

УДК 541.64

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ С МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СШИВКАМИ

© 2021 г. А. И. Барабанова<sup>1,2</sup>, А. В. Шibaев<sup>1,\*</sup>, академик РАН А. Р. Хохлов<sup>1</sup>, О. Е. Филиппова<sup>1</sup>

Поступило 22.09.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принято к публикации 03.03.2021 г.

Получены нанокompозитные гидрогели поливинилового спирта с мультифункциональными сшивателями, представляющими собой наночастицы диоксида кремния, модифицированные по поверхности фенилбороновыми группами. Показано, что такие гидрогели обладают выраженными вязкоупругими свойствами, и их вязкость и модуль упругости значительно превышают соответствующие величины для гелей с “одиночными” сшивками борат-ионами.

*Ключевые слова:* полимерный гель, нанокompозитный гель, сшивание

**DOI:** 10.31857/S2686953521020047

### ВВЕДЕНИЕ

Особый интерес представляют гидрогели, в которых макромолекулы сшиты динамическими ковалентными связями. Такие связи имеют ковалентную химическую природу, однако характеризуются значительно меньшей энергией, чем “классические” ковалентные связи, поэтому они могут обратимо разрываться и восстанавливаться, вследствие чего гель обладает способностью к перестроению [1]. Примером таких систем являются гели, в которых в качестве сшивателей выступают борат-ионы. Борат-ионы способны образовывать динамические ковалентные сшивки между полимерными молекулами, несущими 1,2-*цис*-диольные группы [2]. Схема образования таких сшивок приведена на рис. 1а.

Сшивки характеризуются достаточно низкой энергией – всего около 10–40 кДж/моль [3], т.е. 5–20 *kT* при комнатной температуре ( $T = 293$  К), где *k* – постоянная Больцмана. В связи с этим они могут обратимо разрываться и рекомбинировать. Например, широко исследованы гели поливинилового спирта (ПВС) [2] и гуара [3], сшитые борат-ионами. Такие гели обладают вязкоупругими свойствами, при этом способны течь и полностью восстанавливать свои свойства после сильных механических деформаций. Благодаря такому по-

ведению они широко применяются в качестве загустителей, например, в нефтедобывающей промышленности [4]. Также подобные гели перспективны для применения в медико-биологической области [1]. В частности, они используются для создания материалов биомедицинского назначения, например, контактных линз [5].

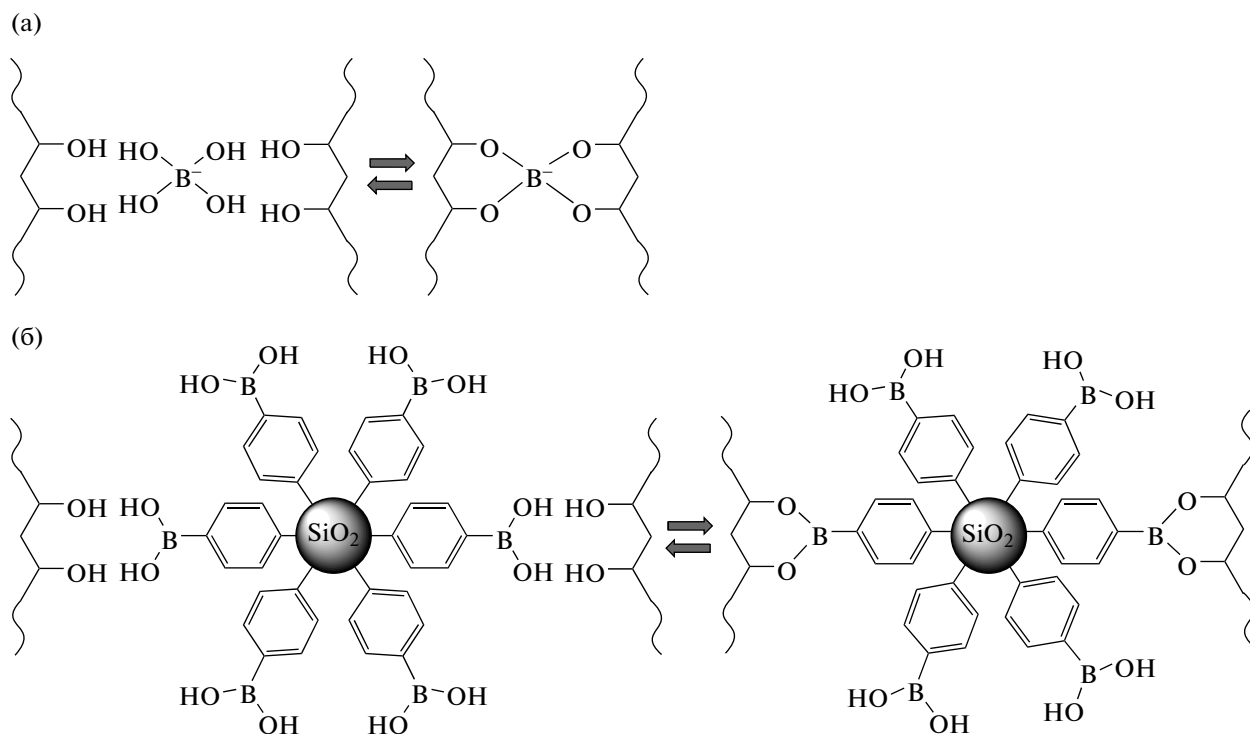
Однако вследствие невысокой энергии сшивок полимерные гели с борат-ионами часто обладают низкой механической прочностью. В связи с этим актуальной задачей является повышение прочности динамических сшивок с сохранением их способности к обратимому разрыву и рекомбинации. Одним из таких способов является создание нанокompозитных гидрогелей, в которых в качестве сшивающих агентов выступают наночастицы. В настоящее время нанокompозитные полимерные гели находятся на пике научного интереса, и в литературе им уделяется значительное внимание [6–8].

В то же время описано лишь небольшое число систем, в которых полимеры сшиты наночастицами, образующими динамические ковалентные связи с макромолекулами. В работе [9] сообщается о получении нанокompозитных гидрогелей с использованием наночастиц золота размером 16 нм, поверхность которых покрыта виниловым мономером, содержащим тиольные группы. Эти наночастицы смешивали с *N*-изопропилакриламидом и проводили полимеризацию, в результате чего получили гидрогели поли-*N*-изопропилакриламида, сшитого мультифункциональными наночастицами золота. В результате предел прочности был увеличен до 1 МПа. Предел прочности гелей, в которых использовали немодифициро-

<sup>1</sup> Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт элементoорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru



**Рис. 1.** Схема образования динамической ковалентной сшивки борат-ионами (а) и наночастицами, модифицированными по поверхности 3-аминофенилбороновой кислотой (б).

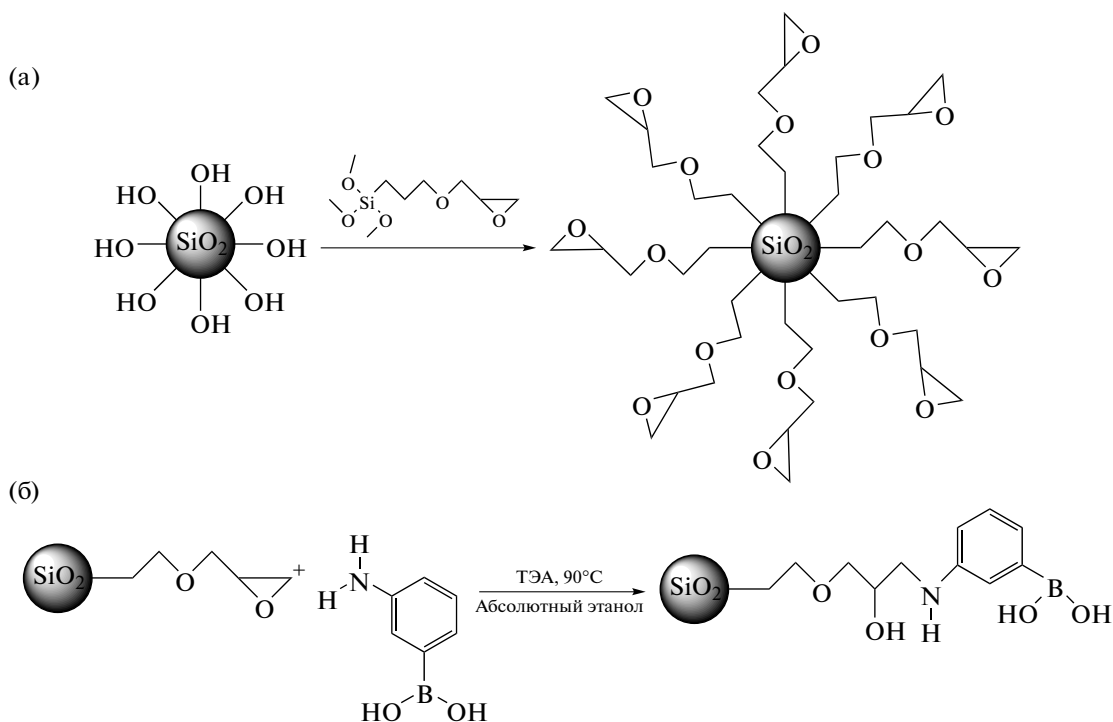
ванные наночастицы, химически не связанные с полимерной матрицей, равен 70 КПа. Гели, описанные в работе [9], обладают способностью к самозаживлению, которое происходит при воздействии ИК-излучения, вызывающего локальный нагрев наночастиц и, как следствие, восстановление связей между тиольными группами полимера и поверхностью наночастиц. Получены гидрогели звездообразного полиэтиленгликоля с 4 ветвями, модифицированными на концах катехольными группами, способными образовывать динамические координационные связи с наночастицами магнетита [10]. Такие гидрогели обнаруживают интересное механическое поведение: полностью упругий отклик на осцилляционные воздействия (модуль накопленный  $G'$  больше модуля потерь  $G''$  во всем исследованном диапазоне частот) вследствие достаточно высокой прочности сшивок, сочетающийся с восстановлением механических свойств после сильных деформаций за счет способности сшивок к рекомбинации. Однако рассмотренные в литературе системы предполагают сложную химическую структуру используемых полимеров, а также, в большинстве случаев, действие внешнего стимула для восстановления сшивок.

Целью настоящей работы являются создание и исследование нанокомпозитных гелей из доступных компонентов, в которых одиночные сшивки

заменены на аналогичные мультифункциональные, что повышает их прочность, с сохранением способности к полному восстановлению при нормальных условиях без дополнительных внешних воздействий.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе для повышения прочности гидрогелей на основе широко распространенного доступного синтетического полимера ПВС предложено использовать мультифункциональные сшивающие агенты – неорганические наночастицы  $\text{SiO}_2$  с привитыми к их поверхности молекулами фенолбороновой кислоты, способными образовывать динамические ковалентные связи с ПВС. Схема образования таких сшивок приведена на рис. 1б. Это позволит получить нанокомпозитные гели без проведения полимеризации, а также сложного макромолекулярного синтеза. Ожидается, что мультифункциональные сшивки будут более прочно связывать полимерные цепи друг с другом, чем индивидуальные молекулярные, поэтому их введение позволит значительно улучшить реологические свойства геля без потери способности сшивок к динамическому перестроению.



**Рис. 2.** Схема двухстадийной реакции химической модификации наночастиц диоксида кремния: (а) первая стадия – взаимодействие поверхностных силанольных групп с 3-глицидоксипропилтриметоксисилоаном; (б) вторая стадия – взаимодействие поверхностных эпоксидных групп с 3-аминофенилбороновой кислотой.

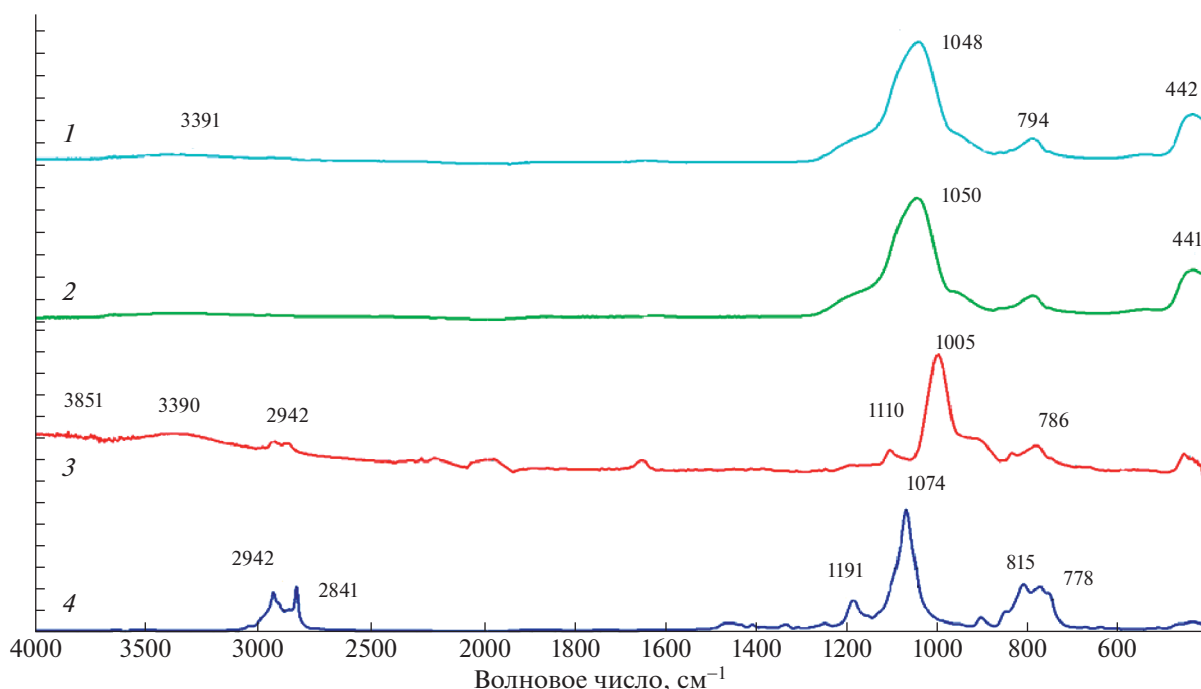
**Модификация наночастиц.** Для модификации использовали сферические наночастицы диоксида кремния (Nissan Chemical Corporation, Япония) с радиусом 10 нм. Содержание Si–OH групп на поверхности наночастиц 0.5 ммоль г<sup>-1</sup> [11, 12]; на поверхности одной наночастицы находится примерно 2800 Si–OH групп.

Для прививки на поверхность наночастиц боратных групп использовали двухстадийную модификацию поверхностных Si–OH групп сначала с помощью 3-глицидоксипропилтриметоксисилоана (ГОПС) (первая стадия), а затем с помощью 3-аминофенилбороновой кислоты (АФБК) (вторая стадия). Схема реакций показана на рис. 2.

На первой стадии поверхностные силанольные группы Si–OH наночастиц силилировали 3-глицидоксипропилтриметоксисилоаном в метилэтилкетоне при 70°C в течение 24 ч. Присутствие ГОПС на поверхности наночастиц подтверждено методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектре немодифицированных наночастиц диоксида кремния присутствуют характерные полосы поглощения силоксановых связей при 1050 см<sup>-1</sup> (рис. 3, кривая 2). ИК-спектр модификатора ГОПС (рис. 3, кривая 4) содержит ряд характерных полос поглощения: 2942 см<sup>-1</sup> (валентные колебания группы –CH<sub>2</sub>–), 2840 см<sup>-1</sup> (валентные колебания метильных групп), 1191 см<sup>-1</sup> (верные деформационные

колебания –CH<sub>2</sub>– группы эпоксидного цикла) и 1074 см<sup>-1</sup> (симметричные валентные колебания С–О–С группы эпоксидного цикла) [13]. В спектре модифицированных частиц (рис. 3, кривая 1) характерные полосы модификатора ГОПС сложно идентифицировать из-за широкой полосы силоксановых связей. Чтобы доказать прививку эпоксидных групп на поверхность наночастиц, было выполнено вычитание спектра немодифицированных наночастиц диоксида кремния из спектра модифицированных наночастиц. Результат вычитания представлен на рис. 3 (кривая 3). Видно, что полученный спектр близок к спектру модификатора, однако, полоса, соответствующая верным деформационным колебаниям –CH<sub>2</sub>– группы эпоксидного цикла, смещена в сторону более низких частот от 1191 до 1110 см<sup>-1</sup>, а полоса симметричных валентных колебаний С–О–С группы – от 1074 до 1005 см<sup>-1</sup>. Можно полагать, что смещение полос указывает на прививку эпоксидных групп. На основании данных элементного анализа (табл. 1) можно утверждать, что в течение 24 ч на поверхности наночастиц диоксида кремния происходит замещение 82% силанольных групп эпоксидными.

На второй стадии реакцией поверхностных эпоксидных групп с АФБК получали наночастицы диоксида кремния с группами фенилбороновой кислоты. Для этого к раствору АФБК и три-



**Рис. 3.** ИК-спектры наночастиц диоксида кремния, модифицированных ГОПС, (кривая 1), немодифицированных наночастиц (кривая 2), а также результат вычитания спектра немодифицированных наночастиц из спектра модифицированных наночастиц (кривая 3) в сравнении с ИК-спектром модификатора ГОПС (кривая 4).

этиламина в этаноле постепенно добавляли коллоидную дисперсию эпокси-модифицированных частиц в метилэтилкетоне, полученную на первой стадии. АФБК брали в десятикратном избытке по отношению к гидроксильным группам на поверхности наночастиц. Реакционную смесь нагревали при 90°C с обратным холодильником в течение 24 ч. При этих условиях реакция модификации протекала в гомогенной среде. Продукт дважды промывали этанолом, каждый раз отделяя частицы центрифугированием (1 ч при ускорении 27 000g).

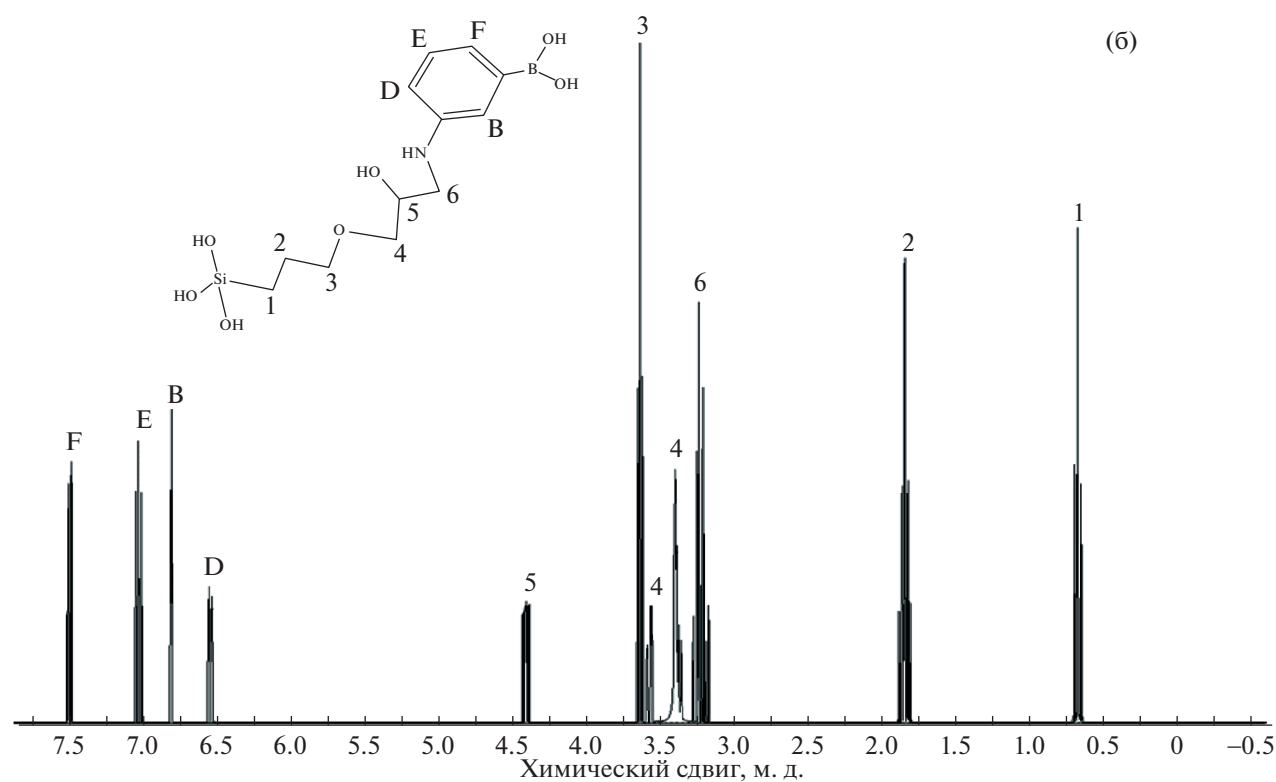
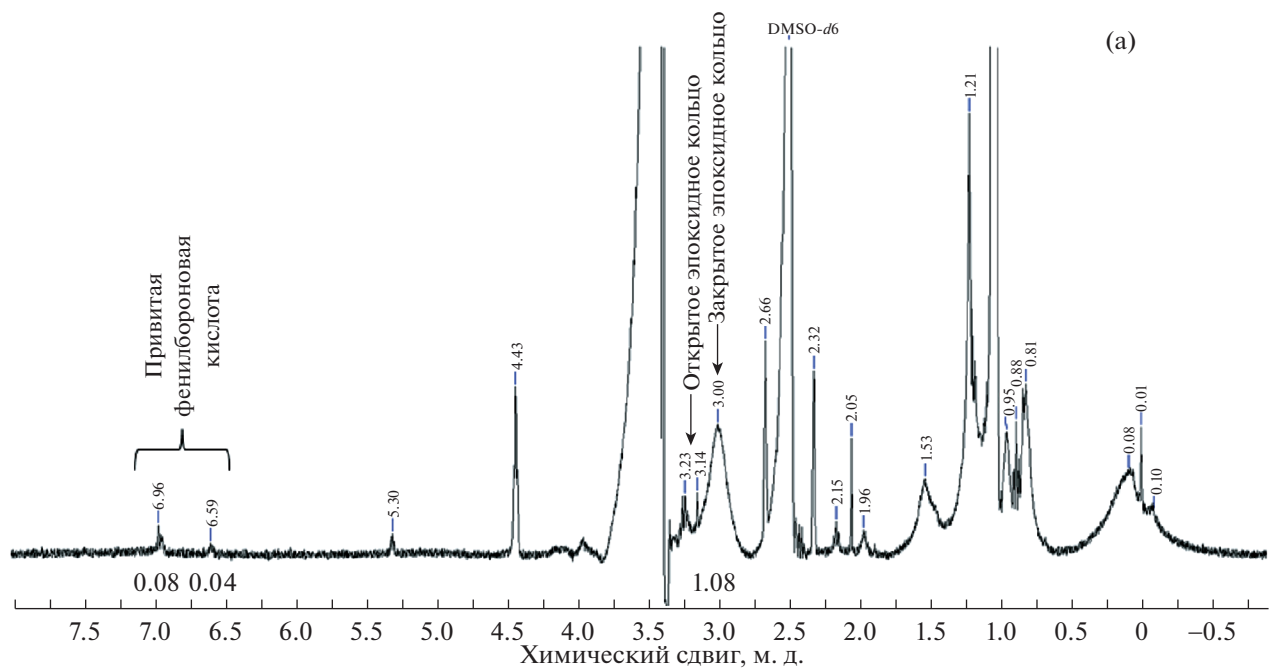
Введение групп фенилбороновой кислоты на поверхность наночастиц диоксида кремния подтверждено методом  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 4). В спектре модифицированных частиц присутствуют сигнала

лы протонов бензольного кольца в области 6.6–7.5 м. д., которые есть в спектре АФБК [14], а также в теоретически рассчитанном спектре продукта реакции ГОПС и АФБК (рис. 4б). В области 3.2 м. д. наблюдаются пики протонов раскрытого эпоксидного цикла (от  $-\text{CH}_2-$  группы, находящейся рядом с аминогруппой АФБК, рис. 4б). Это подтверждает успешное проведение обеих стадий модификации. Из спектров ЯМР определено, что не все эпоксидные группы на поверхности частиц прореагировали с АФБК: в области 3.0 м. д. присутствует пик, соответствующий протонам нераскрытого эпоксидного цикла [15]. Количество фенилбороновых групп на поверхности одной частицы, определенное отношением интегралов пиков бензольного кольца и нераскрытого

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа наночастиц диоксида кремния, модифицированных ГОПС

№ образца	Условия реакции модификации		Содержание углерода, %		[ГОПС] <sup>a</sup> на поверхности наночастиц, ммоль г <sup>-1</sup>	Количество замещенных Si–ОН групп, %
	Время, ч	[ГОПС], ммоль г <sup>-1</sup>	Теор.	Эксп.		
4	3	0.5	4.30	2.92	0.34	68
5	6	0.5	4.30	3.00	0.35	70
6	24	0.5	4.30	3.53	0.41	82

<sup>a</sup> Концентрация ГОПС рассчитана из предположения, что одна метокси-группа реагирует с одной силанольной группой на поверхности наночастиц.



**Рис. 4.** (а)  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр наночастиц диоксида кремния, модифицированных сначала ГОПС, а затем АФБК, при  $20^\circ\text{C}$  в  $\text{DMSO}-d_6$ , (б) теоретический спектр продукта реакции двух модификаторов (ГОПС и АФБК), рассчитанный при помощи программы ACD Labs 6.0.

эпоксидного цикла, составило 37. Учитывая, что площадь поверхности наночастицы равна примерно  $1300 \text{ nm}^2$ , на одну фенилбороновую группу приходится  $35 \text{ nm}^2$ . Это соответствует расстоянию

между соседними фенилбороновыми группами на поверхности наночастицы порядка 6 нм.

Следует отметить, что для сшивания молекул ПВС наночастицами необязательно полное заме-

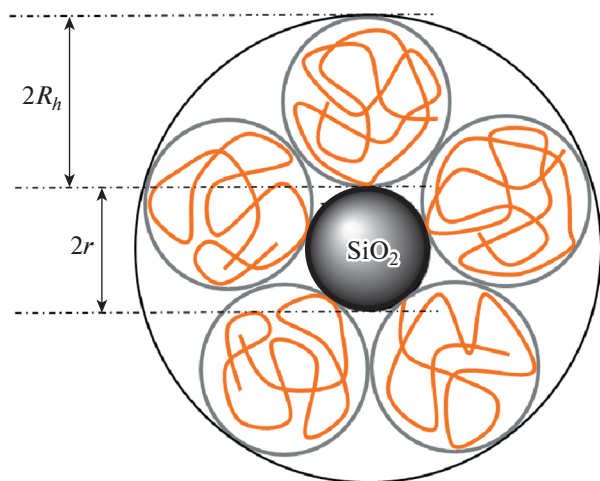


Рис. 5. Схематическое изображение наночастицы с присоединенными макромолекулами ПВС.

шение всех поверхностных функциональных групп наночастиц на группы фенолбороновой кислоты. Количество полимерных цепей, которое может присоединиться к одной наночастице, в основном определяется стерическими ограничениями, связанными с тем, что полимерные цепи, прикрепленные каким-либо своим участком к наночастице, стремятся находиться в клубковой конформации и будут “мешать” соседней цепи присоединиться слишком близко [16]. Учитывая, что куновский сегмент ПВС  $l_k$  составляет около 1.4 нм [17], можно оценить расстояние  $R$  между концами макромолекул ПВС с молекулярной массой 195 000 г моль<sup>-1</sup> (что соответствует степени полимеризации  $N$  порядка 4300 и контурной длине макромолекулы  $L = 1100$  нм) [18]:

$$R = l_k n_k^{3/5} = 76 \text{ нм},$$

где  $n_k = L/l_k \approx 800$  — количество куновских сегментов в цепи. Гидродинамический радиус такой макромолекулы [19]

$$R_h = (3\pi/128)^{1/2} R \approx 21 \text{ нм}.$$

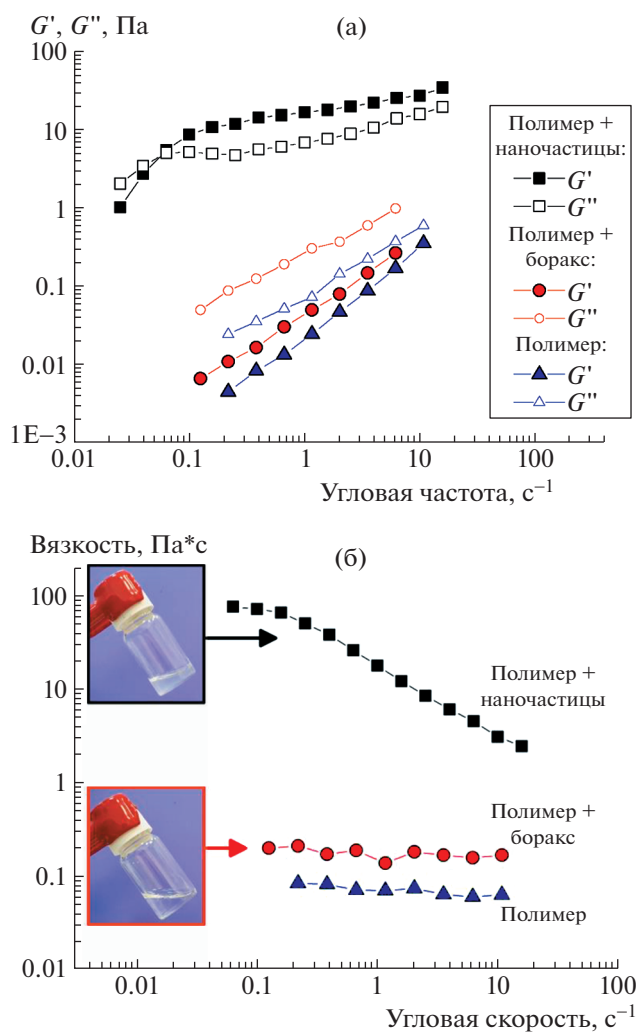
Объем вокруг наночастицы радиуса  $r = 10$  нм, занимаемый полимерными цепями, которые могут иметь контакт с поверхностью наночастицы (рис. 5), составляет  $V = 4/3\pi[(2R_h + r)^3 - r^3]$ . Можно приближенно оценить (считая, что полимерные клубки вблизи поверхности наночастицы не перекрываются), что количество полимерных цепей, которые могут прикрепиться к одной наночастице, составляет порядка  $n_a = V/V_1 = 15$ , где  $V_1 = 4/3\pi R_h^3$  — гидродинамический объем одного полимерного клубка. Таким образом, нескольких десятков фенолбороновых групп на поверхности

наночастицы достаточно для того, чтобы сшить цепи ПВС.

Более того, слишком близкое расположение групп фенолбороновой кислоты на поверхности частиц может способствовать “наматыванию” фрагмента полимерной цепи на наночастицу и препятствовать взаимодействию этой наночастицы с другими макромолекулами, тем самым не позволяя наночастице выполнить роль сшивателя.

**Сшивание ПВС наночастицами.** Для получения гелей, сшитых модифицированными наночастицами, использовали ПВС с молекулярной массой 195 000 г моль<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich). Концентрация ПВС была фиксированной и равной 3.75 вес. %, что выше концентрации перекрывания  $C^*$ , составляющей для данного полимера порядка 0.8 вес. %. При концентрациях наночастиц от 0 до 20 вес. % смеси ПВС/наночастицы оставались однофазными и гомогенными. По всей видимости, наночастицы не агрегируют и не выпадают в осадок вследствие взаимодействия с полимерными цепями и включения их в сетчатую структуру геля.

Реологические свойства гелей исследовали на ротационном реометре Anton Paar Physica MCR 301 (Австрия) в режимах ротационного и осцилляционного воздействия [19]. Как видно из рис. 6, в отсутствие наночастиц водные растворы ПВС представляют собой низковязкие жидкости (вязкость порядка 0.1 Па с), а при добавлении 10 вес. % модифицированных наночастиц вязкость возрастает до 100 Па с и наблюдаются характерные для вязкоупругой жидкости частотные зависимости модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  с высокочастотным плато на зависимости  $G'$  от частоты [20], подтверждающим наличие сшитой сетки, а также точкой пересечения  $\omega_0$  между кривыми  $G'$  и  $G''$ , показывающей характерное время обратимого разрыва сшивок. Характерное время релаксации для систем ПВС/наночастицы, определенное как  $\tau = 1/\omega_0$ , составляет 18 с. Таким образом, введение наночастиц вызывает повышение вязкости на 3 порядка величины и появление выраженных вязкоупругих свойств. Наибольший эффект увеличения вязкости и модуля упругости достигается при концентрации наночастиц около 10 вес. %, которая соответствует примерно одной наночастице, приходящейся на две макромолекулы. Учитывая, что каждая наночастица содержит около 40 фенолбороновых групп, это может означать, что сразу несколько 1,2-*цис*-диольных групп одной макромолекулы связываются с наночастицей, что делает связь макромолекулы с наночастицей достаточно прочной. При этом сшивки являются динамическими, что подтверждается вязкоупругим поведением раствора и наличием режима течения при малых скоростях сдвига, выражающегося в плато на графике зависимости вязкости от скорости сдвига при малых скоростях



**Рис. 6.** Зависимости модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от частоты (а); зависимости вязкости от скорости сдвига (б) для водных растворов, содержащих 3.75 вес. % ПВС (0.19 мМ полимерных молекул). В отсутствие сшивателя (синие треугольники) и в присутствии сшивателей: 0.2 мМ борат-ионов (боракс; красные кружки) и 10 вес. % (0.1 мМ) наночастиц диоксида кремния (размер 10 нм), модифицированных фенолбороновыми группами (черные квадраты).

(рис. 6б). Эти два факта свидетельствуют о возможности релаксации механического напряжения за счет способности сшивков к обратимому разрыву и рекомбинации.

Важно отметить, что эффект от наночастиц существенно выше, чем от одинарных сшивков борат-ионами в аналогичных условиях. При использовании в качестве сшивателя тетраборат-ионов вместо наночастиц (в количестве, вдвое большем, чем количество наночастиц, так как одна молекула тетрабората может сшить две цепи ПВС, а одна наночастица – четыре) растворы не проявляли вязкоупругого поведения (рис. 6) и имели низкую вязкость (порядка 0.2 Па с). Это

свидетельствует о том, что при данных концентрациях тетраборат не сшивает молекулы ПВС в сетку. Таким образом, наночастицы являются гораздо более эффективными сшивателями для молекул ПВС. Это можно объяснить кооперативным взаимодействием нескольких групп полимера с одной и той же наночастицей: для отсоединения макромолекулы от наночастицы требуется одновременно разорвать несколько связей, в отличие от системы с тетраборатом натрия, где для разрушения сшивки необходим разрыв только одной связи.

Отметим, что при использовании немодифицированных наночастиц диоксида кремния, на поверхности которых находятся ОН-группы, загущения растворов ПВС не происходит, и их вязкость (0.09 Па с) остается близкой к вязкости раствора без частиц (0.1 Па с). В этом случае возможно образование водородных связей между макромолекулами ПВС и поверхностью наночастиц. Так, например, в работе [8] описаны гели ПВС, в которых полимерные цепи связаны друг с другом водородными связями между ОН-группами полимера и поверхностью магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$ . Однако, по всей видимости, в настоящей работе наличие лишь водородных связей между немодифицированными наночастицами диоксида кремния и ПВС не приводит к образованию прочной сетки, так как отсутствует заметное увеличение вязкости и модуля упругости, которое наблюдается в смесях модифицированных частиц и полимера. Поэтому можно полагать, что именно образование динамических ковалентных связей между боронатными группами на поверхности частиц и макромолекулами является причиной повышения вязкости и появления вязкоупругого отклика.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, добавление к ПВС наночастиц, модифицированных фенолбороновой кислотой, приводит к образованию сетчатой структуры вследствие сшивания макромолекул друг с другом. Процесс сопровождается увеличением вязкости и появлением вязкоупругих свойств, причем мультифункциональные сшивки наночастицами оказываются существенно более эффективными, чем одиночные сшивки тетраборат-ионами. Научная значимость такого подхода состоит в перенесении положительных свойств “лабильных” одиночных сшивков на мультифункциональные сшивки, обеспечивающие значительное упрочнение сетчатой структуры геля.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20133).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Hsu S. // *Front. Chem.* 2018. V. 6. 449. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00449>
2. Li J., Zhang Z., Cao X., Liu Y., Chen Q. // *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 6767–6773. <https://doi.org/10.1039/c8sm01019f>
3. Bishop M., Shahid N., Yang J., Barron A.R. // *Dalton Trans.* 2004. P. 2621–2634. <https://doi.org/10.1039/B406952H>
4. Al-Muntasheri G.A. // *SPE Prod. & Oper.* 2014. V. 29. P. 243–260. <https://doi.org/10.2118/169552-PA>
5. Lee P.I. Production of borate crosslinked polyvinyl alcohol contact lenses. Pat. US4559186, publication date 17.12.1985.
6. Thoniyot P., Tan M.J., Karim A.A., Young D.J., Loh X.J. // *Adv. Sci.* 2015. V. 2. 1400010. <https://doi.org/10.1002/advs.201400010>
7. da Silva M.A., Dreiss C.A. Soft nanocomposites: nanoparticles to tune gel properties // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 268–279. <https://doi.org/10.1002/pi.5051>
8. Булатова Р.Р., Бакеева И.В. // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6. С. 3–21.
9. Qin H., Zhang T., Li H.-N., Cong H.-P., Antonietti M., Yu S.-H. // *Chem.* 2017. V. 3. P. 691–705. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.07.017>
10. Li Q., Barret D.G., Messersmith P.B., Holten-Andersen N. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 1317–1324. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06692>
11. Барабанова А.И., Шевнин П.Л., Пряхина Т.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Завин Б.Г., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед., Сер. А*. 2008. Т. 50. С. 1242–1254.
12. Barabanova A.I., Pryakhina T.A., Afanas'ev E.S., Zavin B.G., Vygodskii Ya.S., Askadskii A.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 3168–3172. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.057>
13. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / М.: Изд-во Ин. лит., 1963.
14. [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_206658-89-1\\_1HNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_206658-89-1_1HNMR.htm) (Ссылка активна на 03.03.2021)
15. De Buyl F., Kretschmer A. // *J. Adhesion*. 2008. V. 84. P. 125–142. <https://doi.org/10.1080/00218460801952809>
16. Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E. // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 110–119. <https://doi.org/10.1021/la504399e>
17. Kanaya T., Takahashi N., Takeshita H., Ohkura M., Nishida K., Kaji K. // *Polym. J.* 2012. V. 44. P. 83–94. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.88>
18. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул / М.: Наука. 1989.
19. Shibaev A.V., Philippova O.E. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8. P. 732–739. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-732-739>
20. Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuklin A.I., Arkharova N.A., Orekhov A.S., Philippova O.E. // *Coll. Surf. A.: Phys. Chem. Asp.* 2020. V. 586. 124284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124284>

## NANOCOMPOSITE HYDROGELS WITH MULTIFUNCTIONAL CROSS-LINKS

A. I. Barabanova<sup>a, b</sup>, A. V. Shibaev<sup>a, #</sup>, Academician of the RAS A. R. Khokhlov<sup>a</sup>, and O. E. Philippova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

Nanocomposite hydrogels of polyvinyl alcohol have been obtained, in which multifunctional cross-links are silicon dioxide nanoparticles surface modified with phenylboronic groups. It is shown that such hydrogels possess pronounced viscoelastic properties, and their viscosity and elastic modulus are significantly higher than the corresponding values for gels with single borate ion cross-links.

*Keywords:* polymer gel, nanocomposite gel, cross-linking