиэтилена, применяется для хранения тепла солнечной энергии; тепловой защиты электронных устройств, пищевых продуктов и изделий медицинского назначения; снижения установленной мощности и теплового комфорта в транспортных средствах [40]. Такие характеристики материала достигаются за счет плавления и кристаллизации воска, в процессе которых происходит накопление или высвобождение большого количества энергии. К таким материалам предъявляются требования малого изменения объема при изменении температуры. Поэтому наиболее оптимальной полимерной матрицей (носителем) является полиэтилен (ПЭ). К тому же ПЭ обладает хорошей совместимостью с воском [40, 52]. Для улучшения теплопроводности в смесь ПЭ/воск внедряют наночастицы меди [40, 53]. На примерах жирных кислот (лауриновой, пальмитиновой) ранее доказано увеличение скорости теплопередачи при добавлении меди в 1,7 раза при плавлении и в 3,8 раза при замораживании [53]. В случаях с полимерами особое влияние при формировании материа-



ла оказывает фазовое распределение компонентов. При изучении внедрения воска в полимерную матрицу отмечено, что введение более 40% мас. воска ведет к недопустимому снижению прочности материала при температурах фазового перехода воска [54–56].

Для обеспечения теплопроводности допустимый размер частиц меди составляет 38 мкм. Методом смешения расплавов достигается равномерное распределение воска и медного порошка во всем объеме расплавленного полиэтилена [40]. Используют ПЭ высокого давления и низкого давления [40, 54] (ПЭ низкого давления используют с молекулярной массой 96.000 г/моль) или линейный ПЭ низкого давления с молекулярной массой 191.600 г/моль.

Микрофотографии материалов, состоящих из 59% ПЭ, 40% воска, 1% Си и состоящих из 55% ПЭ, 40% воска, 5% Си, показывают двухфазную морфологию разреза материала [40]. Равномерное чередование фаз характеризует смешивание ПЭ и воска. Видимые частицы Си размером около 30 мкм покрыты воском. Тем самым отмечается более высокое сродство Си к воску. Кристаллизация воска на частицах меди является результатом предпочтительной адсорбции на Си компонентов с меньшей молекулярной массой (воск – 440 г/моль). Однако влияние на плавление/кристаллизацию воска частицы меди не оказывают. Даже при том, что воск предпочтительнее кристаллизуется на поверхности меди, температуры плавления ПЭ и воска в составе материала не изменяются с введением частиц меди в материал [40, 54].

Сродство меди к воску позволяет при нагреве/охлаждении материала не только быстрее распределять тепловую энергию, но и направить больше энергии к теплоносителю. Частицы меди к тому же являются термостабилизаторами для ПЭ, независимо от вида ПЭ [40]. Медь иммобилизует (блокирует подвижность) свободных радикалов ПЭ и летучих продуктов деструкции. При этом наблюдается корреляция между массовым остатком ПЭ после выдержки материала при 550°C и содержанием меди в материале. Данный факт свидетельствует об отсутствии коксовых остатков и хорошем распространении частиц меди в ПЭ/воск [40].

Прочностные характеристики ПЭ/воск материала с частицами меди имеют зависимость от концентрации частиц меди, аналогичную введению меди в ПВХ/БНК. При содержании частиц меди до 1% наблюдается упрочнение материала, последующее концентрирование



меди ведет к частичной потере прочности [40]. Как и в случае с ПВХ/БНК армирующий механизм частиц меди малой концентрации в полимерах остается слабо изученным. Снижение прочности обусловлено образованием частицами металла, покрытых воском, дефектных центров в аморфной фазе полимера.

Теплопроводность материала ПЭ/воск экспоненциально возрастает при концентрировании частиц меди от 1 до 10%. Однако наличие 1% меди в составе ПЭ/воск ведет к падению теплопроводности исходного ПЭ/воск (без содержания меди). По мнению авторов [40], данный факт обусловлен образованием воздушных пустот вблизи частиц меди при их малой концентрации. Концентрирование меди в материале более 10% приведет к недопустимому снижению прочности и целостности материала.

Полиэтилен

Использование полиэтилена (ПЭ) в качестве носителя антибактериальных наночастиц меди связано с механизмом действия уничтожения вредных бактерий. Выделение ионов меди из наночастиц зависит от типа стабилизирующего агента и химической природы среды [58–60]. ПЭ в качестве носителя показал эффективность сохранения антибактериальных свойств [10]. В отличие от ПВХ внедрение металла в межмолекулярную сетку ПЭ производят в процессе полимеризации.

Полимеризацию ведут в присутствии металлоценового катализатора и метилалюмоксана, растворенных в толуоле. В данном растворе перед подачей мономера проводят диспергирование наночастиц меди. Полимеризацию проводят при 60°C в течение 30 минут при интенсивном перемешивании (500 об/мин) [10]. Используемый металлоценовый катализатор создает условия, когда имеется только один путь (канал) к активному центру полимеризации, что способствует образованию полимеров однородной структуры. В результате получаемый полимер имеет повышенную прочность, жесткость, прозрачность и легкость (линейный ПЭ низкой плотности). Введение металла в полимер при полимеризации накладывает требования к малым размерам наночастиц меди. Наиболее приемлемыми являются частицы меди, полученные использованием стабилизатора цитрата натрия. Диаметр меди составляет 2–4 нм.



Анализ микрофотографий наночастиц меди в ПЭ показывает дисперсию меди в межмолекулярной полимерной сетке. Благоприятным фактором является отсутствие полярных областей цитрата натрия, находящегося при полимеризации в качестве стабилизирующей оболочки наночастиц меди [10]. В результате цитрат натрия относительно нейтрален к полимерной матрице. Малый размер наночастиц и равномерное распределение их в полимере (отсутствие агломераций частиц меди) достигается при большом избытке цитрата натрия (в 125 раз больше раствора предшественника – хлорида меди) [10, 57].

Получаемые композиты наночастиц меди в ПЭ имеют антибактериальный эффект при содержании меди не менее 5% мас. [10]. Лимитирующей стадией в механизме выделения ионов меди является проникновение молекул воды к наночастицам для инициирования выделения ионов Cu^{2+} [58, 59].

Полипропилен

Для получения полипропилена (ПП) с наночастицами меди применяют метод смешения расплава [61, 62]. Наиболее привлекательные свойства проявляет изотактический ПП: большая степень кристалличности, высокая прочность, твердость и теплостойкость, низкая химическая реакционная способность. Наночастицы меди применяют размером от 10 до 60 нм.

Процесс смешения ведут при температуре на 30°C выше температуры плавления ПП для лучшего перемешивания (около 190°C). Смешения проводят при умеренном перемешивании (110 об/мин) в течение 10 мин [61, 62]. Во избежание окисления меди процесс ведут в атмосфере азота. После смешения полученную смесь прессуют [61] либо вальцуют [61] и охлаждают полученную пленку.

Использование ПП для внедрения меди имеет схожие корреляции с ПЭ. Так, антибактериальные свойства проявляются при концентрации меди только от 5% мас., рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показывает распределение меди во всем объеме [12, 62], эффективность проявляют не только поверхностные наночастицы меди [12, 61]. Существенным отличием использования ПП от ПЭ является скорость выделения наночастицами меди активных ионов Cu^{2+} . При использовании ПП максимальный объем выделения ионов Cu^{2+} смещает



ся на более поздний период [42, 61]. Основной причиной такого эффекта является скорость проникновения воды и кислорода (инициаторов выделения ионов Cu^{2+}) к наночастицам меди. По мнению [61], необходимо учитывать также глубину проникновения наночастиц меди в полимер.

При введении наночастиц меди в ПП температура фазовых переходов полимера изменяется незначительно, а термостабильность возрастает [62]. Такие же зависимости наблюдались при введении наночастиц меди в ПЭ/воск.

Механические свойства такого композиционного материала показали описанный ранее эффект: при концентрации наночастиц меди до 1% мас. наблюдается упрочнение материала, последующее концентрирование ведет к потере прочности. По мнению [63], свойства полимерной матрицы не изменяются с включением частиц. Наночастицы могут изменять механические свойства только тех полимерных молекул, которые находятся непосредственно рядом с частицами. Однако при малых концентрациях данный факт не имеет существенного значения.

Полистирол

В отличие от ПП в качестве носителя наночастиц применяют полистирол (ПС) синдиотактический, скорость кристаллизации которого значительно выше изотактического ПС (рис. 4). Температура плавления

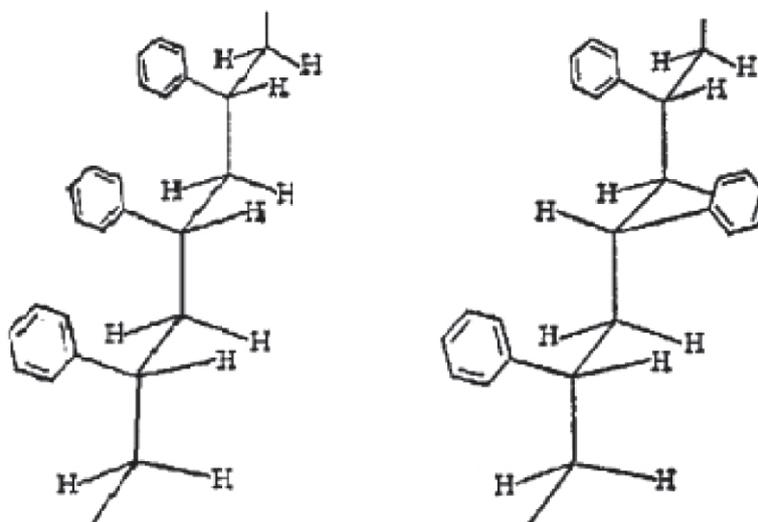


Рис. 4. Формула изотактического ПС (слева) с расположением бензольных колец по одну сторону и синдиотактического ПС (справа) с чередующимися слева и справа бензольными кольцами



ния синдиотактического ПС составляет 270°C. При такой температуре и выше начинается деструкция полимера, что осложняет технологическую обработку полимера. Первоначально внедрение наночастиц металлов в ПС производили для термостабилизации полимера [64–66]. Широкое применение ПС для упаковок пищевых продуктов привело к изучению антибактериального эффекта наночастиц меди, внедренных в ПС [44, 67].

Технологически более простым методом является смешение 3% мас. наночастиц меди с расплавленным ПС. Смешение проводят в течение 3 часов при температуре 270°C и перемешивании (30 об/мин) [67]. Получаемый расплав затвердевает при охлаждении, поэтому проводят измельчение получаемого полимерного материала. В технологиях смешения применяются более крупные наночастицы меди диаметром до 150 нм.

При используемых в работе [67] концентрациях наночастиц меди наблюдается упрочнение ПС на 5%. Несмотря на относительно крупные размеры частиц меди, анализы микрофотографий [67] показывают равномерное распределение меди в полимере без образования агломераций.

Наличие наночастиц меди влияет на температуры фазового перехода ПС неоднозначно: температура плавления остается неизменной, а температура кристаллизации смещается к более высоким температурам.

Внедрение наночастиц меди проводят в более сложных условиях при полимеризации стирола [44]. Для этого наночастицы меди диспергируют в сверхкритическом диоксиде углерода при 70°C и давлении 20,68 МПа и там же ведут полимеризацию мономера. При этом наблюдается равномерное распределение наночастиц меди в полимере и высокие антибактериальные свойства. Технология требует поддержания высокого давления в реакторе, но характеризуется низкотоксичными и недорогими вспомогательными компонентами (сверхкритический диоксид углерода) [68].

Заключение

Несмотря на общую задачу (введение наночастиц меди в полимер), технологии синтеза композиционного материала различны и значительно зависят от вида полимерного материала. Показанные современные мировые технологии синтеза медьсодержащих полимеров имеют успешные результаты и открывают широкие перспективны внедрения [69–71].



Библиографический список:

1. Park B.K., Kim D., Jeong S., Moon J., Kim J.S. *Thin Solid Films*, 2007, v. 15, p. 7706–7711.
2. Choi Y., Lee C., Hwang Y., Park M., Lee J., Choi C. *Curr. Appl. Phys.*, 2009, v. 9, p. 124–127.
3. Gurav P., Naik S.S., Ansari K., Srinath S., Kishore K.A., Setty Y.P. *Colloids Surf. A*, 2014, v. 441, p. 589–97.
4. Bogdanović U., Lazić V., Vodnik V., Budimir M., Marković Z., Dimitrijević S. *Mater. Lett.*, 2014, v. 128, p. 75–78.
5. El-Trass A., Elshamy H., El-Mehasseb I., El-Kemary M. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, v. 258, № 7, p. 2997–3001.
6. Yoon K., Byeon J., Park J., Hwang J. *SCI Total Environ*, 2007, v. 373, p. 572–575.
7. Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., Tantillo G., Ghibelli L., Sabbatini L. *Chemical Mater*, 2005, v. 17, p. 5255–5262.
8. Ojas M., Bhagat M., Gopalakrishnan C., Arunachalam K.D. *J. Exp. Nanosci.*, 2008, v. 3, № 3, p. 185–193.
9. Munoz-Bonilla A., Cerrada M.L., Fernandez-Garcia M. *Polymeric materials with anti-microbial activity*. Madrid: Royal Society of Chemistry, 2013.
10. Tamayo L.A., Zapata P.A., Vejar N.D., Azócar M.I., Gulppi M.A., Zhouc X., Thompsonc G.E., Rabagliati F.M., Páez M.A. *Mater. Sci. Eng.*, 2014, v. 40, p. 24–31.
11. Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., OU-Yang Y.S., Chen Y.B. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2010, v. 85, p. 1115–1122.
12. Palza H., Gutierrez S., Delgado K. *Macromol. Rapid Comm.*, 2010, v. 31, p. 563–567.
13. Xiu Z.M., Ma J., Álvarez P.J.J. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, v. 45, p. 9003–9008.
14. Gunawan C., Teoh W.Y., Marquis C.P., Amal R. *ACS Nano*, 2011, v. 5, p. 7214–7225.
15. Brayner R., Fievet F., Coradin T. *Nanomaterials: A Danger or a Promise? (1er ed.)*. London, 2013.
16. Shankar H., Rhim J.W. 2014. *Materials Letters*, 2014, v. 307, p. 132.
17. Gurav P., Naik S., Ansari K., Srinath S., Kishore A., Setty P., Sonawane S. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, v. 589, p. 441–446.
18. Park B. K., Kim D., Jeong S., Moon J., Kim J.S. *Thin Solid Films*, 2007, v. 515, p. 7706–7711.
19. Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007 311, 417–424.
20. Дюмаева И.В., Егоров Н.А., Рекута Ш.Ф., Мовсумзаде Э.М. Синтез аминонитрилов и их производных, координированных солями d-элементов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. – 2009. – Т. 52, № 10. – С. 106–107.
21. Xiong J., Wang Y., Xue Q., Wu X. *Green Chem.*, 2011, v. 13, p. 900–904.
22. Bicer M., Sisman I. *Powder Technol.*, 2010, v. 198, p. 279–84.



23. *Das G., Kalita R.D., Gogoi P., Buragohain A.K., Karak N.* Appl. Clay. Sci., 2014, v. 90, p. 18–26.
24. *Ahamed M., Alhadlaq H.A., Khan M.A.M., Karuppiyah P., Al-Dhabi N.A.* J. Nanomat., 2014, v. 2014, p. 17.
25. *Kawasaki H., Kosaka Y., Myoujin Y.* Chem. Commun., 2011, v. 47, p. 7740–7742.
26. *Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Мовсумзаде Э.М.* Катализаторы окисления в условиях дегидрирования метилбутенов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 2. – С. 22–24.
27. *Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Мовсумзаде Э.М., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Ялалов М.Р.* Совмещение процессов окисления и дегидрирования изоамиленов в производстве изопрена на железокалиевом катализаторе // Теоретические основы химической технологии. – 2016. – Т. 50, №1. – С. 95–99.
28. *Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З.* Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, № 6. – С. 3–6.
29. *Guzmana A., Arroyoa J., Verdea L., Rengifo J.* Procedia Materials Science, 2015, v. 9, p. 298–304.
30. *Nishioka M., Miyakawa M., Daino Y., Kataoka H., Koda H., Sato K., Suzuki T.M.* Ind. Eng. Chem. Res., 2013, v. 52, p. 4683–4687.
31. *Nikkam N., Ghanbarpour M., Saleemi M., Haghghi E.B., Khodabandeh R., Muhammeda M., Palm B., Toprak M.S.* Applied Thermal Engineering, 2014, v. 65, p. 158–165.
32. *Valodkar M., Modi S., Pal A., Thakore S.* Materials Research Bulletin, 2011, v. 46, p. 384–389.
33. *Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р.* Исследование процесса сушки алюмохромового катализатора в электромагнитном поле СВЧ диапазона // Нефтегазовое дело. – 2013. – № 4. – С. 291–301.
34. *Тепанов А.А.* Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе: дисс. ... канд. хим. наук. – 2015. – С. 141.
35. *Azam A., Ahmed A.S., Oves M., Khan M.S., Memic A.* Int. J. Nanomed., 2012, v. 7, pp. 3527–3535.
36. *Zhu H., Zhao F., Pan L.* J. Appl. Phys., 2007, v. 101, № 9, p. 111–113.
37. *Salavati-Niasari M., Davar F.* Mater. Lett., 2009, v. 63, № 3–4, p. 441–443.
38. *Becerra A., Rodriguez S., Duaz J., Riffo C.* Performance Polymers, 2013, v. 25, p. 51–60.
39. *Molefi J., Luyt A., Krupa I.* Letter polymers, 2010, v. 3, p. 639–664.
40. *Molefi J.A., Luyt A.S., Krupa I.* J. Appl. Polym. Sci., 2010, v. 116, p. 1766–1774.
41. *Fages E., Pascual J., Fenollar O., García-Sanoguera D., Balart R.* Polym. Eng. Sci., 2011, v. 51, p. 804–811.
42. *Delgado K., Quijada R., Palma R.* Letters Applied Microbiology, 2011, v. 53, p. 50–54.
43. *Konghu T., Cailin L., Haijun Y., Xianyan R.* Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2012, v. 397, p. 12–15.



44. *Kamrupi I.R., Dolui S.K.* J. Appl. Polym. Sci., 2011, v. 120, p. 1027–1033.
45. *Makhtmutova R.I., Vakulin I.V., Talipov R.F., Chuvashov D.A., Movsumzade E.M.* Computational and Theoretical Chemistry, 2007, т. 819, № 1–3, с. 21–25.
46. *Palza H., Escobar B., Bejarano J.* Mater. Sci. Eng. C, 2013, v. 33, p. 3795–3801.
47. *Шайдаков В.В., Урманчиев С.Ф., Полетаева О.Ю., Балапанов Д.М., Мусаев М.В., Шайдаков Е.В.* Коагуляция механических примесей в потоке жидкости // Нефтепромышленное дело. – 2009. – № 9. – С. 53–55.
48. *Abu-Abdeen M., Elamer I.* Mater. Design, 2010, v. 31, p. 808.
49. *Gheno S.M., Passador F.R., Pessan L.A.* J. App. Polym. Sci., 2010, v. 117, p. 3211.
50. *Ward A.A., Khalaf A.I., Ismail M.N., Tawfik S.Y., Mansour S.H.* KGK Rubberpoint, 2013, v. 1–2, p. 36–45
51. *Khalf A.I., Ward A.A.* Mater. Design, 2010, v. 31, p. 2414.
52. *Akishino J.K., Cerqueira D.P., Silva G.C., Swinka-Filho V., Munaro M.* Thermochemica Acta, 2016, v. 626, p. 9–12.
53. *Mazman M., Cabeza L.F., Mehling H., Paksoy H.O., Evliya H.* Int. J. Energ. Res., 2008, v. 32, p. 135–143.
54. *Molefi J.A., Luyt A.S., Krupa I.* Thermochemica Acta, 2010, v. 500, p. 88–92.
55. *Krupa I., Miková G., Luyt A.S.* Europ. Polym. J., 2007, v. 43, № 11, p. 4695–4705.
56. *Krupa I., Miková G., Luyt A.S.* Eur. Polym. J., 2007, v. 43, № 3, p. 895–907.
57. *Maketon W., Ogden K.L.* Chemosphere, 2009, v. 75, p. 206–211.
58. *Rispoli F., Angelov A., Badia D., Kumar A., Seal S., Shah V. J.* Hazard. Mater., 2010, v. 180, p. 212–216.
59. *Fabrega J., Fawcett S.R., Renshaw J.C., Lead J.R.* Environ. Sci. Technol., 2009, v. 43, p. 9004–9009.
60. *Lemire J.A., Harrison J.J., Turner R.J.* Nat. Rev. Microbiol., 2013, v. 11, p. 371–376.
61. *Palza H., Quijada R., Delgado K. J.* Bioact. Compat. Polym., 2015, v. 30, p. 366–380.
62. *España-Sánchez B.L., Rodríguez-González J.A., González-Morones P., Neira-Velázquez M.G.* Acta Universitaria, 2014, v. 24, p. 13–24.
63. *Palza H., Vergara R., Zapata P.* Composites Sci. Technol., 2011, v. 71, p. 535–540.
64. *Zinck P., Bonnet F., Mortreux A., Visseaux M.* Prog. Polym. Sci., 2009, v. 34, p. 369–392.
65. *Chrissafis K., Bikiaris D.* Thermochemica Acta, 2011, v. 523, p. 1–24.
66. *Bikiaris D.* Thermochemica Acta, 2011, v. 523, p. 25–45.
67. *Chrissafisa K., Pavlidoua E., Gkogkoua D., Bikiaris D.* Thermochemica Acta, 2013, v. 561, p. 26–35.
68. *Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М.* Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров // Рос. хим. (Ж. Рос. хим. об им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 56–65.
69. *Каримов Э.Х., Даминев Р.Р.* Развитие многообразия мономеров // История и педагогика естествознания. – 2013. – № 1. – С. 8–19.



70. *Каримов Э.Х., Даминев Р.Р.* Развитие полимеров: от гевеи к макромолекуле // История и педагогика естествознания. – 2012. – № 4. – С. 18–26.
71. *Полетаева О.Ю., Мухаметзянов И.З., Илолов А., Латыпова Д.Ж., Бородин А.В., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М.* Основные направления повышения производства топлива из углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 2. – С. 3–10.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:

Каримов Э.Х., Каримов О.Х., Мовсумзаде Э. М., Боев Е. В. Влияние наночастиц металла на механические характеристики композитных материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 4. – С. 22–47. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-22-47.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Karimov E.Kh., Karimov O.Kh., Movsumzade E.M., Boev E.V. The influence of metal nanoparticles on the mechanical properties of composite materials. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 4, pp. 22–47. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-22-47. (In Russian).

