

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Погребиської-Хмарської Міріам Валентинівни

**Синтез та дослідження наночастинок ZnO у полімерних
матрицях**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:
д.х.н., пр.н.с. Куцевол Н. В.
к.х.н., доц. Мельник Н. П

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ-2021

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
Полімерні матриці як стабілізатори наночастинок	5
Методи введення наночастинок в полімери	15
Особливості отримання наночастинок ZnO в полімерних матрицях	16
2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	20
Просвічуюча електронна спектроскопія	20
УФ-видима спектроскопія	20
3. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ	22
4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	24
Методики синтезу наночастинок оксиду цинку (ZnO NPs)	24
Дослідження наночастинок оксиду цинку (ZnONPs) методом УФ- видимої спектроскопії	26
ВИСНОВКИ	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ТА ДЖЕРЕЛ	35

ВСТУП

Наночастинка оксиду цинку - другий за поширеністю оксид металу після заліза, він недорогий, безпечний, а також легко готується. Фізичну та хімічну поведінку наночастинок оксиду цинку можна легко перетворити, змінивши морфологію, використовуючи різні шляхи синтезу або різні вихідні сполуки або різні матеріали для отримання наноматеріалів[1].

Оскільки наночастинки оксиду цинку мають енергетичну смугу 3,37 eV та енергію зв'язку 60 meV вони проявляють чудову хімічну, електричну та теплову стабільність, а також мають оптичні, електричні та фотокаталітичні властивості. Завдяки цим властивостям наночастинки оксиду цинку застосовуються в сонячних елементах, фотокаталізі та хімічних датчиках.

Наночастинки оксиду цинку також відомі своєю низькою токсичністю та високим поглинанням УФ, що робить їх гарним кандидатом для використання в біомедичній галузі. Однією з переваг використання наночастинок оксиду цинку в біомедичному полі є те, що вони діють як хороший поверхневий матеріал. Наночастинки оксиду цинку є досить стійкими відносно мікробів. Через цю властивість наночастинки оксиду цинку широко використовуються для біологічного маркування, біологічного зондування, доставки ліків, доставки генів та наномедицини. Адміністрація харчових продуктів та ліків затвердила оксид цинку як безпечний матеріал. Оксид цинку також може солюбілізуватися в кислому середовищі, отже, це дає можливість матеріалу бути багатофункціональним наноносієм для полегшення процесів доставки та вивільнення ліків [2].

Для стабілізації наночастинки, забезпечення вузького розподілу за розмірами або надання певних фізико-хімічних властивостей поверхні НЧ, в реакційну суміш під час синтезу вводяться полімери різної будови, Як показали попередні дослідження, для покращення кон'югації наночастинок бажано використовувати розгалужені полімери [3].

Саме тому метою представленого дослідження було синтезувати унікальні для біомедичної галузі наночастинки цинку в полімерних матрицях як розгалуженої так і лінійної будови та дослідити вплив внутрішньомолекулярної структури макромолекул вихідних полімерів, вплив проти іону (аніону солі цинку) та температурних умов отримання на формування та розмір наночастинок ZnO.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Полімерні матриці як стабілізатори наночастинок

В останні десятиліття інтенсивно розвиваються дослідження в області розробки нових полімерних композиційних матеріалів, а також наноструктурованих гібридних органо-неорганічних кополімерів, що містять нанорозмірні частинки (НРЧ) металів або їх оксидів [2].

Проблемою при отриманні НРЧ є їх висока реакційна здатність. НРЧ являють собою високоактивні частки з сильно розвиненою поверхнею, що обумовлює протікання всіляких, часто вельми небажаних, мимовільних процесів. НРЧ чутливі до домішок, агломеруються одна з одною при впливі на систему ззовні, при цьому відбуваються незворотні процеси. Тому однією з найважливіших задач є підвищення стійкості НРЧ. Це досягається застосуванням різноманітних стабілізаторів, в якості яких спочатку використовували низькомолекулярні органічні сполуки (карбонові кислоти, спирти, амідні і ін.) і природні полімери, але останнім часом більш широке застосування отримали синтетичні полімери (ПЕ, ПП, ПТФЕ, і ін.). У зв'язку з цим головним завданням при отриманні матеріалів на основі металовмісних наночастинок, через їх високу активність, є їх стабілізація [5-10,11].

Стабілізація металевих частинок в полімерах здійснюється за рахунок адгезії між металом і молекулою полімеру і визначається природою молекулярних сил, дефектністю поверхні нанорозмірних частинок, внутрішньою напругою та електричними зарядами [12-14]. Для опису взаємодій полімер-метал, найбільш застосовна теорія сильних взаємодій між компонентами [15], в основу якої покладено уявлення про структурно-механічні фактори стійкості дисперсних систем і просторових сіток типу коагуляційних структур. Необхідною умовою для стабілізуючої дії високомолекулярної сполуки є достатня активність поверхні НРЧ металу по відношенню до полімеру, що утворює сильно зміцнену адсорбційно-сольватну структуровану плівку на поверхні дисперсної фази. Полімери як би

утворюють в об'ємі дисперсійного середовища на поверхні частинок дисперсної фази досить міцні структурні сітки. Особливо стійкі колоїдні адсорбційні шари, які утворюються при значних концентраціях високомолекулярних речовин і являють собою своєрідні плівкові холодці - ліогелі, сильно сольватовані дисперсійним середовищем.

Іноді в розчині виникає структурна сітка, де частки металу розташовуються групами, утворюючи ланцюжки різної форми і довжини. У ній ліофобні колоїдні частинки пов'язують ланки різних або однакових макромолекул [16].

Слід враховувати, що в системі одночасно протікають процеси як укрупнення частинок, так і адсорбції макромолекул на поверхні вихідних і частинок, які формуються.

У реальних системах часто гранична адсорбція полімерних ланцюгів не досягається, і є ділянки поверхні, не насичені макромолекулами. Крім того, іноді напруги стиснення бувають достатніми для десорбції макромолекул. У цих випадках переміщення ланцюгів призводить до концентрування їх на окремих ділянках загальної поверхні, а цей процес супроводжується зменшенням ентропії поверхні. Крім того, необхідно враховувати дефектність будь-якої металевої поверхні, зокрема, наявність на ній оксидної плівки, властивості якої сильно залежать від природи металу. В результаті відбувається посилення адгезії як за рахунок утворення водневих зв'язків між окремими ланками макроланцюга і оксидною плівкою, так і внаслідок "затікання" полімеру в дефекти або в порівняно пухкий шар оксиду. Більш того, якщо полімер містить гідроксильні, карбоксильні і інші функціональні групи, то з'являється можливість гетерогенних хімічних взаємодій. В результаті тієї чи іншої попередньої обробки поверхні нанорозмірних частинок або полімеру реагентами можуть з'являються ділянки з підвищеною електронною щільністю. Вони виступають в ролі центрів, на яких переважно утворюються зародки нанорозмірних частинок [17].

При зближенні двох НРЧ металу покритих шаром адсорбованих розчинних полімерних ланцюгів до відстаней, менших сумарної товщини адсорбційних шарів, між полімерними шарами виникає взаємодія. Адсорбовані шари полімеру на поверхні НРЧ можна розглядати як своєрідне середовище - полімерний розчин, який визначає сили взаємодії між частинками дисперсної фази. Очевидно, що при дуже високій щільності упаковки адсорбованих молекул на поверхні, коли макромолекули майже лежать на ній, взаємодія між частинками дуже мала. При зближенні частинок і перекриванні адсорбованих шарів полімеру виникає взаємодія. Саме область такого перекривання і може розглядатися в якості полімерного розчину [5, 18].

Розрізняють два типи стабілізованих полімерами колоїдів: ліофобні і ліофільні. Перші характеризуються настільки слабкими взаємодіями дисперсного середовища з дисперсною фазою (такі колоїди нестійкі в термодинамічному сенсі), що тяжіння, яке виникає між частинками, призводить до їх агрегації. Проте, наявність помітного бар'єру відштовхування і віддаленості частинок одна від одної в принципі здатні уповільнити процес агрегації, так що система може практично необмежено довго залишатися стійкою (кінетична стабільність). Іноді ці колоїди називають термодинамічно метастабільними. Звичайним способом досягнення кінетичної стабільності в разі ліофобних частинок є електростатична стабілізація.

Стерична стабілізація частинок може здійснюватись за двома різними механізмами. Перший механізм передбачає прикріплення макромолекул до поверхні частинок, наприклад, шляхом щеплення або фізичної адсорбції [19]. При цьому незалежно від форми макромолекул, що знаходяться на поверхні НРЧ (розгорнутої або глобулярної), їх взаємодія визначається кількістю полярних груп адсорбованого полімеру на одиниці поверхні.

Другий механізм стабілізації заснований на хемосорбції молекул з розчину. Досить часто застосовують комбінований метод електро-стеричної

стабілізації, коли або поверхню частинки, або полімер виявляються зарядженими.

Ліофільні системи, навпаки, є термодинамічно стійкими, тобто для них вільна енергія змішування Гіббса негативна, і диспергований стан можна охарактеризувати як низько енергетичний. Агрегативна стійкість таких частинок досягається за рахунок сольватації.

Повна стабілізація нанорозмірних частинок полімерами досягається при утворенні структурованих адсорбційно-сольватних шарів, які і представляють собою структурно-механічний бар'єр для коагуляції. Коагуляцію нанорозмірних частинок на поверхні полімерів іноді називають гетероадагуляцією. Незаряджені частинки швидко коагулюють за рахунок лондоновських сил (дисперсійне тяжіння). Величина лондоновського тяжіння і відстань, на якому воно діє, є визначальними факторами при виборі шляхів стабілізації нанорозмірних частинок. Далекосяжність дії сил тяжіння істотно обмежує можливості стабілізації. Тому для забезпечення стійкості нанорозмірних частинок необхідно, щоб сили відштовхування між частинками діяли на відстанях, сумірними з далекосяжністю сил тяжіння, тому що коагуляція настає коли заряд дорівнює нулю.

При стабілізації наночастинок полімерними поверхнево-активними речовинами (ППАР), зокрема міцелами, плівками Ленгмюра-Блоджетт та ін. виконуються кілька функцій: регулювання розмірів, геометричний контроль і стабілізація НРЧ. Однак ППАР не є пасивними учасниками процесу стабілізації: їх гідрофобні і електростатичні взаємодії впливають на хімічні властивості НРЧ. Для ППАР характерні як зарядовий, так і стеричний типи стабілізації. Теоретична можливість подібної стабілізації досліджена в огляді [20].

У разі поліелектролітів відбуваються електростатичні взаємодії. Внаслідок цього адсорбція поліелектролітів складніша, ніж у неполярних полімерів. Адсорбція поліелектролітів на зарядженій поверхні НРЧ залежить не тільки від чинників, характерних для адсорбції неіонних полімерів, але і

від щільності зарядів на поверхні макроіонів, ступеня екранування зарядів поліелектролітів та ін. Причому у багатьох випадках внесок електростатичного фактора в адсорбцію поліелектролітів може переважати над іншими.

Кулонівські сили можуть виникати не тільки при адсорбції поліелектролітів незарядженими НРЧ, але і при адсорбції неіонних полімерів на заряджених колоїдних частинках, а іноді і при взаємодії неіонних полімерів з незарядженими НРЧ. В цьому випадку області полімеру, що контактують з кластерами, набувають позитивний або негативний заряд по відношенню до решти ділянок поверхні полімеру. Тому адсорбція макромолекул неіонного полімеру на зарядженій поверхні колоїдних частинок може привести до зміни параметрів подвійного електричного шару, що відповідно відображається на вкладі електричної складової в сумарну енергію взаємодії частинок дисперсної фази [5]. Необхідно, щоб полімер не просто містив певну кількість полярних груп, а щоб ці групи вступали в інтенсивну взаємодію з поверхневими атомами металу, наприклад виконували роль донорів електронів. Чим сильніше виражені електронодонорні властивості функціональних груп полімерів, тим вище їх адгезія до частинок дисперсної фази. Полімерні ланцюги при хемосорбції можуть утворювати ковалентні, іонні або координаційні зв'язки з атомами поверхневого шару металу [21]. Введення в полімер різноманітних функціональних груп призводить до зростання ролі кислотно-основних взаємодій в системі полімер-метал і відповідно підвищення адгезійної здатності полімеру[22].

Також найважливішу роль на стабілізацію відіграють розміри комірок в матриці - один з основних факторів, що визначають стабілізуючу здатність матриці. Пори виконують функцію транспортних артерій для проникнення нанорозмірних частинок або їх попередників в об'ємі полімеру. Впровадження мікрочастинок може значно спотворити і саму структуру полімеру, але в разі наночастинок відбувається псевдокристалізація матриці,

через її взаємодії з впровадженими частинками. За розмірами пори ділять на три групи: мікропори ($r < 1,5$ нм, $V_0 < 0,5$ см²/г, величина $S_{уд}$ в цьому випадку немає сенсу), мезопори, або перехідні пори ($r = 1,5-30$ нм, $V_0 = 0,8$ см²/г, $S_{уд} = 700-900$ м²/г) і макропори ($r = 30-6500$ нм). Крім того, пори ділять на замкнуті (ізолювані одна від одної і не мають виходу на поверхню), тупикові (мають зв'язок з поверхнею, але не пов'язані одна з одною) і наскрізні (канали, пов'язані один з одним і з поверхнею). Полімери, як правило, містять пори найрізноманітніших типів і розмірів. Кристалічні полімери є непористими (хоча аморфна фаза в частково кристалічних полімерах може мати значну пористість), для них $V_0 = 0$, $S_{уд} = 1-7$ м²/г. Іноді пори в полімерах створюють спеціально для більш ефективного зв'язування НРЧ. При використанні плівок Ленгмюра-Блоджет в якості стабілізаторів при формуванні НРЧ в кластері-шарі утворюються порожнечі - пори, в які і впроваджуються НРЧ.

У природних силікатів обмін між катіонами матриці і молекулами впровадження відбувається в основному в шарах, що містять сольватовані катіони натрію. Внутрішньо-кристалічні порожнини силікатів можуть розбухати при заповненні органічними розчинниками, причому ступінь набухання залежить від природи катіонів всередині шарів, а також від щільності негативного заряду на шарах силікату. Крім того, більшість неорганічних оксидів мають поверхневі гідроксильні групи, що створюють сильно полярну поверхню, активні в зв'язуванні іонів металів. Іони металів, включені в такі структури, здатні легко відновлюватися під дією всіляких хімічних відновників, а також термічним або фотохімічним шляхом і формувати НРЧ в таких матеріалах. Також відомо багато методів введення в них полімерів. Основні властивості таких матеріалів визначаються характеристиками їх внутрішніх відкрито-пористих систем, особливо розмірами пір.

При використанні в якості стабілізатора сполук, які мають структуру графіту, відбувається впровадження наночастинок в міжшаровий простір

кристалічної решітки матриці. Природа зв'язку шаруватих сполук графіту з металом залежить від типу останнього. Так, для Fe, Co, Ni, Mn, Cu зв'язок здійснюється за рахунок Ван-дер-Ваальсових взаємодій, іноді відбувається передача електронної щільності графіту на впроваджений шар металів. В цьому випадку вуглецева сітка графіту є своєрідним полімерним лігандом. Для лужних металів такий зв'язок утворюється за рахунок передачі електрона від атомів металу в провідну зону сусіднього шару графіту, тобто за рахунок електростатичної взаємодії позитивних іонів. Аналогічним способом відбувається стабілізація в халькогенідах. Завдяки особливостям їх шаруватій структури з низькою щільністю заряду шару, вони мають властивість розпадатися на нанорозмірні будівельні блоки та при відповідних умовах формувати колоїдні розчини. За умови, якщо аніон легко поляризується, а катіон володіє сильними поляризуючими властивостями.

Цеоліти мають високу механічну міцність і хімічно інертні, є діелектриками. Вони являють собою синтетичні алюмосилікати складу $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (N-ступінь окислення лужного або лужно-земельного металу M), одержувані нагріванням Al_2O_3 і SiO_2 з оксидами металів в умовах гідротермального синтезу. Впровадження в решітку катіонів Na^{+1} , K^{+1} , Mg^{+2} , Ca^{+2} (рідше - інших лужних або лужноземельних металів) здійснюється за рахунок компенсації надлишкового негативного заряду, що виникає через відмінності в валентності при заміщення в силікату атомів Si на атоми Al. Внутрішньо-кристалічний простір цеолітів утворює ланцюжок алюмо-кремній-кисневих тетраедрів, структура яких являє собою клітини складені з 6 четверних кілець і 8 більших шестерних. Ці кільця-вікна утворюють систему регулярних каналів і порожнин діаметром від 0,3 до 1,8 нм, в які здатні проникати дуже багато неорганічних і органічні молекули. Реакційна здатність карбонільних сполук практично не змінюється при їх фізичній адсорбції на чистих поверхнях інертних підкладок, таких як активоване вугілля, монокристали кремнію і платини [23-25]. Карбоніли, які фізично

адсорбуються на поверхні оксидів металів (MgO , ZnO , Al_2O_3 і ін.) і в мікропорах цеолітів, представляють собою неорганічні каркасні полімери, здатні каталітично термолізуватись на адсорбційних центрах до НРЧ металів.

Є багато робіт присвячених диспергуванню металів в кристалах цеолітів, розміри частинок, що утворюються знаходяться в інтервалі 50-120 нм. Високодисперсні частки з вузьким розподілом за розмірами виходять при терморозпаді карбонілів в порожнинах цеолітів, що обумовлено розмірами пір матриці. Так, при піролізі $Co_3(CO)_8$ [26,27-29] розміри НРЧ лежать в межах 1,0-1,5 нм. В випадку декарбонілювання $Ni(CO)_4$ [30] спостерігається бімодальний розподіл по розмірам з середніми розмірами частинок 0,5-1,5 і 5,0-30,0 нм. Очевидно, що впровадження в пористу структуру цеолітів, що характеризуються регулярністю каналів і порожнин у внутрішньо-кристалічному просторі, металовмісних сполук можливо при певній геометрії порожнин: розмір молекули-впровадження не повинен перевищувати діаметра великої порожнини, але повинен бути більше діаметра «вікна». В цьому випадку молекули прекурсору утримуються в порожнині, а залишити їх можуть лише в результаті деструкції. У випадках неможливості використання адсорбційних, ковалентних або іонних закріплень, використовують різні прийоми: захоплення молекул прекурсора з розчину в ході кристалізації цеоліту; внутрішньо-порожнинний синтез металокомплексу шляхом взаємодії комплексоутворювача - катіонної форми елементу сілікатних цеолітів перехідних металів (нікелевої, кобальтової, мідної та ін.) - з відповідними лігандами; обмін лігандами, коли з невеликого комплексу, здатного через пори проникнути в порожнину цеоліту (наприклад, карбоніли, комплекси перехідних металів, соліорганічних кислот), утворюється комплекс більш стійкий і великий.

Графіт можна розглядати як макромолекулу ароматичного типу: число ароматичних кілець - близько 1000, період ідентичності (відстань між паралельними площинами) дорівнює 0,335 нм. Відсутність хімічних зв'язків між паралельними вуглецевими шарами в графіті (енергія міжшарової

взаємодії становить лише 16,8 Дж/моль) робить можливим впровадження мономолекулярних шарів різних речовин, у тому числі і іонів металів, з утворенням шаруватих сполук графіту [31]. Загальні методи отримання таких композитів зводяться до взаємодії графіту з парами або з розчинами металів в сильно іонізуючих розчинниках, низькокиплячими хлоридами або катіонними комплексами металів.

Процеси відновлення впроваджених іонів металів можуть супроводжуватися частковим виходом їх з шарових пакетів і відновленням на зовнішній поверхні графіту з утворенням НРЧ металів включених в його дефектну ґратку [32]. В умовах високого тиску в поєднанні з деформацією зсуву можуть протікати процеси впровадження багатьох металів у графіт [33].

Структура халькогенідів складається з шарів халькогенів і шарів металів. Кожен шар металу розташовується між двох шарів халькогенів, в результаті чого формуються тришарові пакети. При цьому зв'язки всередині них значно сильніші, ніж між двома тришаровими пакетами, сили зчеплення між якими носять лише Ван-дер-Ваальсовий характер. Наприклад моношари дисульфиду молібдену MoS_2 виявляють спотворену октаедричну конфігурацію з (2×1) супер-решіткою і координаційно ненасиченими Мо-центрами в призматичних ділянках MoS_2 [34]. Впровадження металевих наночастинок в такі структури можливо аналогічно впровадженню в графітові матриці.

Неорганічні полімерні матеріали відрізняються підвищеною механічною міцністю, високої термічної і хімічної стабільністю в поєднанні з оптимальними властивостями тепло переносу [35-40]. Отримання керамік різного складу з прекерамічних полімерів є одним з найбільш перспективних методів отримання високотемпературної кераміки, стійкої при температурах вище 1600 °С. Серед великого числа наноматеріалів, інтерес до яких в останні роки зростає з високою швидкістю [18], певне місце займають вперше отримані прекерамічні полімери, що містять металеві наночастинки

(МНЧ); останні мають високу реакційну здатність і викликають значний інтерес через свої унікальні фізичні властивості, здатні проявитися при перетворенні полімерів в кераміку. Полімерні матриці кращі для стабілізації МНЧ з практичної точки зору, оскільки відповідний рівень технології використання прекерамічних полімерів досить високий. Відомо, що гетероатоми високоплавких металів (таких як Ti і Zr) є ефективними стабілізаторами надтонкої структури керамічних матеріалів: крім того, їх вплив також позначається на термічних характеристиках [41] композиції. Введення металів безпосередньо в уже готову кераміку досить важка операція, оскільки при цьому необхідно гомогенно розподілити МНЧ в твердій фазі і не внести при цьому додаткового кисню. Можна вважати, що використання предкерамічних полімерів для формування керамічних матеріалів [42] відкриє новий, більш ефективний шлях створення кераміки за умови, що будуть розроблені методи введення МНЧ в такі полімери.

Предкераміка, яка синтезується за методом золь-гель-синтезу, має ультратонку пористу сітку з розміром пір 1-10 нм, подібну до цеолітів, її питома поверхня залежно від умов синтезу становить 130-1260 м². Роль агента, що зшиває можуть також виконувати сполуки, що включають лабільну вінільну, метакрилатну і інші групи. Режим стадії сушки, під час якої відбувається видалення летких компонентів, визначає текстуру продукту: при тривалій сушці на повітрі через зрощення часток гелю можливе утворення грубодисперсних ксерогелів. Якщо ж підібрані умови сушіння, при яких дія капілярних сил виключена, формуються високодисперсні аерогелі. На стадії термообробки завершується утворення структури і текстури одержуваного продукту [43-51].

Переваги використання полімерних матриць перед керамічними при стабілізації наночастинок полягає в різноманітті методів отримання, при яких можливе використання матриць-стабілізаторів з високою еластичністю, високою міцністю і низькою температурою плавлення. Для полімерних матриць можливо використання всіх методів описаних вище. Для кераміки

більш підходять методи золь-гель-технології (коли відбувається одночасна конденсація керамічної і впроваджуваної складових) і просочувальні методи з використанням різних металовмісних сполук (які після їх деструкції утворюють металовмісні наночастинки). виправити це становище можуть композиційні матриці на основі керамічної і полімерної складових [18].

Отримання і використання наночасток нерозривно пов'язане з підбором і підготовкою матриць, на основі яких ці об'єкти виходять, досліджуються, стабілізуються і використовуються.

Найбільш розробленим методом є впровадження наночастинок в полімерні матриці, внаслідок існування в них регулярно розташованих природних пустот, з розмірами необхідними для впровадження та стабілізації наночастинок. На жаль, матриць, які б мали регулярно розташовані порожнини з розмірами необхідними для входження і стабілізації наночастинок, небагато. Найбільш вивчені цеоліти [26] і полімери [18], в тому числі - блоксополімери [52]. Показано, що наночастинки в матрицях зберігають ряд своїх унікальних властивостей - магнітні [53, 54], електрофізичні [54, 55] і т.п.

Методи введення наночастинок в полімери

Існують два принципово різних способи стабілізації НРЧ за допомогою матричної ізоляції. Перший, найбільш поширений, полягає просто в додаванні суспензії або розчину полімерного стабілізатора до готової дисперсії часток. При цьому і сам полімер може піддаватися різним перетворенням: деструкції, зшиванню, зв'язуванню з метало-комплексами [17].

Другий підхід полягає в приготуванні дисперсії в присутності стабілізатора або в отриманні стабілізатора з його попередників в середовищі готової дисперсії нанорозмірних частинок. Розповсюдженим різновидом

цього способу є формування нанорозмірної частки в середовищі полімеру. Отримувані матеріали відрізняються не тільки максимально рівномірним розподілом часток металів в обсязі полімеру, але і міцною хімічною взаємодією металу з полімером.

Особливості отримання наночастинок ZnO в полімерних матрицях

Останнім часом у матеріалознавстві значно зростає інтерес до розроблення методів одержання нанокомпозитів, які порівняно зі своїми об'ємними аналогами виявляють поліпшені властивості.

Низькотемпературні хімічні методи синтезу таких матеріалів є більш перспективними, оскільки вони, на відміну від фізичних, потребують менших енергозатрат і надають можливість структурного дизайну наночастинок при їх інкорпоруванні до упорядкованих матриць [58].

За кілька останніх десятиліть було опубліковано багато робіт по вивченню процесів включення наночастинок в полімерну матрицю. Модифікування полімерних матеріалів неорганічними наночастинами з отриманням композиційних матеріалів здійснювали різними методами: комбінуванням окремо отриманих наночастинок і полімера, отриманням неорганічних наночастинок і полімерних мікросфер в готових макромолекулах полімеру, полімеризацією мономерів в присутності неорганічних наночастинок [59].

Різні методи синтезу полімерних композиційних частинок дозволяють отримати частки різної морфології, від яких залежать їх властивості та області застосування.

Частинки типу "ядро–оболонка" утворюються при концентруванні поверхнево–активних неорганічних наночастинок в міжфазному адсорбційному шарі. "Частинки з рівномірно розподіленим матеріалом"

утворюються, коли в полімерну матрицю, інкапсульована не більш ніж одна неорганічна частинка.

"Багатошарові частинки" отримують при чергуванні полімерної і неорганічної фази і при конкретних значеннях міжфазного натягу між матеріалом, що використовується і полімером і кожним з двох матеріалів з водною фазою.

Частинки з морфологією "нанокапсула" утворюються при інкапсульованні рідини або створенні пустот всередині частинок при термічному розкладі пороутворювачів. Відомі також композиційні частинки зі структурою подібною "ядро–оболонка", тільки оболонка являє собою полімерні частинки, а ядро – органічний або неорганічний матеріал. При створенні композиційних полімерних частинок, які володіють антимікробними та адсорбційними властивостями, безсумнівно, найбільший інтерес викликають частинки з іммобілізованими на поверхню полімерних мікросферна ночастинками оксидів металів, тобто частинок з морфологією типу "ядро–оболонка".

Серед способів іммобілізації неорганічних наночастинок в полімерну матрицю виділяють полімеризацію в високодисперсних емульсіях, мономерна фаза яких має наночастинки. Одним із способів отримання таких емульсій є емульгування мономера сумішами ПАР в поєднанні з механічним впливом на систему [60].

Використання сумішей неіонних і йоногенних ПАР, в яких перша забезпечує ефективне дроблення крапель мономера і інтенсивне мікро емульгування, а друга– високу стабільність мікрокрапель які утворюються, дозволяє регулювати число полімерно–мономерних частинок і сформувати на їх поверхні структурно–механічний і електростатичний фактори стійкості.

У цих умовах полімеризація протікає з постійною швидкістю навіть при дуже низьких концентраціях суміші ПАР, і високі швидкості полімеризації спостерігаються при відносно низьких концентраціях суміші ПАР.

Значну увагу в науці привертають напівпровідникові матеріали, особливо оксид цинку (ZnO), наноструктури якого виявляють люмінесценцію переважно в ультрафіолетовій ділянці спектру. Морфологічна різноманітність наноструктур ZnO сприяє його застосуванню в різних галузях: для створення світлодіодів, світловипромінювальних гнучких дисплеїв, складових частин сонячних елементів тощо [61, 62].

ZnO за своїми оптичними і структурними характеристиками є повним аналогом широко застосовуваного галійнітриду, проте значно переважає його за простішою технологією одержання, доступністю, безпечністю і стабільністю при застосуванні [63].

Оксид цинку у складі полімерних гібридних систем має значну хімічну стабільність у порівнянні з частинками ZnO, оскільки його поверхня захищена шаром полімерної складової. Також додатковою перевагою таких систем є набагато вища термічна стабільність у порівнянні з чистими полімерними матеріалами, яка забезпечена введенням неорганічного наповнювача.

Відомо декілька способів отримання ZnO-вмісних полімерних композитів. Одним з методів створення таких систем є використання полімерних стабілізаторів з реакційно-здатними функціональними групами для отримання стабільних дисперсій ZnO для їх подальшого введення в полімерну матрицю. Наприклад, спосіб використання окисненої форми монометилового ефіру поліетиленгліколю дав змогу отримати дисперсію наночастинок ZnO зі стабільною тривалою люмінесценцією.

Було проведено дослідження щодо отримання оксиду цинку на полімерних матрицях ПЕГМ та ПЕМА. При використанні ПЕМА зв'язування складових відбувається за рахунок поверхневих -ОН груп ZnO та ангідридних (карбоксільних) функціональних груп ПЕМА (рис.1.1а)

У випадку застосування ПЕГМ можливе утворення гідролітично лабільного зв'язку між поверхневими -ОНгрупами ZnO та оксирановими групами ПЕГМ (рис. 1.1б)[2].

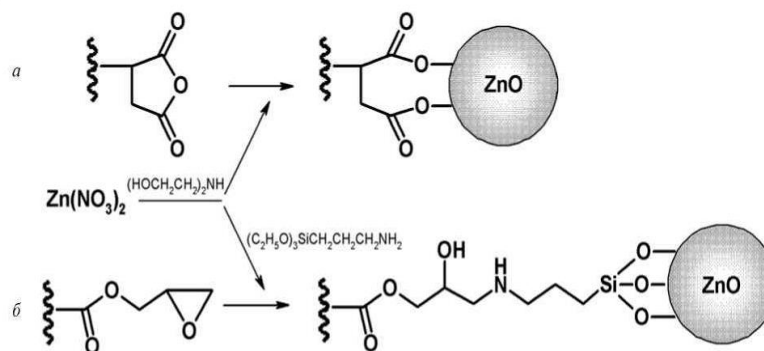


Рис. 1.1 Схема отримання цинквмісних орґано–неорґанічних гібридних наноконґозитів складу ПЕМА–ZnO (а) і ПЕГМ–ZnO (б).

Також існують дослідження, отримання наноконґозитів на основі наночастинок ZnO, впроваджених у полімерну матрицю РММА, які володіють хорошою кристалічною і оптичною властивістю, і відповідно, характеризуються присутністю чітких екситонних піків в області краю поглинання. У спектрах фотолюмінесценції наночастинок ZnO домінує УФ свічення, притаманне екситонам, локалізованим на донорах.

Нетривіальна температурна поведінка зеленого свічення пов'язана з електретними властивостями матриці РММА. Нелінійно-оптичні параметри наночастинок ZnO набувають досить високих значень при їхньому низькому процентному вмісті у полімері РММА (5% і менше) внаслідок значного відношення поверхні до об'єму у цих об'єктах і внеску поверхневих ефектів у нелінійно-оптичні властивості. Підвищення концентрації частинок ZnO супроводжується утворенням агломератів і відповідним потужним розсіюванням світла[63].

Таким чином в літературному огляді проведено аналіз використання полімерних матриць як стабілізаторів наночастинок, охарактеризовано роль розміру комірок в матриці на формування НРЧ. Також описано переваги використання саме полімерних матриць перед будь-якими іншими для стабілізуваннн НЧ. Представлені методики синтезу наночастинок оксиду цинку на прикладі різних полімерних матриць.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Просвічуюча електронна спектроскопія

Одними з важливих характеристик для використання наночастинок у різних сферах та галузях є розмір та розподіл за розмірами.

Просвічуюча електронна спектроскопія (або Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ)) – це метод використання електронного проміню для зображення зразка наночастинок, який забезпечує більшу роздільну здатність, ніж методи візуалізації на основі світла. ТЕМ працює за принципом подібним до світлового мікроскопу, але використовує електрони замість світла. Довжина хвилі електронів значно менша за довжину хвилі світла, що зумовлює кращу оптимальну роздільну здатність, доступну для зображень ТЕМ. Зображення, яке формується завдяки цьому методу електронної спектроскопії, формується в результаті проходження пучка електронів через прозорий для електронів зразок.

УФ-видима спектроскопія

Принцип УФ-видимої спектроскопії базується на поглинанні ультрафіолетового світла або видимого світла хімічними сполуками, що призводить до отримання чітких спектрів. УФ-видима спектроскопія є дуже цінною для дослідження, характеристики, ідентифікації наноматеріалів через унікальні оптичні властивості наночастинок, які є чутливими до розміру, форми, показника заломлення, концентрації, стану агломерації тощо.

Використовували УФ-видиму спектроскопію для дослідження впливу температури та протіюну (аніону солі цинку) на розмір наночастинок ZnO, які було синтезовано в лінійному ПАА та розгалаженому сополімері D70-РАА1 (декстран-поліакриламід). Досліджували в діапазоні довжин хвиль 200-600 нм відносно дистильованої води та з використанням кварцової

кювети товщиною 1 см. Спектри отримували на спектрометрі Varian Cary 50 scan (Пало-Альто США).

3. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами досліджень були полімерні матриці на основі розгалуженого зіркоподібного кополімеру декстран-поліакриламід з молекулярною масою декстрану 70000 (D70-РАА1) наступної будови:

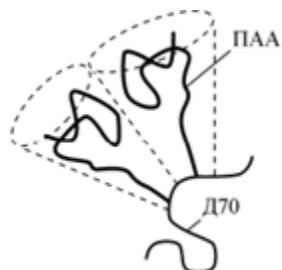


Рис. 3.1 Схематичне зображення фрагмента макромолекули D70-РАА1 [64].

Процес прищеплення поліакриламідного ланцюга на декстранову основу ми можемо зобразити наступним чином:

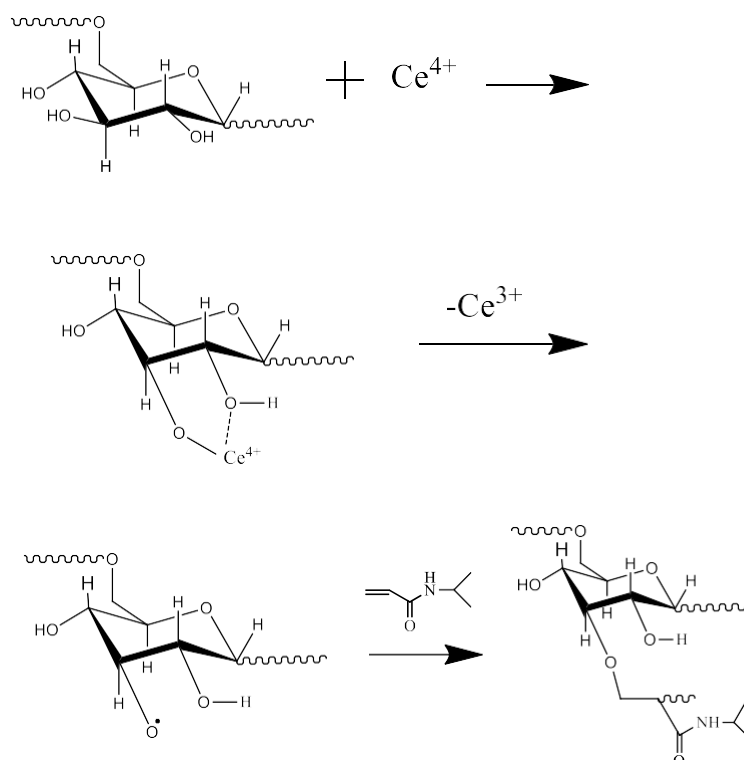


Рис. 3.2 Реакція прищепленої кополімеризації Д-ПАА [65].

А також використовувалась полімерна матриця на основі лінійного поліакриламід (ПАА), який синтезували методом радикальної полімеризації.

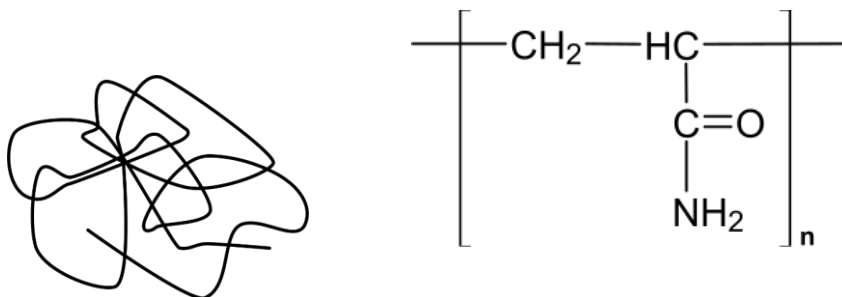


Рис 3.3 Схематичне зображення макромолекули ПАА.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Методики синтезу наночастинок оксиду цинку (ZnO NPs)

На першому етапі ми проводили оптимізацію методики синтезу наночастинок оксиду цинку (ZnO NPs) з паралельним дослідженням впливу протиіону солі цинку на формування наночастинок, а також змінювали температурні режими.

Наночастинки оксиду цинку (ZnO NPs) синтезували хімічним методом роботи з розчином, а саме гідролізом солей Zn^{2+} у присутності сильних основ. Для дослідження впливу протиіону (аніону солі цинку) на формування наночастинок брали солі, які мають різні показники розчинності (добуток розчинності), гідролізу та дисоціації, а саме $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Zn(Ac)_2$. Щоб дослідити вплив температури на формування та розмір НЧ використовували дві стратегії нагріву розчинів: 1 - нагрівання розчину полімеру з сіллю при $T=50^\circ C$ до добавляння лугу та 2 - нагрівання розчину полімеру з сіллю після додавання лугу та відстоювання протягом 24 годин також при $T=50^\circ C$. Та для дослідження впливу концентрації солі в розчині на розміри сформованих частинок додавали різну кількість солі до вихідного розчину полімеру. Синтези були проведені *in situ* в полімерних матрицях представлених раніше.

Використовували розчини полімеру поліакриламід та кополімеру D70-РАА (декстран-поліакриламід) з концентрацією 0,1 % за масою.

0,1 грам полімеру поміщали у суху колбу об'ємом 100 мл. Далі приливали по 10-15 мілілітрів дистильованої води, тримаючи колбу на магнітній мішалці, до повного розчинення полімеру. Доводили розчин до мітки на колбі, доливаючи дистилат.

Синтез НЧ оксиду цинку із різних вихідних солей цинку згідно стратегії 1 (нагрівання розчину полімеру з сіллю при $T=50^\circ C$ до добавляння лугу) проводився шляхом додавання до 5 мл водного розчину полімеру ($C = 0,1M$), який наливали в пеніциліновий флакон, різної кількості мл 0,05 M

розчинів солей ($Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Zn(As)_2$) в певній послідовності (див. Табл.3.1)

Таблиця 3.1

№ розчину	V (солі) мл, C=0,05M
1	0,1
2	0,2
3	0,3
4	0,4
5	0,6
6	0,8
7	1

Далі одержаний розчин перемішували на магнітній мішалці з нагрівом при температурі $T=50^{\circ}C$ протягом 20 хв, до встановлення рівноваги, після чого додавали 0,05M розчин сильної основи КОН в певній послідовності, щоб співвідношення сіль : луг було 1 : 2 (див.Табл.3.2), і перемішували ще 20 хв.

Таблиця 3.2

№ розчину	V (КОН) мл, C=0,05M
1	0,2
2	0,4

3	0,6
4	0,8
5	1,2
6	1,6
7	2

Через 20 хв знімали розчини з мішалки і залишали для подальших досліджень.

Також проводився синтез ZnONPs із різних вихідних солей цинку згідно стратегії 2 (нагрівання розчину полімеру з сіллю після додавання луку та відстоювання протягом 24 годин також при $T=50^{\circ}\text{C}$) шляхом додавання до 5 мл водного розчину полімеру ($C = 0,1\text{M}$), який наливали в пеніциліновий флакон, різної кількості мл 0,05 М розчинів солей ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{Ac})_2$) в певній послідовності (див. Табл.3.1). Далі одержаний розчин перемішували на магнітній мішалці (без нагріву) протягом 20 хв, до встановлення рівноваги, після чого додавали 0,05М розчин сильної основи КОН в певній послідовності, щоб співвідношення сіль : луг було 1 : 2 (див.Табл.3.2), і перемішували ще 20 хв. Після чого знімали розчини з мішалки та відстоювали протягом доби. На наступний день ставили ці розчини на мішалку с нагрівом при $T=50^{\circ}\text{C}$ на дві години. По закінченню двох годин знімали розчини і залишали для подальших дослідів.

Дослідження наночастинок оксиду цинку (ZnONPs) методом УФ-видимої спектроскопії.

УФ-видиму спектроскопію використовували, щоб дослідити вплив аніону солі цинку та залежність формування наночастинок ZnO від стратегії нагріву розчинів описаних в пункті змісту 3.1 .

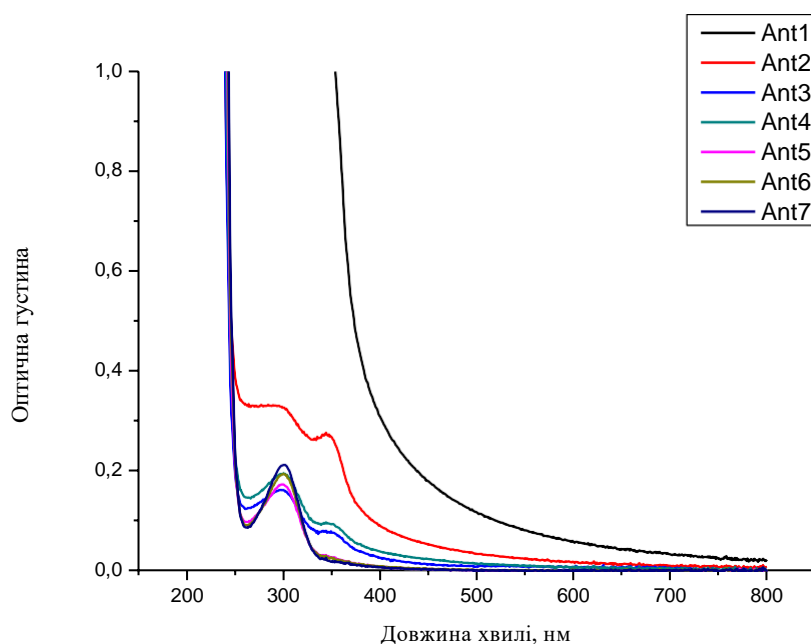


Рис. 3.1 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в полімері ПАА за стратегією 1 (нагрівання розчину полімеру с сіллю при $T=50^{\circ}\text{C}$ до добавляння лугу), з вихідної солі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

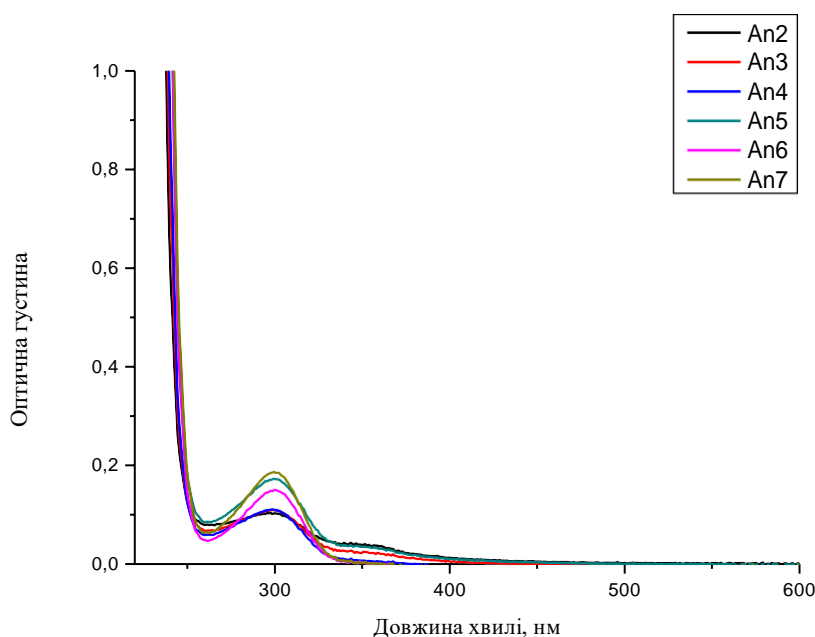


Рис. 3.2 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в полімері ПАА за стратегією 2 (нагрівання розчину полімеру з сіллю після додавання лугу та відстоювання протягом 24 годин також при $T=50^{\circ}\text{C}$), з вихідної солі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

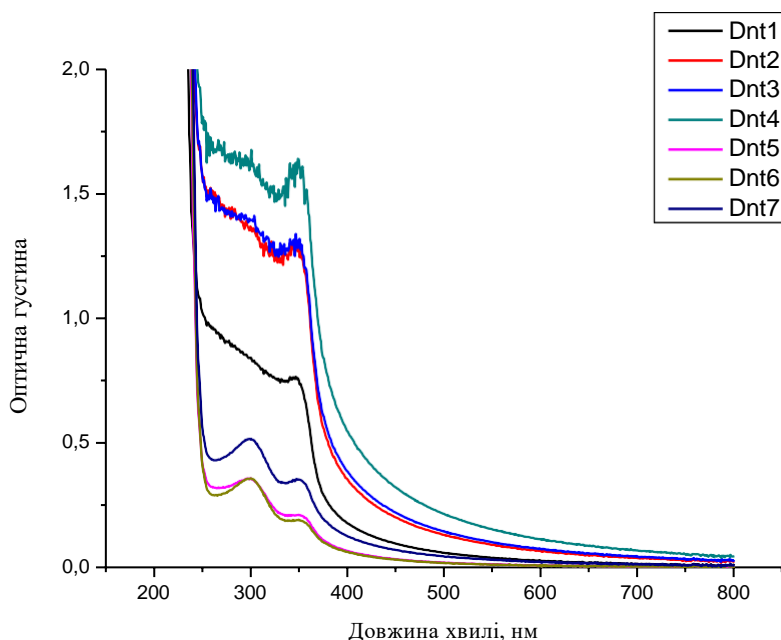


Рис. 3.3 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в розгалуженому кополімері D70-РАА1 за стратегією 1 (нагрівання розчину полімеру з сіллю при $T=50^{\circ}\text{C}$ до додавання лугу), з вихідної солі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

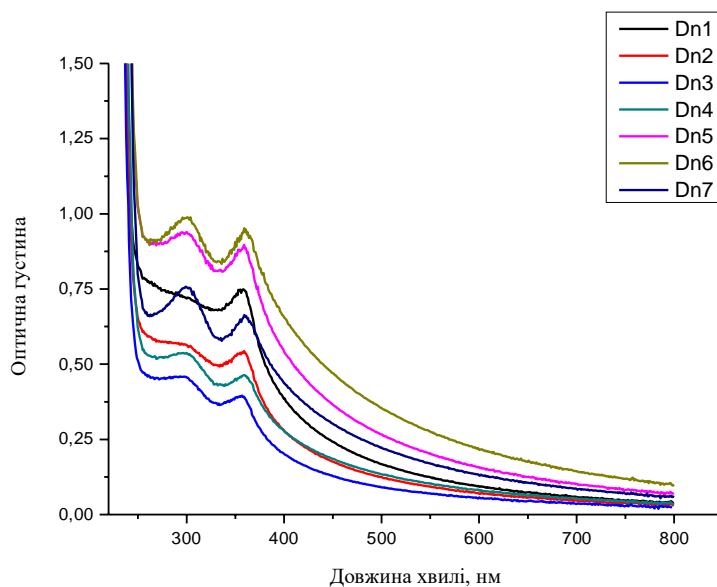


Рис. 3.4 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в розгалуженому кополімері D70-РАА1 за стратегією 2 (нагрівання розчину полімеру з сіллю після додавання лугу та відстоювання протягом 24 годин також при $T=50^{\circ}\text{C}$), з вихідної солі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

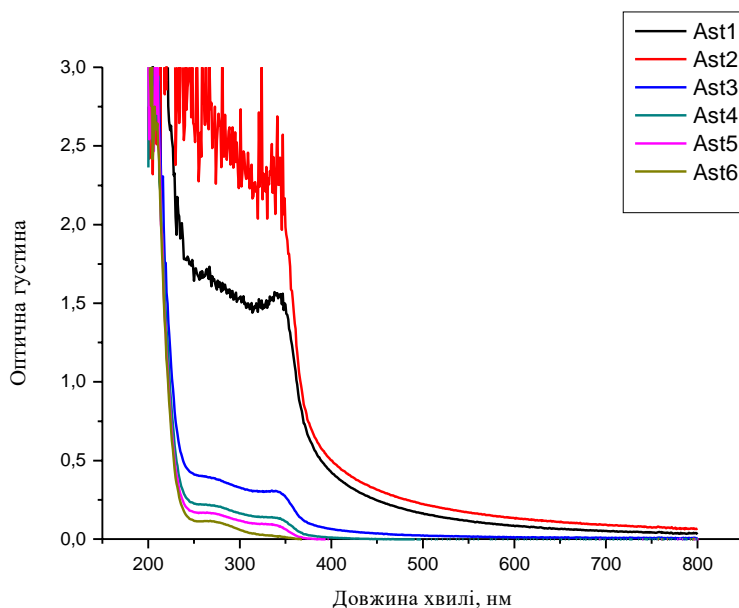


Рис. 3.5 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в полімері ПАА за стратегією 1 (нагрівання розчину полімеру с сіллю при $T=50^{\circ}\text{C}$ до добавляння лугу), з вихідної солі ZnSO_4 .

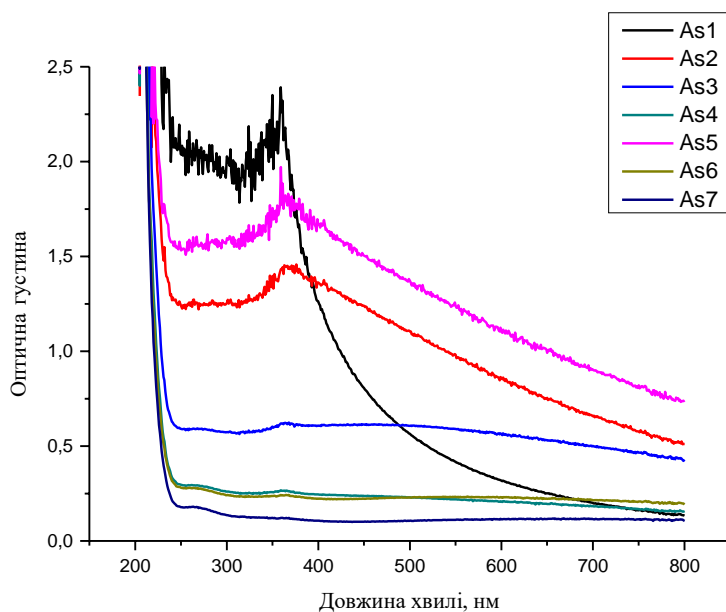


Рис. 3.6 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в полімері ПАА за стратегією 2 (нагрівання розчину полімеру з сіллю після додавання лугу та відстоювання протягом 24 годин також при $T=50^{\circ}\text{C}$), з вихідної солі ZnSO_4 .

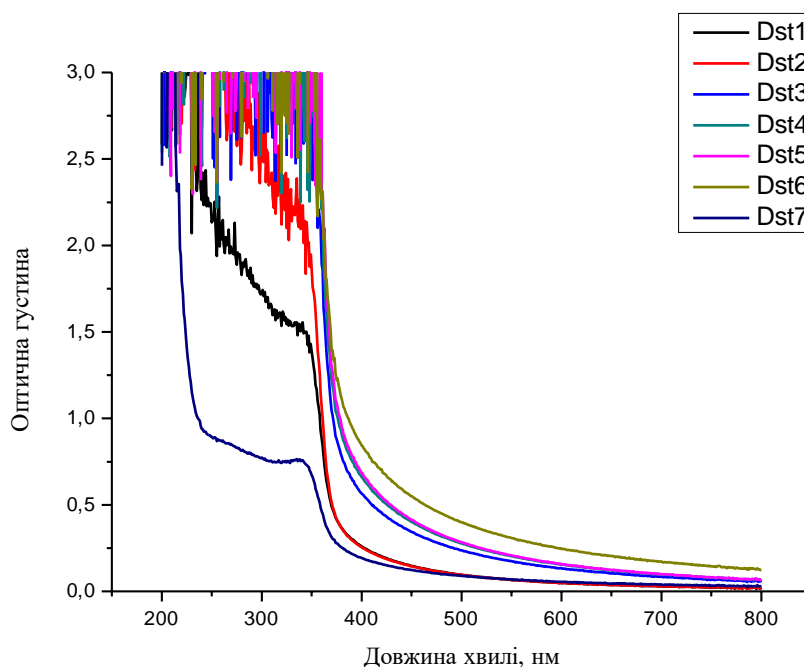


Рис. 3.7УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в розгалуженому кополімері D70-РАА1 за стратегією 1 (нагрівання розчину полімеру с сіллю при $T=50^{\circ}\text{C}$ до добавляння лугу), з вихідної солі ZnSO_4 .

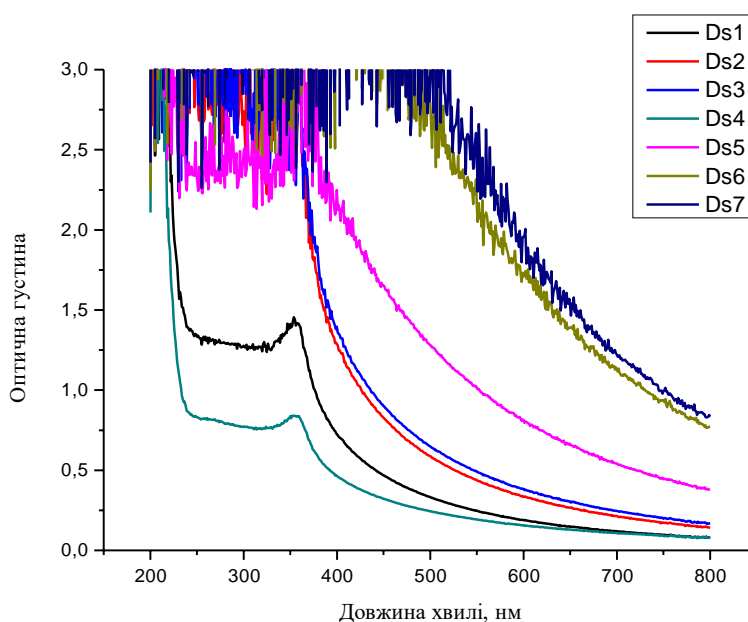


Рис. 3.8УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в розгалуженому кополімері D70-РАА1 за стратегією 2 (нагрівання розчину полімеру з сіллю після додавання лугу та відстоювання протягом 24 годин також при $T=50^{\circ}\text{C}$), з вихідної солі ZnSO_4 .

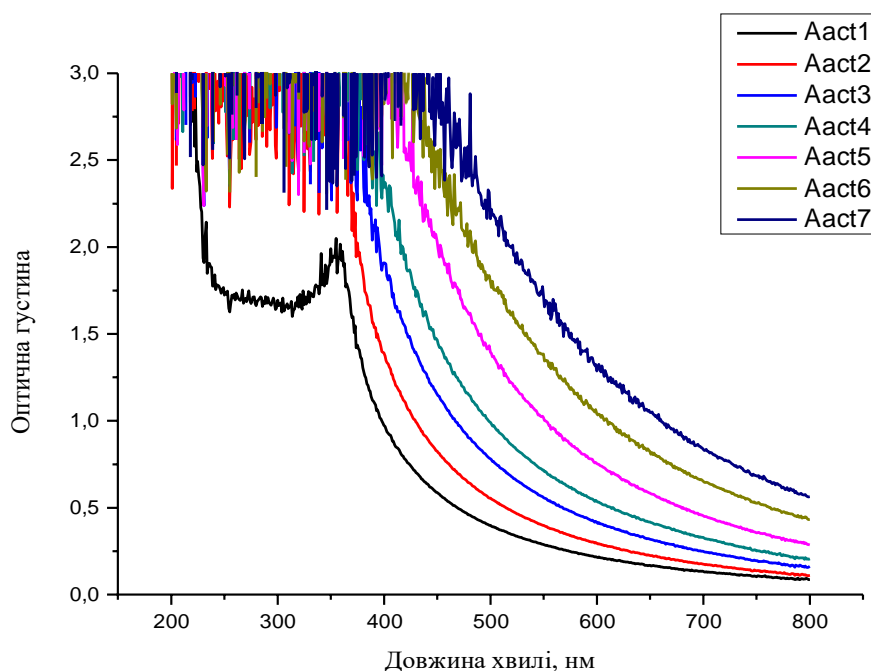


Рис. 3.9 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в полімері ПАА за стратегією 1 (нагрівання розчину полімеру с сіллю при $T=50^{\circ}\text{C}$ до добавляння лугу), з вихідної солі $\text{Zn}(\text{Ac})_2$.

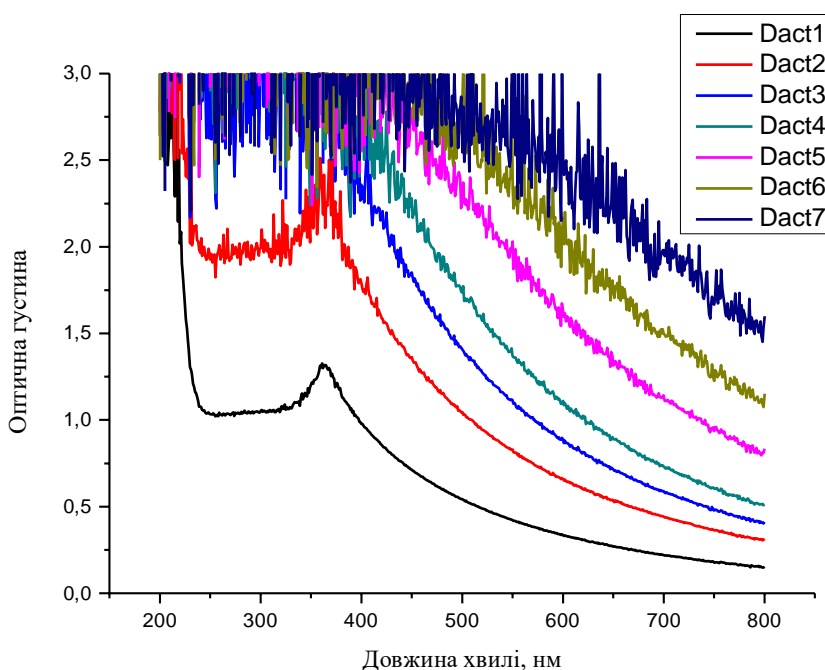


Рис. 3.10 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs , синтезованих *in situ* в розгалуженому кополімері D70-ПАА1 за стратегією 1 (нагрівання розчину полімеру с сіллю при $T=50^{\circ}\text{C}$ до добавляння лугу), з вихідної солі $\text{Zn}(\text{Ac})_2$.

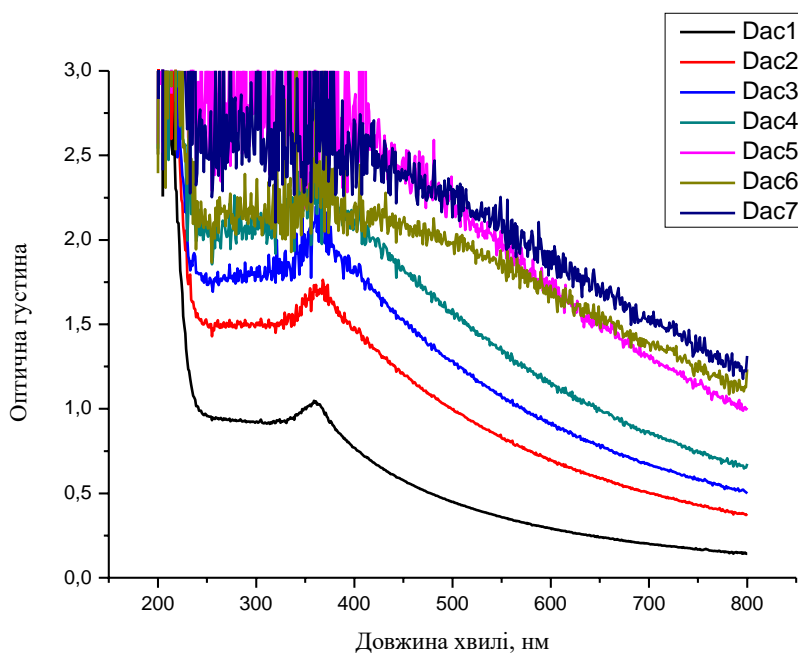


Рис. 3.8 УФ – видимий спектр розчинів з ZnONPs, синтезованих *in situ* в розгалуженому кополімері D70-РАА1 за стратегією 2 (нагрівання розчину полімеру з сіллю після додавання луку та відстоювання протягом 24 годин також при $T=50^{\circ}\text{C}$), з вихідної солі $\text{Zn}(\text{Ac})_2$.

Згідно даних статей та наукових досліджень [55-56] піки поглинання НЧ оксиду цинку прослідковуються в діапазоні 280-380 нм.

Спектри демонструють залежність формування наночастинок ZnO від стратегії нагріву розчинів, описаних в роботі, та вплив аніону солі цинку. Вплив протиіону пов'язаний з здатністю солей до розчинності, дисоціації та гідролізу. Нітрат цинку, як видно на спектрах, є найсприятливішим для утворення НЧ через свою гарну розчинність та відсутність координаційної здатності в створених нами умовах. Сульфат цинку в свою чергу добре дисоціює, може утворювати містки між йонами цинку (так звані оксосульфати), що заважає утворенню наночастинок. Ацетат цинку добре гідролізує та може сорбуватися на поверхні полімеру, що перешкоджає утворенню ZnONPs в полімерній матриці. Температурні умови застосовані в стратегії 1 в свою чергу посилюють всі перераховані вище властивості солей.

Розгалужені структури кополімерів декстран-поліакриламід (Д-ПАА) є чудовими кандидатами для стабілізації нано-ZnO завдяки своїм унікальним властивостям: реологічним, механічним, біомедичним, а також структурним. Декстран в процесі кополімеризації зберігає конформацію компактного клубка, до якого прищеплюють довгі поліакриламідні ланцюги. Завдяки особливостям молекулярної структури, яка забезпечує високу локальну концентрацію функціональних груп, розгалужені кополімери декстран-поліакриламід набагато ефективніше стабілізують наночастинки у порівнянні з їх лінійними аналогами.

Нами було випробувано один з методів синтезу наночастинок ZnO: в розчин розгалужених зіркоподібних кополімерів декстран-поліакриламід та в розчин лінійного поліакриламиду додавали різні вихідні солі цинку у присутності сильної основи КОН при різних співвідношеннях концентрацій та при різних умовах (з нагрівом розчину та без). На даний момент отримані нанокompозити охарактеризовано за допомогою УФ-видимої спектроскопії.

ВИСНОВКИ:

1. Оптимізовано методику синтезу наночастинок оксиду цинку в полімерних матрицях за використанням лінійного полімеру ПАА та розгалуженого зіркоподібного кополімеру Д-ПАА.

2. Методом УФ-видимої спектроскопії підтверджено утворення наночастинок оксиду цинку і показано, що як розгалужені кополімери Д-ПАА, так і лінійний ПАА є ефективними матрицями для синтезу наночастинок, але більш стабільними виявились наночастинок ZnO отримані в розгалуженій матриці.

3. Встановлено, що на розмір наночастинок оксиду цинку впливає проти іон вихідної солі цинку та її концентрація, а саме нітрат цинку виявив найсприятливіші властивості для утворення НЧ через свою розчинність та відсутність координаційної здатності в даних умовах. Сульфат цинку може утворювати містки між йонами цинку, а ацетат цинку гідролізує на поверхні полімеру, обидві властивості солей заважають утворенню наночастинок. Температурні умови застосовані в стратегії 1 та ріст концентрації солі в свою чергу посилюють всі перераховані вище властивості солей.

4. Зміни температурних умов синтезу наночастинок дозволили виявити вплив температури на формування та розмір наночастинок ZnO. Показано, що при прогріванні розчину після відстоювання розмір наночастинок зменшується і вони стають більш агрегативно стійкими.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ТА ДЖЕРЕЛ

1. Я. Ю. Гапоненко, Н. Я. Летняк, М. М. Корда. Наночастинки оксиду цинку посилюють викликаний гербіцидом гліфосатом оксидативний та нітрооксидативний стрес // 2020., С.16
2. Thangavel Lakshmi priya, Subash C.B. Gopinath, in Nanoparticles in Analytical and Medical Devices, 2021 - Pages 1-29
3. Duro-Castano A, Movellan J., Vicent MJ.. Smart branched polymer drug conjugates as nano-sized drug delivery systems// Biomaterials Science – 2015 – V.3 – I.10 – P. 1321-1334
4. Jadhav, S.A., Brunella, V. and Scalarone, D. . Polymerizable Ligands as Stabilizers for Nanoparticles// Particle & Particle Systems Characterization – 2015 – V.32 – I.4 – P. 417-428
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с
6. Sergeev G.B., Batyuk V.A. Cryochemistry. Moscow: Mir, 1986.
7. Klabunde K.J. Free atoms, clusters and nanoscale panicles. New York: Acad. Press, 1994.
8. Сергеев Г.Б. Криохимия наноразмерных частиц металлов. В кн.: Химическая физика на пороге XXI века (к 100-летию академика Н.Н. Семенова). -М.: Наука, 1996, с.149.
9. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М: Физматлит, 2001, с.16.
10. Сергеев В.А., В.А. Сергеев, А.Ю. Оленин. У.Ф. Титова, А.С. Коган, А.Ю. Васильев//Журн. физ. химии.- 1992.- Т.66. С.1921.
11. Колесов В.В. Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка и исследование композитных наноматериалов для наноэлектроники, акустоэлектроники и широкополосных телекоммуникационных систем». – Москва, 2016, с.102
12. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.

13. Вакула В.А., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984.
14. Sonntag H. /H. Sonntag, B. Unterberger. S. Zimontkowski// Colloid and Polymer Sci.- 1972-V. 57. P.286.
15. Baran A.A. /A.A. Baran, T.A. Polischuk// Ukr. Polym. J.- 1992.- V.1. P.121
16. Cabane D./D. Cabane, R. Duplessix// J. Physique .- 1987.-V. 48. P.651.
17. Suslick K.S. /K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon// J. Amer. Chem. Soc.- 1996.- V.118. P.11960
18. Помогайло А.Д. /А.Д. Помогайло// Успехи химии.- 1997, №8, С.750.
19. Longenberger L./L. Longenberger, G. Mills// J. Phys. Chem.- 1995.- V.99. P.475.
20. Wiesner J./J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann// Progr. Colloid Polym. Sci.- 1988.- V.76.P.271.
21. Sankaran V./V. Sankaran, J. Yue, R.E. Cohen, R.R. Schrock, R.J. Silbey// Chem. Mat.- 1993.-V.5. P.1133.
22. Стоянов О.В. /О.В. Стоянов, И.А. Старостина, Н.А. Мукменева, Р.Я. Дебердеев// Тез. докл. межд. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах", М.- 1997, с.279.
23. Venter J.J. /J.J. Venter, M.A. Vannice. //Suppl. Thesis of 6th Int. Symp. Relat. Heterogen.Catal. Pisa.- 1989. P. 36.
24. Jackman R.B. /R.B. Jackman, J.S. Food// Surf. Sci.- 1980.-V.209. P.151.
25. Zaera F./F. Zaera// J. Vac. Sci. Technol. A.- 1989.- V.7. P.640.
26. Shauer C.K./ C.K. Shauer, S.Harris. et. al.// Inorg. Chem.- 1995.- V.34, P. 5917
27. Nanomaterials: Synthesis, properties and application. Eds. A.S.Edelstein, R.C.Cammarata. Institute of publishing Bristol and Phyladelfia. 1998. p.89-111.
28. Gspann J./J. Gspann// Zs. Phys. D.- 1993.- V.26, P.174;
29. Andersen H.H. /H.H. Andersen, B. Steumn, T. Sorensen, H.J. Whitlow// Nucl. Instrum. AndMe, Phys. Res. B.- 1985.- V.6, P.459.

30. Muhlbach J. /J. Muhlbach, P. Pfau, K. Sattler, E. Reckhagel// Zs. Phys. B.- 1987.- V.4, P.291.
31. Yonezawa Y. /Y. Yonezawa, T. Sato, S. Kiiroda, K. Kuge// J. Chem. Soc. Faraday Trans.- 1991.- V.87. P.1905.
32. Henglein A./ A. Henglein, J. Lille// J. Am. Chem. Soc.- 1981.- V.103. P.1059.
33. Бричкин С.Б. /С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов, М.Г. Спирин, М.В. Алфимов// Докл. РАН.- 1998.- Т.358, №2. С.198.
34. Sato T./T. Sato, S. Kuroda, A. Takam// Appl. Organometal. Chem.- 1991.- V.5, №4. P.261.
35. Di Narbo N.J. Nanoscale characterization of surfaces and interfaces. Weinheim: VCH, 1994.
36. Ruhre M., Evans A.G., Ashby M.F., Hizth J.P. Metal-Ceramic Interfaces. Oxford: Pergamon,1990.
37. Usuki A./ A.Usuki, Y.Kujima, M.Kawasumi, A.Okada, Y.Fukushima, T.Kurauchi,O.Kamigaito// J.Mat.Res.- 1993.-V.8. P.1179.96
38. Giannelis E.P./E.P.Giannelis// J.Minerals, Metal & Materials Society.- 1992.- V.44. P.28.
39. Kelly P./P.Kelly, A.Akelah, A.Moet// J.Mater. Sci.- 1994. P.29.
40. Kujima Y./Y.Kujima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito//J.Polymer Sci., Polym. Chem. -1993.- V.31. P.983.
41. Alvarez F /F Alvarez, G. Giannetto, A. Mouter, F.Ribeiro, G.Perot, M. Guisnet.// Innovationin Zeolite Material Science. Amsterdam, Elsevier: Stud. Surf. Sci. Catal.- 1988.- V.37. P.479.
42. Engeln C.W.R., Wolthuizen J.P., A.'van Hoff, H.W. Zandberger. Proc. VII Int. Zeolite Conf.Tokyo: Kodansha, Elsevier: 1986, p. 709.
43. Гусев А.И. Наноматериалы. Наноструктуры. Нанотехнологии, Москва, Физматлит,2005, 416 с.
44. Суздаев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур инаноматериалов, Москва, КомКнига, 2006, 592 с.

45. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов, Москва, Академкнига.-2007, 309 с.
46. Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений, 2-е изд, Москва, Техносфера.-2008, 424 с.
47. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии, Издание 3, Москва, Техносфера.-2007, 336 с.
48. Ростовщикова Т.Н./ Т.Н.Ростовщикова, М.С.Коробов, Д.А.Панкратов, Г.Ю.Юрков, С.П.
49. Губин Каталитические превращения хлоролефинов на наночастицах оксида железа Сообщение 2. Изомеризация дихлорбутенов на наночастицах оксида железа, стабилизированных на поверхности ультрадисперсного поли (тетрафторэтилена) // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2005. № 6. С.1383-1390.
50. Губин С.П./ С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства // Успехи Химии. -2005. -Т.74, №6. С. 539-574.
51. Губин С.П./ С.П.Губин, Н.А.Катаева, Г.Б. Хомутов Перспективные направления нанонауки: химия наночастиц полупроводниковых материалов // Известия Академии наук. Серия химическая. -2005, № 4. С. 811-836.
52. Юрков Г.Ю./ Г.Ю. Юрков, А.С.Фионов, Ю.А.Кокшаров, В.В.Колесов, С.П. Губин Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа и кобальта // Неорганические материалы. -2007.- Т.43, № 8. С. 936-947.
53. Строшио М., Дутта М. Фононы в наноструктурах, Москва, МАИК Наука, 2006, С. 320
54. Lin Ching-Jang /Ching-Jang Lin, Chih-Chung Yang, Wen-Cheng J. Wei Processing and microstructure of nano-Mo/Al₂O₃ composites from MoCVD

- and fluidized bed // NanoStructured Materials.- 1999.- V. 11, No. 8. P. 1361–1377.
55. Губин С.П./ С.П.Губин, И.Д.Кособудский Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. -1983. -Т.52. С. 1350–1364
56. Taiwo W. Quadri, Lukman O. Olasunkanmi, Omolola E. Fayemi, Moses M. Solomon and Eno E. Ebenso // Zinc Oxide Nanocomposites of Selected Polymers: Synthesis, Characterization, and Corrosion Inhibition Studies on Mild Steel in HCl Solution – 2017.
57. Ananya Barman, Ayan De, Mahuya Das // Stabilization and Dispersion of ZnO Nanoparticles in PVA Matrix – 2019
58. ZnO nanoparticle supported on mesoporous MCM-41 and SBA-15 : A comparative physico chemical and photocatalytic study / G. D. Mihai, V. Meunen, M. Mertens, [and oth.].
59. Wang Z. L. Nanostructures of Zinc Oxide / Z. L. Wang // Materials Today. – June 2004. – P. 26–33.
60. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO / І. І. Штеплюк, Г. В. Лашкар'юв, В. Й. Лазоренко, А. І. Євтушенко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 277–287.
61. Синтез і властивості гібридних систем функціоналізований поліетилен – ZnO/ О.В. Гресь, О.Л. Толстов, Д.О. Климчук// Полімерний журнал. – 2014. – Т.36, №1. – С.91–97.
62. Influence of Ag, Cu Dopant on the Second and Third Harmonic Response of ZnO Films / В. Kulyk, В. Sahraoui, V. Figà [etal.] // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 481. – P. 819–825.
63. Інженерія чутливих елементів сенсорів парів етанолу, аміаку та ацетону на основі тонких плівок ZnO:Cu / В.Б. Капустяник, Б.І. Турко, М.Р. Панасюк [та ін.] // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2012. – Т. 3(9), № 1. – С. 48–52

64. Куцевол Н.В. , Чумаченко В.А., Равизо М., Шкодич В.Ф., Стоянов О.В. Звездообразные полимеры декстран-полиакриламид: перспективы применения в нанотехнологиях// Журнал структурной химии – 2015 – Т.56 – №5 – С. 1016-1023
65. Н.В. Куцевол, Р.С. Сушко, Н.П. Мельник . Полімерні щітки Декстран-Поліакриламід. Синтез, ідентифікація та визначення молекулярних параметрів// Полімер. журн. — 2008. — Т. 30, № 2. — С. 162-167.