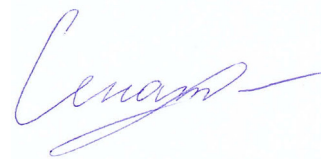


На правах рукописи



**Сенатова Светлана Игоревна**

**Разработка методов получения  
светостабилизаторов на основе  
модифицированных нанопорошков  
оксида цинка**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва-2016**

Работа выполнена на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель: Кузнецов Денис Валерьевич  
кандидат технических наук  
Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»  
заведующий кафедрой функциональных  
наносистем и высокотемпературных материалов

Официальные оппоненты: Яштулов Николай Андреевич  
доктор химических наук, профессор  
Национальный исследовательский университет  
«МЭИ»  
профессор кафедры химии и электрохимической  
энергетики

Позин Сергей Игоревич  
кандидат химических наук  
Институт физической химии и электрохимии им.  
А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
научный сотрудник лаборатории электронных и  
фотонных процессов в полимерных  
наноматериалах

Ведущая организация: Саратовский государственный технический  
университет имени Гагарина Ю.А.

Защита диссертации состоится «16» марта 2016 г. в \_\_:\_\_ на заседании  
Диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу:  
125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9 в конференц-зале (ауд.443)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ  
им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте университета по адресу:  
<http://diss.muctr.ru/>

Автореферат разослан: «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.204.05

О.В. Яровая

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В ходе эксплуатации изделия на основе полимеров часто подвергаются воздействию солнечного света, что зачастую является причиной развития в полимерах необратимой деструкции с разрывом связей в основной цепи макромолекул, вызывающей снижение эксплуатационных характеристик. Одним из наиболее распространенных и эффективных методов защиты полимерных материалов от УФ-излучения является использование различных дисперсных наполнителей. В частности, порошки оксидов цинка и титана с размером частиц от 0,5 до 20 мкм входят в состав большого числа светостабилизаторов. Замена микрочастиц на частицы нанометрового диапазона позволяет существенно уменьшить содержание светостабилизаторов с сохранением или улучшением необходимых свойств.

Изменение размеров частиц или их химического состава может приводить к изменению эффективности рассеяния и ширины запрещенной зоны, а, следовательно, и к изменению спектральных характеристик. Поэтому для получения стабильных оптических свойств необходим тонкий контроль морфологии, распределения частиц по размерам и предотвращения их агрегации друг с другом.

Таким образом, разработка методов управления физикохимическими параметрами и оптическими свойствами дисперсий на основе оксида цинка в процессе их синтеза позволит не только создать эффективные светостабилизаторы, применимые в полимерной и косметической промышленности, но и снизить экономический ущерб от разрушения полимерных материалов под действием солнечного излучения. В связи с этим разработка таких систем представляет значительный научный и практический интерес.

**Цель работы:** установление закономерностей формирования и исследование физикохимических и оптических параметров дисперсий на основе модифицированных наночастиц оксида цинка в органических и неорганических средах, обладающих высоким уровнем поглощения ультрафиолетового излучения.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

- Разработка методов управления оптическими свойствами светостабилизаторов на основе наночастиц оксида цинка непосредственно в процессе химического синтеза;
- Исследование влияния введения микродобавок марганца, модифицирования

поверхности кремнеорганическими соединениями и полимером на спектры пропускания дисперсий на основе наночастиц оксида цинка;

- Разработка способов обеспечения стабильности наночастиц оксида цинка к агрегации путем модифицирования поверхности органическими и кремнеорганическими полимерами;
- Исследование оптических свойств дисперсий оксида цинка, полученных импульсно-дуговым методом, и сравнение их свойств с дисперсиями другого светостабилизатора – оксида титана;
- Выявление изменений структуры и механических свойств полимерных материалов под действием УФ-излучения на примере полипропилена при введении в них стабилизаторов на основе наночастиц оксида цинка, полученных по предложенному методу;
- Установление влияния введения наночастиц оксида цинка на оптические спектры пропускания пленок на основе полипропилена;
- Проведение биологических испытаний *in vitro* модифицированных наночастиц оксида цинка, полученных по разработанному методу синтеза, с целью предварительной оценки их возможного влияния на организм человека и животных.

**Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования выбраны нанопорошки ZnO, полученные методом химического осаждения, импульсно-дуговым методом и методом осаждения из газовой фазы (PVD), а также дисперсии на их основе. Выбор материалов обусловлен большими перспективами применения разработанных материалов в качестве фильтров УФ-излучения. Предложенные методы получения модифицированных наночастиц (химический и физический) отражают принципиально разные подходы к механизму получения наночастиц и определяют их структурные характеристики, непосредственно влияющие на оптические свойства. Для изменения оптических свойств оксида цинка в работе были предложены следующие методы модифицирования наночастиц: силанирование поверхности 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES, АПТЭС), модифицирование поливиниловым спиртом (ПВС) (1, 2, 3% масс.), введение микродобавки марганца. Стабилизация наночастиц способствует не только улучшению стабильности оптических свойств наночастиц, но и их равномерному распределению в растворе или

полимерной матрице. Введение в наночастицы ZnO микродобавок марганца уменьшает эффективную ширину запрещенной зоны, что сопровождается красным смещением при оптическом поглощении наночастиц.

Для решения поставленных задач в работе использовали комплекс современных методов: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгеновская дифрактометрия (РФА), ИК-Фурье спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), атомно-эмисионная спектроскопия (АЭС), спектрофотометрия, измерение величины удельной поверхности по методу БЭТ, определение величины дзета-потенциала, определение прочности при растяжении, а также комплекс исследований гемосовместимости *in vitro*.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена проведением исследований, основанных на новейших достижениях в данной области, и использованием современных взаимодополняющих методов анализа и статистической обработки.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Методы управления оптическими свойствами наночастиц оксида цинка непосредственно в процессе химического синтеза.
- Закономерности формирования дисперсий на основе модифицированных наночастиц ZnO, обладающих стабильностью к агрегации, способностью эффективно поглощать УФ-излучение и оптически прозрачных в видимой части спектра.
- Влияние метода стабилизации на структуру и морфологию наночастиц и оптические свойства дисперсий на основе ZnO.
- Влияние введения наночастиц ZnO в полипропилен на окислительную деструкцию полимерной матрицы при воздействии УФ-излучения, структуру полимера и его механические свойства.

#### **Научная новизна:**

- Установлено влияние метода стабилизации наночастиц ZnO на структуру и морфологию частиц, а также на оптические свойства: показано, что стабилизация наночастиц путем модифицирования их поливиниловым спиртом и 3-

аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) не изменяет структуру и морфологию частиц, модифицирование силаном приводит к увеличению пропускания света в видимом диапазоне (400-750 нм) от 30% на 400 нм до 85% на 800 нм, что на 15 % больше, чем в случае немодифицированных образцов.

- Установлено положительное влияние АПТЭС на оптические свойства оксида цинка и на стабильность к агрегации его дисперсий: модифицирование силаном приводит к поглощению УФ-излучения и увеличению пропускания света в видимом диапазоне (400-750 нм) от 30% на 400 нм до 85% на 800 нм; при этом значение модуля электрокинетического потенциала частиц модифицированного образца в 3 раза больше по сравнению с немодифицированным.
- Показано, что изменение размеров частиц оксида цинка с 50 нм до 25 нм приводит к увеличению ширины запрещенной зоны на 0,35 эВ, что выражается в «голубом смещении» края собственного поглощения ZnO.
- При равном поглощении УФ-излучения дисперсиями оксида цинка концентрация модифицированных АПТЭС наночастиц может быть в 8-10 раз меньше по сравнению с немодифицированными.
- Установлена возможность улучшения оптических (увеличение поглощения УФ до 100%) характеристик пленок на основе полипропилена путем введения наночастиц оксида цинка, а также исследовано влияние степени наполнения матрицы полипропилена на указанные свойства.
- Выявлены особенности деградации пленок полипропилена и композитов на его основе после воздействия УФ-излучения: показано, что наночастицы оксида цинка играют важную роль в фотостабилизации молекул полипропилена, выступая в качестве экранирующих агентов для УФ-излучения. Доминирующим механизмом экранирования является поглощение УФ-излучения наночастицами оксида цинка.

#### **Практическое значение полученных результатов:**

- Разработан способ получения стабильных дисперсий на основе модифицированного нанопорошка ZnO методом химического осаждения, позволяющим путем варьирования параметров процесса модифицировать поверхность наночастиц непосредственно в процессе синтеза.

- Проведен сравнительный анализ оптических свойств дисперсий наночастиц оксида цинка со средним размером 25 и 50 нм, полученных химическими и физическими методами.
- Определены оптимальные условия химического синтеза нанопорошков ZnO, устойчивых к коагуляции, необходимых для стабилизации оптических свойств их дисперсий в воде и полимерах, установлены оптимальные параметры модифицирования их поверхности с использованием АПТЭС и поливинилового спирта непосредственно в процессе синтеза.
- Получены модифицированные нанопорошки ZnO, работающие как светостабилизаторы, а также дисперсии, прозрачные в видимой области спектра (400-750 нм). Показана перспективность их использования в качестве светостабилизатора в полимерах, а также абсорбера УФ-излучения в косметических препаратах.
- Показана гемосовместимость полученных модифицированных нанопорошков ZnO, указывающая на возможность их безопасного применения в материалах, контактирующих с телом человека.
- Получены экспериментальные образцы полипропиленовых пленок толщиной 200 мкм с модифицированными светостабилизаторами на основе оксида цинка, на которых подтверждены эффекты снижения деструкции полимерной матрицы при воздействии УФ-излучения и повышения механических свойств материала с сохранением оптической прозрачности.
- Полученное сочетание свойств разработанных модифицированных нанопорошков оксида цинка указывает на перспективы их эффективного применения при производстве экологически безопасных прозрачных полимерных изделий на основе полипропилена и других полиолефинов.

**Личный вклад автора.** В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, МКЛ «Наноматериалы» и НИЦ Композиционных материалов НИТУ «МИСиС». Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке целей и задач, разработке методики подготовки экспериментальных

образцов, проведении экспериментов (за исключением медико-биологических исследований), обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на V международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», г. Минск, Белоруссия, 15-17 сентября 2010; III Международном форуме по нанотехнологиям «RUSNANOTECH 2010», г. Москва, 1-3 ноября 2010; IV International seminar "Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2010)", Tomsk, October 25-31 2010; IV Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано-2011», г.Москва, 1-4 марта 2011; 2nd International Symposium Frontiers in Polymer Science «Frontiers in Polymer Science», Lyon, France, May 29 – 31 2011; 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Moscow, June 18-22 2012; 26th Conference of the European Colloid and Interface Society, Malmo and Lund, Sweden, 2-7 September 2012; VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам, г.Санкт-Петербург, 2-5 апреля 2013; X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г.Томск, 23-26 апреля 2013; International Conference Nanomeeting-2013: «Physics, chemistry and application of nanostructure», Minsk, Belorussia, May 28-31 2013; Russian-German Nanotechnology Forum, Tomsk, May, 21–24 2013; 2nd International School-Conference “Applied Nanotechnology & Nanotoxicology”, Lystvyanka, Russia, August 15-19 2013; VI Всероссийском с международным участием Конгрессе молодых учёных-биологов «Симбиоз-Россия 2013», Иркутск, 19-23 августа 2013; IV Всероссийской конференции студентов Элитного технического образования, Томск, 24-27 апреля 2013; XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, 13-18 July 2014.

По теме диссертации опубликовано 8 статей и тезисы 22 докладов.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка используемых источников из 270 наименований, изложена на 191 странице, включая 89 рисунков и 4 таблицы.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** показана актуальность темы диссертации, определены цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

**ГЛАВА 1** представляет собой аналитический обзор литературы. Рассмотрены современные достижения в области создания светостабилизаторов на основе оксида цинка, а также фундаментальные закономерности рассеяния и поглощения света на различных наночастицах. Проведён анализ работ, рассматривающих влияние методов получения на оптические свойства наночастиц оксида цинка. Рассмотрено влияние поверхностного модифицирования и стабилизации наночастиц оксидов металлов на оптические свойства дисперсных систем. Изложены результаты работ, в которых изучались медико-биологические характеристики наночастиц оксида цинка. Описаны аспекты применения нанопорошков оксида цинка для фотостабилизации полимеров. По итогам аналитического обзора литературы сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы. Обоснован выбор разрабатываемых материалов.

В **ГЛАВЕ 2** описываются материалы и методы исследования. Описан химический метод и импульсно-дуговой метод получения наночастиц ZnO. Описано модифицирование наночастиц ZnO АПТЭС, ПВС и микродобавками марганца. Описаны методы исследования морфологии и структуры наночастиц и оптических свойств их дисперсий в воде. Описаны получение и методы исследования пленок ПП и ПП/ZnO-АПТЭС.

В **ГЛАВЕ 3** представлены результаты разработки методов синтеза наночастиц оксида цинка и модифицирования их поверхности.

В **первой части** главы проведен теоретический расчет оптимальных размеров наночастиц ZnO, обеспечивающих достижения требуемых характеристик. Вклад в защиту от УФ-излучения вносят два основных механизма: рассеяние и поглощение УФ. Согласно теории Ми зависимость светорассеяния от размеров частиц выражается кривой с максимумом, который наблюдается для частиц с размерами  $0,25\lambda - 0,33\lambda$ . Таким образом, для рассеяния УФ в диапазоне до 320 нм частицы ZnO должны быть меньше 100 нм. Были проведены теоретические расчеты ширины запрещенной зоны и размера частиц. Требуемый край поглощения УФ должен быть на длине волны 320 нм. Это соответствует частицам с шириной запрещенной зоны 3,88 эВ. По формуле

(1) был оценен минимальный размер наночастиц ZnO, обеспечивающий поглощение в заданном диапазоне. С учетом теории Ми, размер нанопорошков ZnO должен находиться в диапазоне 4,5 – 100 нм.

$$\Delta E_g = \frac{\eta^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} - \frac{0,124e^4}{\eta^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left( \frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\Delta E_g$  – разница между  $E_g$  наноразмерного и массивного ZnO ( $E_g$  массивного ZnO равна 3,2 эВ),  $R$  – радиус наночастиц ZnO,  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  – эффективные массы электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны, соответственно (для ZnO  $m_e^* = 0,26$ ,  $m_h^* = 0,59$ ),  $m_0$  – масса покоя электрона,  $e$  – заряд электрона и  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  – диэлектрические проницаемости ZnO ( $\epsilon = 8,5$ ) и дисперсной среды ( $\epsilon = 80$ ).

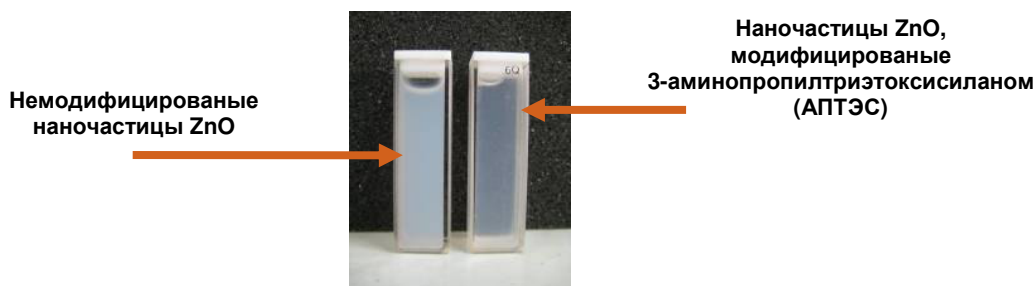
Во **второй части** проведено исследование вопросов, связанных с силанированием поверхности наночастиц ZnO. Модифицирование проводили в водном растворе АПТЭС путем формирования на поверхности частиц мономолекулярного силанового слоя с коэффициентом заполнения 0,5-0,7. Количество модификатора рассчитывалось по предложенной формуле (2):

$$N = m_{пор} \cdot M_{сил} / (S_m \cdot D \cdot \rho \cdot N_A), \quad (2)$$

где  $N$  – количество силана;  $m_{пор}$  – масса порошка;  $S_m$  – площадь молекулы силана;  $D$  – диаметр части;  $\rho$  – плотность;  $N_A$  – число Авогадро;  $M_{сил}$  – молекулярная масса силана.

На ИК-спектре ZnO-АПТЭС возникает полоса  $933 \text{ см}^{-1}$ , описывающая связь Zn-O-Si, что позволяет судить о возникновении поверхностной связи модификатора и наночастицы оксида. Методом АЭС проведен количественный анализ степени покрытия нанопорошка ZnO молекулами аппрета, которая составила ~ 60 %.

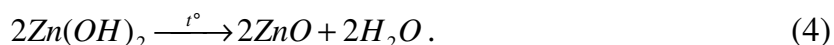
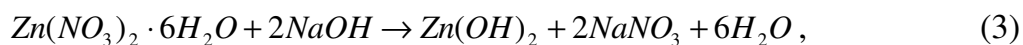
Модификация силаном поверхности нанопорошка ZnO приводит к изменению оптических свойств дисперсий в воде (Рис.1).



**Рис.1** Внешний вид водных дисперсий, содержащих немодифицированные и модифицированные нанопорошки оксида цинка

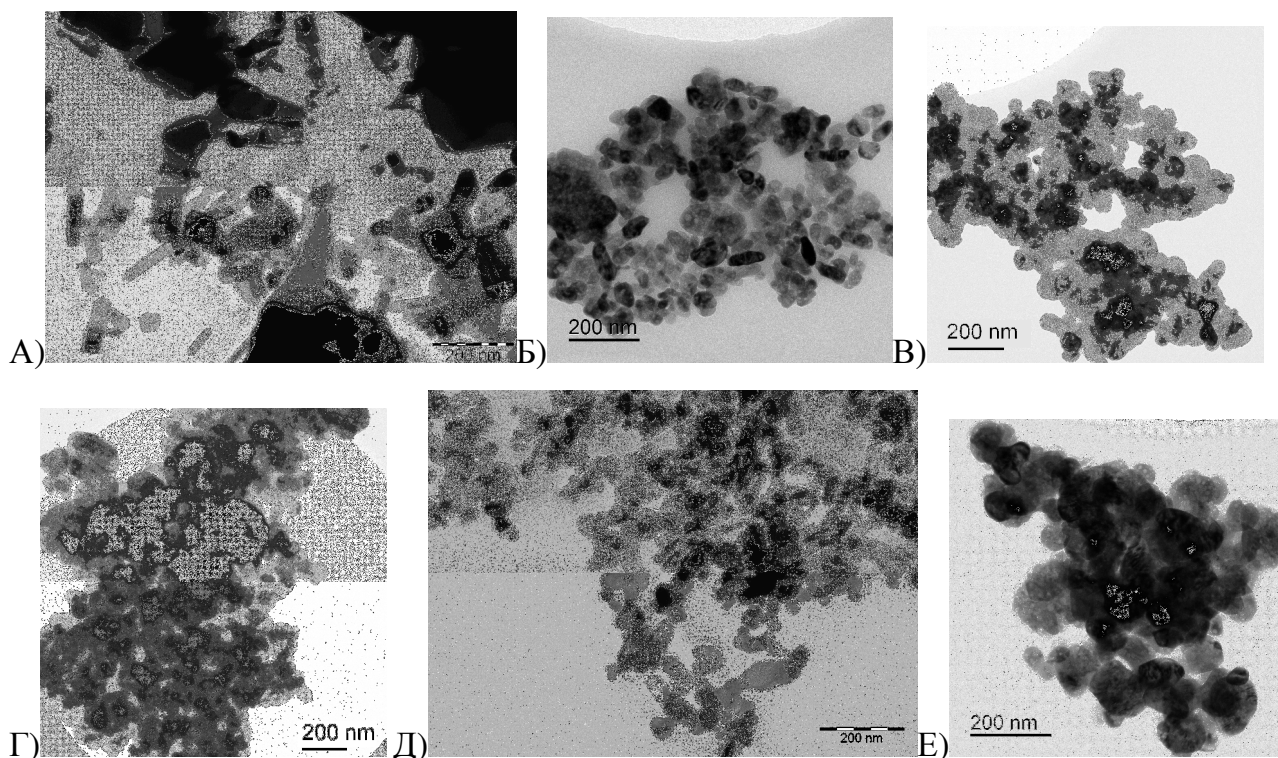
В **третьей части** представлено описание метода синтеза нанопорошков ZnO с одновременной модификацией их поверхности микродобавками марганца и ПВС.

Получение наночастиц ZnO химическим осаждением осуществляли путем получения осадка Zn(OH)<sub>2</sub> по реакции (3) при добавлении в раствор Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (15×10<sup>-3</sup> моль) раствора NaOH (30×10<sup>-3</sup> моль) с последующей промывкой и отжигом (4).



Анализ дифрактограмм полученных нанопорошков ZnO показал, что дифракционные пики относятся к структуре вюрцита ZnO (тип В4, структурный hP4/3) с пространственной группой P6<sub>3mc</sub>. Средний размер ZnO кристаллитов составил 38 ± 0,1 нм.

На Рис.2 (А-Е) представлены микрофотографии порошков ZnO, полученных различными методами.

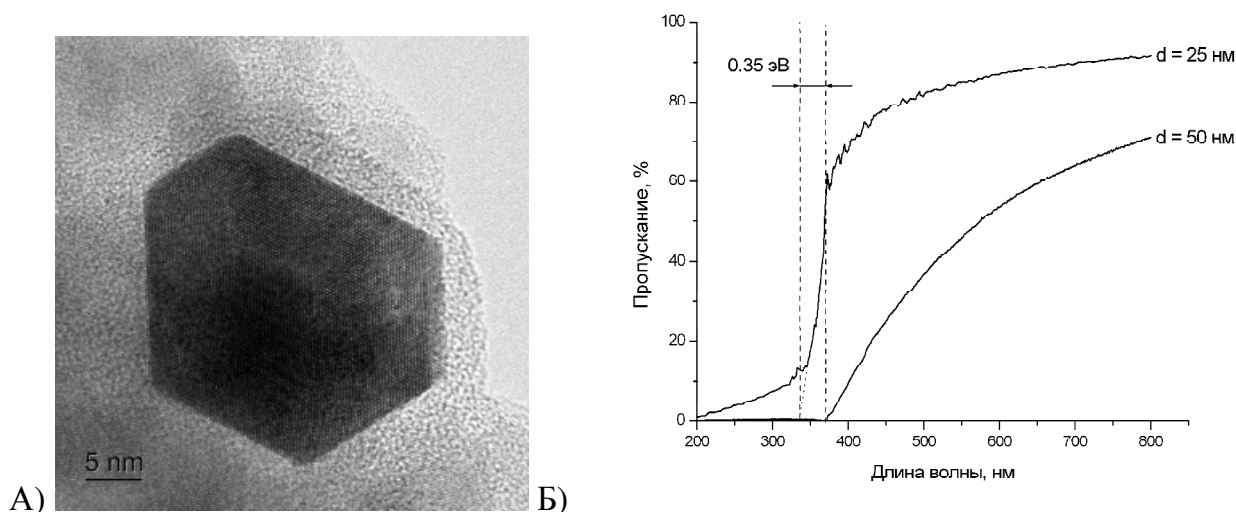


**Рис. 2** Микрофотографии субмикронного порошка оксида цинка (А); наночастиц оксида цинка, модифицированных ПВС: 1 масс. % (Б), 2 масс. % (В), 3 масс. % (Г), модифицированных АПТЭС (Д), с микродобавками марганца (Е)

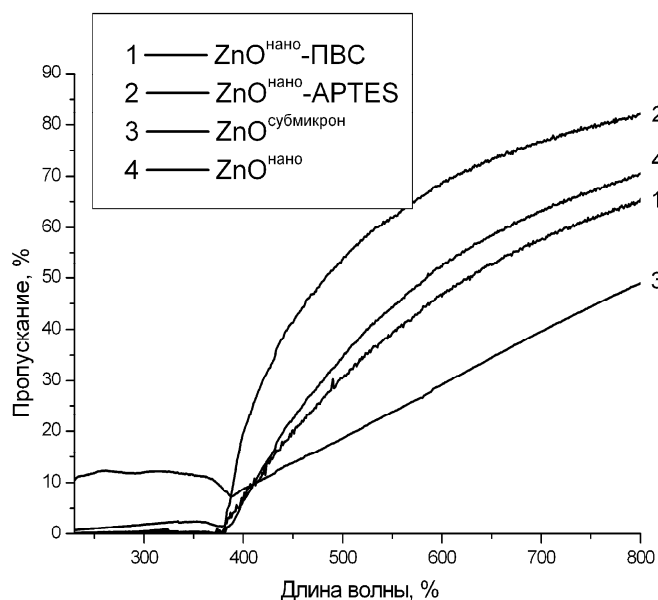
Выполнение работ по разработке методик модифицирования поверхности нанопорошков проводилось при финансовой поддержке ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы”, проект № RFMEFI57514X0088.

В четвертой части третьей главы представлено описание получения водных дисперсий ZnO методом импульсно-дугового синтеза.

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты сравнительного исследования оптических свойств дисперсий TiO<sub>2</sub> и ZnO в воде, полученных импульсно-дуговым методом. Средний размер наночастиц ZnO и TiO<sub>2</sub> составил 25 нм с высокой степенью монодисперсности. Большинство частиц имеет равноосную форму (Рис.3А).



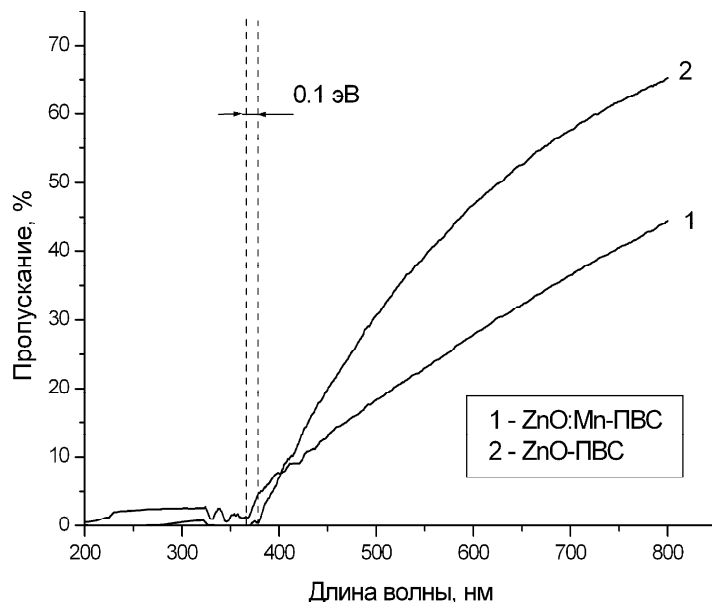
**Рис. 3** ПЭМ изображение индивидуальной наночастицы ZnO размером 25 нм (А); оптический спектр пропускания дисперсий наночастиц ZnO (Б)



**Рис.4** Спектры пропускания для дисперсий ZnO субмикрористаллического со средним размером частиц 400 нм, а также наночастиц ZnO со средним размером 50 нм с различным модификатором

При уменьшении размеров частиц с 25 до 50 нм наблюдается «голубое смещение» (Рис.3Б), т.е. смещение в сторону меньших длин волн, составившее 0,35 эВ, что указывает на увеличение ширины запрещенной зоны за счет уменьшения размеров кристаллитов ZnO.

В ГЛАВЕ 5 в первой и второй части представлено исследование влияния модифицирования



**Рис. 5** Спектры пропускания для дисперсий наночастиц ZnO, модифицированных ПВС, в отсутствие дополнительного компонента и после введения микродобавок марганца

наночастиц ZnO АПТЭС и ПВС на УФ-спектры пропускания. Оптимальным (Рис.4) сочетанием блокирования УФ-А и УФ-В до 97 % в диапазоне до 380 нм и резким ростом пропускания в видимой области спектра в диапазоне 400-800 нм обладают наночастицы ZnO, модифицированные АПТЭС, в концентрации 0,19 мг/мл. При этом нанопорошки ZnO, полученные в ходе химического

синтеза с одновременным модифицированием их ПВС, демонстрируют наибольшую поглощающую способность при той же концентрации в УФ-диапазоне.

В **третьей части** пятой главы представлено исследование влияния микродобавок марганца на УФ-спектры пропускания. При одинаковой концентрации и одинаковом среднем размере частиц дисперсии, содержащие нанопорошки с микродобавками марганца, демонстрируют гораздо меньшую прозрачность в видимом свете: от 10 % на 400 нм до 45 % на 800 нм (Рис.5). Наблюдается «голубое смещение». Это соответствует изменению ширины запрещенной зоны на 0,1 эВ: с 3,28 эВ до 3,38 эВ. Наблюдаются три пика поглощения в диапазоне 330-370 нм.

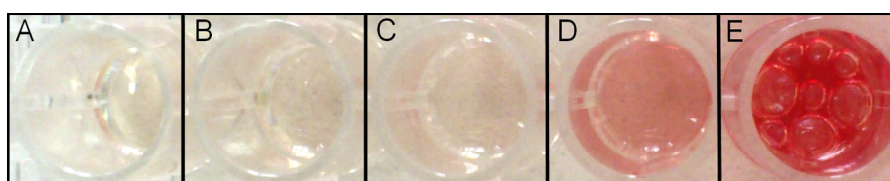
В **ГЛАВЕ 6** представлены результаты оценки потенциальной токсичности при попадании в кровь модифицированных нанопорошков ZnO. Изучение гемолитической активности нанопорошков ZnO проводили с использованием крови здоровых доноров. Изучение цитотоксической активности *in vitro* проводили на суспензии мононуклеарных лейкоцитов человека. Учет результатов осуществляли с помощью МТТ-цитотоксического теста. Показано (Табл.1, Рис.6), что воздействие наночастиц ZnO, модифицированных ПВС (до 3%) и АПТЭС, на клетки крови человека в случае проникновения через слой эпидермиса может быть минимальным.

Указанные нанопорошки могут быть использованы в качестве светофильтров, УФ-абсорберов в изделиях, контактирующих с кожей человека.

**Таблица 1**

Уровень гемолиза и цитотоксичности, индуцированные модифицированными наночастицами ZnO

Образец	Индуцированный гемолиз, %	Индуцированная цитотоксичность, %
ZnO-ПВС, 1%	$1 \pm 0,2$	$0 \pm 2,5$
ZnO-ПВС, 2%	$2 \pm 0,2$	$0,3 \pm 3,6$
ZnO-ПВС, 3%	$3 \pm 0,3$	$44 \pm 3,8$
ZnO:Mn-ПВС	$86 \pm 0,7$	$32 \pm 3,3$
ZnO-АПТЭС	$16 \pm 0,8$	$7 \pm 2,5$

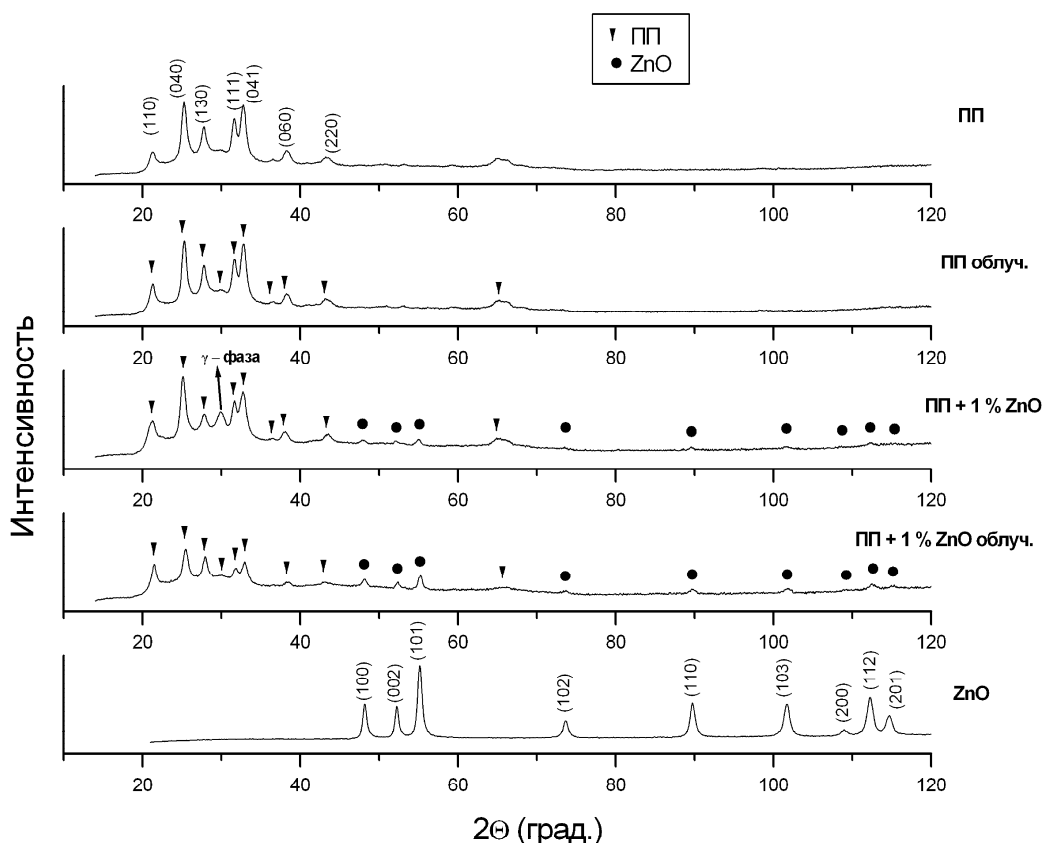


**Рис.6** Образцы надосадочной жидкости после совместной инкубации эритроцитов человека в 0,9%-ном растворе NaCl ( $6 \times 10^{11}$  клеток/мл) с нанопорошками оксида цинка: ZnO-ПВС, 1% (A), ZnO-ПВС, 2% (B), ZnO-ПВС, 3% (C), ZnO-АПТЭС (D) и контрольный образец с 100% гемолизом, индуцированным Triton X (E)

В ГЛАВЕ 7 представлены результаты исследования влияния светостабилизаторов на основе наночастиц оксида цинка на деструкцию ПП под действием УФ-излучения.

В первой части седьмой главы представлено исследование деструкции ПП и композитов на его основе под действием УФ-излучения. На дифрактограммах ПП и нанокомпозита ПП+1% ZnO до и после облучения УФ (Рис. 7) наблюдаются пики, характерные для  $\alpha$ -фазы ПП. Однако, около  $2\Theta=30^\circ$  наблюдается пик, характерный для  $\gamma$ -фазы (117) $_{\gamma}$ , который имеет наибольшую интенсивность в случае нанокомпозита ПП+1% ZnO до воздействия УФ-излучения. Это может быть вызвано тем, что наночастицы ZnO выступили в качестве зародышеобразующего агента. Воздействие УФ-излучения привело к аморфизации структуры, что подтверждается данными ДСК. В связи с этим наблюдается изменение интенсивности пика, характерного для  $\gamma$ -фазы в случае нанокомпозита ПП+1% ZnO после облучения УФ. Данные ДСК указывают на наличие двух пиков плавления ПП, что можно объяснить плавлением двух фаз ПП:  $\alpha$  и  $\gamma$ , где  $\gamma$ -фаза является более легкоплавкой. Степень кристалличности  $X_c$  после облучения возрастала на 8 % в ненаполненном ПП после воздействия УФ-излучения.

Разрыв цепи, вызванный фотодеградацией, может снизить переплетение молекул и освободить больше сегментов. В результате, большее количество сегментов может двигаться в исходных кристаллитах или образовывать новую кристаллическую структуру в исходной аморфной фазе, особенно при повышенной температуре, что, по-видимому, наблюдалось в данном случае, когда разогрев от УФ-лампы доходил до 90 °С. Незначительное изменение  $X_c$  для нанокомпозитов ПП+1% ZnO может быть связано со следующими двумя факторами - (1) степень фотодеградации нанокомпозитов ниже, чем у ненаполненного ПП и (2) наночастицы ZnO играют стабилизирующую роль в процессе блокирования кристаллизации ПП. В случае же введения меньшего количества наночастиц наблюдалось резкое снижение степени кристалличности.



**Рис.7** Дифрактограммы ПП, наночастиц ZnO и ПП+1%ZnO нанокомпозита до и после облучения УФ (CrK $\alpha$ -radiation, 2,2909 Å)

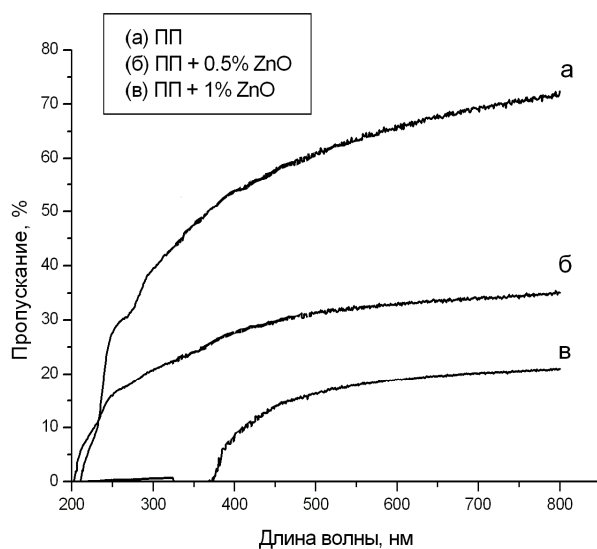
Качественную оценку фотоокисления пленок проводили методом ИК-спектроскопии. После воздействия УФ формируются полосы поглощения около 1720  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на образование кетонов. Такая полоса полностью отсутствует на

исходных неокисленных образцах пленок ПП. При введении же 1 % масс. наночастиц ZnO в матрицу ПП наблюдается существенное уменьшение полосы 1720 см<sup>-1</sup>.

Во **второй и третьей частях** седьмой главы представлены данные о практической апробации полученных результатов. Были проведены механические испытания на растяжение пленок ПП и ПП/ZnO до и после облучения УФ. Введение наночастиц ZnO-АПТЭС в концентрациях до 1 % масс. в полимерную матрицу

привело не только к дисперсному упрочнению, но и уменьшило степень фотодегradации ПП.

В **третьей части** седьмой главы представлено исследование влияния введения наночастиц ZnO на УФ-спектры пропускания пленок на основе ПП. Введение 0,5 % масс. ZnO приводит к снижению пропускания в видимой области спектра относительно ненаполненного ПП (Рис.8). Пропускание на краю УФ-области на длине волны 400 нм также существенно снижается: на



**Рис. 8** Спектры пропускания пленок ПП и ПП/ZnO толщиной 100 мкм

27%. Введение же 1% масс. ZnO ведет к резкому снижению пропускания до абсолютного поглощения в УФ-области от 200 до 380 нм, при этом пленка сохраняет относительную прозрачность в видимом диапазоне. Степень такой прозрачности целесообразно регулировать путем изменения концентрации модифицированных нанопорошков ZnO в диапазоне 0,5 – 1,0 % масс.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы управления оптическими свойствами светостабилизаторов на основе наночастиц ZnO непосредственно в процессе химического синтеза, включающие в себя модифицирование поверхности наночастиц и введение микродобавок марганца.
2. Обнаружено, что модифицирование поверхности наночастиц ZnO силаном и



- поливиниловым спиртом не оказывает существенного влияния на структуру и морфологию частиц, но влияет на оптические свойства дисперсий на их основе.
3. Обнаружено, что уменьшение размера частиц ZnO до 20 нм и введение микродобавок марганца приводит к увеличению ширины запрещенной зоны на 0,35 и 0,1 эВ и смещению области края поглощения ZnO в коротковолновую область.
  4. Установлено, что использование 3-аминопропилтриэтоксисилана в качестве модификатора поверхности нанопорошков в концентрации 0,007 мл/г повышает стабильность наночастиц ZnO к агрегации, при этом наблюдается пропускание не более 3 % в диапазоне 200-380 нм и до 85 % в видимом диапазоне света для дисперсий, содержащих модифицированные нанопорошки в концентрации 0,19 мг/мл.
  5. Показано, что дисперсии на основе модифицированных поливиниловым спиртом наночастиц ZnO демонстрируют пропускание в диапазоне длин волн 370-800 нм до 90 %, которое уменьшается в значительной степени в УФ-области с максимумом в районе 336 нм. При увеличении содержания от 1 до 3 % масс. поливинилового спирта уменьшение пропускания в видимой области спектра составляет не более 10%.
  6. Проведен комплексный анализ влияния добавок модифицированных нанопорошков ZnO на свойства образцов полипропилена. Показано, что добавка разработанных светостабилизаторов в концентрации до 1% масс. приводит к существенному снижению окислительной деструкции полимера под действием УФ-излучения и стабилизации его механических свойств. Наряду с сохранением оптической прозрачности в видимом диапазоне такие полимеры практически полностью поглощают УФ-излучение в диапазоне до 370 нм.
  7. С использованием анализа гемолитической и цитотоксической активности показаны отсутствие гемотоксичности и перспективность использования нанопорошков ZnO, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом, а также модифицированных поливиниловым спиртом в концентрации до 2 % по массе, в качестве светостабилизаторов в косметических препаратах.
  8. Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные модифицированные нанопорошки ZnO для внедрения в производство полиолефиновых полимерных изделий различного назначения, а также для

проведения испытаний разработанных материалов в качестве УФ-фильтров для препаратов косметической промышленности.

**Основные положения диссертации опубликованы в работах:**

1. **Senatova** (Milyaeva) S.I., Kuznetsov D.V., Godymchuk A., Arzamastseva E. Dispersion of  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  nanopowders in physiological suspensions // Journal of physics: conference series. 2011. №1. p.1-8
2. **Сенатова** (Миляева) С.И., Кузнецов Д.В., Муратов Д.С., Юдин А.Г., Костицын М.А., Сенатов Ф.С. Влияние поверхностного модифицирования на спектральные характеристики нанопорошков оксида цинка // Материаловедение. 2012. №3. с.52- 56
3. Kuznetsov D.V., **Senatova** (Milyaeva) S.I., Yudin A.G., Muratov D.S., Kostitsyn M.A., Kondakov S.E., Sopova E.A., Godymchuk A. Yu., Gusev A.A. Physical and biological properties of silicon nanopowders obtained by the chemicothermal method // Nanotechnologies in Russia. 2013. №1-2. p.54-58
4. Годымчук А.Ю., Кузнецов Д.В., Гусев А.А., Юнда Е.Н., Арзамасцева Е.Ю., **Сенатова** С.И., Умрихина М.А. Агрегационная и седиментационная устойчивость наноструктурных порошков  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$  в физиологических растворах // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2013. №3. с.19-28
5. Юнда Е.Н., Годымчук А.Ю., Гусев А.А., Кузнецов Д.В., **Сенатова** С.И. Состав, морфология и дисперсность нанопорошка цинка в физиологических растворах // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2013. №2(15). с.26-35
6. Yunda E., Godymchuk A., Kosova N., Kuznetsov D., **Senatova** S. Surface acid-base characteristics and their contribution to aggregative stability of nanoparticles // Advanced Materials Research. 2014.Vol.872. p.263-270
7. **Senatova S.I.** , Mandal A.R., Senatov F.S., Anisimova N.Yu., Kondakov S.E., Samanta P.K., Kuznetsov D.V. Optical properties of stabilized ZnO nanoparticles, perspective for UV-protection in sunscreens // Current Nanoscience. 2015. Vol. 11. №3. p.354-359
8. Самсонова Ж.В., **Сенатова С.И.**, Муратов Д.С., Осипов А.П., Кондаков С.Э., Кузнецов Д.В. Модифицирование наночастицами оксида цинка мембранных материалов, используемых в технологии сухих пятен крови // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. 2015. Т.56. №6. с. 418-423

Заказ №

Объем п.л.

Тираж 100 экз.

---