

## МЕХАНИЗМ СТРУКТУРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ZnO В АКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТАХ

© 2013 г. Ю. Э. Бурункова, канд. физ.-мат. наук; И. Ю. Денисюк, доктор физ.-мат. наук; С. А. Семьина, аспирантка

СПбНИУ ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: burunj@list.ru

Получены и исследованы прозрачные однородные полимерные композиционные среды, содержащие до 14 вес.% наночастиц ZnO. Установлено, что физические свойства материала, такие как светорассеяние, твердость по Бринеллю и влагопоглощение, немонокотнно изменяются при увеличении концентрации наночастиц в результате модификации внутренней структуры нанокомполитов. Структура нанокомполита исследована методами инфракрасной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. По сравнению с немодифицированной полимерной матрицей твердость не ухудшается, а светорассеяние и влагопоглощение уменьшаются. Вследствие взаимодействий активных групп одного из мономеров (карбоксии-групп) с поверхностью наночастиц последние равномерно распределяются по всему объему материала, что и формирует оптически однородную нанокомполитную среду. Наночастицы ZnO являются фотокатализаторами и центрами процесса полимеризации.

*Ключевые слова:* УФ отверждаемый нанокомполит, структура нанокомполита, наночастицы.

Коды OCIS: 310.6870, 160.5470, 240.0310.

*Поступила в редакцию 25.09.2012.*

### Введение

Нанокомполиты – материалы, состоящие из полимерной и нанодисперсной неорганической фаз, относятся к интенсивно развивающейся в последние два десятилетия области физики и химии наноразмерного состояния. В литературе для их обозначения используют термины “гибридные нанокомполиты”, “наноструктурные композиты” и др. Структурная организация нанокомполита – важная проблема, без решения которой сложно создать материал для конкретных практических применений. В обзоре [1] подробно изложены активно развиваемые в последнее время методы управления морфологией и структурной организацией нанокомполитов. В настоящее время существуют разнообразные способы получения нанокомполитных материалов. При этом используют такие общие подходы, как полимеризация в плазме, испарение атомарного металла с нанесением его на поверхность полимера, термическое разложение прекурсоров в присутствии полимеров и др. Недостатком перечисленных способов при получении нанокомполитов является неравномерность распределения ком-

понентов в конечном материале, что приводит к неоднородности его свойств. Для устранения этих недостатков были предложены и применяются следующие три способа, позволяющие обеспечить гомогенное распределение неорганических частиц в полимерной среде:

- золь-гель-метод,
- интеркаляция полимеров и наночастиц в слоистые структуры,
- сочетание процессов полимеризации и формирования наноразмерных частиц.

В ряде случаев разработка саморегулирующихся систем, в которых синтез полимерной матрицы и рост наночастиц (НЧ) происходят одновременно, возможно, является лучшим решением проблемы получения нанокомполитов с заданными свойствами. Целью является получение нанокомполитной структуры типа “микрокапсулированная наночастица в полимерной оболочке”, сформированной *in situ*. Предложено несколько способов для получения таких материалов [1–3]. Несмотря на разнообразие исследований, есть ряд работ, посвященных оптическим наноматериалам, в которых высокая концентрация НЧ сочетается с хорошими оптическими свойствами.

Проблема заключается в том, что обычно высокая концентрация неорганических добавок сопровождается значительным светорассеянием на них или флуктуациями их концентрации.

Интенсивное исследование наночастиц ZnO связано с уникальными свойствами и возможностью их использования в ультрафиолетовых (УФ) излучателях, фотокатализе, фотозащите, пьезоэлектрических устройствах, химических сенсорах [4–8]. Для изменения поверхностных и физико-химических свойств НЧ ZnO используются методы химической адсорбции, привитая сополимеризация, различные прекурсоры, варьируются параметры технологических процессов и т. д. [9–13].

Данная работа является продолжением исследований авторов в области получения гибридных полимерных материалов для применения в фотонике [14–17]. Наноконпозиты были приготовлены УФ отверждением смеси акрилатных мономеров и готовых НЧ оксида цинка. Показано, что НЧ ZnO участвуют в процессе УФ полимеризации. Введение в полимеризуемую композицию НЧ ZnO, взаимодействующих с одним из мономеров композиции, приводит к образованию оптически однородных прозрачных и малорассеивающих наноконпозитов с хорошими эксплуатационными свойствами. Такие материалы пригодны для применения в фотонике [18].

## 2. Эксперимент

*Используемые вещества:* мономеры:

2-карбоксиэтилакрилат (2Carb, Aldrich № 552348), бисфенол А глицеролат (BisA, Aldrich № 41,116-7); НЧ ZnO (Россия); инициатор полимеризации – 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (Aldrich No.19,611-8).

*Изготовление пленочного ZnO-наноконпозита.* Полимерные пленки (толщиной от 12 до 100 мкм) были получены из заранее приготовленных составов, содержащих мономеры и НЧ, с последующим УФ отверждением ртутной лампой (100 Вт). Состав наносился между двумя полиэстеровыми пленками для предотвращения ингибирующего действия кислорода воздуха. Все эксперименты проводились при комнатной температуре без применения специальной аппаратуры для создания инертной атмосферы.

*Методы исследований.* Спектр пропускания пленок в видимом диапазоне измерялся

с помощью спектрофотометра Perkin-Elmer 555 UV-Vis. Для измерения ИК спектра использовался ИК фурье-спектрофотометр “Мониторинг” ФСМ-1201, образцы были приготовлены в виде таблеток с KBr. Показатель преломления измерялся рефрактометром Аббе в соответствии с рекомендациями европейского стандарта ASTM D542. Влагопоглощение изучалось гравиметрическим методом. Твердость измерялась прибором “Булат-T1” по методу Бринелля, светорассеяние – методом фотометрического шара в соответствии с рекомендациями европейского стандарта ASTM D1003. Исследование профиля поверхности образцов было проведено на атомно-силовом микроскопе Ntegra в контактном режиме.

## 3. Результаты

Составы, подготовленные для УФ полимеризации и содержащие мономер и НЧ, представляют собой прозрачные гели. При введении свыше 8 вес.% НЧ ZnO в смесь мономеров BisA/2Carb (30/70) вязкость композиции значительно повышается. При концентрациях выше 14 вес.% ZnO при комнатной температуре растворы становятся сильно рассеивающими вязкими гелями.

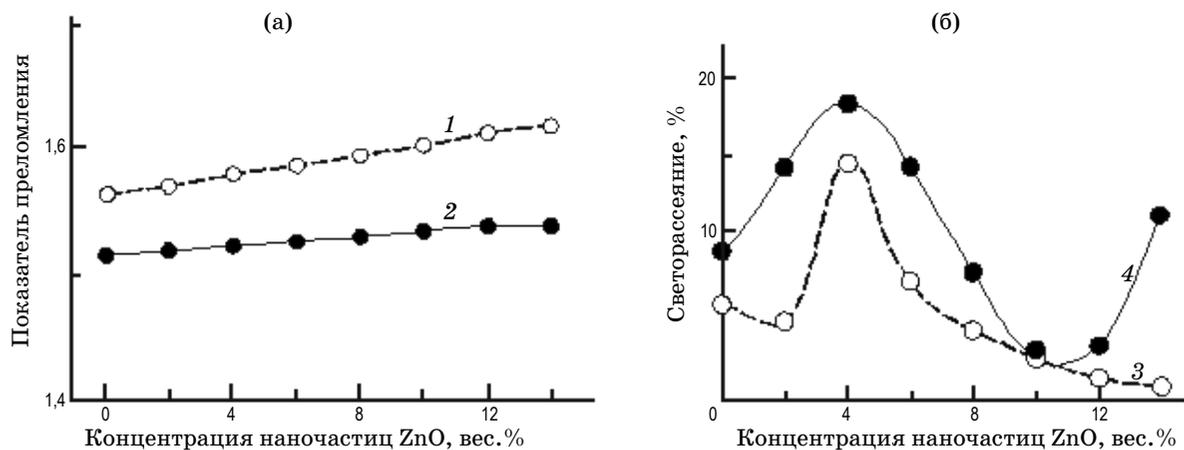
Наноконпозиты с ZnO до 14 вес.% после УФ отверждения образуют пленки, прозрачные в УФ и видимом диапазонах. Превышение концентрации наночастиц более чем 14 вес.% приводит к существенному снижению оптического пропускания и образованию мутных пленок.

На рис. 1а представлены зависимости показателя преломления наноконпозитов от концентрации НЧ, измеренные с помощью рефрактометра Аббе (1) и полученные с использованием модели эффективной среды (2) по методу Максвелла–Гарнетта [19]. При расчете этих зависимостей использовали формулу

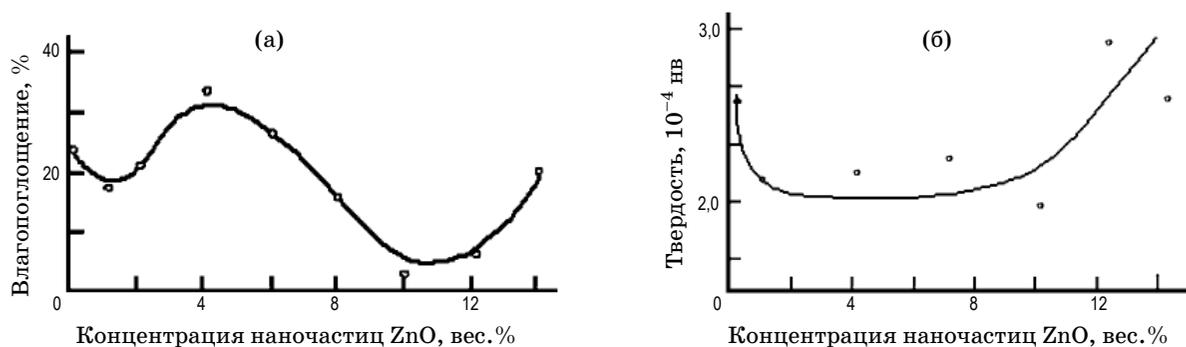
$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}.$$

Здесь  $\varepsilon_1$  – диэлектрическая проницаемость мономера,  $\varepsilon_2$  – диэлектрическая проницаемость НЧ,  $\varepsilon_{\text{eff}}$  – диэлектрическая проницаемость наноконпозита,  $f_1 = \frac{1}{V} \sum_i V_i$  – объемный фактор заполнения, где  $V_i$  – объем  $i$ -й частицы,  $V$  – объем композитной среды.

Как видно из рисунка, показатель преломления композиции с максимальной концен-



**Рис. 1.** Зависимости свойств ZnO-нанокompозитов BisA/2Carb (30/70) от концентрации наночастиц. а – показатель преломления: 1 – данные получены при измерении на рефрактометре Аббе, 2 – значения, полученные с помощью расчетного метода эффективной среды; б – светорассеяние до (3) и после (4) влагопоглощения.



**Рис. 2.** Зависимости свойств ZnO-нанокompозитов BisA/2Carb (30/70) от концентрации наночастиц. а – влагопоглощение, б – твердость по методу Бринелля.

трацией ZnO (14 вес.%) возрастает на 0,045 по сравнению с полимером без НЧ. Значения показателя преломления для пленочных образцов, определенные с помощью рефрактометра Аббе, незначительно выше, чем полученные с использованием модели эффективной среды. Как известно, модель Максвелла–Гарнетта применяется в случае, если НЧ равномерно распределены и не взаимодействуют со средой [20]. Как показали наши исследования, НЧ ZnO равномерно распределены в композитной среде, однако образуют связи с карбокси-группой одного из мономеров. Данный факт и то, что для расчетов используется значение диэлектрической проницаемости не НЧ ZnO, а их объемного аналога (для которого оно ниже), могут служить объяснением такого расположения зависимостей показателя преломления.

Из рис. 1б видно, что при увеличении концентрации ZnO до 4 вес.% светорассеяние нанокompозита растет, а в области концентраций от 4 до 14 вес.% – уменьшается. Очевидно, что при малых концентрациях НЧ ZnO их количества недостаточно для равномерного распределения по всему объему, чтобы образовать гомогенный полимерный композит. Начиная с концентрации 10 вес.% ZnO, в материале наблюдается равномерное распределение НЧ по объему, а также формируется однородная структура, в которой уровень светорассеяния приблизительно в два раза ниже по сравнению с чистым полимером.

Для изучения изменений свободного объема полимера в результате введения НЧ проводилось измерение влагопоглощения (рис. 1б, кривая (4) и рис. 2а). Влагопоглощение нанокompозита сильно зависит от concentra-

ции наночастиц (рис. 2а). При концентрации наночастиц 4 вес.% наблюдается максимум влагопоглощения, так как происходит вышеописанное разрыхление структуры из-за неоднородного распределения НЧ. При более высокой концентрации НЧ (12 вес.% ZnO и выше) влагопоглощение нанокompозита возрастает, по-видимому, в результате реорганизации структуры нанокompозита. Хорошим результатом может считаться то, что влагопоглощение уменьшается с 23% для чистого полимера до 4% для нанокompозита при введении 10 вес.% НЧ ZnO.

Исследование твердости пленок является косвенным способом изучения влияния ZnO на изменение структуры нанокompозита (рис. 2б). В интервале концентраций НЧ в полимере до 10 вес.% ZnO твердость нанокompозитных пленок уменьшается по сравнению с чистыми полимерными. Далее при увеличении концентрации НЧ значение твердости пленок увеличивается и достигает значения для чистого полимера.

Причиной наблюдаемого влияния НЧ на измеренные свойства, даже при малой их концентрации, являются их взаимодействия с активными группами одного из мономеров композиции [21]. В данном случае НЧ выступают как своеобразный структурообразующий наполнитель.

Исследование рельефа поверхности нанокompозита было выполнено методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3). Как видно из рис. 3, существенные изменения структуры композита, по сравнению с первоначальным материалом, происходят уже при введении 4 вес.% НЧ. Отчетливо наблюдается образование отдельных полимерных областей, структурированных ZnO. При 10 вес.% ZnO наблюдается равномерная во всем объеме материала

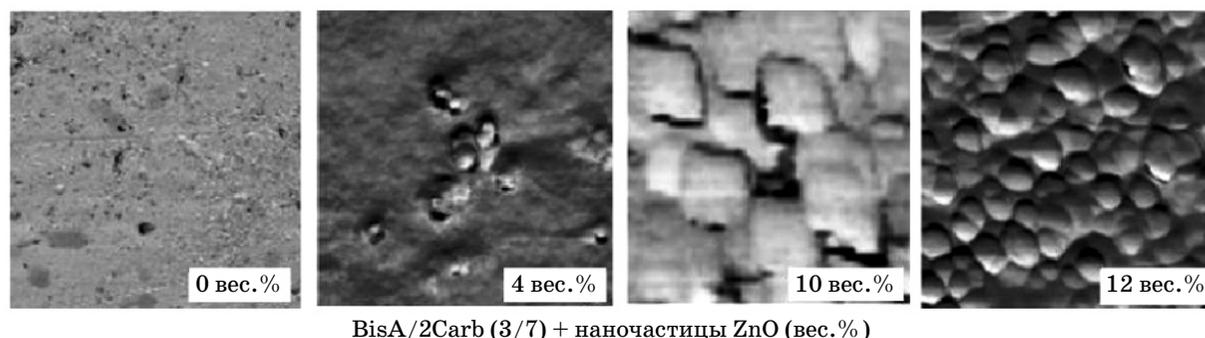
структура, отличная от исходного полимера и состоящая из плотно упакованных микросферических образований. Когда концентрация ZnO становится больше 10 вес.%, свободная полимерная фаза исчезает и весь оставшийся полимер образует сферы на поверхности НЧ.

При низких концентрациях ZnO области нанокompозита занимают не весь объем, а имеют островковое расположение, поэтому материал не однороден, что проявляется в немонотонном изменении его свойств в зависимости от концентрации НЧ. При увеличении концентрации ZnO размер и количество гибридных областей растет и, таким образом, происходит формирование совершенно иной структуры материала, отличной от структуры чистого полимера.

Образование субмикронных сфер вокруг каждой НЧ является причиной формирования квазигомогенного материала, в котором светорассеяние не превышает уровня чистого материала. Субмикронные сферы образуются вокруг каждой НЧ и имеют преимущественно одинаковые диаметры, что и обеспечивает однородное их распределение (рис. 3). Данный факт объясняется одинаковой скоростью роста таких сфер. В результате структура нанокompозита состоит из сферических частиц, локализованных в узлах самоорганизованной квазирешетки. В итоге, вышеописанные эффекты приводят к однородному распределению НЧ и формированию гомогенной среды.

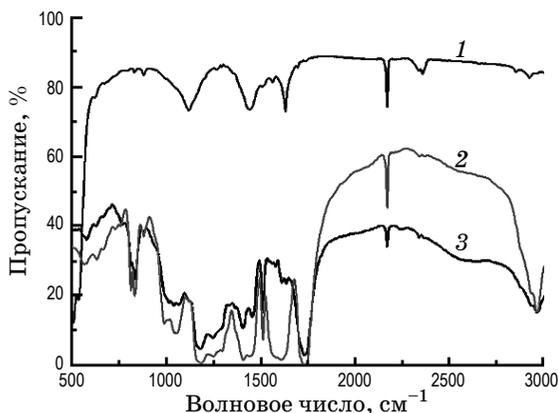
Механизм полимеризации мономерной смеси и на поверхности НЧ ZnO был исследован методом ИК спектроскопии (рис. 4).

Для мономерных BisA/2Carb (30/70) композиций на ИК спектрах наблюдались полосы поглощения в области  $1737\text{ см}^{-1}$ ,  $1410$ ,  $1188$  и  $1050\text{ см}^{-1}$ . Первая полоса характерна для валентных колебаний карбоксильной группы,



BisA/2Carb (3/7) + наночастицы ZnO (вес.%)

Рис. 3. АСМ фотографии пленок ZnO-нанокompозитов (размеры  $5 \times 5$  мкм).



**Рис. 4.** ИК спектры. 1 – наночастицы ZnO, 2 – композиция BisA/2Carb (30/70) + 12 вес.% ZnO, 3 – чистый полимер BisA/2Carb (30/70).

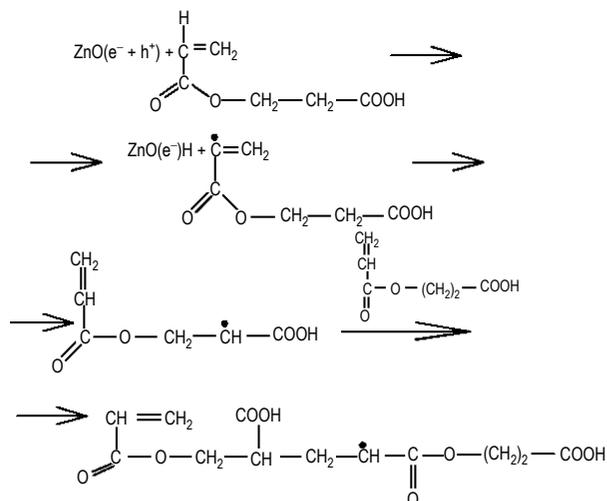
тогда как последующие три обусловлены комбинацией плоских деформационных колебаний гидроксогруппы и валентных колебаний связи C–O в димерах карбоновых кислот [22]. Интенсивный пик около  $500\text{ см}^{-1}$  относится к Zn–O колебаниями в кристалле ZnO [23].

В ИК спектрах ZnO-полимерных нанокompозитах наблюдается значительное усиление интенсивности полос  $1720\text{ см}^{-1}$  (группы C=O) и  $1410\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ , соответствующих симметричным валентным колебаниям карбоксилат-аниона. Важно отметить следующие эффекты.

Во-первых, сохраняется интенсивная полоса  $500\text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний связи Zn–O в кристалле ZnO.

Во-вторых, в полимерном нанокompозите появляется полоса поглощения  $1620\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ . Эта область является характерной для асимметричных валентных колебаний карбоксилат-аниона. В работах [24–26] авторы сообщают, что взаимодействия неорганических НЧ (ZnO) и карбонильных групп может привести к изменениям в ИК спектрах, так как возможно взаимодействие атомов металла с неподеленной электронной парой карбонильного кислорода. Таким образом, увеличение интенсивности полосы поглощения в области  $1600\text{ см}^{-1}$  может быть связано с комплексобразованием между полимером и НЧ.

В третьих, область  $1640\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний связи C=C в группе  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , а полоса  $990\text{ см}^{-1}$  также характерна для C–H деформационных колебаний в  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  [25]. Появление в спектрах



**Рис. 5.** Схема процесса полимеризации композиции BisA/2Carb (30/70) при введении наночастиц ZnO.

полимерных нанокompозитов вышеназванных полос поглощения означает возникновение концевых групп  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ . Эти группы могут быть сформированы в процессе полимеризации нанокompозитов только на поверхности НЧ оксида цинка, когда последний выступает в качестве фотокатализатора.

Принципиальная схема описанного процесса фотополимеризации на поверхности НЧ ZnO представлена на рис. 5.

#### 4. Обсуждение полученных результатов

Наноразмерные полупроводниковые кластеры (НПК) обладают большим потенциалом для участия в окислительно-восстановительных процессах, поскольку полупроводники могут выступать в качестве сенсбилизаторов в светоиндуцированных окислительно-восстановительных процессах в результате особенностей их электронной структуры, которая характеризуется заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости [28]. В работах [29, 30] подробно рассмотрен вопрос возможности участия НПК в каталитических окислительно-восстановительных процессах по поверхности при их облучении светом и доказано, что они могут быть фотокатализаторами. Это связано с комбинацией следующих эффектов: образование фотоэлектронов за счет поглощения УФ света и, кроме того, большая удельная поверхность НЧ способствует их высокой каталитической активности. Таким образом, когда полупроводниковый катализатор погло-

щает фотон с энергией, равной или большей, чем величина запрещенной зоны, электрон из валентной зоны может перейти в зону проводимости с образованием электрон-дырочной пары. В дальнейшем такая пара может принимать участие в реакциях по донорно-акцепторному механизму на поверхности катализатора, т. е. может начать процесс полимеризации. По данным работы [28], УФ облучение полупроводникового фотокатализатора активизирует катализ и ускоряет создание окислительно-восстановительной среды в водном растворе. В работе [29] рассматривается процесс полимеризации метилметакрилата, инициированный  $TiO_2$ -НЧ. В результате фотокаталитического процесса полимеризация была вызвана поглощением света на поверхности НЧ полупроводника.

Приведенные выше экспериментальные результаты свидетельствуют об активном влиянии НЧ ZnO на процесс УФ полимеризации акрилатных мономеров. Результаты исследований подтверждают то, что НЧ образуют связи с карбоксильными группами полимерных макромолекул. Поскольку ZnO известен своими фотокаталитическими свойствами, то можно предположить, что при формировании нанокompозитов в результате поглощения УФ излучения НЧ действуют как фотокатализаторы полимеризации и становятся центрами полимеризации из-за взаимодействия с карбоксильными группами одного из мономеров. Данная гипотеза подтверждается тем, что образующаяся структура нанокompозита представляет собой сферы микронного размера, сформированные вокруг каждой НЧ (рис. 3). Таким образом, в наших экспериментах мы наблюдали процессы фотокатализа, напоминающие эффекты, описанные в работе [29]. Можно предположить, что традиционный процесс радикальной полимеризации акрилатов, инициированный разрушением под действием УФ излучения инициатора, при введении НЧ ZnO, являющихся фотокатализаторами, усложняется. В зависимости от концентрации НЧ полимеризация акрилатов преимущественно идет или в объеме смеси мономеров и/или на поверхности НЧ по типу координационной радикальной полимеризации.

Очевидно, что формирование сфер вокруг каждой НЧ в результате полимеризации на их поверхности приводит к изменению структуры полимера. В этой связи необходимо отметить, что зависимости свойств нанокomp-

позитов от концентрации НЧ оксида цинка проявляют экстремумы в одних и тех же областях концентрации, а именно в диапазоне от 4 и до 10 вес.% ZnO. Согласно данным АСМ в этом интервале концентраций НЧ на их поверхности образуется новая однородная фаза – нанокompозит, которая с ростом концентрации ZnO до 10 вес.% постепенно заполняет весь объем среды. Такое структурирование положительно влияет на изменение свойств материала, а именно светорассеяние и влагопоглощение материала существенно понижаются, т. е. новая полимерная среда более однородная и плотная, чем исходный полимер.

При 10 вес.% ZnO, как видно из данных АСМ, сформирована структура материала, состоящая из микросфер, занимающих весь объем. При концентрации НЧ более 10 вес.% ZnO все мономеры используются в формировании нанокompозитов – полимерные сферы на поверхности НЧ. По-видимому, последующее повышение концентрации НЧ выше 10 вес.% приводит к конкуренции между НЧ как центрами полимеризации. Кроме того, ограниченная растворимость НЧ ZnO в мономерах приводит к тому, что в данной области концентраций компонентов мономера с карбокси-группой становится недостаточно для образования оболочек и оксид цинка начинает выделяться в отдельную фазу. Начинает формироваться новая гетерогенная структура, что отражается на свойствах – рассеяние света, а также сорбция воды увеличиваются. Приведенные выше факты объясняют зависимости экстремумов свойств с ростом концентрации НЧ.

К настоящему времени каталитическая полимеризация изучена в основном для термической полимеризации, происходящей в жидкой среде, так называемые процессы контролируемой радикальной полимеризации. Изучено достаточно хорошо несколько типов такой полимеризации. Наши исследования направлены на изучение УФ полимеризации мономеров в присутствии наночастиц ZnO. Происходящие процессы хотя и имеют похожую природу, но требуют дальнейшего изучения для возможного выделения в отдельный раздел контролируемой полимеризации и создания теории для данного вида процесса.

## 5. Выводы

Были исследованы структура и свойства пленочного полимерного ZnO-нанокompозита:

влагопоглощение, светорассеяние, твердость по Бринеллю, оптическое пропускание, показатель преломления.

Синтезированные композиты прозрачны в видимом и УФ диапазонах спектра при высоких концентрациях наночастиц ZnO (до 14 вес.%). При введении 14 вес.% наночастиц показатель преломления возрастает на 0,045. Введение 10 вес.% ZnO снижает влагопоглощение материала в пять раз. Значение твердости максимально при концентрации наночастиц 12 вес.%, что близко к значению твердости чистого полимера, в то же время светорассеяние не увеличивается.

Исследования методом ИК спектроскопии подтверждают способность наночастиц окси-

да цинка образовывать связи с карбоксильной группой одного из мономеров акрилатной смеси.

Зафиксировано изменение структуры полимера с увеличением концентрации наночастиц, и определен их интервал концентраций, в котором формируется структура нанокompозита, представляющая собой микросферы одинакового радиуса, весьма упорядоченно расположенные по всему объему материала.

Проведенные исследования для данной смеси мономеров свидетельствуют о возможности наночастиц ZnO действовать как фотокатализаторы и становиться центрами полимеризации.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rosenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. Polymer composites of nano-sized particles isolated in matrix // *Polymers for Advanced Technologies*. 1998. V. 9. № 8. P. 527–535.
2. Pomogailo A.D., Savost'yanov V.S. Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers // CRC Press. Boca Raton. Fla. USA. 1994.
3. Pomogailo A.S., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Leonowicz M. Polymer nanocomposites on the base of metal carboxylates // *Advances in Materials Science*. 2001. V. 1. № 1. P. 19–27.
4. Height M.J., Pratsinis S.E., Mekasuwandumrong O., Praserthdam P. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue // *Applied Catalysis B*. 2006. V. 63. № 3–4. P. 305–312.
5. Guedri-Knani L., Gardette J.L., Jacquet M., Rivaton A. Photoprotection of poly(ethylene-naphthalate) by zinc oxide coating // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 180–181. P. 71–75.
6. Fan Z.Y., Lu J.G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2005. V. 5. № 10. P. 1561–1573.
7. Fang X., Bando Y., Gautam U.K. ZnO and ZnS nanostructures: ultraviolet-light emitters, lasers, and sensors // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2009. V. 34. № 3–4. P. 190–223.
8. Liu P., Wang T. Poly(hydroethyl acrylate) grafted from ZnO nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization // *Current Applied Physics*. 2008. V. 8. № 1. P. 66–70.
9. Li Y., Li G., Yin Q. Preparation of ZnO varistors by solution nano-coating technique // *Materials Science and Engineering B*. 2006. V. 130. № 1–3. P. 264–268.
10. Vaezi M.R., Sadrnezhad S.K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via sol-chemical processing // *Materials & Design*. 2007. V. 28. № 2. P. 515–519.
11. Chu S.-Y., Yan T.-M., Chen S.-L. Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method // *Ceramics International*. 2000. V. 26. № 7. P. 733–737.
12. Westin G., Ekstrand A., Nygren M., Sterlund R.O., Merkelbach P. Preparation of ZnO-based varistors by the sol-gel technique // *Journal of Materials Chemistry*. 1994. V. 4. № 4. P. 615–621.
13. Pillai S.C., Kelly J.M., McCormack D.E., Ramesh R. Self-assembled arrays of ZnO nanoparticles and their application as varistor materials // *Journal of Materials Chemistry*. 2004. V. 14. № 10. P. 1572–1578.
14. Фокина М.И., Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Капорский Л.Н. Формирование микроструктур на основе УФ-отверждаемых акрилатов // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 10. С. 66–72.
15. Denisyuk I.Yu., Williams T.R., Burunkova J.E. Hybrid optical material with nanoparticles at high concentrations in UV-curable polymers—technology and properties // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2008. V. 497. P. 142–153.

16. *Williams T.R., Denisjuk I.Yu., Burunkova J.E.* Filled polymers with high nanoparticles concentration—synthesis, optical and rheological proprieties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. V. 116. № 4. P. 1857–1866.
17. *Burunkova J.A., Denisjuk I.Yu., Arefeva N.N., Semina S.A.* Influence of SiO<sub>2</sub> nanoaddition on the self organization via UV-polymerization of acrylate nanocomposites // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2011. V. 536. № 1. P. 10–16.
18. *Denisjuk I.Yu., Vorzobova N.D., Sobeshuk N.O., Burunkova J.E.* Subwavelength microstructures fabrication by self-organization processes in photopolymerizable nanocomposite // *Journal of Nanomaterials*. 2012. The special issue is “Nanocrystals-Related Synthesis, Assembly, and Energy Applications 2012”
19. *Виноградов А.П.* Электродинамика композитных материалов // *Едиториал УРСС*. М., 2001. 208 с.
20. *Spanier J.E., Herman I.P.* Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films // *Physical Review B*. 2000. V. 61. № 15. P. 10437–10450.
21. *Jiguet S., Bertsch A., Judelewicz M., Hofmann H., Renaud P.* SU-8 nanocomposite photoresist with low stress properties for microfabrication applications // *Microelectronic Engineering*. 2006. V. 83. № 10. P. 1966–1970.
22. *Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C.* Spectrometric Identification of Organic Compounds // *John Wiley & Sons*. New York. USA. 4th edition. 1981.
23. *Liufu S.C., Xiao H.N., Li Y.P.* Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites // *Polym. Degrad. Stab.* 87. 2005. P. 103–110.
24. *Lu X., Zhao Y., Wang C.* Fabrication of PbS nanoparticles in polymer-fiber matrices by electrospinning // *Advanced Materials*. 2005. V. 17. № 20. P. 2485–2488.
25. *Lu X., Zhao Y., Wang C., Wei Y.* Fabrication of CdS nanorods in PVP fiber matrices by electrospinning // *Macromolecular Rapid Communications*. 2005. V. 26. № 16. P. 1325–1329.
26. *Bai J., Li Y., Zhang C., Liang X., Yang Q.* Preparing AgBr nanoparticles in poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) nanofibers // *Colloids and Surfaces A*. 2008. V. 329. № 3. P. 165–168.
27. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров // М.: Физматлит, 2001. 656 с.
28. *Beydoun D., Amal R., Low G., McEvoy S.* Role of nanoparticles in photocatalysis // *Journal of Nanoparticle Research*. 1999. V. 1. № 4. P. 439–458.
29. *Dong C., Ni X.* The photopolymerization and characterization of methylmethacrylate initiated by nanosized titanium dioxide // *Journal of Macromolecular Science. Part A*. 2004. V. 41. № 5. P. 547–563.
30. *Hagfeldt A., Graetzel M.* Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*. 1995. № 1. P. 49–68.