

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Кузнецов Д.В.

Москва – 2015

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Оптические свойства дисперсных систем.....	11
1.1.1 Рассеяние света на наночастицах.....	11
1.1.2 Оптические свойства полупроводниковых наночастиц.....	15
1.2 Неорганические светостабилизаторы в косметической и полимерной промышленности.....	20
1.2.1 Неорганические УФ-абсорберы в солнцезащитных кремах.....	20
1.2.2 Неорганические светостабилизаторы в полимерных материалах.....	29
1.3 Влияние метода получения на оптические свойства наночастиц оксида цинка.....	34
1.3.1 Метод микросегментированного потока.....	35
1.3.2 Метод лазерной абляции.....	37
1.3.3 Фотохимический синтез наночастиц оксида цинка.....	45
1.3.4 Метод химического осаждения.....	47
1.4 Введение добавок в наночастицы оксида цинка.....	51
1.5 Методы поверхностного модифицирования и стабилизации наночастиц оксидов металлов.....	74
1.5.1 Модифицирование поверхности наночастиц оксида цинка.....	75
1.5.2 Модифицирование полимером поверхности наночастиц.....	80
1.6 Медико-биологические характеристики наночастиц оксида цинка.....	84
1.6.1 Проникновение наночастиц в организм через кожу.....	84
1.6.2 Токсичность наночастиц оксида цинка.....	88
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	93
2.1 Исходные материалы.....	93
2.2 Получение образцов.....	94
2.2.1 Синтез наночастиц методом химического осаждения	94
2.2.2 Импульсно-дуговой синтез наночастиц.....	94

2.2.3 Модифицирование поверхности 3-аминопропилтриэтоксисиланом.....	95
2.2.4 Получение методом химического осаждения модифицированных ПВС наночастиц оксида цинка.....	95
2.2.5 Получение наночастиц оксида цинка с микродобавками марганца.....	96
2.2.6 Получение пленок на основе полипропилена, содержащих наночастицы цинка.....	96
2.3 Фотоокислительная и термоокислительная деструкция.....	97
2.4 Сканирующая электронная микроскопия.....	98
2.5 Атомно-силовая микроскопия.....	98
2.6 Просвечивающая электронная микроскопия.....	98
2.7 Рентгенофазовый анализ.....	99
2.8 Анализ величины дзета-потенциала.....	99
2.9 Измерение величины удельной поверхности материалов.....	100
2.10 Количественный анализ слоя силана на поверхности наночастиц оксида цинка.....	100
2.11 ИК-спектроскопия.....	101
2.12 Оптические свойства.....	102
2.13 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	103
2.14 Определение прочности при растяжении.....	103
2.15 Оценка токсичности наночастиц оксида цинка.....	104
3 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ	105
3.1 Теоретический расчет оптимальных размеров наночастиц ZnO.....	105
3.2 Силанирование поверхности наночастиц оксида цинка.....	107
3.3 Химический синтез наночастиц оксида цинка.....	112
3.3.1 Модифицирование поливиниловым спиртом.....	114
3.3.2 Введение микродобавок марганца в наночастицы оксида цинка.....	118
3.4 Импульсно-дуговой синтез наночастиц оксида цинка	123

4	ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ.....	126
5	ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	130
5.1	Влияние модифицирования поверхности наночастиц оксида цинка АПТЭС на УФ-спектры пропускания.....	130
5.2	Влияние модифицирования поливиниловым спиртом на УФ-спектры пропускания.....	135
5.3	Влияние введения микродобавок марганца на УФ-спектры пропускания..	137
6	ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА.....	140
7	ВЛИЯНИЕ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ	149
7.1	Деструкция полипропилена и композитов на его основе под действием УФ-излучения.....	149
7.2	Изменение механических свойств полипропилена и композитов на его основе под действием УФ-излучения.....	163
7.3	Влияние введения наночастиц оксида цинка на УФ-спектры пропускания пленок на основе полипропилена.....	165
	ВЫВОДЫ.....	167
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	169

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Многие изделия на основе полимеров при их использовании подвергаются воздействию интенсивного солнечного или искусственного света, что зачастую является причиной развития в полимерах необратимой деструкции с разрывом связей в основной цепи макромолекул. Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям исходных свойств полимерного материала и снижению его эксплуатационных характеристик. Наибольшее негативное влияние на молекулярную структуру полимеров оказывает электромагнитное излучение ультрафиолетового диапазона. УФ-излучение также может вызывать серьезные повреждение кожи человека. Наиболее опасным с точки зрения интенсивности воздействия считается УФ-излучение диапазона от 305 до 320 нм (UV-B).

Одним из наиболее распространенных и эффективных методов защиты полимеров от ультрафиолетового излучения является использование различных дисперсных материалов (наполнителей). Например, порошки оксида цинка с размером частиц от 0.5 до 20 мкм входят в состав большого числа косметических препаратов и светостабилизаторов, применяемых в полимерной промышленности. Одной из важнейших функций этих порошков является защита полимера от излучения ультрафиолетового диапазона. Замена микрочастиц на частицы нанометрового диапазона представляет большой практический интерес, поскольку позволяет существенно уменьшить содержание светостабилизаторов одновременно с сохранением или улучшением необходимых свойств.

Создание новых средств защиты от ультрафиолетового излучения требует понимания механизма рассеяния и абсорбции света дисперсными системами. Оптические свойства частиц определяются взаимодействием материала с электромагнитным излучением различных длин волн, методом получения этого материала и другими факторами. Оптические постоянные нанодисперсных

частиц будут сильно отличаться от характеристик объемного вещества.

Визуальные оптические свойства порошковых систем зависят от характера поглощения и рассеяния частицами падающего света. Изменение размеров частиц или их химического состава может приводить к изменению ширины запрещенной зоны, а, следовательно, и к изменению спектральных характеристик. Эффективность рассеяния также сильно зависит от размера частиц, изменение распределения частиц по размерам будет влиять на изменение величины поглощения и пропускания различных длин волн. Следовательно, для получения стабильных оптических свойств необходим тонкий контроль морфологии и распределения частиц по размерам и предотвращения их агрегации друг с другом. Для предотвращения коагуляции и стабилизации дисперсной порошковой системы необходимо применять модифицирование их поверхности.

Одной из основных проблем разработки таких дисперсных материалов является сложность управления оптическими свойствами, в том числе в процессе их синтеза. В большинстве работ по созданию нанодисперсных светостабилизаторов на основе наночастиц оксидов металлов применяют физические методы – испарение-конденсацию, плазменный или импульсно-дуговой синтез. При этом модифицирование наночастиц оксида цинка непосредственно в ходе синтеза физическими методами с целью управления оптическими свойствами является довольно сложной технической задачей. Поэтому, перспективными являются методы химического синтеза наночастиц в растворах, что позволяет модифицировать поверхность наночастиц, варьируя параметры химических реакций непосредственно в процессе синтеза. Метод имеет ряд преимуществ за счет простоты реализации и воспроизводимости результатов.

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 для использования в полимерной, а также косметической,

отраслях 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 поставлены 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.

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-аминопропилтриэтилсиланом (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.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Оптические свойства дисперсных систем

Оптические свойства определяются взаимодействием материала с электромагнитным излучением различных длин волн. В диапазоне размеров частиц более 100 нм основные физические механизмы взаимодействия с электромагнитным излучением не зависят от линейных размеров материала. Уменьшение размеров частиц до уровня менее 100 нм приводит к изменению его свойств, в том числе и оптических. Ясно, например, что атомарный металл поглощает свет не так, как объемное вещество, например, спектр молекулярного поглощения диэлектрика мало похож на спектр кристалла, состоящего из этих же молекул. Соответственно, заранее можно ожидать, что оптические постоянные дисперсных частиц будут сильно отличаться от характеристик объемного вещества. При этом важным является вопрос, при каком размере это отличие начинает сказываться [1].

1.1.1 Рассеяние света на наночастицах

Классическая теория оптических характеристик для объемных тел была разработана Г.А.Лоренцем. Можно рассмотреть простейший случай, когда взаимодействием между атомами или молекулами можно пренебречь (разреженные среды, например, газы) и считать, что электромагнитное поле, действующее на отдельный атом, совпадает со средним полем волны, при этом достаточно учесть действие поля волны на изолированный атом, который упрощенно и модельно рассматривается как гармонический осциллятор (упруго связанные электроны). Все электроны в атоме можно разделить на внешние (оптические) и электроны внутренних оболочек. Для разных длин волн разные электроны дают вклад в рассеяние. В оптическом диапазоне вклад дают только внешние электроны. В классической теории рассеяния оптический электрон

(внешней оболочки атома) рассматривается как затухающий гармонический осциллятор, характеризуемый определенной собственной частотой и постоянной затухания [2].

Экспериментальные исследования выявили ряд особенностей оптических свойств наночастиц по сравнению с макроскопическим телом [7]. Теория рассеяния света поглощающими свет частицами была разработана Г.Ми в 1908 г. Уравнение для расчета интенсивности рассеянного света I_s по теории Ми имеет следующий вид:

$$I_s = (\lambda^2/8\pi^2) \cdot [f(a, m, n_1/n_0, \cos\alpha)]^2 \cdot I_0, \quad (1)$$

где I_s – интенсивность рассеянного света, лм;

λ – длина волны, нм;

a – константа;

$$a = 2\pi \cdot d/\lambda;$$

d – диаметр частицы, нм;

m – комплексный показатель преломления;

$$m = n_1 \cdot [1 - iK(\lambda)];$$

$K(\lambda)$ – коэффициент поглощения;

n_1 – показатель преломления частиц;

n_0 – показатель преломления среды;

α – угол отражения света, рад;

I_0 – интенсивность падающего света, лм.

Таким образом, по теории Ми интенсивность рассеянного света для данной длины волны и данного размера частиц определяется не только соотношением показателей преломления частиц и среды, но и коэффициентом поглощения.

Согласно теории Ми, зависимость светорассеяния от размеров частиц выражается кривой с максимумом, который наблюдается для частиц с

размерами $0,25\lambda - 0,33\lambda$. На Рисунке 1 приведена общая зависимость интенсивности рассеянного света от размера частиц дисперсной фазы.

Ограниченность теории Ми обуславливается анизодиаметричностью дисперсных частиц и высоким содержанием дисперсной фазы в системе, при котором несколько частиц могут проявлять себя оптически как одна [3].

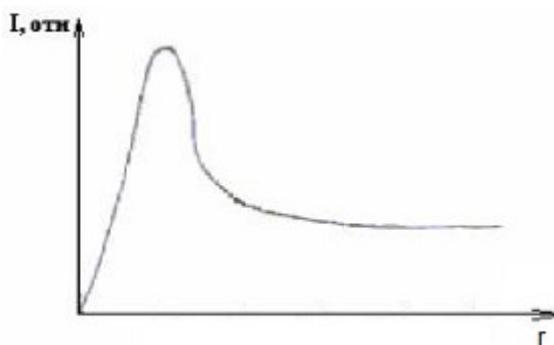


Рисунок 1 – Общая зависимость интенсивности рассеянного света от размера частиц дисперсной фазы [3]

Рассмотрим модельный эксперимент. Пусть дисперсная система помещена на пути пучка электромагнитного излучения с начальной интенсивностью I_i . В приемник, расположенный за частицей, попадает излучение с интенсивностью I_t . При освещении дисперсной системы монохроматическим лучом для нее являются характерными два оптических явления:

- рассеяние света дисперсными частицами;
- поглощение (абсорбция) света частицами.

Наиболее характерным оптическим явлением является рассеяние. Оно обусловлено двумя оптическими явлениями:

- отражение света от дисперсных частиц;
- преломление (дифракция) света на частицах.

Механизм рассеяния света зависит от соотношения между размером частиц дисперсной фазы и длиной волны падающего света. Если радиус частиц дисперсной фазы больше длины падающего света, то наблюдается отражение.

Отражение света обуславливает визуально наблюдаемую “мутность” дисперсных систем. Если радиус частиц дисперсной фазы меньше длины падающего света, то падающий свет может менять свое направление от 0° до 90°. Рассеяние света, обусловленное дифракцией на дисперсных частицах, называется опалесценцией [4].

Оптическая плотность – мера поглощения света прозрачными объектами или отражения света непрозрачными объектами. Ее величина определяется по формуле (2) как десятичный логарифм отношения потока излучения падающего на объект, к потоку излучения прошедшего через него (отразившегося), т.е. это есть логарифм от величины, обратной к коэффициенту пропускания (отражения).

$$A = -\lg T = \lg(I_t/I_i), \quad (2)$$

где A – оптическая плотность;

I_i – поток излучения, падающего на объект, лм;

I_t – поток излучения, прошедшего через образец, лм.

Совокупность измеренных значений I_t/I_i в некотором диапазоне длин волн для однородного слоя вещества называется спектром пропускания, поглощения или экстинкции. Экстинкция – это затухание электромагнитной волны при её прохождении через среду, обусловленное поглощением или рассеянием. В общем случае экстинкция зависит от химического состава материала, его размера, формы, ориентации по отношению к падающему лучу, окружающей среды, а в случае дисперсной среды – от числа частиц.

Как показывает практика, если измерить спектры пропускания однородного вещества, а затем раздробить последнее на множество малых частиц, то спектр пропускания дискретной среды будет иметь мало сходства со спектром пропускания исходного объемного материала. Химический состав вещества в обоих случаях остается одинаковым, меняется только дисперсность. Но это приводит к тому, что макроскопические оптические свойства, например,

рассеяние и поглощение, заметно отличаются в зависимости от того, в каком дисперсном состоянии находится материал [5].

Влияние размера частиц на фильтрацию УФ излучения можно рассматривать на основе теории рассеяния Ми. При этом предполагается, что наночастицы оксидов металлов представляют собой правильные сферы [6].

1.1.2 Оптические свойства полупроводниковых наночастиц

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышает 10 – 15 нм. В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический полупроводниковый кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабо связанной электронно-дырочной пары — экситона. Область делокализации экситона может во много раз превосходить период кристаллической решетки полупроводника. В результате уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, существенно изменяет его свойства [7].

Таким образом, специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что размер наночастиц сравним как с размерами атомов, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле. Для полупроводников боровский радиус экситона меняется в широких пределах – от 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs. Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно заметно больше энергии межзонного перехода (ширины запрещенной зоны) в макроскопическом полупроводнике. Отсюда следует, что при переходе от кристалла к молекуле, т. е. при уменьшении частицы, должна существовать область размеров, в которой энергия электронного возбуждения плавно меняется от меньшего значения к большему. Иначе говоря, уменьшение размера полупроводниковых наночастиц

должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область. Этот эффект проявляется в «голубом» смещении экситонной полосы поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров. В наиболее изученном полупроводнике CdS «голубое» смещение полосы поглощения наблюдается для наночастиц с $d < 10 - 12$ нм. Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников.

В макроскопическом кристалле энергия экситона E состоит из ширины запрещенной зоны E_c (разности энергий между зоной проводимости и валентной зоной, уменьшенной на энергию связи электрона и дырки (эффективную энергию Ридберга E_R) и кинетической энергии центра тяжести экситона. Более строгий анализ влияния размеров наночастицы на энергию экситона и учет кулоновского взаимодействия электрона и дырки дает выражение (3):

$$E = E_c - 0,248 \cdot E_R + (n^2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^2 / 2 \cdot \mu \cdot r^2) - (1,78 \cdot e^2 / \epsilon_r), \quad (3)$$

где E – энергия экситона, эВ;

E_c – ширина запрещенной зоны, эВ;

E_R – эффективная энергия Ридберга, эВ;

n – концентрация электронов, см^{-3} ;

\hbar – постоянная Планка,

r – размер частиц, нм;

e – заряд свободных электронов, Кл.

Сумма первого и третьего слагаемых представляет собой эффективную ширину запрещенной зоны. Из выражения следует, что уменьшение размера частиц должно сопровождаться ростом эффективной ширины запрещенной зоны. Именно такой эффект отмечен на наночастицах CdTe: при переходе от массивного кристалла к наночастицам диаметром 4 и 2 нм эффективная ширина запрещенной зоны увеличилась с 1,5 до 2,0 и 2,8 эВ соответственно [7]. Рост

ширины запрещенной зоны тонкодисперсного порошка Si_3N_4 в сравнении с массивным кристаллом обнаружен при изучении ИК- и флуоресцентных эмиссионных спектров.

Поскольку энергия возбуждения экситона $E = \hbar \cdot \omega$ (ω – частота падающего света), то из этого уравнения следует, что с уменьшением размера наночастиц линии оптического спектра должны смещаться в высокочастотную область. Такое смещение (до 0,1 эВ) полос поглощения в спектрах наночастиц CuCl ($d = 31, 10$ и 2 нм), диспергированных в стекле, также описано в литературе. При уменьшении диаметра частиц CdSe полоса поглощения сдвигается в область более высоких энергий, то есть наблюдается «голубое» смещение. В первом приближении энергия максимума полосы поглощения обратно пропорциональна квадрату радиуса r^2 частиц CdSe . Большая ширина полос поглощения (примерно 0,15 эВ, или 1200 см^{-1}) обусловлена дисперсией размера наночастиц – отклонение диаметра частиц от средней величины составляло $\pm 5 \%$. Анализ позволил найти истинную («гомогенную») ширину линий поглощения, точно соответствующую данному размеру частиц; в результате показано, что уменьшение диаметра наночастиц приводит к увеличению ширины линий поглощения.

В «гомогенной» ширине линии поглощения выделяют три вклада. Наиболее существенный вклад обусловлен упругим рассеянием излучения на примесях и дефектах решетки. Он зависит от размера наночастицы (точнее, от эффективной площади поверхности рассеяния, пропорциональной отношению S/V , где S – площадь поверхности, V – объем наночастицы), а не от температуры. Второй вклад обусловлен связыванием низкочастотных колебательных мод нанокристалла. Этот вклад сильно зависит от температуры и вызывает уширение линии, которое линейно растет с повышением температуры. Фононное уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебаний, дает значительный (до 20 – 35 %) вклад в «гомогенную» ширину не только при высоких, но даже при низких

температурах. Третий вклад связан со временем жизни экситона, которому соответствует быстрый распад исходного состояния на другие электронные конфигурации, слабо связанные с основным состоянием. Изменение состояния заметно зависит от размера частицы вследствие захвата экситона локализованными поверхностными состояниями. Если захват связан с простым перекрытием внешних волновых функций с локализованными поверхностными состояниями, то скорость захвата должна быть пропорциональна отношению площади поверхности частицы к ее объему, то есть S/V [8].

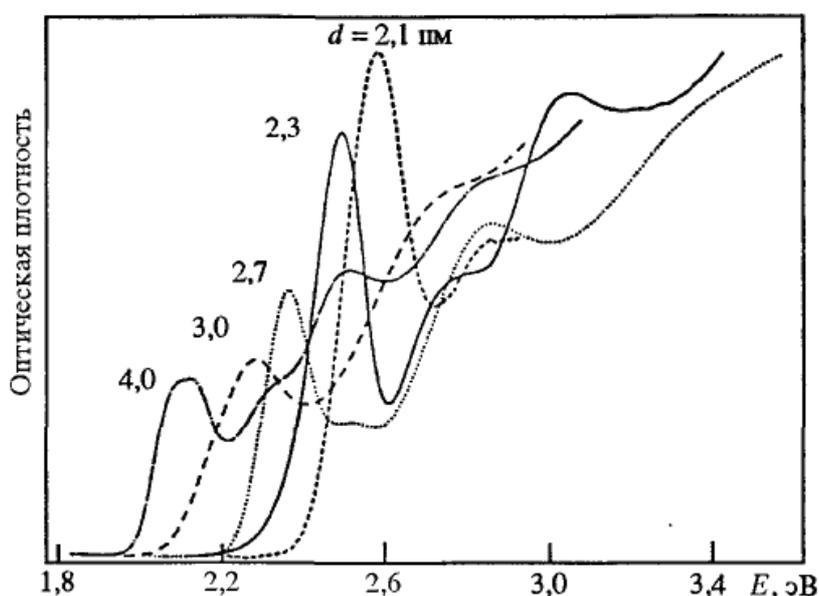
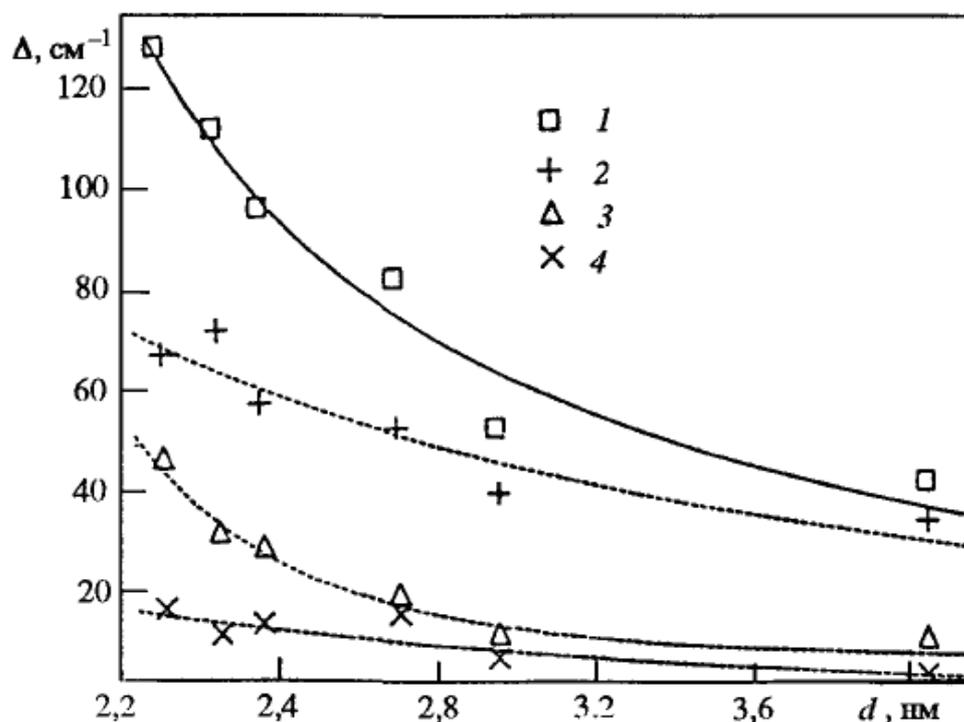


Рисунок 2 – Оптические спектры поглощения наночастицы CdSe со средним диаметром от 2,1 до 4,0 нм при 10 К



1 – истинная ширина линии, 2 – вклад, обусловленный упругим рассеянием на примесях и дефектах решетки, 3 – фоновое уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебательных мод, 4 – вклад, учитывающий время жизни экситона

Рисунок 3 – Зависимость истинной («гомогенной») ширины оптической линии поглощения и вкладов в нее от диаметра наночастицы CdSe при 15 К

Рекомбинация генерированных светом зарядов приводит к люминесценции наночастиц. Изучение спектров люминесценции наночастиц ZnO, ZnS, CdS, CdSe также обнаружило «голубое» смещение, то есть сдвиг спектров в коротковолновую область при уменьшении размера частиц. При заданном размере наночастицы время затухания люминесценции определяется длиной волны и тем меньше, чем больше энергия и меньше длина волны испускаемого кванта света. Зависимость времени жизни возбужденного состояния от длины волны люминесценции обусловлена вкладом кулоновского взаимодействия электрона и дырки в энергию излучаемого светового кванта.

1.2 Неорганические светостабилизаторы в косметической и полимерной промышленности

В настоящее время в качестве светостабилизаторов используются как органические, так и неорганические УФ-фильтры. Однако, органические светостабилизаторы являются нефотостабильными [265]. Светостабилизаторы сами могут деградировать и мигрировать в защищаемом полимере или коже человека, что ограничивает их использование (Pickett & Moore, 1996). В качестве органических светостабилизаторов часто используются замещенные бензофеноны или бензотриазолы, механизм действия которых заключается в рассеивании поглощенного УФ-излучения в виде тепла (Грасси и Скотт, 1993). Молекула, которая блокирует УФ-излучение, должна либо его рассеивать, либо преобразовать поглощенную энергию. Возможны три механизма преобразования энергии, а именно: затухание через эмиссию, нерадиационное затухание с выделением тепла, прохождение фотохимической реакции, то есть, возбужденная молекула претерпевает фотохимические изменения, которые могут привести к ее разрушению, а также генерации продуктов разложения.

Отсутствие фотостабильности в настоящее время признается в качестве общей проблемы для органических светостабилизаторов [266], которые теряют свои эксплуатационные характеристики под действием УФ-излучения [267-268] и выделяют вредные для организма продукты фотохимического распада [269].

Таким образом, оптимальными, с точки зрения стабильности свойств, являются неорганические светостабилизаторы.

1.2.1 Неорганические УФ-абсорберы в солнцезащитных кремах

Использующиеся в косметической промышленности светостабилизаторы принято условно относить к группе УФ-фильтров, поскольку их главная задача состоит в поглощении УФ-излучения.

УФ-излучение может вызвать повреждение кожи и приводить к раку в зависимости от длины волны УФ-лучей [9-11]. Заболеваемость раком кожи растет во всем мире. В одних только Соединенных Штатах, по оценкам, более 10 000 человек умирают каждый год от рака кожи, и многие из этих случаев связаны с продолжительным воздействием на кожу интенсивного солнечного света [12-13]. В Австралии более 1600 человек умерли от меланомы и рака кожи в 2005 году (АИHW, 2005 [12]), и было предсказано, что у более 430 000 людей был диагностирован рак кожи в 2008 году (АИHW, 2008, [12]). Было подсчитано, что у 68 720 мужчин и женщин поставлен диагноз злокачественной меланомы в 2009 году, подавляющая доля среди которых – жители Кавказа (Национальный институт рака, 2009, [12]).

Использование солнцезащитных кремов оправдано как во время отдыха на открытом воздухе, так и в ходе профессиональной деятельности в целях снижения риска ожога кожи и развития рака кожи от воздействия УФ-излучения. Солнцезащитные косметические средства представляют собой белые эмульсии масло/вода, содержащие около 10 % масс. УФ-фильтра, обычно, оксидов цинка (CAS №1314-13-2) и/или титана. В качестве примера такого состава на Рисунке 4 представлена микрофотография распределения ZnO в эмульсии.

А.А.Попов и соавторы [15] оценили «повреждающую способность» УФ-излучения в зависимости от длины волны, принимая во внимание его спектральную интенсивность в пределах солнечного спектра. Результат моделирования представлен на Рисунке 5. Исходя из полученных в ходе расчетов данных, видно, что наиболее опасное УФ-излучение находится в диапазоне 305-320 нм (UV-B). Следовательно, применяемые УФ-абсорберы должны обладать максимальной поглощающей способностью именно в этом диапазоне длин волн.

Дисперсные оксиды металлов, такие как диоксид титана и оксид цинка, способны защищать от вредного воздействия ультрафиолетовых лучей [16-17],

так как они возбуждают электроны их атомной структуры во время поглощения УФ-излучения [18]. Наночастицы оксидов металлов все шире используются в средствах личной гигиены в качестве защитного средства против воздействия ультрафиолетового излучения. Большинство исследователей приходят к выводу, что наночастицы не проникают в здоровую кожу [19]. Остается спорным вопрос, справедлив ли этот вывод для использования солнцезащитного крема при нормальных условиях.

Тем не менее, длительное применение этих высокоэффективных УФ-абсорберов потенциально может привести к отрицательному воздействию на организм, в случае если значительное количество этих мелкодисперсных оксидов будет проникать через кожу. В литературе приведены косвенные свидетельства того, что частицы оксида цинка и диоксида титана не проникают в кожу [19]. При этом, в этих исследованиях определялось только проникновение этих частиц в кожу и распределение в ней, т.е. данные были получены только косвенным образом с помощью электронной микроскопии.

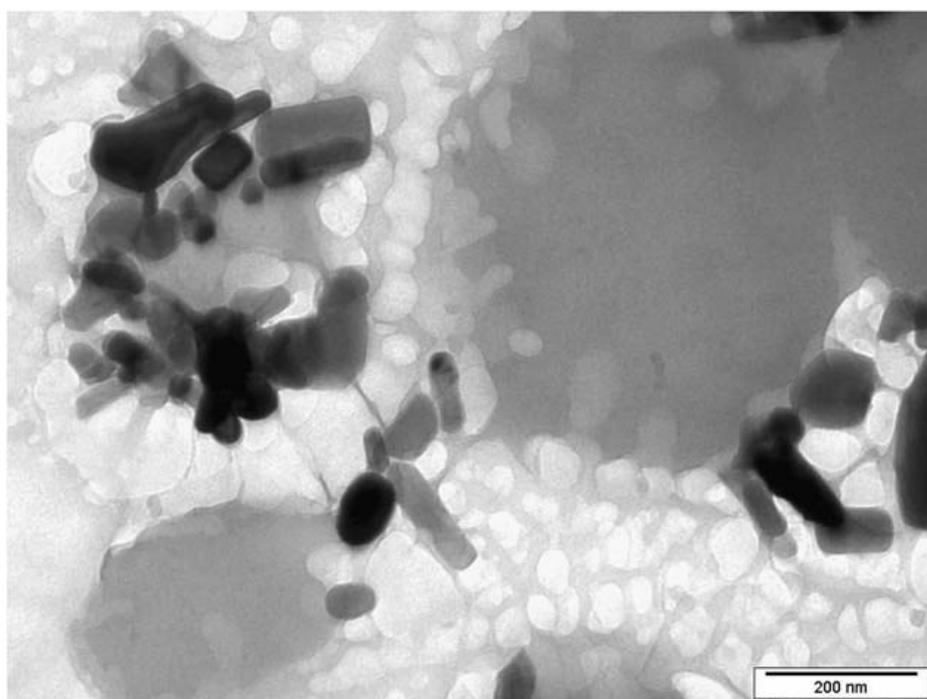
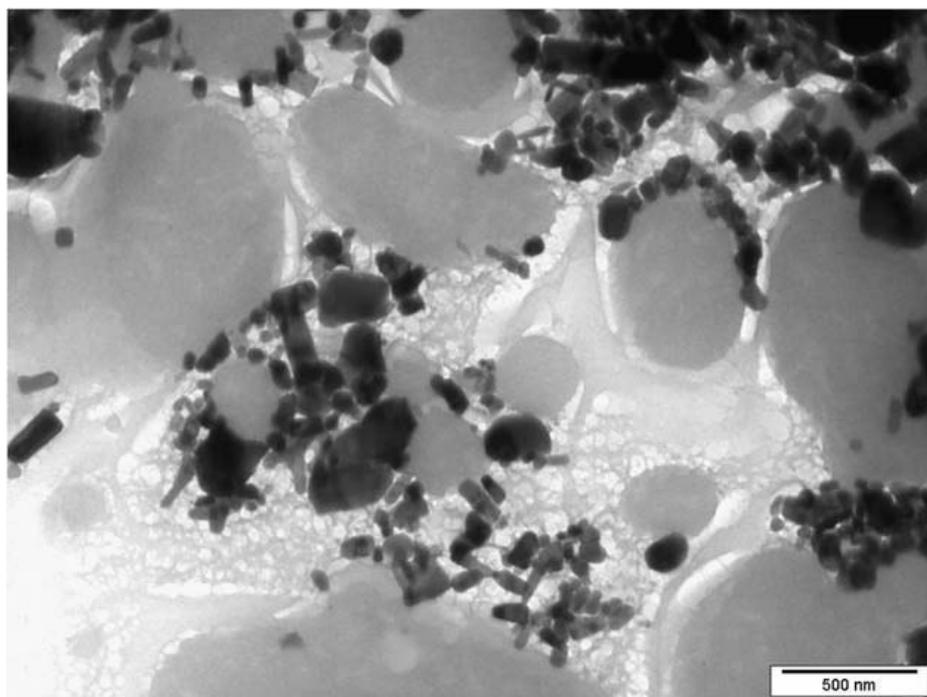


Рисунок 4 – Микрофотографии распределения ZnO в косметической эмульсии [14]

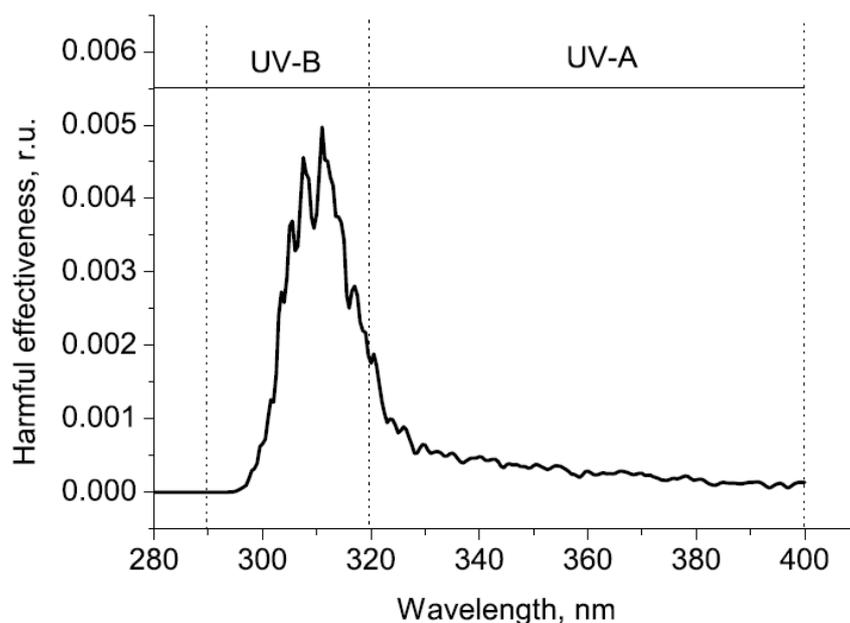


Рисунок 5 – Повреждающая способность солнечного УФ-излучения в диапазоне 280-400 нм [15]

Диффузия через неживой наружный слой кожи, роговой слой, как правило, является лимитирующей стадией для поглощения кожей веществ из окружающей среды [20]. Проницаемость рогового слоя остается неизменной при отделении от кожи и, следовательно, эксперименты *in vitro* имеют ряд преимуществ по сравнению с экспериментами *in vivo* на животных или человеке [21].

Исторически сложилось так, что у органических поглотителей УФ, использующихся в солнцезащитных кремах, есть свой собственный набор потенциальных негативных воздействий на организм (Экологическая рабочая группа, 2009 ?). Достижения в разработке солнцезащитных средств были достигнуты за счет включения неорганических УФ-фильтров диоксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO) в форме наночастиц в коммерческие солнцезащитные кремы в количестве от 4 до 30% вес/вес. Такие солнцезащитные кремы покрывают кожу пленкой и работают главным образом, на отражение и поглощение УФ-излучения. Коммерческое преимущество в использовании наночастиц оксидов металлов, в отличие от

частиц крупных размеров, заключается в том, что пленки, сформированные на коже, являются прозрачными в видимом спектре, что видно на Рисунке 6. Австралийская администрация терапевтических товаров заявила, что почти 400 коммерческих солнцезащитных средств доступны в Австралии в 2006 году (Администрация терапевтических товаров (TGA), Австралия, 2006), и во многих содержатся наночастицы TiO_2 и/или ZnO .



Рисунок 6 – Поверхность кожи с солнцезащитным кремом после 6 часов под солнечным светом: крем со слабо агломерированными наночастицами (слева), крем с субмикронными частицами (справа) [22]

На защитные свойства УФ-абсорберов влияет не только их природа. Концентрация УФ-абсорбера, ZnO или TiO_2 , в солнцезащитном средстве также сильно влияет на оптический спектр пропускания. Как показано на Рисунке 7, с увеличением концентрации и ZnO и TiO_2 пропускание излучения снижалось [23]. При этом, в области 340-380 нм наибольшую эффективность поглощения УФ-излучения демонстрирует оксид цинка.

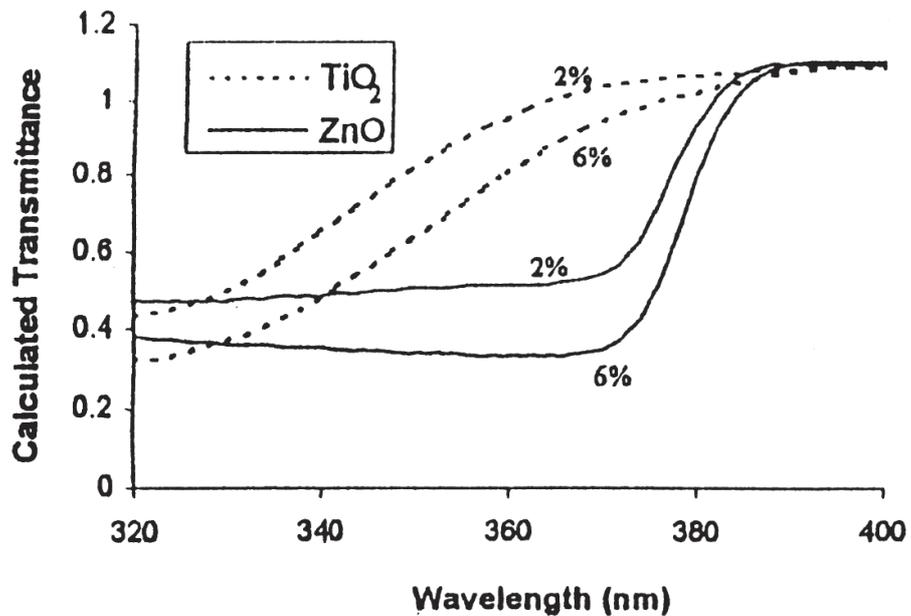


Рисунок 7 – Спектры пропускания для суспензий TiO₂ и ZnO с концентрацией 2 % масс. и 6 % масс. [23]

То же наблюдается и в снижении пропускания видимой части спектра. В этом случае, большую роль, помимо абсорбции, начинают играть процессы рассеяния. Важным параметром в этом случае является показатель преломления. Для TiO₂ и ZnO он равен 2,6 и 2,0, соответственно. В связи с этим, большее рассеяние наблюдается при использовании частиц диоксида титана, что визуально выражается в белой окраске солнцезащитных средств. Рисунок 8 демонстрирует белую окраску нанесенного слоя (2 мг/см²) суспензии частиц диоксида титана, связанную с большим рассеиванием света в видимой области.

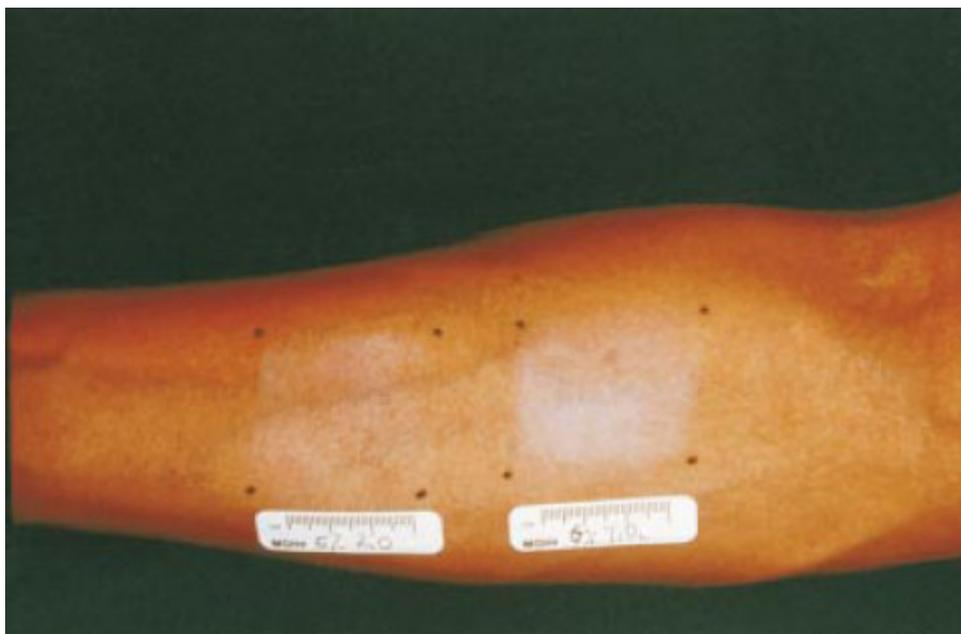


Рисунок 8 – Демонстрация участка кожи руки с нанесенными суспензиями с 6 % масс. частиц ZnO (слева) или TiO₂ (справа) [23]

Эффективность рассеяния также сильно зависит от размера частиц и может быть оценена, исходя из теории Лоренца-Ми [24], что продемонстрировано в работе [23] и представлено на Рисунке 9. Вследствие этого, изменение распределения частиц по размерам также будет влиять на изменение величины поглощения в видимой области спектра. Следовательно, для получения стабильных оптических свойств наиболее оптимальным является использование монодисперсных частиц, стойких к коагуляции.

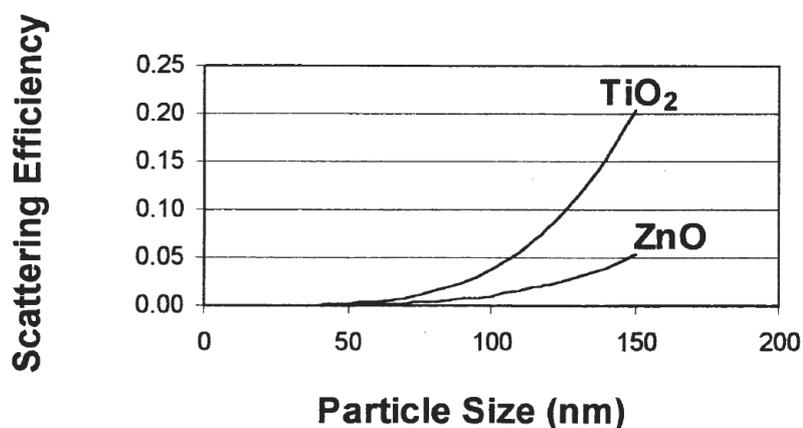


Рисунок 9 – Сравнение эффективности рассеяния TiO₂ и ZnO в видимой области спектра [23]

Оптическое поглощение может зависеть не только от размера частиц, но и от их формы. Нано- и микроразмерные 1D частицы ZnO, к примеру, могут иметь различную морфологию в зависимости от способа их синтеза. Так, различными авторами сообщалось о синтезе частиц ZnO в форме проволок [25-26], лент [27], игл [28], трубок [29], спиралей [30], гантелей [31-32], а также частиц гвоздевидной формы [33]. Так, P.S. Mbule и соавторы [34] продемонстрировали различие в спектрах поглощения наночастиц и наночешуек ZnO. Спектры поглощения ZnO в форме наночастиц и наночешуек представлены на Рисунке 10. На спектре поглощения наночастиц ZnO присутствуют два пика поглощения при 251 нм и 348 нм. Основной пик поглощения при 348 нм относится к хорошо известному собственному поглощению ZnO в запрещенной зоне, что связывается с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости, а меньший пик поглощения на 251 нм связан со структурными дефектами и вакансиями [35-36]. В случае наночешуек ZnO экситонный пик поглощения при 348 нм не наблюдается, присутствует только пик при 251 нм, связанный со структурными дефектами. Отсутствие пика поглощения при 348 нм может быть связано с несвязанными электронами и дырками, которые имеют широкий и плоский спектр оптического поглощения [37]. Ким и др. [38] наблюдали расширение и утолщение экситонной полосы поглощения ZnO наностержней в диапазоне 375-400 нм, и они объясняли это неоднородностью размеров частиц. Кроме того, Chandrapра соавт. [39] связали отсутствие экситонного поглощения в наночастицах ZnO с неполным образованием ZnO (т.е. неполным разложением прекурсоров).

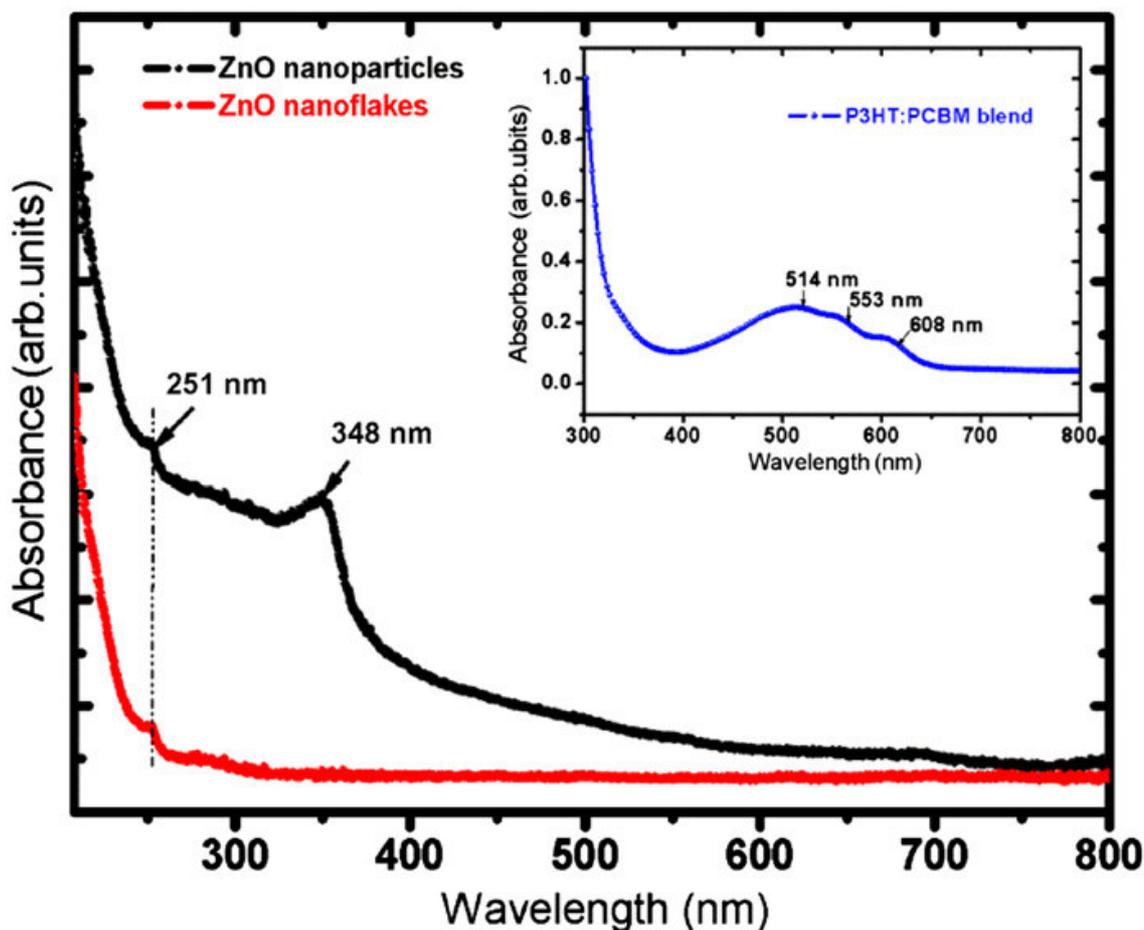


Рисунок 10 – Спектры поглощения ZnO в форме наночастиц и наночешуек [34]

1.2.2 Неорганические светостабилизаторы в полимерных материалах

В защите от УФ-излучения нуждаются также изделия из органических полимерных материалов, которые склонны к фотодegradации. В ходе эксплуатации полимерные изделия зачастую подвергаются воздействию солнечного света, что является причиной развития в полимерах необратимой деструкции с разрывом связей в основной цепи макромолекул. Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям в свойствах полимерного материала, а, следовательно, к потере эксплуатационных качеств. Особенно глубокая деструкция полимера происходит под влиянием ультрафиолетового излучения. Энергия кванта УФ-излучения превышает энергию C—C связи макромолекулы. Скорость дегradации зависит от условий воздействия: интенсивности УФ-излучения, температуры, относительной влажности, а

также от структуры самого полимера и содержания примесей. Фотодеструкция и фотоокисление - тесно связанные между собой процессы. Фотодеструкция включает в себя поглощение длин волн выше 290 нм в УФ-области солнечного спектра хромофорами (или примесями), которое ведет к высвобождению энергии, достаточной для разрыва химических связей, приводящего к образованию радикалов. Эти процессы приводят к образованию хромофоров (схема на Рисунке 11), либо инициируют фотоокисление (схема на Рисунке 12) (Albertson и соавт., 1987).

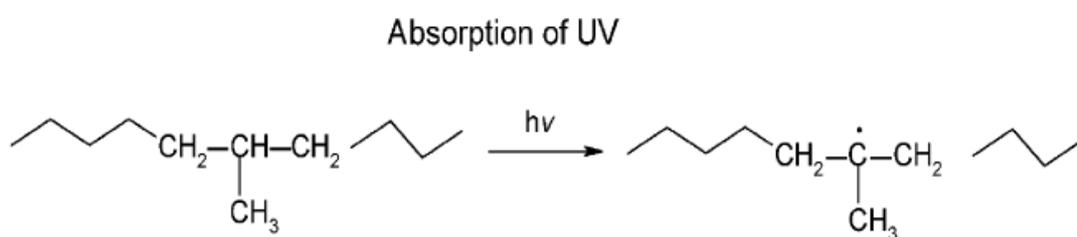


Рисунок 11 – Схема фотолиза полипропилена (ПП) при поглощении света, приводящего к образованию свободных радикалов, которые могут привести к образованию дополнительных хромофоров

Деградация под действием УФ-излучения проявляется в изменении физических характеристик полимера. Для защиты полимеров от действия УФ-излучения наиболее эффективно вводить в него неорганические светостабилизаторы, остающиеся стабильными под действием излучения. Порошки ZnO и TiO₂ довольно широко используются как светостабилизаторы для полимерных изделий. Сообщалось о введении частиц этих оксидов в полиметилметакрилат (ПММА) [40-42], полиэтилентерефталат (ПЭТФ) [43], полиэтилен (ПЭ) [44], полиэтиленоксид (ПЭО) [45] и другие полимеры.

Частицы неорганических светостабилизаторов вводятся в полимер обычно в концентрации до ~ 7-15 % по массе [46-48]. Shanhua Li и соавторы [49] достигли снижения концентрации светостабилизатора в полимере до 0,1 % масс. и менее за счет равномерного распределения квантовых точек ZnO в

полимерной матрице. УФ-спектры пропускания и поглощения полимерных композитов ПММА/ZnO, содержащих различные концентрации ZnO, показаны на Рисунке 13. Наибольший эффект экранирования УФ-излучения наблюдается в UVA и UVB диапазоне. Пропускание значительно уменьшается в диапазоне длин волн 290-400 нм, даже при содержании ZnO 0,017 % масс. Fauble и др. [50] определили количество ультрафиолетового излучения, пропускаемого коммерчески доступными полимерными контактными линзами со светостабилизаторами и показали, что толщина контактной линзы сильно влияет на эффективность пропускания УФ-излучения. Пропускание ПММА/ZnO композитами в UVB диапазоне до 340 нм приблизительно равно нулю.

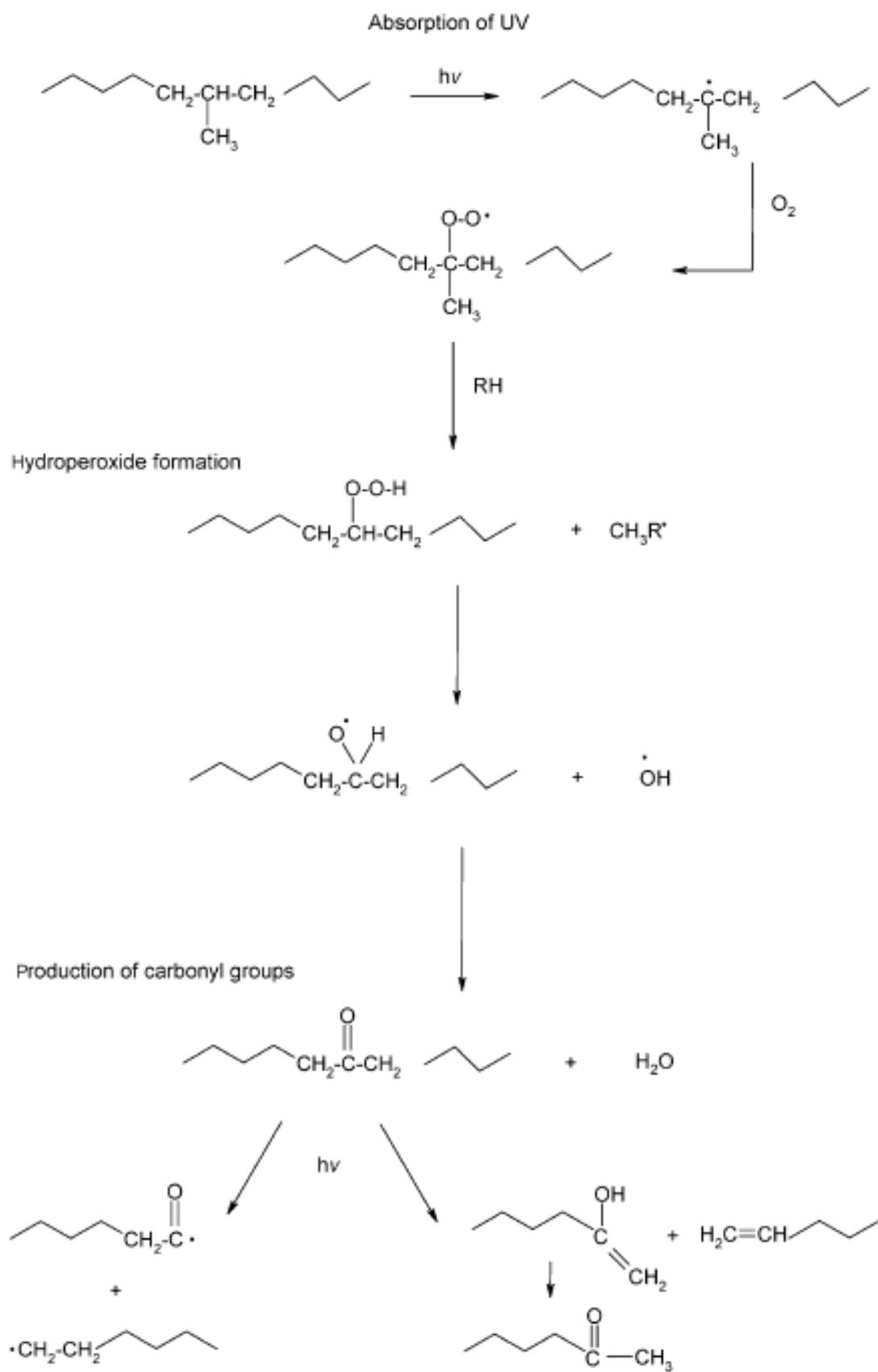


Рисунок 12 – Схема фото-окисления полипропилена (ПП), показывающая образование радикалов и карбонильных групп

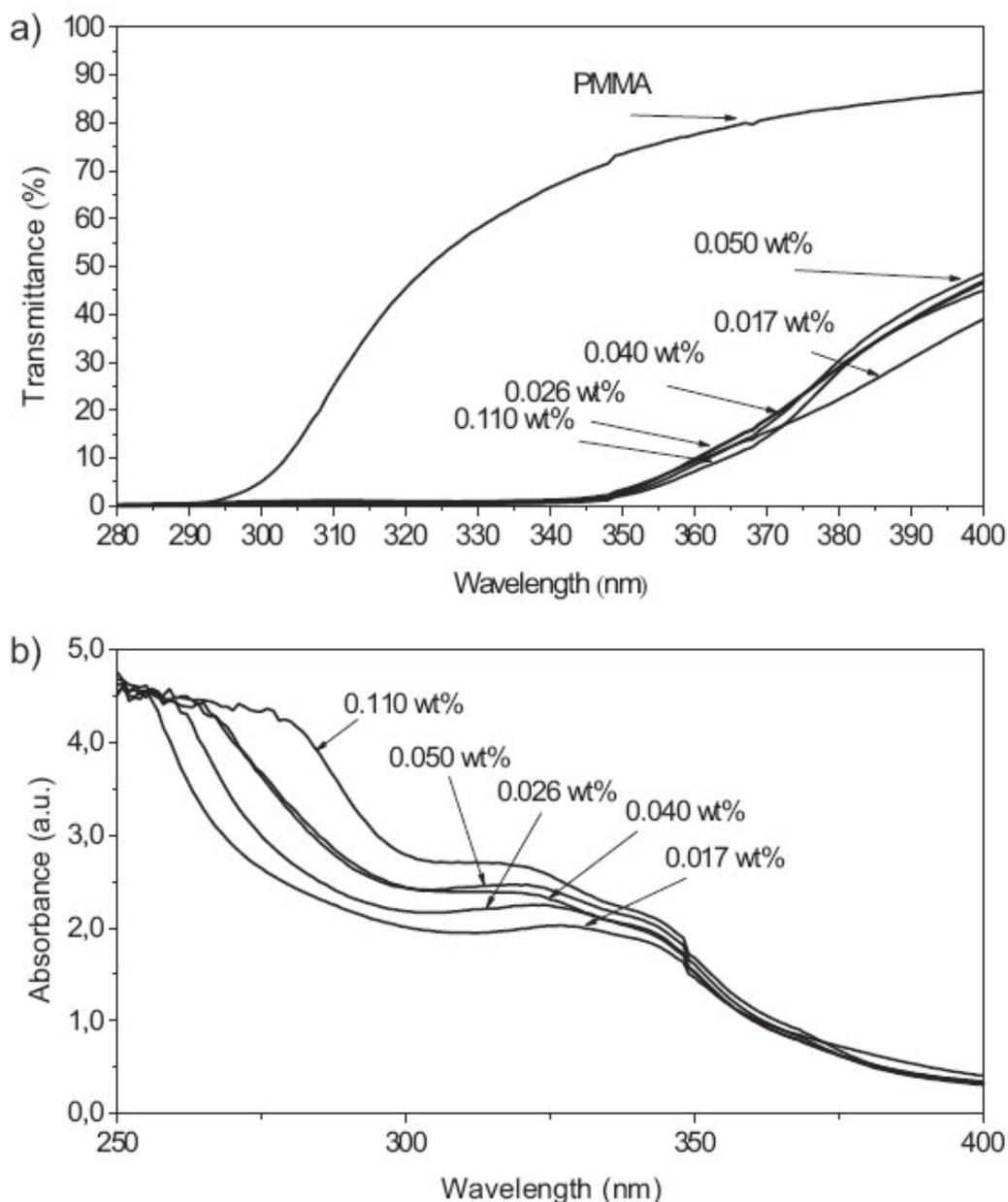


Рисунок 13 – УФ-спектры полимерных композитов ПММА/ZnO: а) спектры пропускания и б) спектры поглощения (толщина всех образцов 1 см и $[MEA] / [Zn] = 3$)

В работе [51] сообщалось также об эффективности ввода больших концентраций (60 % по массе) оксида цинка в пленку ПЭНП (полиэтилен низкой плотности), заключающейся в существенном поглощении в УФ-области (200-400 нм), но без поглощения в видимой области (400 -800 нм), как это показано на Рисунке 14.

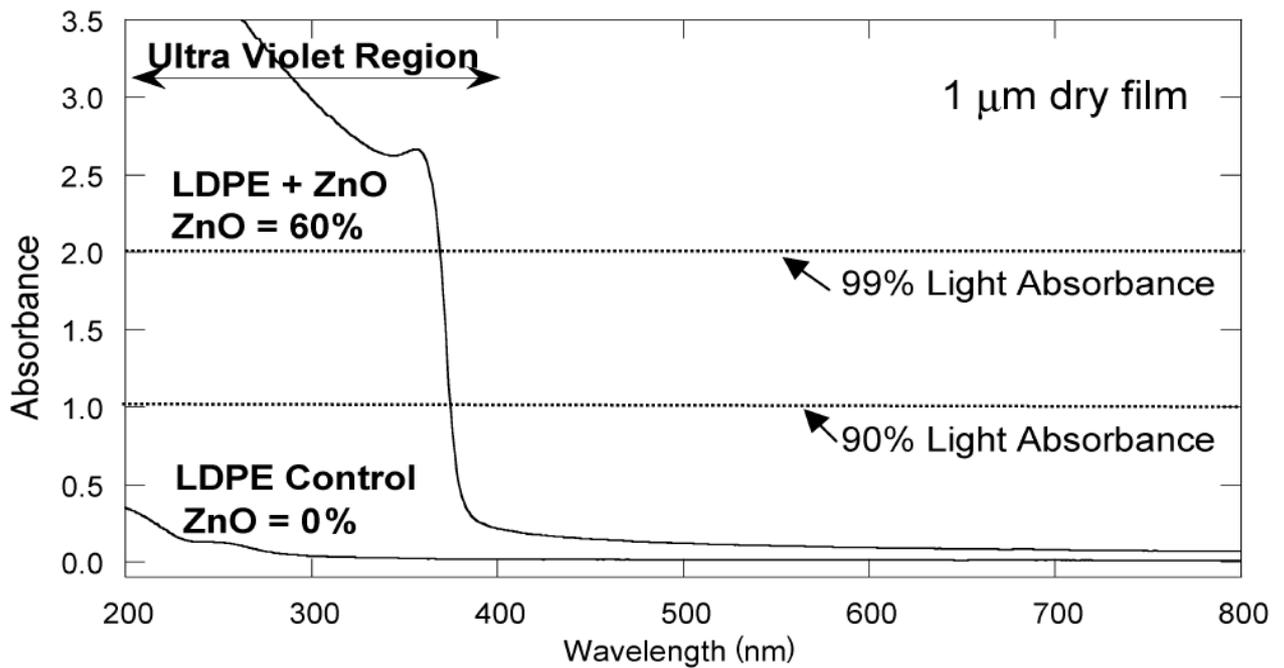


Рисунок 14 – Спектр поглощения ПЭНП пленки и пленки ПЭНП/ZnO (1 мкм), содержащей 60 % масс. ZnO [51]

Частицы диоксида титана и оксида цинка также уже использовались для создания защитных покрытий на текстильных материалах [52-55].

1.3 Влияние метода получения на оптические свойства наночастиц оксида цинка

Существует множество методов синтеза наночастиц ZnO с различными формами и размерами, в том числе гидротермальный синтез [56-57], золь-гель метод [58-60], термическое разложение [61-62], микроволновое облучение [63-65], химическое осаждение из газовой фазы [66-67], метод лазерной абляции [68-69] и технологии непрерывного потока [70-71] и микросегментированного потока [72]. Рассмотрим наиболее перспективные методы с точки зрения практического использования.

1.3.1 Метод микросегментированного потока

Метод микросегментированного потока для получения наночастиц ZnO заключается в однородном смешивании NaOH и $Zn(CH_3COO)_2$ в растворе этиленгликоля, формировании сегментированного микропотока путем помещения реакционной смеси в поток тетрадекана, позволяющем осуществлять быстрый нагрев и рост частиц [72].

На спектры поглощения ZnO, полученных по описанному методу, влияет содержание воды. На спектре Рисунка 15 можно заметить, что пик поглощения полученных частиц ZnO изменяется с 317 нм до 373 нм, когда содержание воды возрастает от 15 % до 90 % об. В частности, если содержание воды было 5 об. %, то пика поглощения не наблюдается. Из вставки графика на Рисунке 15 можно четко наблюдать увеличение длины волны пика поглощения с повышением содержания воды, связанным с ростом частиц [73]. В работах [74-75] сообщалось, что влияние размера частиц на оптические спектры поглощения может быть описано с использованием модели эффективной массы.

Условия получения наночастиц ZnO, такие как концентрация начальных реагентов, температура, скорость потока, существенно влияют на оптические спектры поглощения: высоту пика, крутизну кривой спектра, что видно при сравнении спектров поглощения, представленных на Рисунке 15 и Рисунке 16. В связи с задачей получить наночастицы, имеющие максимальное поглощение в УФ и оптически прозрачные в видимом свете, большое значение приобретает крутизна спектра.

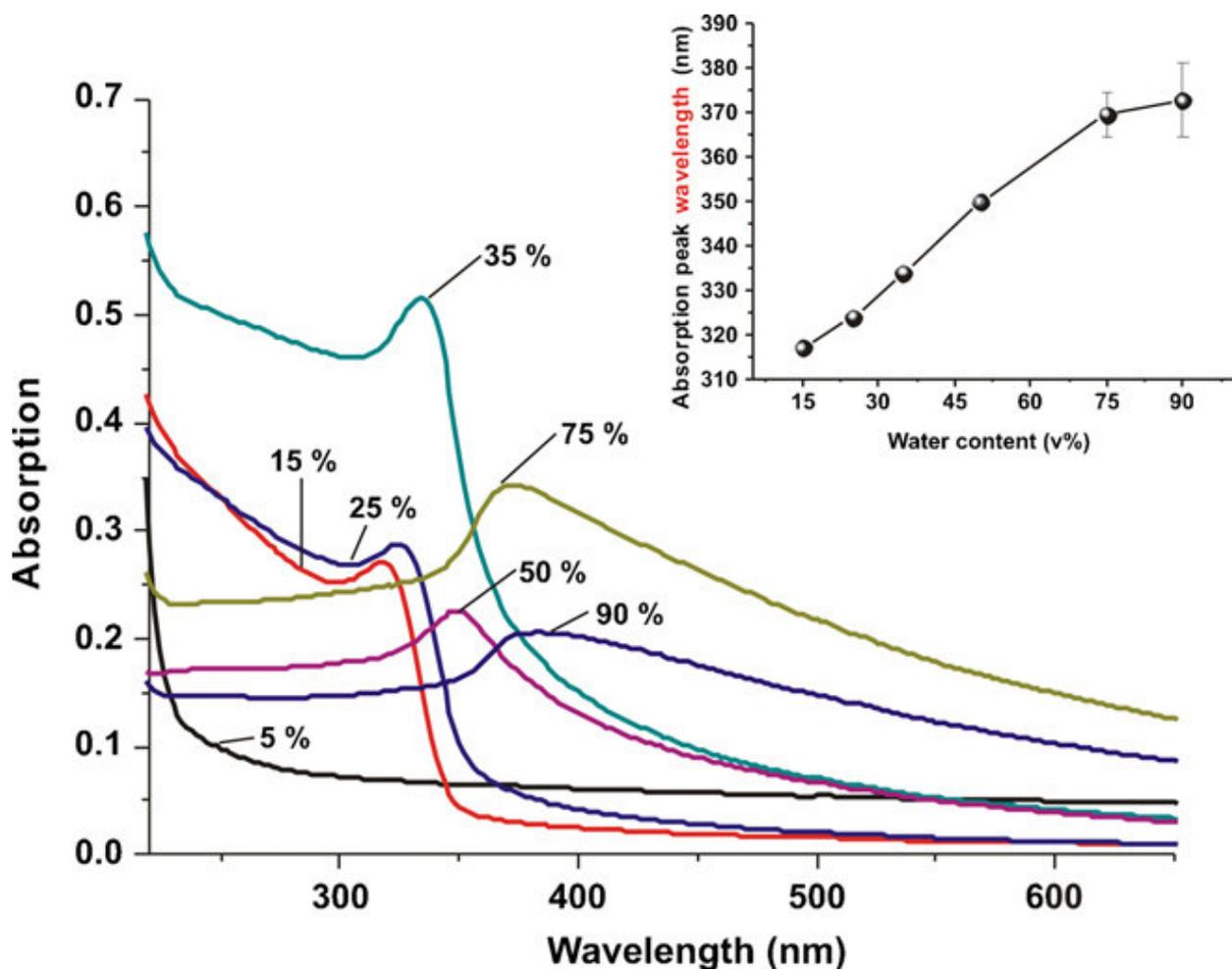


Рисунок 15 – Оптические спектры поглощения частиц ZnO, полученных с различным содержанием воды в экспериментальных условиях (0,02 М Zn(Ас)₂, 0,2 М NaOH, 100 °С, 5000 мл/мин). Вставка показывает пики поглощения частиц оксида цинка с различным содержанием воды [72]

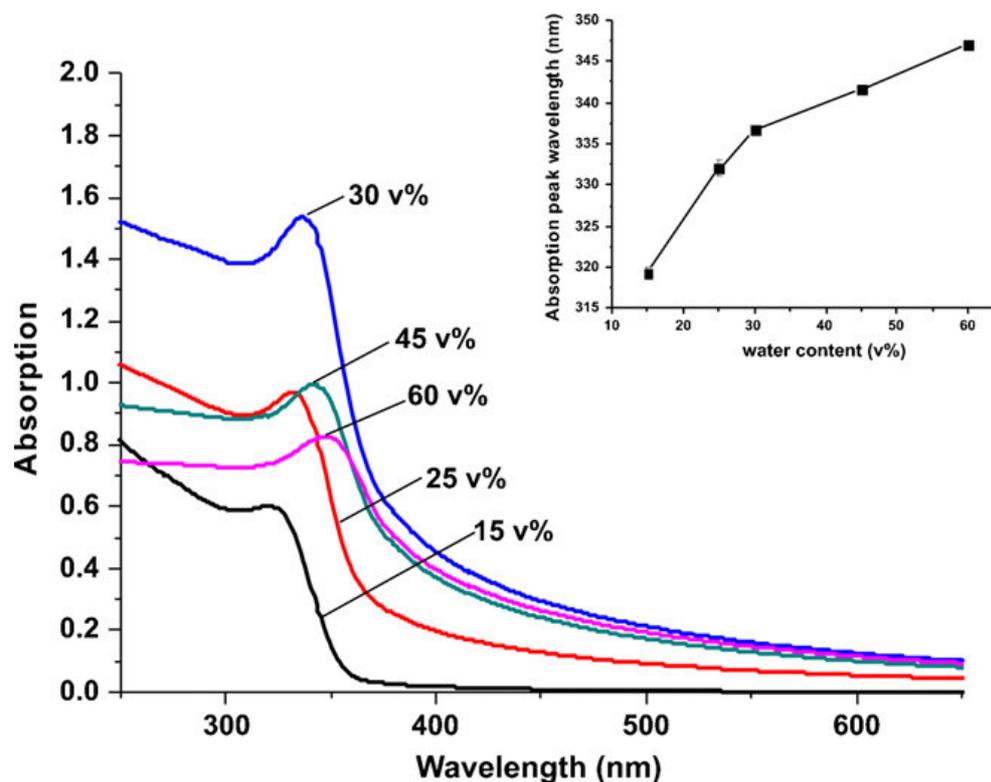


Рисунок 16 – Оптические спектры поглощения частиц ZnO, полученных с различным содержанием воды в экспериментальных условиях (0,05 М Zn(Ac)₂, 1 М NaOH, 90 °С, 650 мл/мин). Вставка показывает пики поглощения частиц оксида цинка с различным содержанием воды [72]

1.3.2 Метод лазерной абляции

Метод лазерной абляции цинка в растворе является еще одним распространенным методом получения наночастиц ZnO. Взаимодействие импульсного лазерного излучения с цинковой мишенью создает область плазмы над поверхностью мишени, которая состоит из атомов и кластеров цинка. Плазма расширяется адиабатически и создает ударную волну на границе раздела, повышая давление и температуру. При высоких давлениях и температурах цинк окисляется водой и коагулирует. Образовавшиеся кластеры индуцируют дальнейший рост наночастиц. После исчезновения области плазмы, которая поддерживается лазерным излучением, размер частиц увеличивается относительно медленно, из-за того что поверхность наночастиц покрыта молекулами ПАВ. Наночастицы могут быть поликристаллическими

или почти аморфными из-за развития процессов коагуляции и коалесценции [76]. Следует отметить, что наночастицы устойчивы к коалесценции до определенного уровня, который близок к 20 нм. Так как наночастицы ZnO в водном растворе заряжены положительно из-за неокончательного окисления, то заряженные поверхности могут стать главным фактором преодоления Ван-дер-Ваальсовых сил между наночастицами [77].

Основные преимущества лазерной абляции в жидкости - техническая простота и химическая чистота [78-80]. Однако, применение ПАВ для ограничения коалесценции наночастиц часто приводит к большой дисперсии размеров [81-82]. Введение молекул ПАВ может привести к потере одного из основных преимуществ лазерной абляции в водном растворе, поскольку снижается удельная поверхность наночастиц.

На Рисунке 17 представлены оптические спектры поглощения коллоидных суспензий, приготовленных в деионизированной воде, в зависимости от времени абляции при плотности потока 100 мДж/импульс. Ширина запрещенной зоны наночастиц оценивалась методом экстраполяции $\alpha h\nu^2$ как функции от энергии фотонов в спектре поглощения. Это возможно, поскольку коэффициент поглощения α может быть выражен как $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2}$, что обеспечивает хорошую аппроксимацию ширины запрещенной зоны (E_g) [83-84]. Ширина запрещенной зоны наночастиц $\sim 3,35$ эВ, что хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны ZnO.

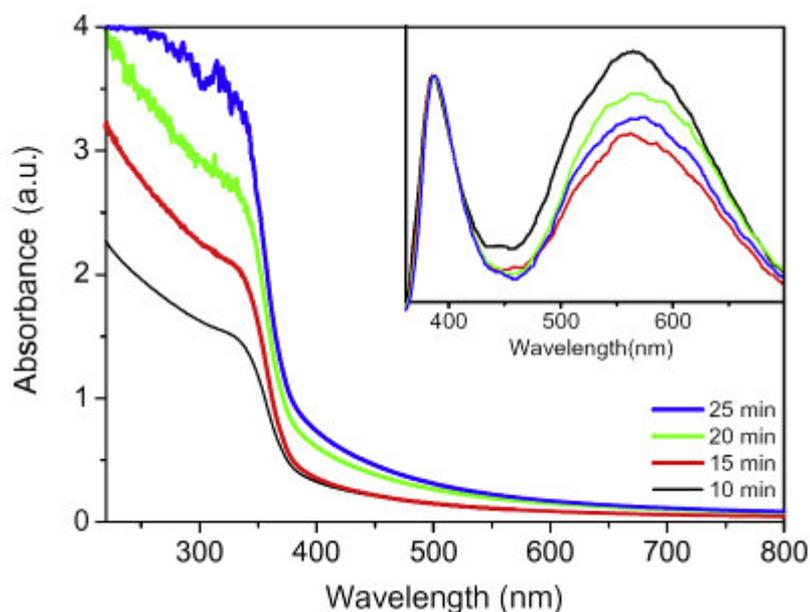


Рисунок 17 – Оптические спектры поглощения наночастиц ZnO, полученных в деионизированной воде, в зависимости от времени абляции при 1064 нм и плотностью потока 100 мДж/импульс. Спектры поглощения показаны с увеличением абляции времени снизу вверх [85]

Поглощение наночастицами ZnO, полученными в водном растворе, увеличивается почти линейно с увеличением времени абляции, как показано на Рисунке 18. Поскольку размеры наночастиц ZnO не зависят от времени абляции, изменение поглощения показывает, что плотность наночастиц увеличивается со временем абляцией. Тем не менее, тенденция насыщения при поглощении наблюдалась при времени абляции больше 30, что предполагает снижение эффективности абляции частиц цинка.

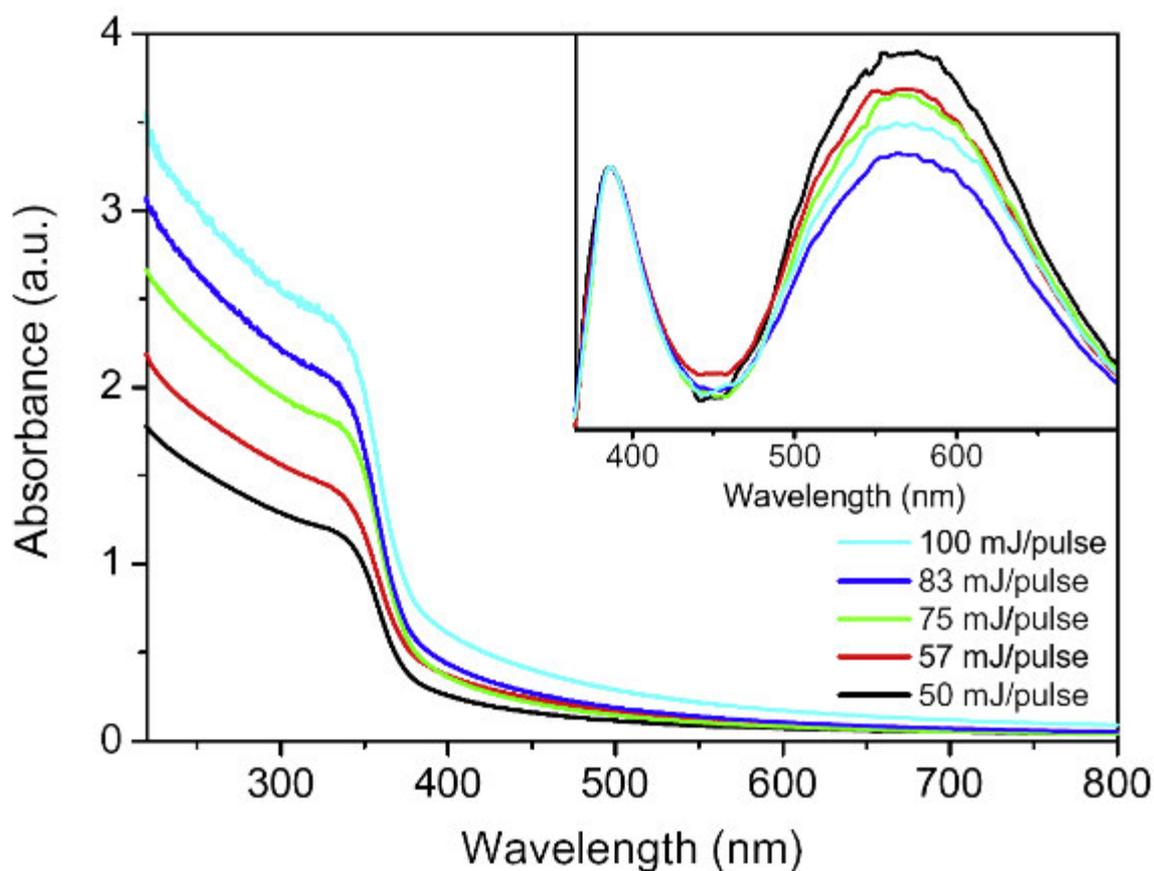


Рисунок 18 – Оптические спектры поглощения наночастиц ZnO, полученных в деионизированной воде, в зависимости от плотности потока при 1064 нм и времени 20 мин. Спектры поглощения показаны с увеличением плотности потока снизу вверх [85]

В работе [86] наночастицы ZnO были получены методом импульсной лазерной абляции (PLA) из цинковой мишени в водном растворе. Таким методом получают наночастицы ZnO с очень узким распределением по размерам. Авторами обнаружено, что наночастицы ZnO, полученные в растворе NaCl, сильно коалесцируют. Замечено, что величина экситонной эмиссии в области зеленого излучения постепенно увеличивается при снижении среднего размера частиц. Это означает, что на большей площади поверхности у более мелких наночастиц образуется больше кислородных дефектов. Результаты экспериментов, представленные в указанной выше работе, демонстрируют, что после пассивации наночастиц поверхностно-активным веществом (лаурилбетаиндиметиламиновой кислотой) и снижения поверхностного заряда,

наночастицы ZnO могут излучать в «зеленой» области за счет кислородных дефектов на поверхности.

Среда, в которой синтезируются наночастицы, сильно влияет на спектр поглощения. На Рисунке 19 представлены спектры поглощения наночастиц ZnO, полученных в различных водных средах. Как видно из спектров, поглощение наночастиц ZnO, полученных в HCl и NaOH, намного больше в УФ-диапазоне, чем у наночастиц, полученных в деионизированной воде, что связано с увеличением рэлеевского рассеяния [87-88]. Кроме того, этими авторами установлено, что наночастицы ZnO, полученные при pH = 5,36 и pH = 11,98, обладают гораздо большей стабильностью и не изменяют оптический спектр поглощения при старении в течение нескольких дней. Край области поглощения суспензий ZnO, полученных в растворе NaCl, был шире и слабее, чем у наночастиц, полученных в воде, что указывает на агрегацию наночастиц или образование более крупных частиц.

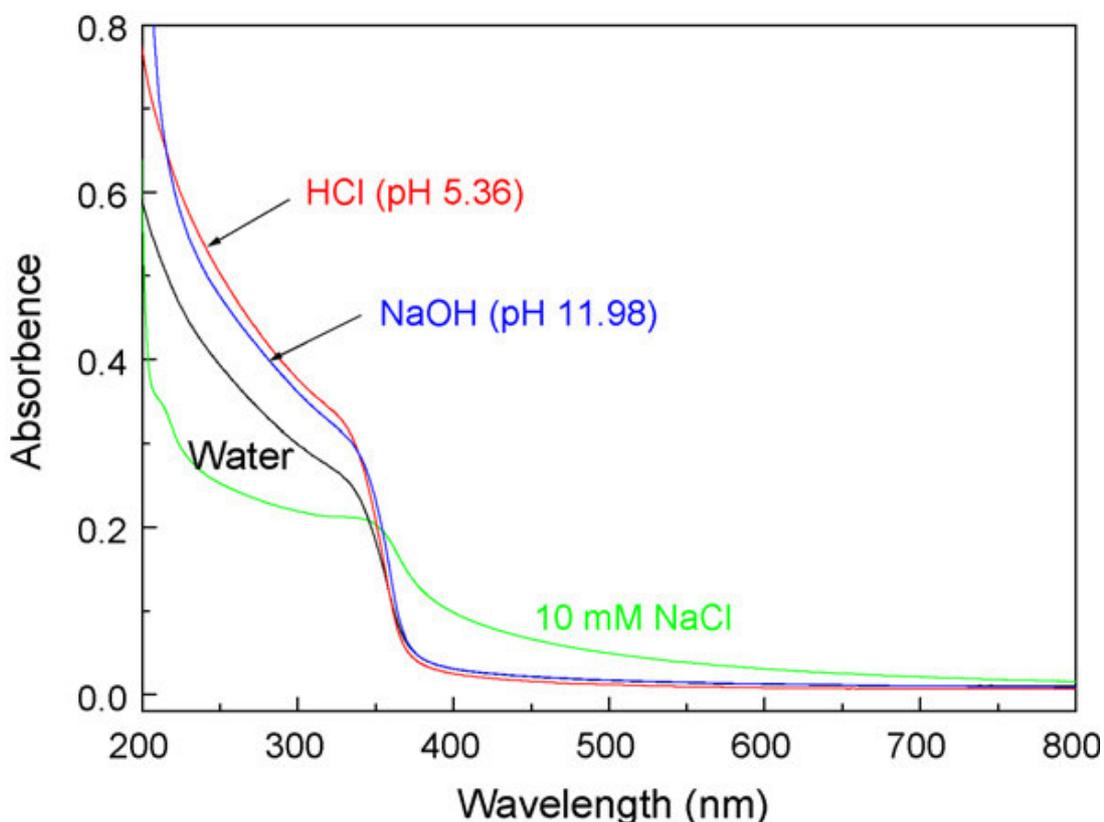


Рисунок 19 – Спектры поглощения наночастиц ZnO, полученных методом лазерной абляции в деионизированной воде и водных растворах [86]

Типичные спектры фотолюминесценции ZnO представлены на Рисунке 20. Все спектры имеют пик в УФ-диапазоне около 3,40 эВ (365 нм). Пик при 3,25 эВ (382 нм) можно объяснить наличием пика комбинационного рассеяния при 0,40 эВ (3240 см^{-1} , что соответствует ОН-вибрации) ниже энергии возбуждения 3,65 эВ (340 нм) [89-90]. Интенсивная широкая эмиссия с центром в 2,30 эВ (540 нм) наблюдалась также в «зеленой» области. Есть два вида полос излучения в УФ- и «зеленой» области в кристаллах ZnO [91-92]. Излучения в УФ-области связано с рекомбинацией между электронами в зоне проводимости и дырок в валентной зоне (излучения экситонов).

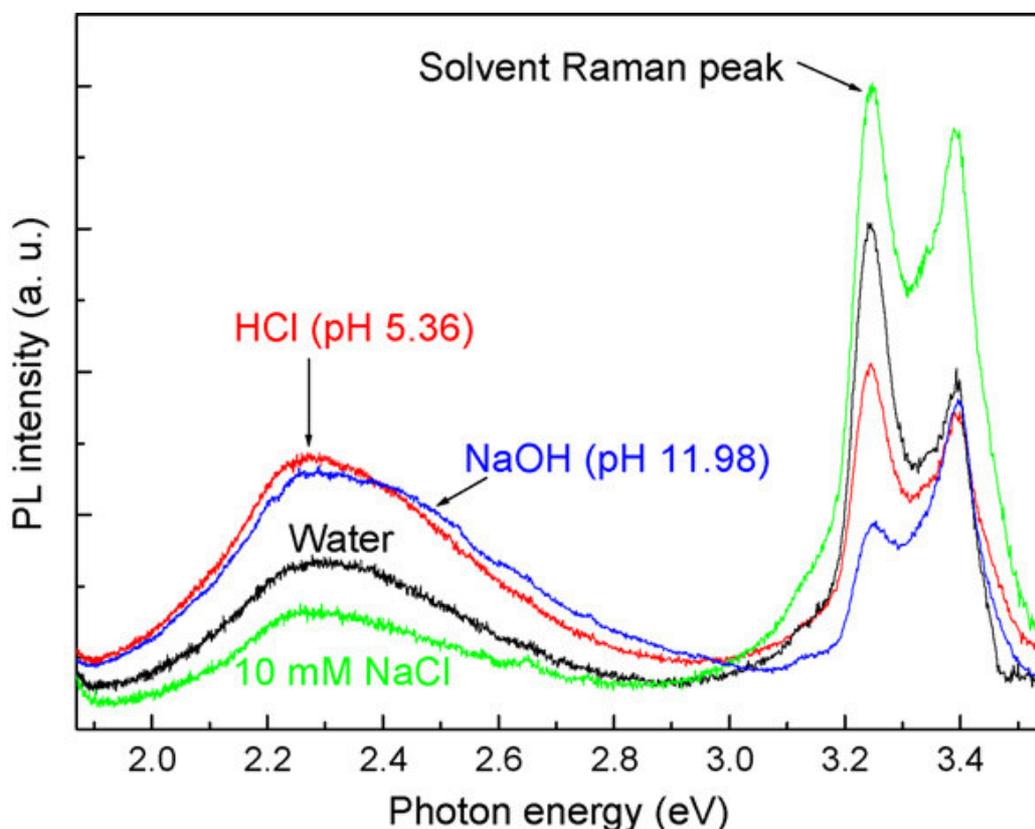


Рисунок 20 – Спектры фотолюминесценции наночастиц ZnO, полученных методом лазерной абляции в деионизированной воде и водных растворах. Длина волны возбуждения: 340 нм (3,65 эВ). Ширина щели: $\pm 3,0$ нм [86]

Как видно из кривой на Рисунке 21, величина дзета-потенциала суспензий ZnO постепенно снижается от положительного значения в кислотной

среде до отрицательного в щелочной среде с пересечением нулевого значения при $pH=9,5$. Выше или ниже этого pH абсолютное значение дзета-потенциал увеличивается и наночастицы заряжаются. Этот заряд приводит к увеличению электростатического отталкивания при превышении ван-дер-ваальсовых сил притяжения и, следовательно, предотвращается коагуляция.

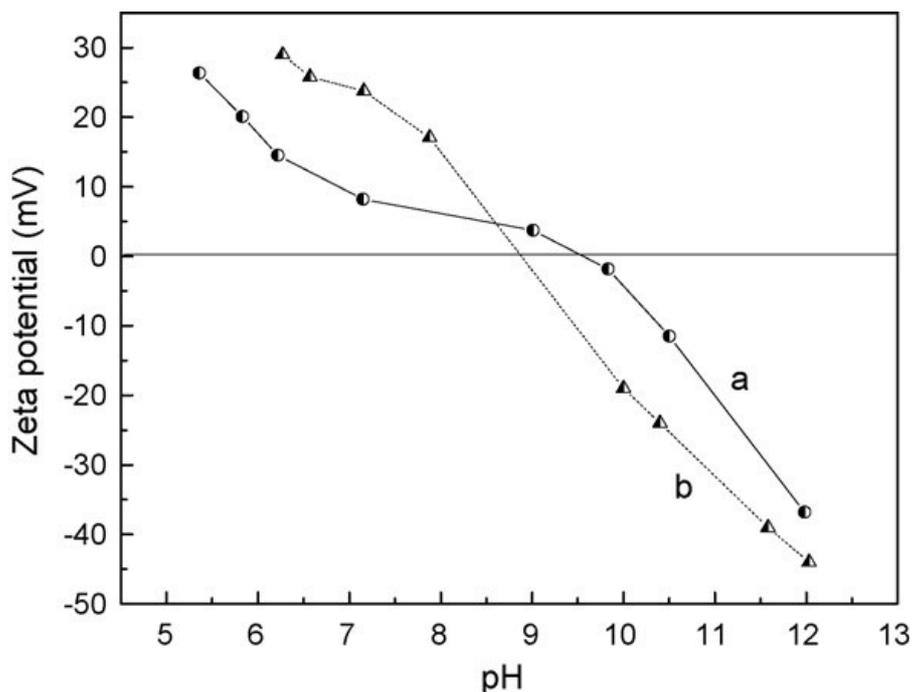


Рисунок 21 – Величина дзета-потенциала наночастиц ZnO, (a) полученных методом лазерной абляции Zn в водном растворе NaCl (10 мМ) при различных значениях pH, регулируемых добавлением разбавленной HCl или NaOH, и (б) полученных методом лазерной абляции Zn в деионизированной воде и изменением pH путем добавления HCl или NaOH [86]

Измерения величины дзета-потенциала наночастиц ZnO как функцию от pH подтвердили присутствие гидроксильных групп на поверхности наночастицы ZnO. Более того, концентрация этих групп ($-ZnOH_2^+$ и $-ZnOH$ при меньшем pH, $-ZnO^-$ при большем pH) зависит от pH раствора [93]. Высокий по абсолютной величине поверхностный заряд наночастиц, полученных в HCl или NaOH растворе, ведет к увеличению силы отталкивания между наночастицами и подавлению их роста за счет коагуляции.

Е. Fazio и др. в работе [94] анализировали оптические спектры поглощения суспензий наночастиц ZnO в дистиллированной воде, полученных лазерной абляцией. На Рисунке 22 представлены спектры поглощения коллоидных растворов ZnO. Спектры демонстрируют сильное поглощение в диапазоне длин волн до 400 нм. При этом, интенсивность поглощения от 200 до 300 нм увеличивается с увеличением энергии лазера, используемой при получении наночастиц. Также наблюдается «синее» смещение края поглощения в связи с наличием мелких частиц [85,95]. Ширина запрещенной зоны увеличивается с 3,15 эВ до 3,35 эВ. Это увеличение энергии указывает на уменьшение размера частиц с 50 нм до примерно 5 нм [96].

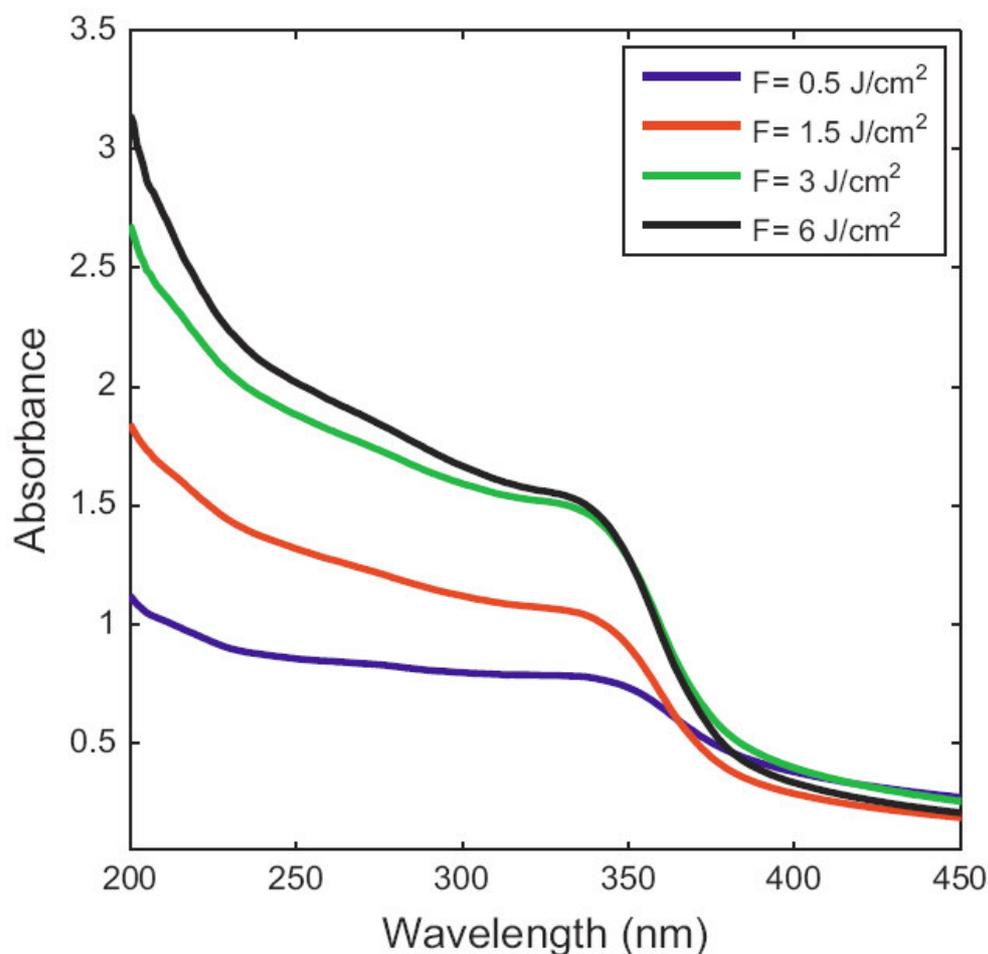


Рисунок 22 – Оптические спектры поглощения ZnO суспензии наночастиц в дистиллированной воде, полученных лазерной абляцией при различных плотностях энергии [94]

1.3.3 Фотохимический синтез наночастиц оксида цинка

Хорошо изученным, воспроизводимым и сравнительно простым методом получения коллоидных наночастиц ZnO является щелочной гидролиз солей цинка, например, гидроксидом натрия в 2-пропанол с последующим облучением [89,97-98]. В работе [99] было обнаружено, что аналогичная процедура также может быть выполнена в этиловом спирте. Последний способ имеет два преимущества. Первый из них состоит в возможности синтеза более концентрированных (до 2×10^{-2} М) коллоидов оксида цинка по сравнению с раствором 2-пропанола, где наночастицы ZnO могут стать нестабильным уже при концентрации больше 2×10^{-3} М. Второе преимущество состоит в простоте контроля размеров наночастиц ZnO через изменение концентрации реагентов. На Рисунке 23 показаны спектры поглощения этанольных коллоидов ZnO в двух различных концентрациях. При снижении концентрации оксида цинка от 2×10^{-2} М до 1×10^{-3} М длинноволновый край полосы поглощения коллоида смещается от 365 нм до 345 нм. Этот сдвиг обусловлен укреплением размерного квантования носителей заряда при уменьшении размера наночастиц ZnO [97-98].

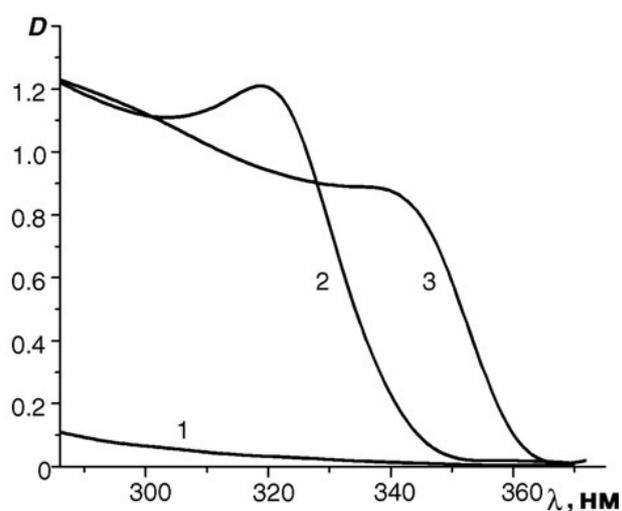


Рисунок 23 – Спектры поглощения коллоидных растворов ZnO в этаноле после смешения реагентов (1), через 2 ч старения при температуре 55-60 °С; [ZnO] = 1×10^{-3} М в (2), 2×10^{-2} М в (3) [99]

Важной характеристикой ZnO, как полупроводника, является ширина запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны наночастиц ZnO может быть рассчитана из значений энергии кванта излучения, соответствующей длине волны в точке пересечения между осью абсцисс и касательной к длинноволновому краю полосы поглощения в электронных спектрах ZnO коллоидов. Гипсохромный сдвиг положения края полосы (т.е. смещение полосы в коротковолновую область) от 365 нм до 354 нм соответствует увеличению значения E_g наночастиц ZnO от 3,42 эВ до 3,63 эВ. Средний диаметр наночастиц оксида цинка ($2R$) может быть оценен из значения E_g из уравнения (4) [100]:

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

где ΔE_g – разница между E_g коллоидного и массивного ZnO (E_g массивного равна 3,2 эВ [101]), R – радиус наночастиц ZnO, \hbar – приведенная постоянная Планка, m_e^* , m_h^* – эффективные массы электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны, соответственно (для ZnO $m_e^* = 0,26$, $m_h^* = 0,59$ [100]), m_0 – масса покоя электрона, e – заряд электрона и ϵ , ϵ_0 – диэлектрические проницаемости оксида цинка ($\epsilon = 8,5$ [100]) и в дисперсной среде, соответственно.

Расчеты на основе формулы (4) показали, что увеличение значения E_g наночастиц ZnO от 3,42 эВ до 3,63 эВ соответствует уменьшению среднего размера наночастиц от $2R = 6,0$ нм до 4,4 нм. Следует отметить, что резкое падение полосы поглощения вблизи края указывает, что коллоидные растворы ZnO имеют высокую монодисперсность.

Облучение растворов ZnO с $E_g = 3,63$ эВ приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения (сдвиг полосы в сторону коротких волн). Величина этого сдвига (E_{hv} , эВ) растет при увеличении экспозиции (Рисунок 24). Это

смещение происходит за счет увеличения ширины оптической запрещенной зоны полупроводника в результате накопления избыточных электронов в ловушках на поверхности нанокристаллов (динамический эффект Берстеина-Мосса) [102].

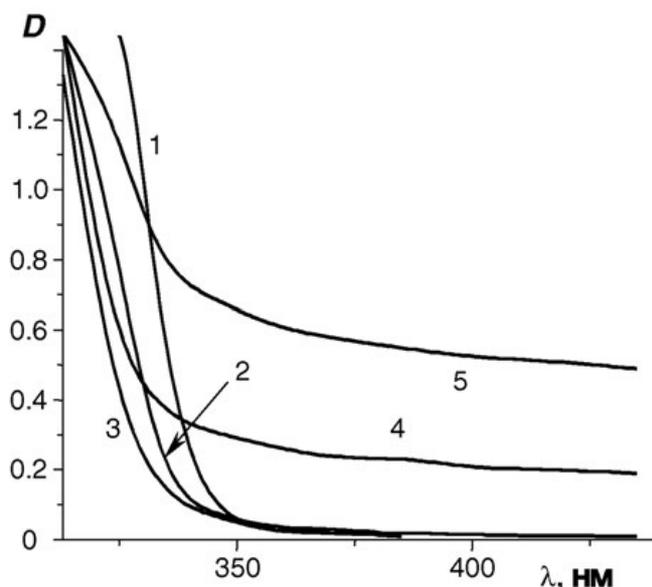


Рисунок 24 – Спектр поглощения коллоидного раствора оксида цинка в этиловом спирте до облучения (1) и после экспозиции в течение 10 мин (2), 20 мин (3), 40 мин (4) и 60 мин (5), $\lambda_{\text{итг}} = 310\text{-}370$ нм; $[\text{ZnO}] = 1 \times 10^{-3}$ М [99]

1.3.4 Метод химического осаждения

Метод золь-гель синтеза ZnO был подробно исследован в работах [103-108], в различных экспериментальных условиях. В соответствии с описанными результатами, преобладающим механизмом роста наночастиц в растворе является переконденсация. Факторы, ограничивающие диффузионную кинетику такого процесса были описаны в [109]. Авторы предположили, что если синтез происходит в воде, то процесс определяется скоростью диффузии ионов Zn^{2+} и скоростью реакции на поверхности.

В статье [110] Wang и соавторы описывают способ получения частиц ZnO золь-гель методом в форме наностержней диаметром 10-50 нм и длиной 300-500 нм, а также в форме гантелей диаметром 800 нм и длиной 2 мкм. Синтез в

обоих случаях проводился из водного раствора $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0,025 моль/л) в присутствии триэтенамина (0,025 моль/л) при комнатной температуре (для наностержней) и 95 °С (для гантелей) в течение 6 часов и атмосферном давлении с последующей промывкой деионизированной водой при 60 °С.

Нанозоли оксида цинка наносили на поверхность хлопчатобумажной ткани для характеристики оптических свойств. Оптические спектры пропускания тканей с нанесенными нанозолями до и после температурной обработки представлены на Рисунке 25. Как видно из представленных спектров, поглощение УФ-излучения усиливается после температурной обработки и формирования наноструктурных стержней ZnO на поверхности ткани.

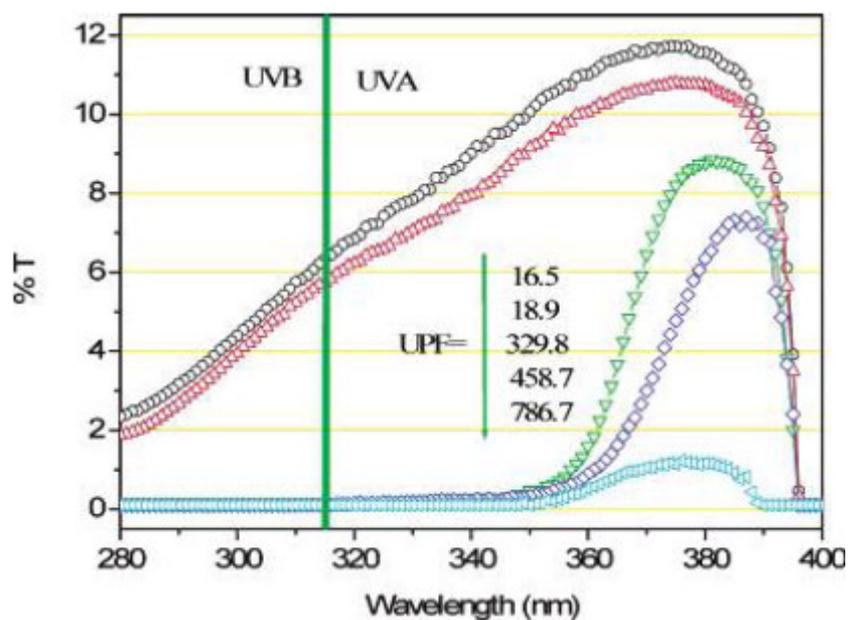


Рисунок 25 – УФ-спектры пропускания нанозолей ZnO на поверхности хлопчатобумажной ткани. Сверху вниз: образцы хлопчатобумажной ткани; ткани с покрытием из золя; после обработки при 130 °С, 150 °С и 170 °С, соответственно [110]

В видимой области спектра пропускание у обработанных ZnO образцов было примерно на 10 % ниже, чем у образцов хлопчатобумажных тканей. В случае УФ-излучения, большее поглощение излучения наблюдалось при

нанесении гантелеобразных ZnO (400-280 нм), чем при нанесении ZnO наностержней (375-280 нм), что отражается в изменении оптических спектров пропускания образцов, представленных на Рисунке 26. Такие материалы могут найти свое применение, как отмечают авторы статьи, для создания УФ-экранов, покрытий на шторах, жалюзи, навесах.

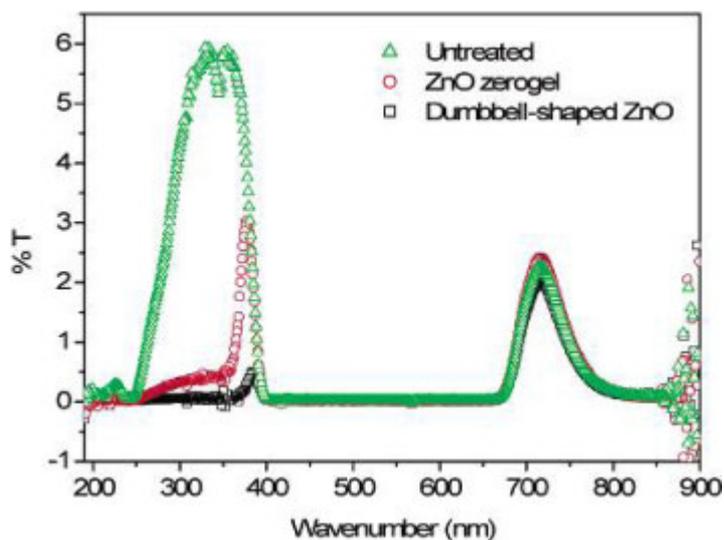


Рисунок 26 – Оптические спектры пропускания образцов ткани, обработанной частицами ZnO [110]

Золь-гель методом также в работе [111] были синтезированы наночастицы ZnO с размером 3-6 нм. Реакции $Zn(CH_3COO)_2$ с водой и раствором NaOH проводились в нескольких средах (этанол, 2-пропанол, пентанол и гексанол) и при различных температурах (25, 35, 45, 55, 65 °C). Спектры поглощения для разных образцов ZnO (синтезированных в воде или в NaOH) изображены на Рисунке 27. На спектрах поглощения, в случае синтеза наночастиц в воде (Рисунок 27 (А)) и в NaOH (Рисунок 27 (В)), видно, что граница поглощения в УФ-диапазоне сдвигается в длинноволновую область спектра за счет увеличения размера частиц с увеличением времени синтеза.

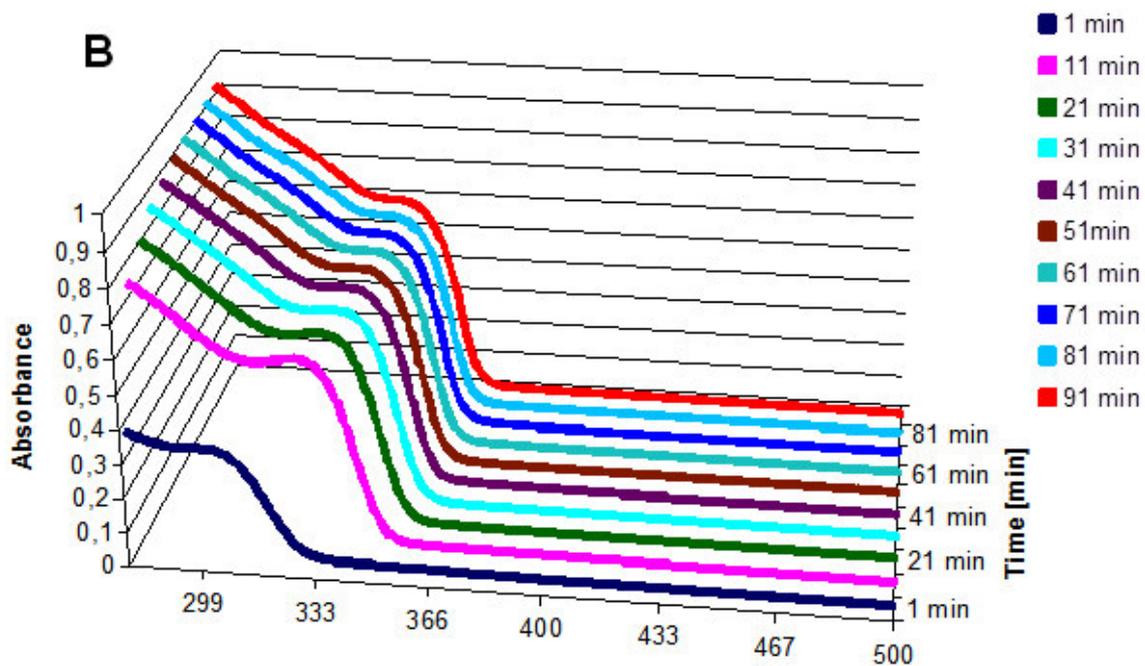
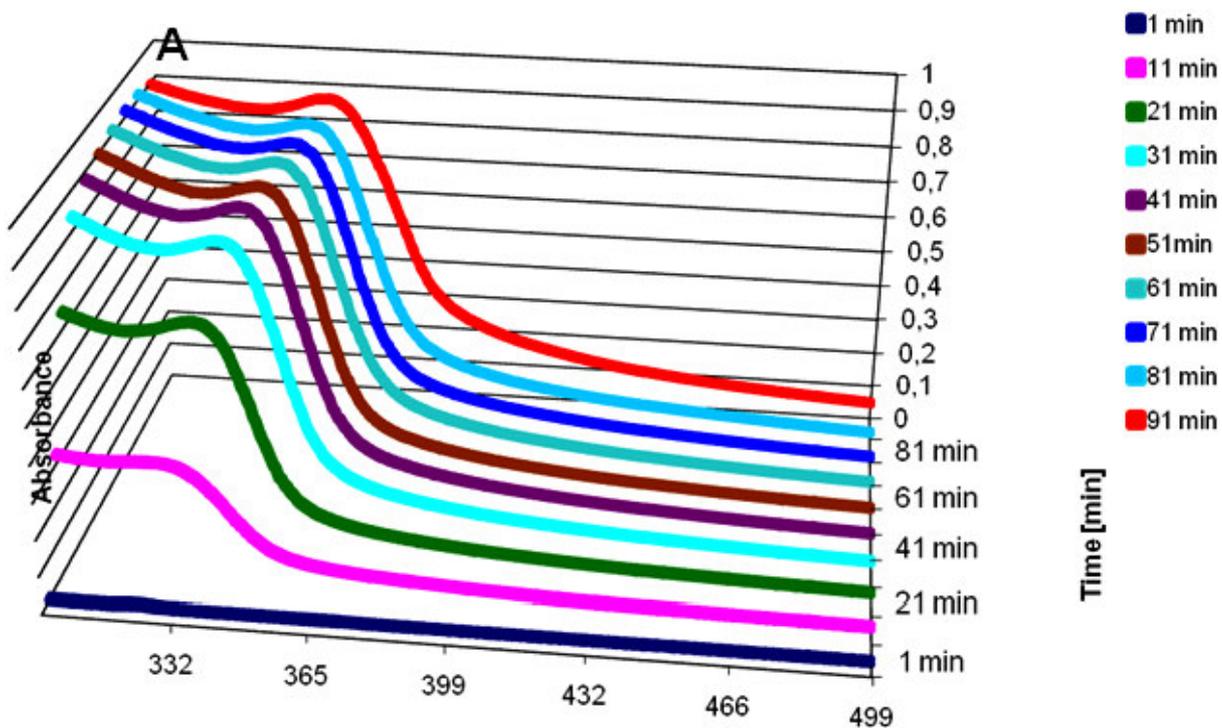


Рисунок 27 – Спектры поглощения наночастиц ZnO, полученных при 55 °C в гексаноле из (A) ацетата цинка и воды или (B) ацетата цинка и NaOH [111]

1.4 Введение добавок в наночастицы оксида цинка

Площадь поверхности и дефектность поверхности играют важную роль в оптических свойствах оксидов металлов. Причина в том, что легирование оксида металла другим металлом увеличивает долю поверхностных дефектов [112]. Кроме того, это влияет на сдвиг оптического поглощения по отношению к видимой области. На спектры поглощения может влиять также замещение атомов в кристаллической решетке ZnO.

В частности, авторами работы [113] в структуру ZnO путем замещения атомов кислорода были включены атомы фтора (F) и азота (N). Замещение кислорода фтором в наночастицах ZnO незначительно влияет на УФ-спектр поглощения, как это видно на Рисунке 28а. Ширина запрещенной зоны составляет же 3,04 эВ, что меньше по сравнению с исходным ZnO (3,21 эВ). Замещение кислорода азотом в ZnO также сдвигает край зоны поглощения к 3 эВ. Замещение обоими атомами (N и F) приводит к возникновению новых пиков поглощения в видимом диапазоне с центром около 500 нм и с краем зоны около 1,77 эВ. Спектры поглощения образцов, полученных методом комплексного разложения (Рисунок 28b) аналогичны тем, которые получены в первом случае при замещении атомов в готовых наночастицах ZnO. Поглощение в длинноволновом диапазоне видимой области спектра при N, F-замещении в ZnO приводит к изменению цвета ZnO с белого на оранжевый, как показано на вставке Рисунка 28а. N-ZnO имеет розоватый цвет, в то время как F-ZnO бледно-желтый. Из-за наличия окраски такой материал не пригоден в солнцезащитных косметических средствах, наносимых на кожу.

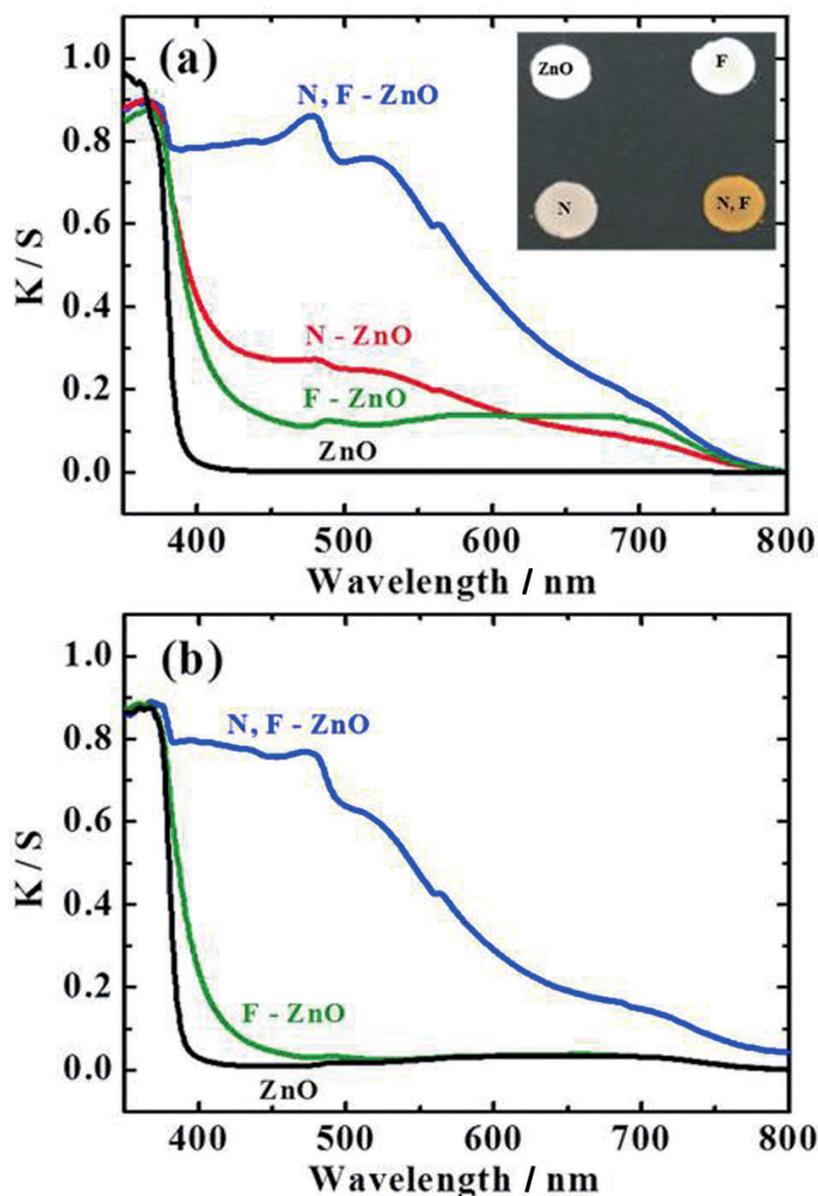


Рисунок 28 – Оптические спектры поглощения ZnO и анион-замещенных ZnO, полученных методами: (a) замещения и (b) комплексного-разложения. Вставка показывает цвет образцов в видимом свете

На Рисунке 29 показаны спектры фотолюминисценции N-, F-, и N,F-замещенных образцов, полученных разными методами. Спектр имеет слабую полосу, соответствующую эмиссии на длине волны 384 нм, и полосу, соответствующую сильной эмиссии на длине волны 700 нм в видимом излучении из-за переноса электрона ионизированных кислородных вакансий в фотовозбужденные вакансии [16]. Оба N-и F-замещенных образца ZnO имеют полосы излучения на длине волны 419 и 438 нм, приписываемые присутствию

внедрений Zn [17]. Замещение азотом N в ZnO приводит к исчезновению полосы излучения в районе ~ 700 нм из-за кислородных вакансий, но при замещении фтором F такого не наблюдается (Рисунок 29-а). Спектры N, F-замещенных образцов имеют пики в диапазоне 410-450 нм, но имеют чрезвычайно слабые полосы около 700 нм. Образцы, полученные методом комплексного разложения, имеют схожие спектры.

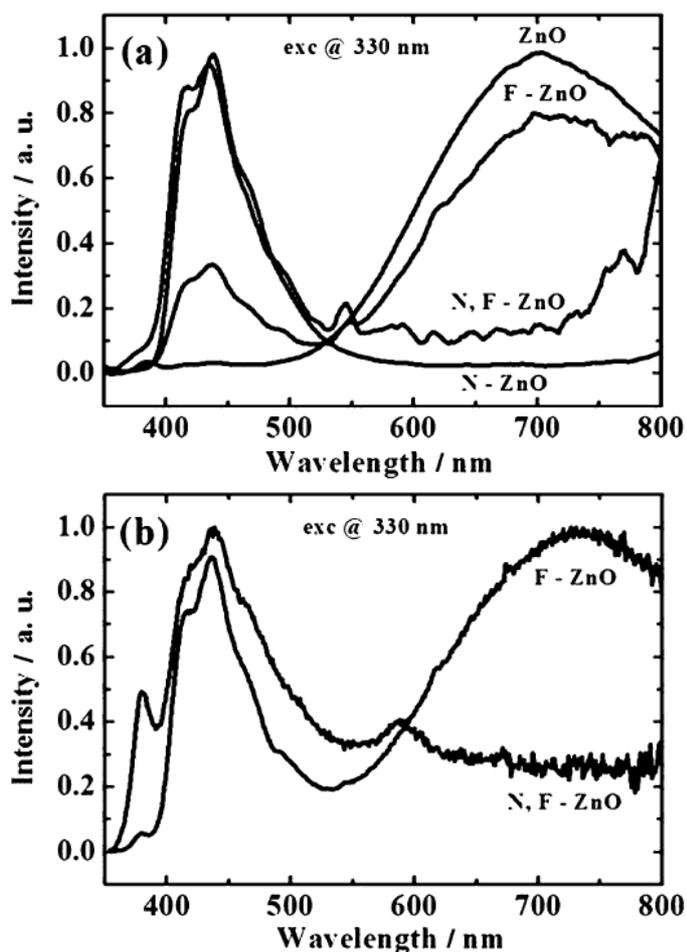


Рисунок 29 – Спектры фотолюминесценции наночастиц ZnO и анион-замещенных наночастиц ZnO, полученных методом: (а) замещения в наночастицах и (b) комплексного-разложения

Система ZnO-Co

Легирование ZnO кобальтом (Co), описанное в работе [114], вызывает сдвиг гиперхромного оптического поглощения ZnO, что связано с сокращением

ширины запрещенной зоны. Эти изменения в ZnO, вызванные ионами Co, которые, как известно, играют важную роль в фотокатализе. Как сообщалось, ZnO лучше, чем TiO₂ и другие оксиды металлов, поглощает солнечное излучение [115].

Явление возрастания поглощения излучения света наночастицами ZnO из-за увеличения числа поверхностных дефектов путем введения ионов свинца (Pb) описано в работе [116]. Как показано на Рисунке 30, наблюдается размытие краев спектра при увеличении легирования Pb. Это выражается в наличии на энергии 3,2 эВ пика поглощения ZnO. В случае высоких степеней легирования образца этот пик смещается к 2 эВ. Оптическое поглощение в ИК-области (0.5-1.5 эВ) возрастает с уменьшением содержания свинца. Это означает, что плотность свободных носителей заряда (электронов) увеличивается с уменьшением степени легирования свинцом.

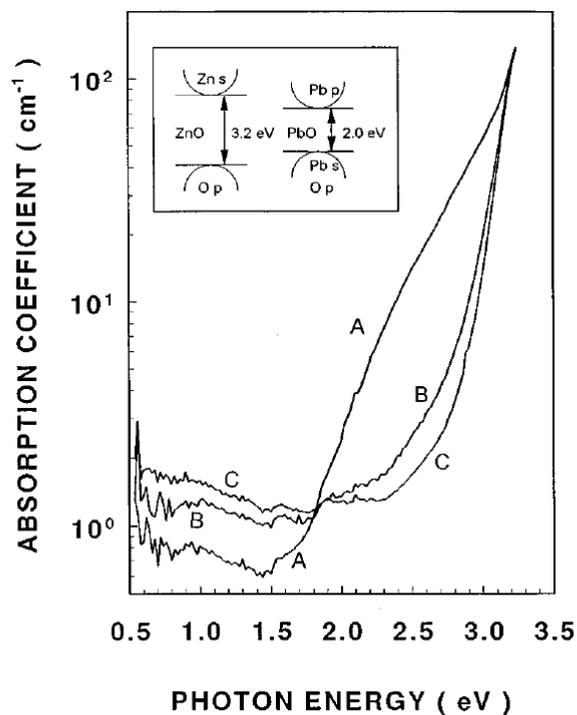


Рисунок 30 – Оптический коэффициент поглощения в зависимости от энергии фотонов для порошков ZnO: Pb с различным % масс. Pb (A: 0,27, B: 0,03, C: 0,003) после отжига на воздухе при 900 °С. На вставке показана диаграмма электронных состояний ZnO и PbO фаз [116].

Фотохимические свойства наночастиц ZnO и их фотокаталитическая активность в присутствии Cu^{2+} и Pb^{2+} ионов, а также смеси из Cu^{2+} -Ag и Cd^{2+} -Ag ионов были исследованы в работе [99]. В указанной работе авторами рассмотрены оптические свойства ZnO / Cu , ZnO / Pb , ZnO / Ag / Cu , ZnO / Ag / Cd и ZnO / Ag / Zn нанокомпозитов.

Было установлено, что уменьшение размера наночастиц ZnO от 6 нм до 4 нм приводит к росту ширины запрещенной зоны и потенциала зоны проводимости и валентной зоны. Было обнаружено, что наночастицы ZnO с диаметром меньше, чем 6 нм, подвержены частичному восстановлению с образованием металлического цинка, когда коллоидный раствор облучают мягким УФ-светом. Увеличение потенциальной зоны проводимости электронов и способность наночастиц ZnO накапливать отрицательный заряд являются основными причинами фотохимической активности наночастиц ZnO размером менее 6 нм.

Авторами указанной работы была применена теория Ми для анализа параметров поверхностного плазмонного резонанса металлической меди в ZnO / Cu нанокомпозитах, а также оценен средний размер Cu^0 наночастиц, сформированных на поверхности полупроводника.

Было установлено, что облучение золью оксида цинка в растворе этанола или 2-пропанола в присутствии CuCl_2 приводит к росту новой интенсивной полосы в спектре поглощения растворов. Эта полоса монотонно уменьшается к длинноволновой части спектра и имеет максимум при 600-610 нм (Рисунок 31-а, б). Согласно [117-124], такие полосы поглощения принадлежат ультрадисперсным частицам Cu^0 и выделяются из коллективного резонансного колебания электронного газа в поверхностном слое наночастиц металла под действием электромагнитных волн видимого диапазона (поверхностного плазмонного резонанса (SPR) полос).

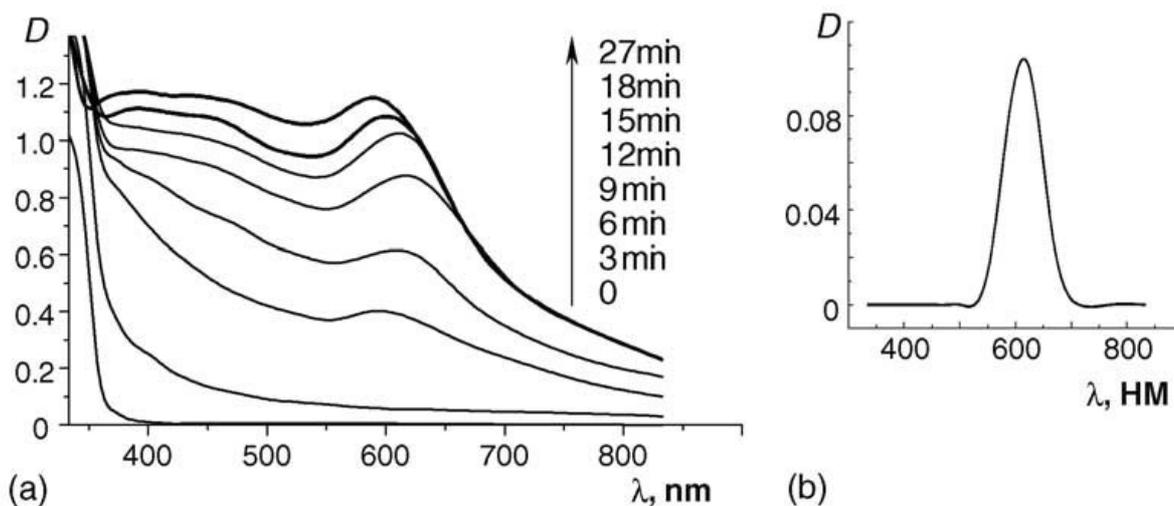


Рисунок 31 – (а) спектры поглощения коллоидного раствора оксида цинка, содержащего CuCl_2 до облучения и после воздействия 3-27 мин; (б) плазмонные полосы поглощения наночастиц меди, выделенные из спектра поглощения ZnO / Cu нанокомпозита после 12 мин освещения; $[\text{ZnO}] = 2 \times 10^{-3}$ М, $[\text{CuCl}_2] = 5 \times 10^{-4}$ М [99]

Также в работе [125] были синтезированы нанопорошки ZnO , легированного медью ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$, $x = 0, 0,02, 0,04$ и $0,06$), методом соосаждения с последующим отжигом при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в атмосфере аргона. Спектры поглощения ZnO-Cu , представленные на Рисунке 32, показывают, что поглощение уменьшалось с увеличением концентрации Cu за исключением $x = 0,06$, когда наблюдалась наиболее высокая абсорбция. Край поглощения демонстрирует непрерывное красное смещение до $x \leq 0,04$, что может быть связано с образованием подуровней внутри запрещенной зоны при легировании [126]. Авторами отмечалось снижение ширины запрещенной зоны с 3,49 до 3,43 эВ, что связано с внедрением ионов Cu^{2+} в решетку ZnO .

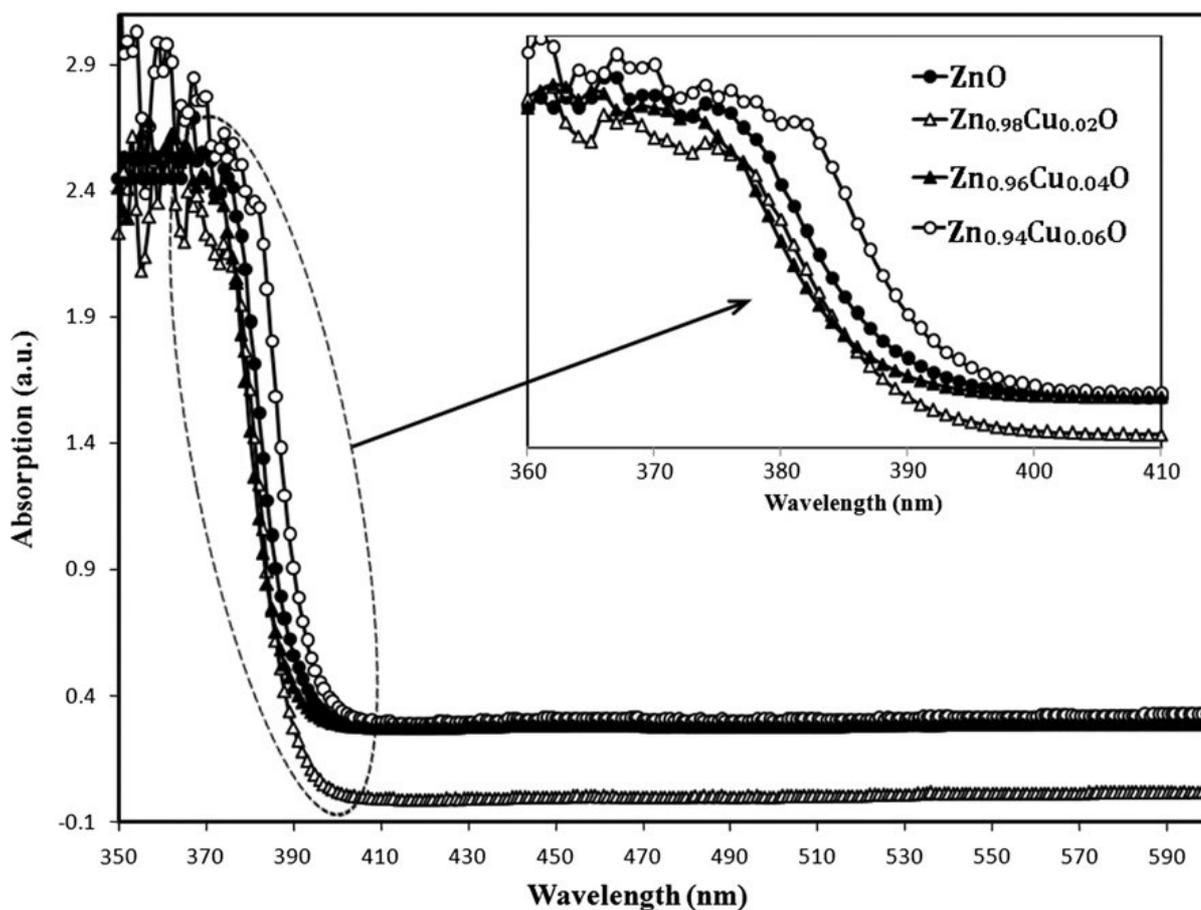


Рисунок 32 – УФ-спектры поглощения нелегированного и легированного медью ZnO [125]

Спектры фотолюминесценции нелегированных и легированных медью (Cu) наночастиц ZnO показаны на Рисунке 33. Видно, что не существует четкой разницы в смещении пика (кроме случая $x = 0,06$), а только в изменении интенсивности пика люминисценции. Интенсивность люминесценции легированного оксида цинка выше по сравнению с нелегированным оксидом цинка [127]. Чистый ZnO имеет только один пик около 398 нм, связанный с УФ эмиссией. Интенсивность УФ полосы более или менее одинакова, но наблюдается небольшое красное смещение от 398 до 403 нм при $x = 0,02$ и $0,06$. Это может происходить за счет s-d-и p-d обменных взаимодействий электронов и локализованных 'd' электронов ионов Cu^{2+} , замещающих ионы Zn^{2+} [128]. Это приводит к сужению запрещенной зоны [129].

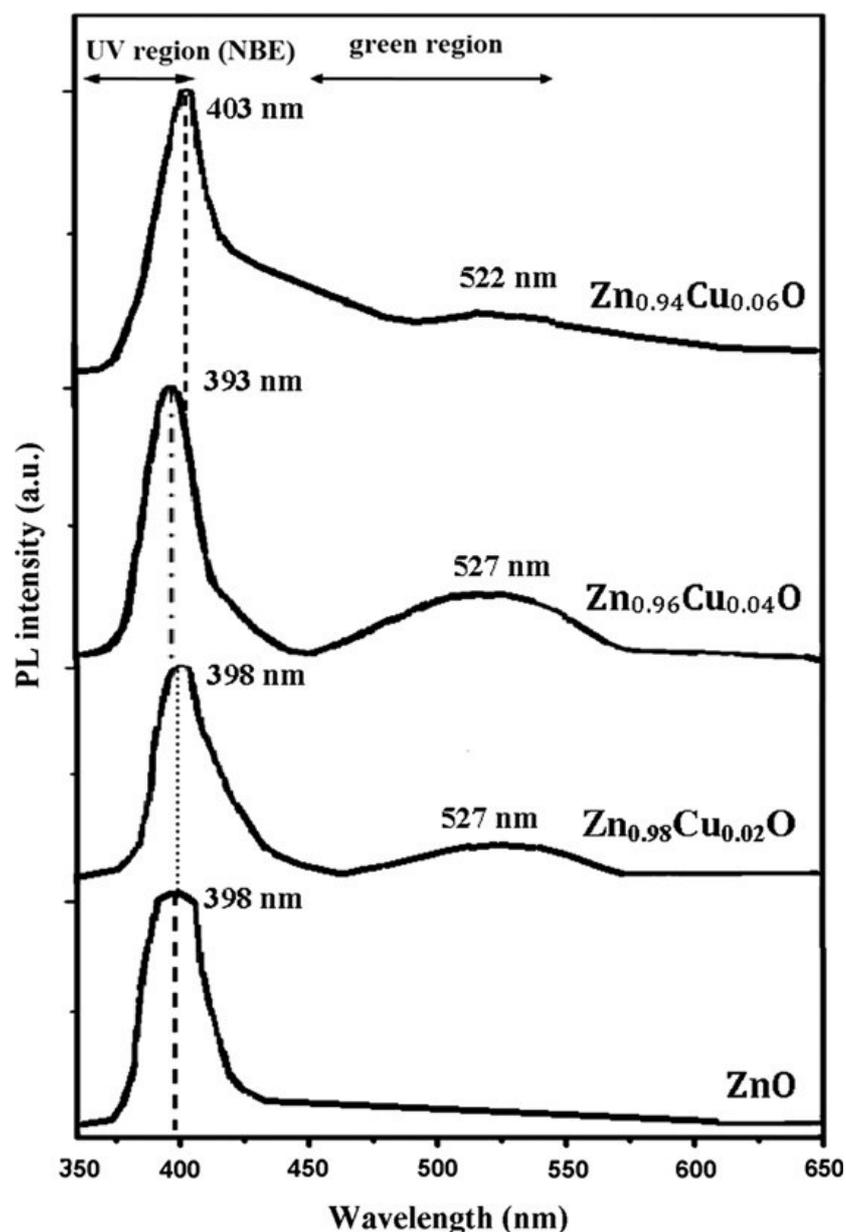


Рисунок 33 – Спектры фотолюминесценции нелегированных и легированных Cu наночастиц ZnO при комнатной температуре [125]

Система ZnO-Ag-Cu

В работе [130], было показано, что облучение коллоидов оксида цинка в присутствии Ag (I) приводит к образованию полосы в спектре плазмонного поглощения серебра, максимум которой смещается к более коротким длинам волн (Рисунок 34-а). Этот гипсохромный сдвиг связан с накоплением электронов при формировании ZnO / Ag нанокомпозита, что приводит к увеличению электронной плотности Ag^0 наночастиц (N_e).

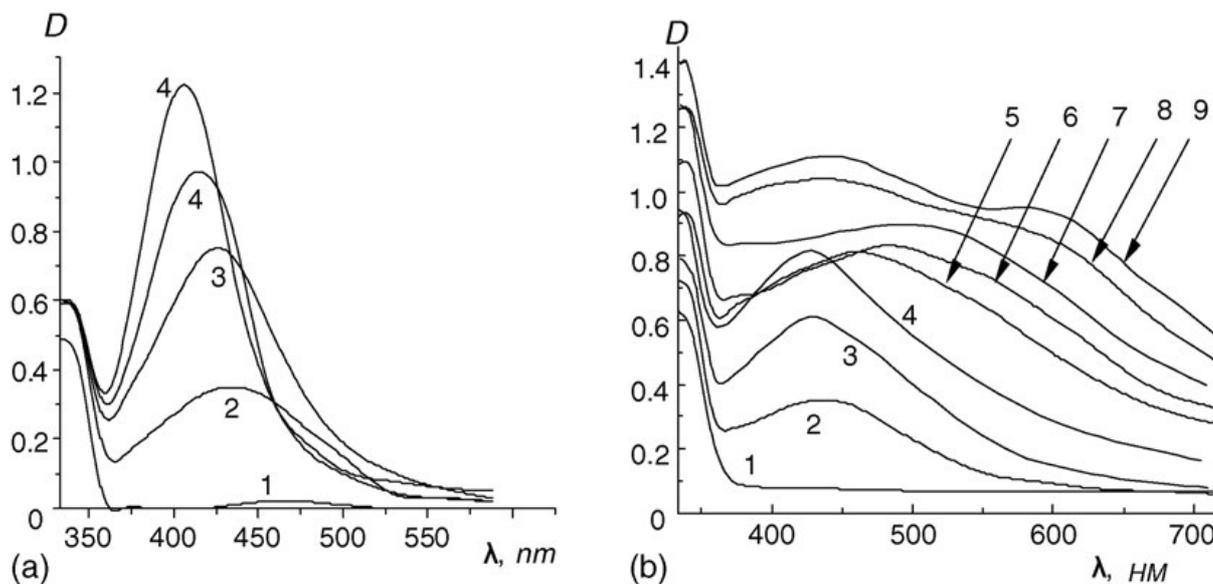


Рисунок 34 – Спектры поглощения коллоидного раствора оксида цинка, содержащего Ag (I) до облучения (1) и после облучения в течение 30 с (2), 90 с (3), 120 с (4) и 510 с (5); $[ZnO] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[AgNO_3] = 7,5 \times 10^{-5} \text{ M}$; кювете длиной $L = 1,0 \text{ см}$; (б) спектры поглощения деаэрированного коллоидного раствора оксида цинка, содержащего $CuCl_2$ и $AgNO_3$ до облучения (1) и после экспозиции в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 3 мин (4), 9 мин (5), 13 мин (6), 17 мин (7), 52 мин (8) и 80 мин (9); $[ZnO] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[AgNO_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[CuCl_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ [99]

Облучение коллоидных растворов ZnO в присутствии катионов Ag (I) и Cu (II) влияет на поверхностный плазмонный резонанс, который отличен от типичного для наночастиц серебра и меди в системах ZnO/Ag и ZnO/Cu. Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса для серебра, возникающей в спектре поглощения ZnO-Ag (I)-Cu (II) системы на начальных стадиях освещения, сдвинут в длинноволновую область, и его полуширина заметно больше по сравнению с той же областью ZnO / Ag нанокompозитов.

Система ZnO-Ag-Cd

Авторами [99] было обнаружено, что оптические свойства этанольных растворов, содержащих наночастицы ZnO с $2R = 6,0$ нм и Cd (II) катионы, остаются неизменными при длительном облучении.

Освещение коллоидных растворов ZnO в присутствии смеси Ag (I) и Cd (II) катионов приводит к изменению полосы плазмонного резонанса серебра с центром в 420-425 нм (Рисунок 35). При дальнейшем воздействии темпы роста полос поверхностного плазмонного резонанса и гипсохромного сдвига плазмонного максимума постепенно замедляются.

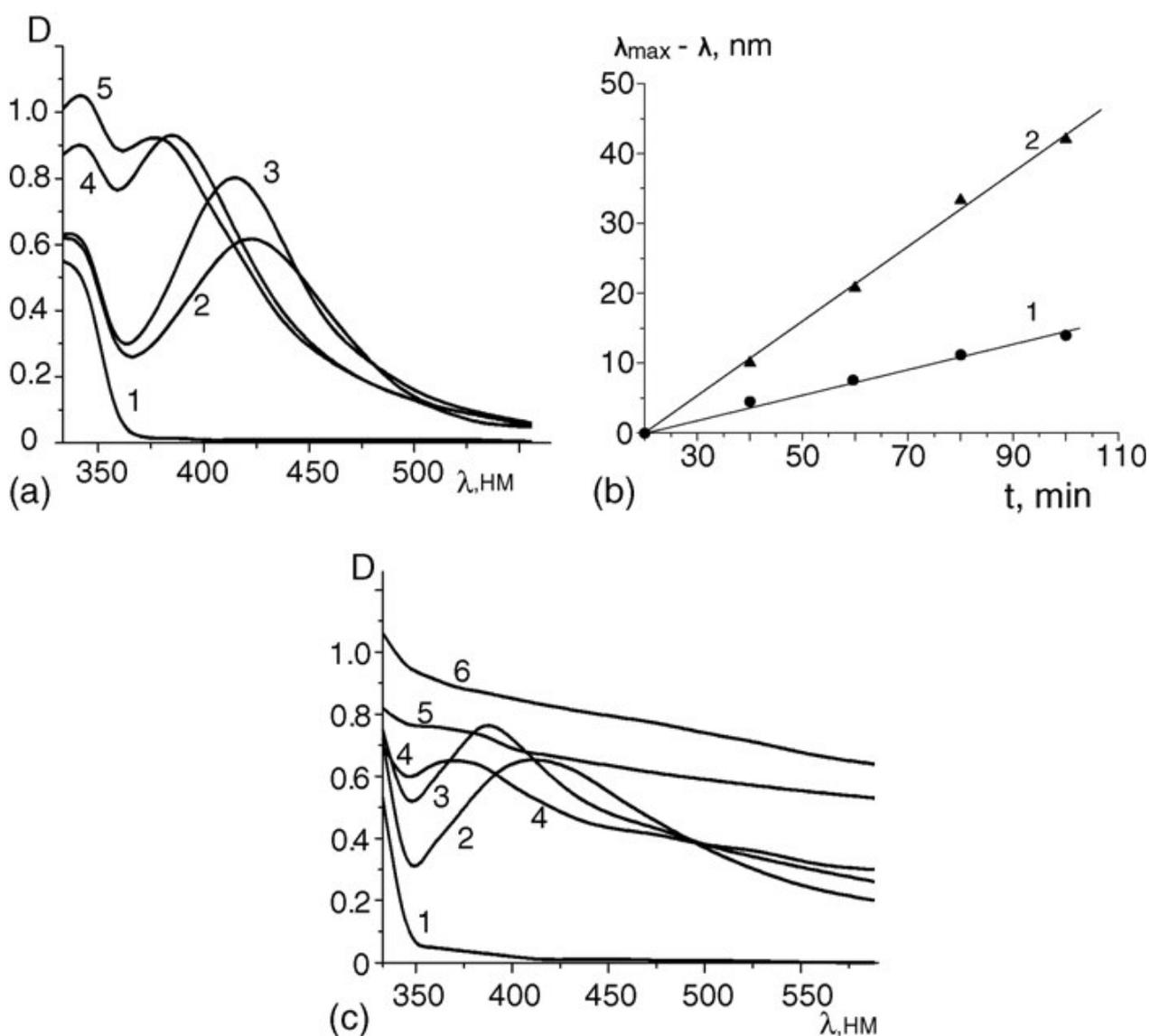


Рисунок 35 – Спектры поглощения коллоидного раствора оксида цинка, содержащего AgNO_3 и $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, до облучения (1) и после облучения в течение 5 мин (2), 10 мин (3), 20 мин (4) и 30 мин (5); $[\text{ZnO}] = 1 \times 10^{-3}$ М,

$[AgNO_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[Cd (CH_3COO)_2] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; (б) изменение положения максимума полосы поглощения серебра при облучении коллоидного раствора оксида цинка в присутствии Ag (I) ионов (1) или смеси Ag (I) и Cd (II) (2); (в) спектры поглощения этанольного раствора ZnO, содержащего коллоидный $AgNO_3$ до облучения (1) и после облучения в течение 0,3 мин (2), 1 мин (3), 20 мин (4), 55 мин (5) и 80 мин (6); $[ZnO] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[AgNO_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ [99]

Система ZnO-CdS

В работе [131] были изучены спектры поглощения ZnO с осажденными на поверхности квантовыми точками CdS в зависимости от морфологии ZnO. Для изучения оптических характеристик использовались нанопроволоки (средняя длина 6 мкм, диаметр 100 нм) и наночастицы (диаметр 50-60 нм).

Неорганические нанокристаллические полупроводники, известные как квантовые точки (КТ, QD), являются одним из перспективных материалов для поглощения ультрафиолета. Квантовые точки имеют несколько важных свойств и преимуществ, которые отличают их от обычных органических и неорганических веществ. Квантовые точки имеют более высокие коэффициенты экстинкции и большую термостойкость [132], а их спектры поглощения могут регулироваться в зависимости от размера ширины запрещенной зоны [74]. Еще одно потенциальное преимущество квантовых точек является в множественной генерации ими экситонов (МЭГ) [133], то есть генерации множественных электронно-дырочных пар (e^-h^+). Поглощенный фотон с энергией выше энергии запрещенной зоны полупроводниковых квантовых точек может быть использован для создания другой пары e^-h^+ . Есть много видов квантовых точек, которые поглощают видимый свет и ультрафиолет, например, CdS [134-138], CdSe [139-143], PbS [144], InP [145], и InAs [146].

Спектры поглощения пленок из нанопроволоки ZnO/CdS, наночастиц ZnO/CdS и композита ZnO(50)/CdS показаны на Рисунке 36. Диапазон длин

волн поглощения для этих пленок для видимого света составляет от 400 нм до 550 нм, а длина волны максимального поглощения согласуется со значением ширины запрещенной зоны объемного CdS, т.е. $\sim 2,25$ эВ. Нанопроволока из ZnO имеет худший спектр поглощения из-за меньшей площади поверхности. В связи с модификацией нанопроволоки ZnO и наночастиц ZnO больше мест осаждения может быть доступно для квантовых точек CdS на поверхности ZnO и это может быть причиной большего поглощения, чем в случае нанопроволок ZnO. Наночастицы ZnO демонстрируют самое большое поглощение, так как имеют наибольшую площадь поверхности вследствие своей морфологии и размера.

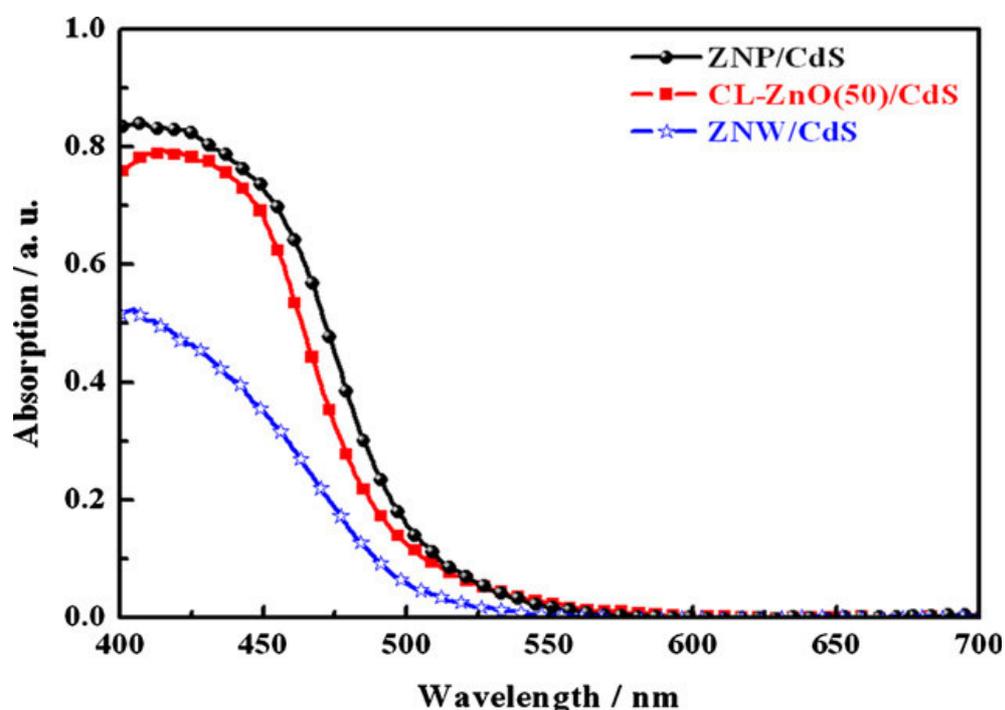


Рисунок 36 – Спектры поглощения пленок из нанопроволоки ZnO/CdS (ZNW/CdS), наночастиц ZnO/CdS (ZNP/CdS) и композиционного слоя ZnO/CdS (CL-ZnO(50)/CdS) [131]

Система ZnO-C

В работе [147] синтезировались наностержни ZnO в ходе реакции ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2$) с гексаметиленetetрамином ($((CH_2)_6N_4$; НМТА) на поверхности активированного угля.

На спектрах поглощения наностержней ZnO в гликолевом растворе (Рисунок 37) присутствует сильная полоса поглощения с краем в диапазоне 350-360 нм. По уравнению (5) оценивалась ширина запрещенной зоны [148]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(E_g - h\nu), \quad (5)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны наночастиц, A – характеристическая постоянная. Путем экстраполяции на $(\alpha h\nu)^2 = 0$ можно найти E_g для наночастиц ZnO.

Полученное значение ширины запрещенной зоны (3.53-3.44 эВ) отличается от соответствующего значения (3.32 эВ) для объемных образцов ZnO из-за меньшего размера наностержней ZnO.

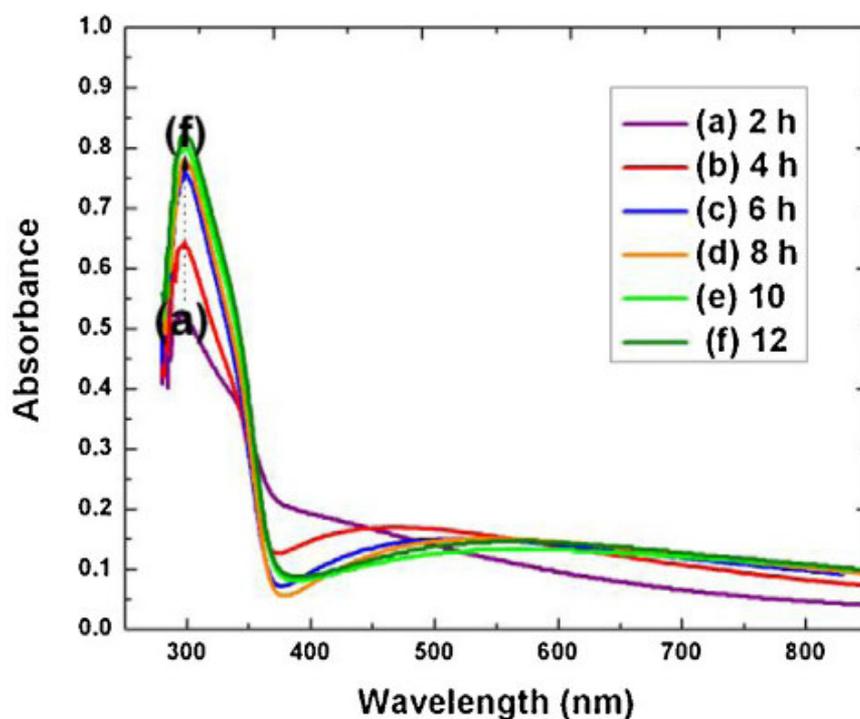


Рисунок 37 – Изменение спектров поглощения наностержней ZnO в зависимости от времени, прошедшего от начала синтеза

Как видно из полученного авторами работы спектра поглощения, величина абсорбции УФ-излучения не превышает 80 %. При этом, наблюдается существенное снижение поглощения излучения с длиной волны более 350 нм. В связи с тем, что интенсивное поглощение наблюдается в достаточно узком диапазоне 300-350 (УФ типа А), такой материал не может служить эффективной защитой от УФ-излучения.

Создание же структур на основе ZnO с другими аллотропными формами углерода может приводить к другому эффекту. Так, синтез структур ZnO/МУНТ привел к повышению абсорбции света на всей области спектра от 200 до 800 нм [149], как показано на Рисунке 38, что может отрицательно сказаться на светопропускании изделия с такими частицами, в особенности, на солнцезащитных кремах.

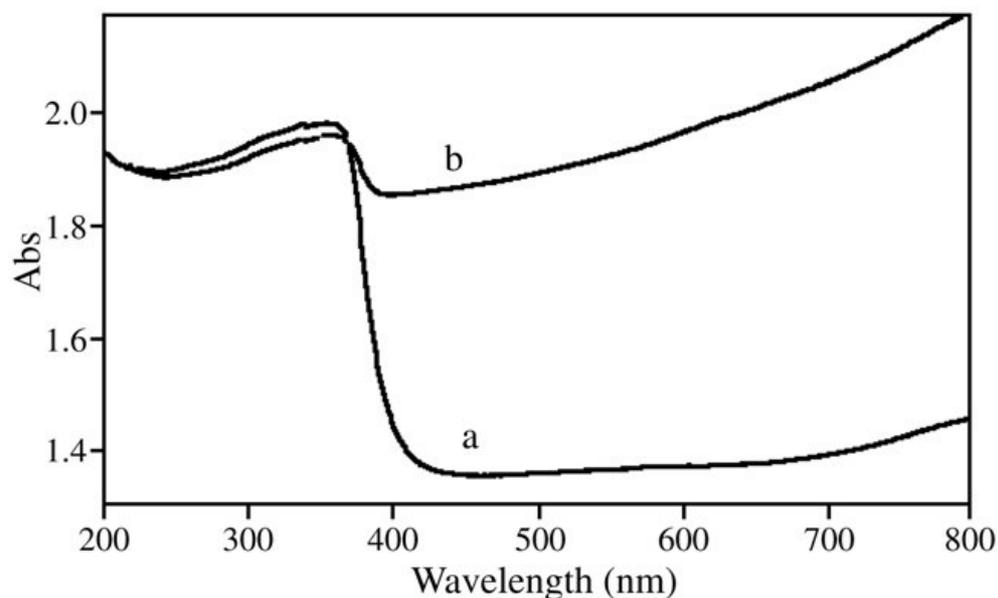


Рисунок 38 – Оптические спектры поглощения (a) наночастиц ZnO и (b) наноструктур ZnO/МУНТ [149]

Система ZnO-Pt

В работе [150] были синтезированы композитные наночастицы ZnO-Pt с помощью термолиза ацетата цинка $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}]$. Авторы отмечают, что большая часть платины образует небольшие кластеры Pt на поверхности наночастиц оксида цинка, как видно из ПЭМ изображения ZnO-Pt, представленного на Рисунке 39. Яркие контрастные кластеры платины в диапазоне размеров 1,5 и 3,0 нм распределены по поверхности наночастиц ZnO. Эти кластеры авторы работы относят к Pt, так как атомный номер Pt значительно выше среднего атомного номера цинка и кислорода. В работе [151] Сан и др. также наблюдали образование кластеров Pt на поверхности наночастиц TiO_2 (Degusa P25) в композитах Pt- TiO_2 при большой концентрации Pt. Ли и Ту также наблюдали сегрегации Pt на поверхности наноструктурных тонких пленок ZnO, полученных путем электроосаждения [152], и объясняли это высокой поверхностной энергией Pt ($2,691 \text{ Дж/м}^2$ при 298,2 К). Однако, из анализа рентгенограмм образцов ZnO-Pt следует, что лишь небольшая часть Pt включается в кристаллическую решетку ZnO, заменяя атомы цинка (ионный радиус Zn, O и Pt равен 0,74, 1,40 и 0,96 Å, соответственно).

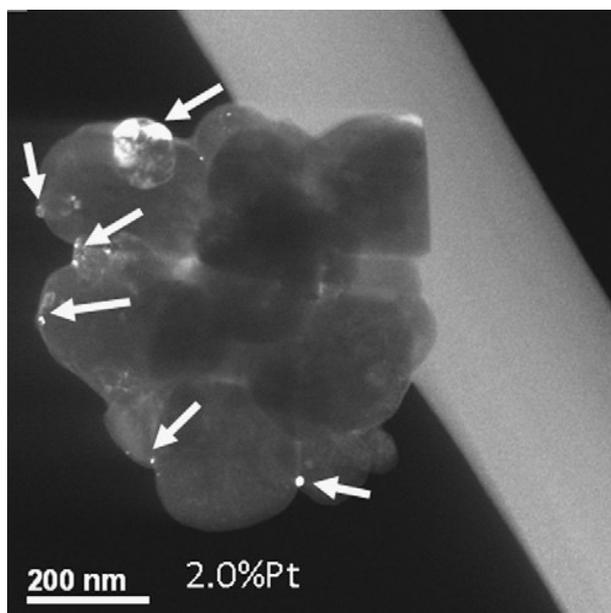


Рисунок 39 – ПЭМ изображение в темном поле наночастиц Pt- ZnO 2,0%. Стрелки показывают на образовавшиеся металлические наночастицы Pt на поверхности частиц ZnO [150]

Оптические спектры поглощения ZnO-Pt в видимой и ультрафиолетовой областях спектра показаны на Рисунке 40. На всех спектрах наблюдается острый край поглощения около 375 нм, характерный для кристаллического ZnO. Тем не менее, с увеличением содержания Pt интенсивность поглощения увеличивается, что может быть обусловлено наличием кластеров Pt на поверхности наночастиц ZnO, увеличивающих рассеивание. Изменение дисперсионной способности образцов проявляется также в изменении цвета, которое может наблюдаться невооруженным глазом. Цвет изменяется от белого к серому при увеличении содержания Pt.

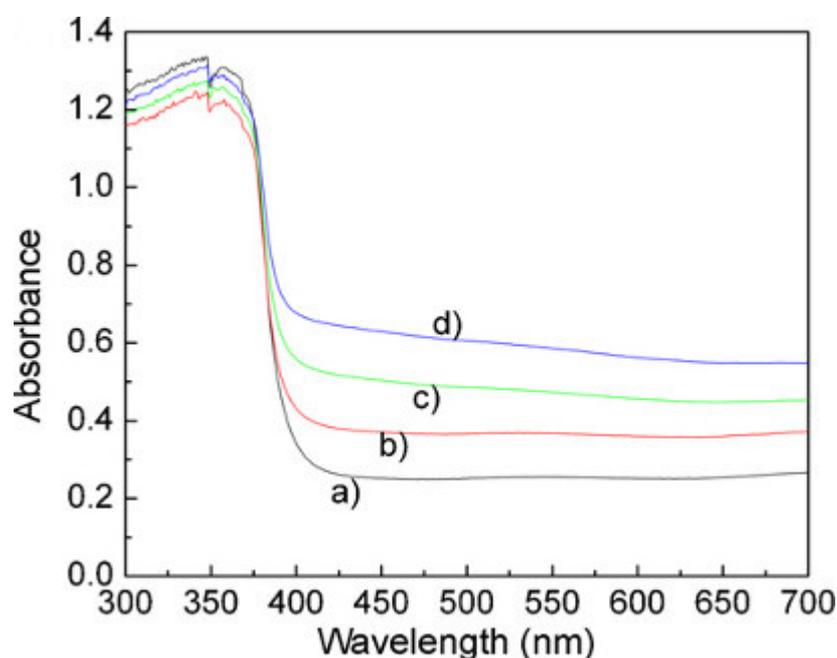


Рисунок 40 – Оптические спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра наноструктур ZnO: (a) ZnO, (b) Pt-ZnO 0,5%, (c) Pt-ZnO 1,0% и (d) Pt-ZnO 2,0% [150]

Система ZnO-Ge

В работе [153] было исследовано влияние легирования оксида цинка германием на его оптические спектры поглощения.

Для Ge и ZnO близки значения ширины запрещенной зоны $E_a^{Ge} = 4,13$ эВ [154] и $E_a^{ZnO} = 4,35$ эВ. Оптические спектры поглощения пленок ZnO-Ge представлены на Рисунке 41. Существенного плазменного резонанса в образцах ZnO-Ge не наблюдалось в исследованном спектральном диапазоне из-за ограниченного количества электронов в зоне проводимости.

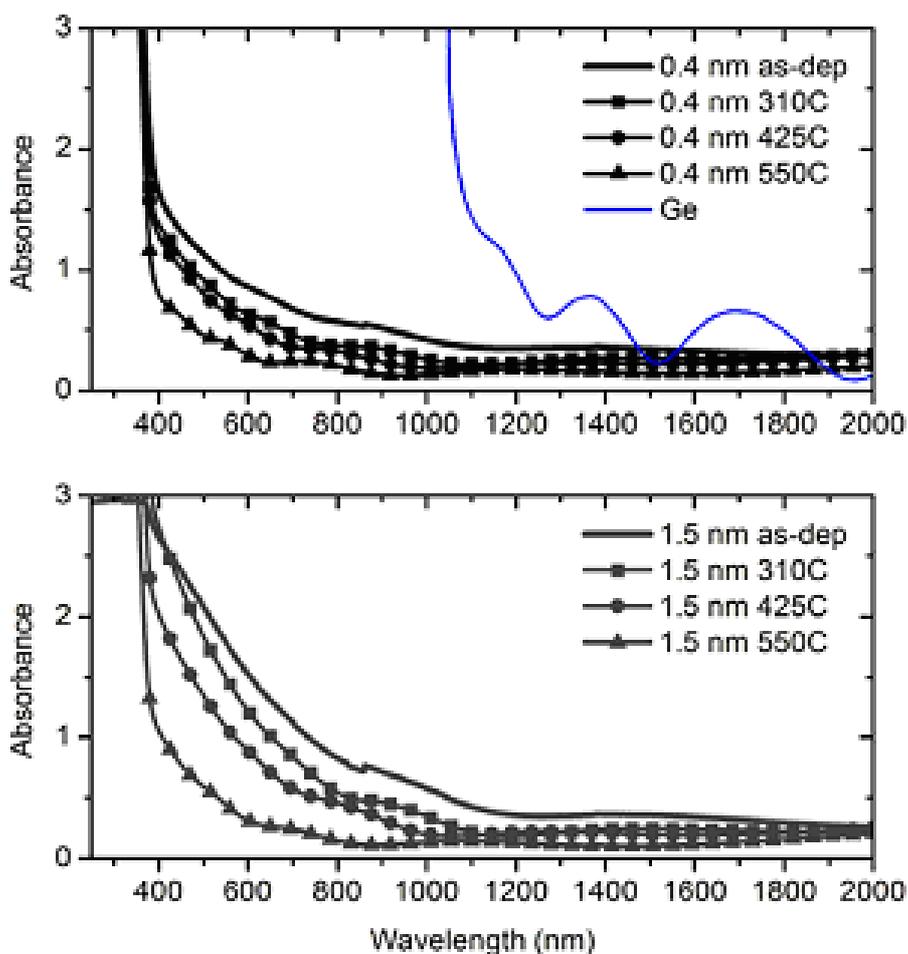


Рисунок 41 – Оптические спектры поглощения ZnO-Ge с Ge разной толщины: 0,4 и 1,5 нм [153]

Однако, метод получения и толщина слоя Ge на ZnO отражается на спектрах поглощения. В образцах ZnO-Ge (1,5 нм) наблюдается «синий» сдвиг от 1200 нм (1,03 эВ) до 1100 нм (1,13 эВ) после отжига при 310 °С, 1000 нм при 425 °С и 900 нм (1,38 эВ) при 550 °С. Образцы ZnO-Ge (0,4 нм) демонстрируют более одинаковое поведение вне зависимости от температуры отжига.

Система ZnO-Mn

Введение микродобавок марганца – перспективный метод изменения оптических свойств оксидов металлов. Оптические свойства ZnO-Mn могут меняться в зависимости от концентрации Mn, а именно, при низких концентрациях (<3 ат. % Mn) ширина запрещенной зоны ZnO-Mn уменьшается, а при более высоких концентрациях (> 3 ат. %) – увеличивается в связи с наличием вторичных фаз [155]. Как отмечают Ма и Ван [156], синтезировавшие золь-гель методом легированные Mn наночастицы ZnO, поглощение УФ-излучения возрастает с уменьшением размера частиц. Они показали также, что размер частиц увеличивается с температурой отжига [157]. Кроме того, Senthilkumaar соавт. [158] сообщили о снижении оптического коэффициента пропускания, запрещенной зоны и размера частиц нанопорошка ZnO при увеличении концентрации Mn.

В работе [159] авторы также модифицировали наночастицы ZnO ионами марганца Mn^{2+} . Синтез наночастиц ZnO в указанной работе осуществлялся методом химического осаждения из раствора ацетата цинка с получением ионов цинка (Zn^{2+}) и ацетат-ионов ($-CH_3COO$). Добавлялся в процессе синтеза также ацетат марганца для получения соответствующих катионов и анионов. Синтез электростатически стабильных наночастиц ZnO обычно проводят в спиртовом растворе, чтобы избежать образования ZnOH [107]. ИК-Фурье спектры гидролизованных частиц, представленные на Рисунке 42, демонстрируют сильные пики при 1562 см^{-1} и при 1404 см^{-1} . Пик при 1562 см^{-1} указывает на образование ZnO [160]. Пики при 674 см^{-1} и 614 см^{-1} [161] соответствуют колебаниям Mn-O связи. Эти пики подтверждают интеграцию ионов марганца (Mn) и ионов цинка (Zn).

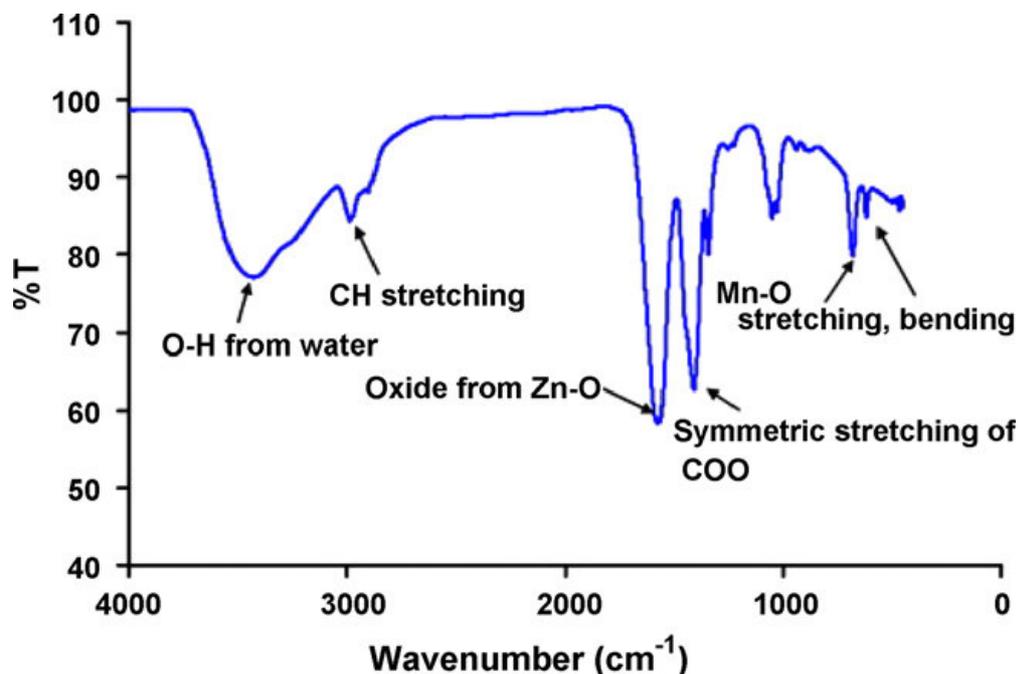


Рисунок 42 – ИК-Фурье-спектроскопия ацетата цинка в комплексе с ацетатом марганца

в этаноле. Пик при 1404 см^{-1} соответствует Zn-O и пики при 674 см^{-1} и 615 см^{-1} соответствует Mn-O связям, в то время как пик при 3420 см^{-1} возникает из-за присутствия воды [159]

УФ-спектроскопия наночастиц ZnO и ZnO-Mn демонстрирует доказательства значительного различия в интенсивности поглощения в «синей» области спектра, как показано на Рисунке 43. Большое отличие в оптическом поглощении ZnO и ZnO:Mn²⁺ показывает, что ZnO:Mn²⁺ поглощает больше видимого света и, следовательно, может быть использован в качестве эффективного фотокатализатора при облучении видимым светом. Увеличение интенсивности поглощения в синей области может быть следствием легирования ZnO ионами марганца [162]. Это подтверждает то, что марганец создает в ZnO больше дефектов по сравнению с легированием медью Cu [163]. Предполагалось, что повышение оптического поглощения ZnO:Mn²⁺ обусловлено увеличением дефектности кристаллической структуры легированного оксида цинка по сравнению с нелегированным ZnO, как показано в [112,116]. В работе [159] была определена оптимальная

концентрация Mn, равная 1%, при дальнейшем увеличении концентрации легирующей примеси наблюдается снижение оптического поглощения. Это может быть связано со структурными изменениями вследствие встраивания Mn^{2+} в ZnO [164]. Высказано предположение, что при высокой концентрации легирующей примеси, Mn^{2+} может реагировать с кислородом с образованием MnO_x вместо того, чтобы включаться в структуру частиц ZnO. Это согласуется с описанными выше результатами работы [155].

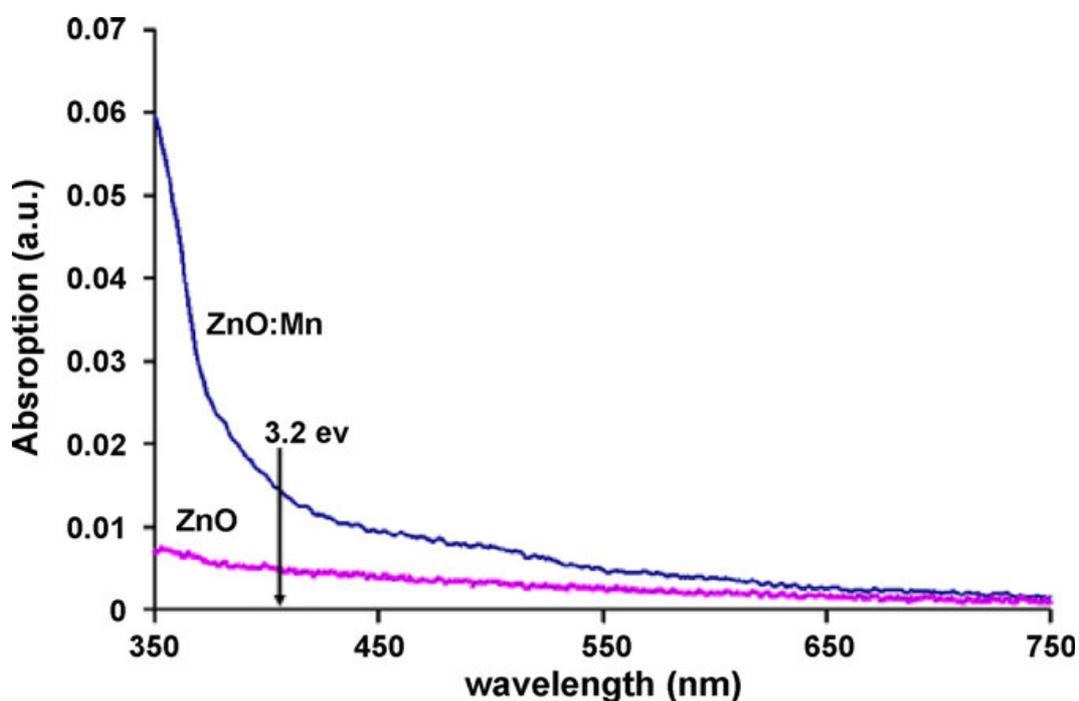


Рисунок 43 – Спектры поглощения ZnO и ZnO:Mn²⁺ [159]

Легирования ZnO ионами Mn^{2+} уменьшает эффективную ширину запрещенной зоны. Это уменьшение ширины запрещенной зоны [165] вызывает «красное» смещение в оптическом поглощении ZnO:Mn²⁺ нано- и микропленок [166] и наночастиц [164]. При облучении УФ образуются пары электрон-дырка, происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этот переход требует меньше энергии по сравнению с обычной шириной запрещенной зоны (3,2 эВ) оксида цинка в зависимости от конкретного уровня в пределах зоны.

Дзета-потенциал легированного марганцем ZnO по данным работы [159] составил -23,4 мВ, что указывает на относительную стабильность коллоидов. Электростатическая стабильность коллоидной суспензии возникает из-за двойного электрического слоя на поверхности частицы [167]. Таким образом, наночастицы ZnO:Mn²⁺ имеют ионы OH⁻ на их поверхности, которые делают поверхность отрицательно заряженной. Таким образом, ионы Na⁺, существующие в растворе, создают другой слой вокруг частиц и, следовательно, образуется двойной электрический слой вокруг ZnO:Mn²⁺. Этот двойной электрический слой отвечает за стабильность частиц.

Также К. Omri и соавторы [168] исследовали оптические свойства ZnO-Mn при различных концентрациях Mn (1, 2, 3, 4 и 5 %). Как видно из спектров поглощения, представленных на Рисунке 44, все кривые поглощения демонстрируют интенсивное поглощение в диапазоне длин волн 200-380 нм с краем поглощения между 300 и 370 нм в связи с относительно большой энергией связи экситонов, что хорошо согласуется с результатами, полученными Senthilkumaar и соавторами [158]. Экситонное поглощение ZnO находится на 373 нм как отмечалось Pesica [75]. «Синее» смещение в спектре поглощения, как правило, объясняется размерным эффектом наночастиц. При существенном уменьшении размера частиц ширина запрещенной зоны увеличивается, что ведет к сдвигу края поглощения в коротковолновую область [169].

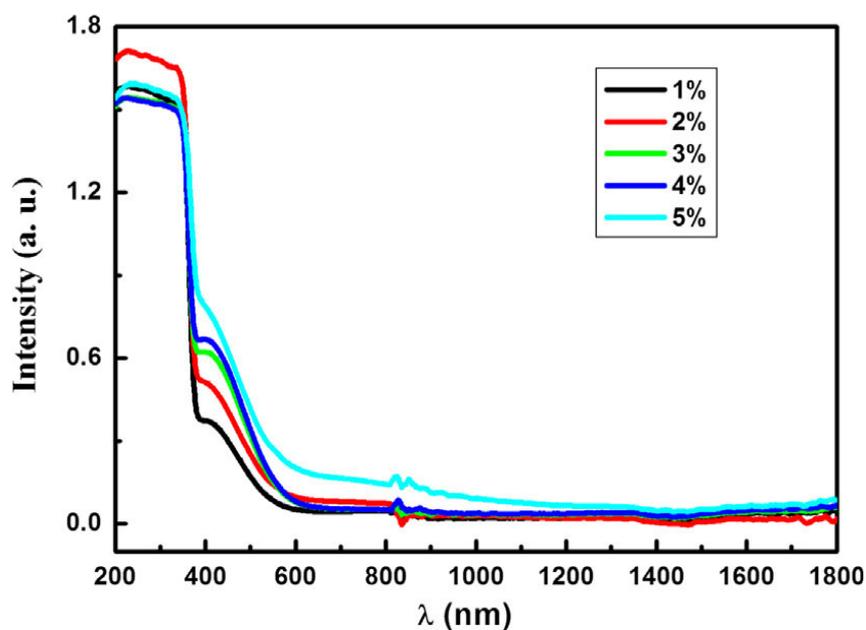


Рисунок 44 – Спектры поглощения ZnO-Mn при различных концентрациях марганца [168]

На Рисунке 45 показаны спектры пропускания в диапазоне длин волн от 200 до 1800 нм для ZnO-Mn наночастиц при различных концентрациях Mn. Пропускание составляет около 85 % в диапазоне длин волн 400-900 нм и резко падает в УФ-области спектра. С другой стороны, коэффициент пропускания наночастиц уменьшается с увеличением концентрации марганца.

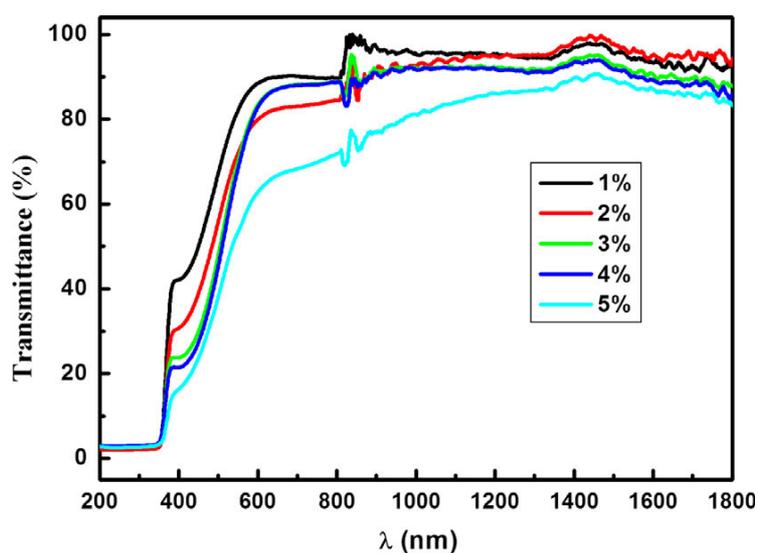


Рисунок 45 – Спектры пропускания наночастиц ZnO-Mn при различных концентрациях марганца [168]

Легирование марганцем применялось также и для оксида титана [172]. УФ-спектры поглощения TiO_2 с различным содержанием Mn показаны на Рисунке 46. Было обнаружено, что в то время как чистый TiO_2 не поглощает в видимой области спектра (> 400 нм), при введении Mn образцы демонстрируют очень широкие полосы поглощения, охватывающие всю видимую область. Эта широкая полоса поглощения была вызвана d-d переходом из основного состояния 6A_1 в возбужденное состояние 4T_2 , 4A_1 , 4E Mn^{2+} ионов, что связано с расщеплением 4G состояния свободного иона Mn^{2+} в широкой запрещенной зоне TiO_2 [170]. Кроме того, поглощение видимого света Mn- TiO_2 образцами увеличивается с увеличением содержания Mn. Особенности поглощения в диапазоне 410-490 нм связаны с дефектами наночастиц TiO_2 [171]. Спектр поглощения смещен в «красную» (длинноволновую) сторону для всех Mn- TiO_2 образцов по сравнению с поглощением чистого TiO_2 , что указывает на то, что концентрация дефектов увеличивается с увеличением концентрации Mn.

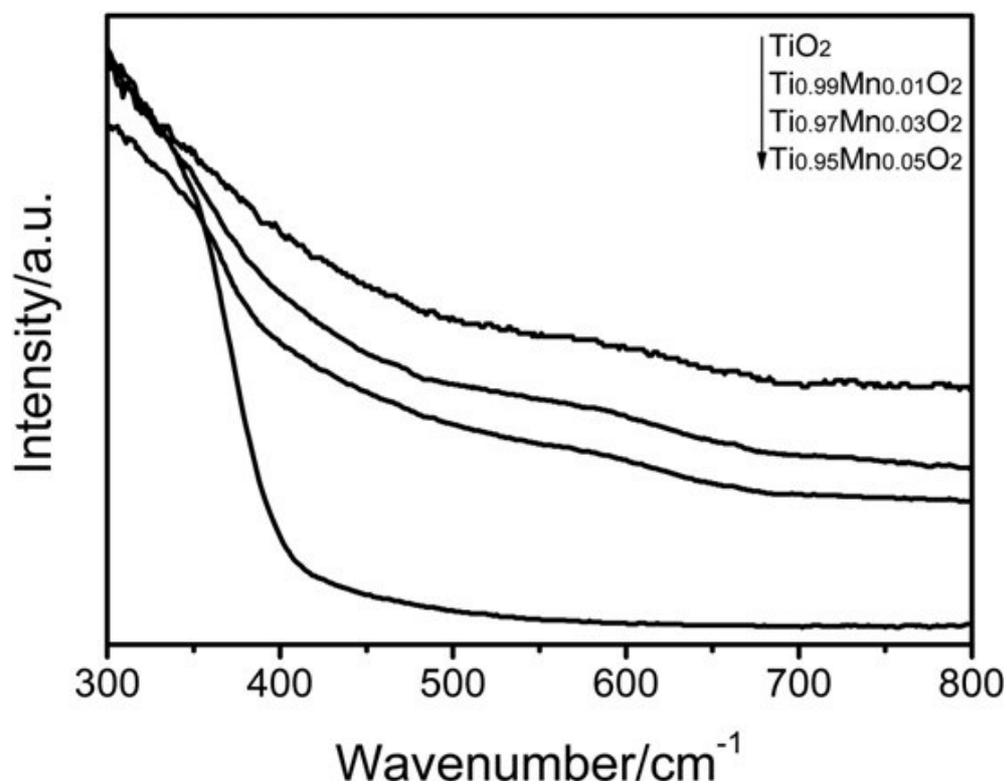


Рисунок 46 – Спектры поглощения TiO_2 и Mn- TiO_2 [172]

1.5 Методы поверхностного модифицирования и стабилизации наночастиц оксидов металлов

Оптические свойства зависят от устойчивости дисперсной системы. Дисперсная система обладает большим запасом свободной энергии на границе раздела фаз, потому является термодинамически неустойчивыми. Различают два вида устойчивости дисперсной системы: кинетическую и агрегативную.

Кинетическая устойчивость обусловлена способностью дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии без седиментации. Агрегативная устойчивость – это способность дисперсной системы сохранять неизменной во времени начальную степень дисперсности вещества.

Процесс нарушения агрегативной устойчивости дисперсной системы за счет объединения дисперсных частиц в более крупные агрегаты называется коагуляцией. Это самопроизвольный процесс, осуществляется за счет уменьшения межфазной поверхности при слипании менее крупных частиц в более крупные агрегаты. В результате коагуляции дисперсные частицы становятся слишком крупными, не могут участвовать в броуновском движении и под действием силы тяжести седиментируют. Поэтому, дисперсная система разрушается на две части: осадок и дисперсионную среду. Процесс коагуляции может быть вызван изменением температуры, воздействием различных полей, механическим воздействием и другими факторами [173].

Стабилизация дисперсных систем заключается в повышении агрегативной устойчивости дисперсных систем путем создания оболочек на поверхности дисперсных частиц. В качестве стабилизаторов используются поверхностно - активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения и оболочки из оксидов.

Обеспечение агрегативной устойчивости при введении ПАВ заключается в том, что их насыщенные адсорбционные слои образуют вокруг каждой частицы своеобразную защитную оболочку, обладающую высокой механической упругостью, достаточной прочностью и вязкостью, причем при

стабилизации дисперсных систем введением ПАВ необязательно стопроцентное закрытие всей поверхности дисперсной частицы адсорбционным слоем ПАВ (достаточно 40 – 60 %) [270].

Полимерные молекулы, адсорбируясь на поверхности дисперсных частиц, отодвигают их друг от друга на расстояния, не приводящие к коагуляции [174]. Инертные оксидные покрытия также предотвращают коагуляцию дисперсных систем.

Не менее важным является создание инертного покрытия на поверхности наночастиц с целью снижения отрицательного влияния на живой организм.

1.5.1 Модифицирование поверхности наночастиц оксида цинка

Контроль наноструктуры и оптических свойств наночастиц может осуществляться с помощью различных модифицирующих агентов. Ранее были описаны в литературном обзоре различные методы синтеза наночастиц оксидов металлов, однако, для всех методов важным является вопрос контроля размера и морфологии частиц. Среди различных путей синтеза, метод химического осаждения является широко используемым методом благодаря своей простоте, коммерческой целесообразности и возможности осуществления производства наноматериалов в крупных масштабах. Регулирование морфологии и размера частиц в результате взаимодействия неорганических соединений с модифицирующими агентами было успешно использовано в контролируемом синтезе наночастиц [175]. Таким образом, химический метод синтеза в сочетании с использованием модифицирующих агентов является мощным, простым и эффективным способом контролирования размера и формы наночастиц оксидов металлов.

Так, Р. Chandrasekaran и др. [176] применяли этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA), триэтанолламин (TEA) и тетраэтиламмонийбромид (TEABr) в качестве капсулирующих агентов в процессе синтеза наночастиц ZnO методом золь-гель при температуре 70 °С.

Оптические спектры поглощения наночастиц ZnO и модифицированных наночастиц ZnO показаны на Рисунке 47. Кривые поглощения для всех образцов демонстрируют сильный пик поглощения в диапазоне от 365 до 370 нм. Экситонное поглощение для массового ZnO находится при 373 нм [176]. Из спектров оптического поглощения видно, что пики поглощения не сильно смещаются при капсуляции ZnO, что, вероятно, связано с достаточно большим размером синтезированных частиц, как это было подтверждено ПЭМ анализом, что отражено на Рисунке 48. Модифицированные наночастицы ZnO демонстрируют большее поглощение УФ-излучения до 370 нм по сравнению с наночастицами ZnO без покрытия.

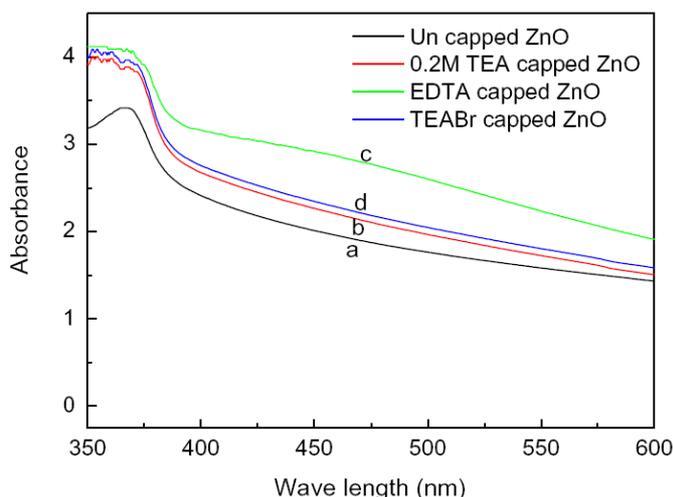


Рисунок 47 – Оптические спектры поглощения ZnO (a) без капсулирующих агентов, (b) с 0,2 М ТЕА (c) с EDTA (d) с ТЕАВr [176]

Как видно из сравнения Рисунков 48-А и 48-Б,В,Г, ввод капсулирующего агента в ходе синтеза наночастиц препятствует их агломерации. Однако, в независимости от концентрации капсулирующего агента, которую изменяли от 0,2 до 0,7 М, морфология частиц и их размеры преимущественно одинаковы, что отражается на сходной абсорбции УФ-излучения до 370 нм. Было сделано предположение [176], что существует минимальная концентрация капсулирующего агента, приводящая к стабилизации частиц.

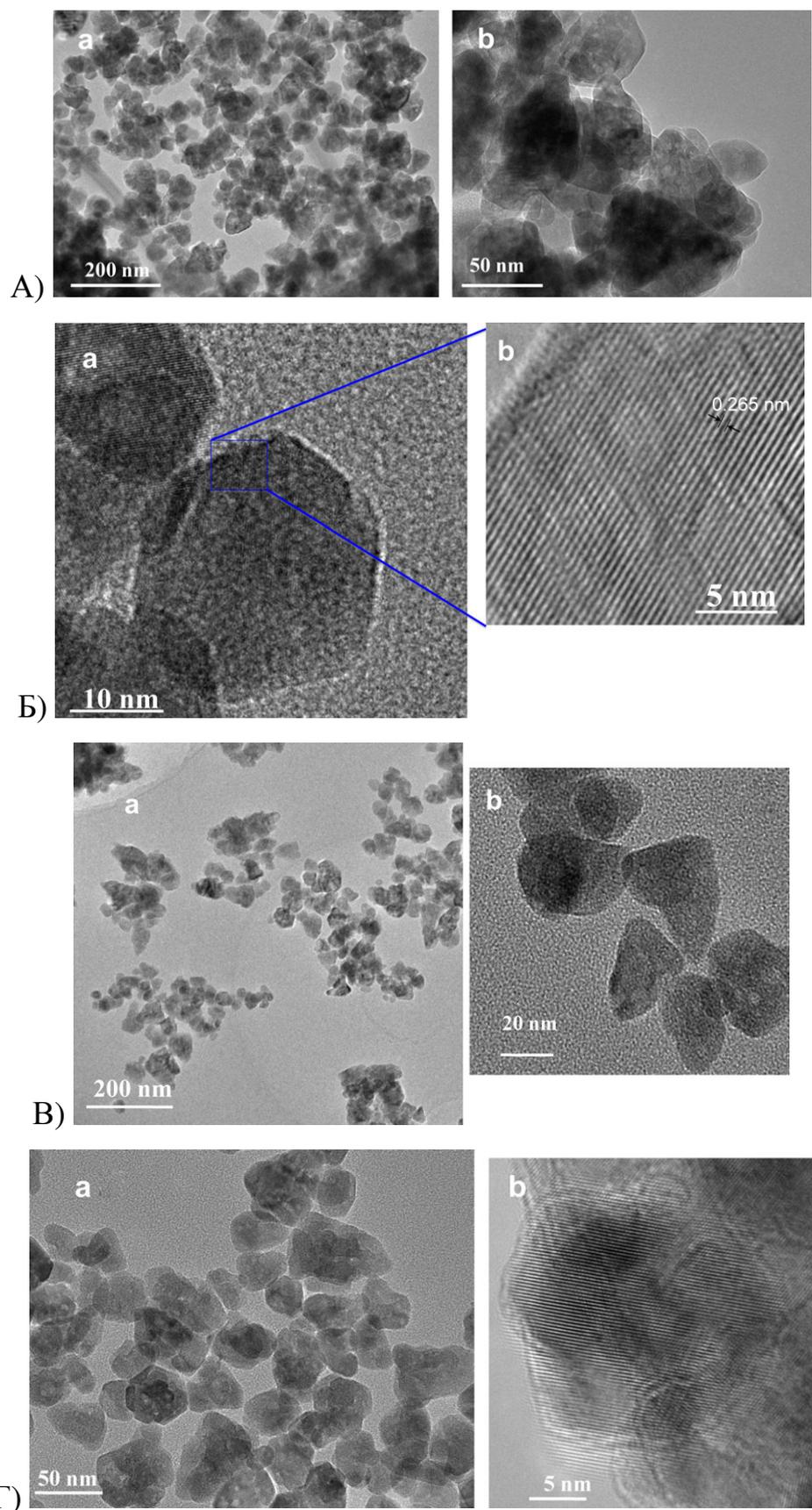


Рисунок 48 – ПЭМ изображения А) некапсулированных ZnO, Б) ZnO, капсулированных EDTA, В) ZnO, капсулированных TEA, Г) ZnO, капсулированных TEABr [176]

Также в работе Huang и Hsieh [177] модифицировали поверхность наночастиц ZnO 3-(триметоксисилил) пропилметакрилатом для стабилизации и сохранения дисперсности их в полимерной матрице. Это позволило сохранить высокую прозрачность в видимом свете полимерных изделий (>95 %) с включением до 20 % по массе таких наночастиц.

В работе [169] были проанализированы оптические свойства наночастиц ZnO, покрытых гексамином, тетраэтиламмонийбромидом (ТЭАБ), цетилтриметиламмония бромидом (ЦТАБ), поливиниловым пиридином (ПВП) или тетраоктиламмония бромидом (ТОАБ). Спектры поглощения ZnO в растворе изопропанола в диапазоне УФ и видимого света представлены на Рисунке 49. Все кривые демонстрируют интенсивное поглощение в диапазоне 200-370 нм с краем поглощения в диапазоне 300 до 370 нм, что обусловлено относительно большой энергией связи экситонов. Заметен значительный «синий» сдвиг в экситонном поглощении наночастиц с покрытием по сравнению с крупнокристаллическим ZnO, что также отмечалось выше [75,178]. Все образцы с указанными покрытиями (кривые 1-5 на Рисунке 49) демонстрируют хорошую способность абсорбировать УФ и имеют высокую прозрачность в видимом диапазоне. Однако, поглощение в случае ZnO, покрытого ПВП (кривая 6 на Рисунке 49), значительно ниже, что указывает на изменение морфологии наночастиц.

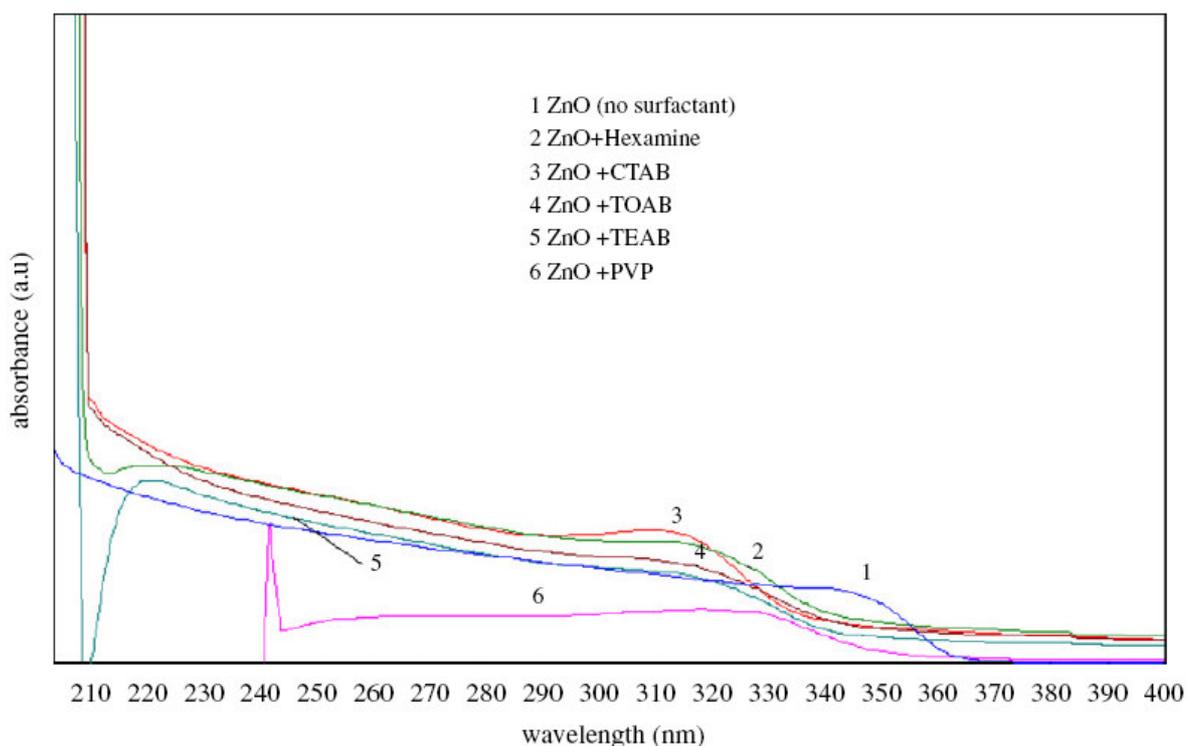


Рисунок 49 – Оптические спектры поглощения наночастиц ZnO с различными покрытиями [169]

В работе [179] для стабилизации оптических свойств наночастиц ZnO было использовано нанесение покрытия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в ходе золь-гель синтеза наночастиц. Концентрация соли Cd в исходном растворе прекурсоров варьировалась от 0 до 30 %. На Рисунке 50 изображены УФ-спектры поглощения наночастиц ZnO с нанесенным покрытием и без него. Наблюдается «синий» сдвиг в крае поглощения, то есть увеличение ширины запрещенной зоны при увеличении количества соли Cd в прекурсор. Этот факт также говорит об исключении возможности образования $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, при котором ширина запрещенной зоны должна уменьшаться [180]. Увеличение ширины запрещенной зоны может быть обусловлено снижением размеров ZnO ядра при увеличении оболочки $\text{Cd}(\text{OH})_2$, что наблюдалось в работах [181-182].

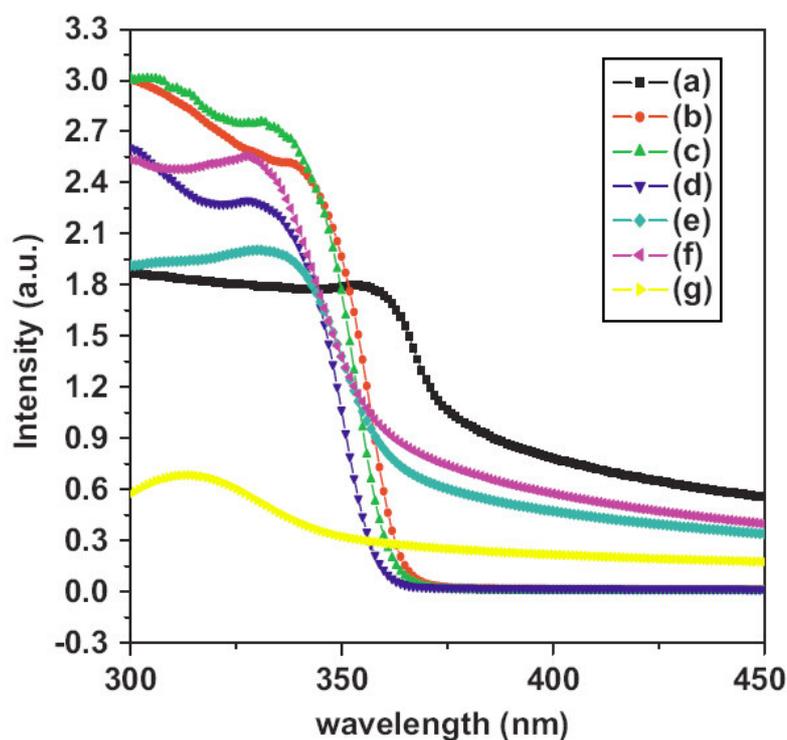


Рисунок 50 – Оптические спектры поглощения наночастиц ZnO без покрытия (a) и с покрытием Cd(OH)₂ при концентрации соли Cd в прекурсоре: (b) 5 %, (c) 10 %, (d) 15 %, (e) 20 %, (f) 25 %, (g) 30 % [179]

Как видно из Рисунка 50, нанесение покрытия Cd(OH)₂ при концентрации соли Cd в прекурсоре от 5 до 15 % ведет к увеличению абсорбции в УФ области спектра с одновременным снижением абсорбции в видимом диапазоне. Однако, из-за высокой токсичности соединений кадмия использование таких покрытий в косметической отрасли невозможно.

1.5.2 Модифицирование полимером поверхности наночастиц

Некоторые полупроводники, такие как наноразмерный TiO₂ или ZnO могут являться фотокатализаторами для деградации органических загрязнителей в воде и воздухе под действием УФ-облучения [183-187]. Основной фотокаталитической реакции при образовании пары электрон-дырка является следующий механизм: когда фотокатализатор освещается излучением с энергией фотона больше, чем ширина запрещенной зоны, то пары электрон-

дырка диффундируют к поверхности фотокатализатора и участвуют в химической реакции с донором и акцептором. Эти свободные электроны и дырки преобразуют окружающий кислород или молекулы воды в OH^\cdot свободные радикалы [188]. Однако, в случае применения ZnO наночастиц в косметике, OH^\cdot свободные радикалы вредны для человека в связи с большой окислительной способностью. Наночастицы TiO_2 и ZnO способны продуцировать активные формы кислорода (АФК) при воздействии УФ-излучения. Это может создавать токсичность изделий с такими наночастицами. Кроме того, установлено, что солнцезащитные средства, содержащие наночастицы двуокиси титана и оксид цинка, нанесенные на предварительно окрашенные стальные крыши, могут приводить к быстрой коррозии поверхности [189]. АФК также приводит к повреждению клеток кожи человека и других животных [190]. Таким образом, необходимо модифицировать поверхность наночастиц ZnO . Так, в работе [191] восемь различных коммерческих солнцезащитных средств, а также наноразмерные пигменты, полученные из этих продуктов, подвергали воздействию ультрафиолетового излучения и оценивали количество АФК. Исследования показывают, что наноразмерный TiO_2 неактивен при действии УФ-излучения в случае использования инертных оксидных покрытий, таких как Al_2O_3 и SiO_2 . Легирование наночастиц марганцем или ванадием также уменьшает генерацию АФК [192-196]. В противоположность этому, ZnO , полученный из солнцезащитных средств производит значительное количество АФК при освещении УФ, что подтверждается деградацией пигмента в соответствующем эксперименте, как показано на Рисунке 51 [191]. Фотокаталитическая активность наноразмерных ZnO приводит к тому, что в случае добавления наночастиц в солнцезащитные средства необходимо наносить инертные покрытия, направленные на ограничение генерации АФК при воздействии ультрафиолетового излучения.

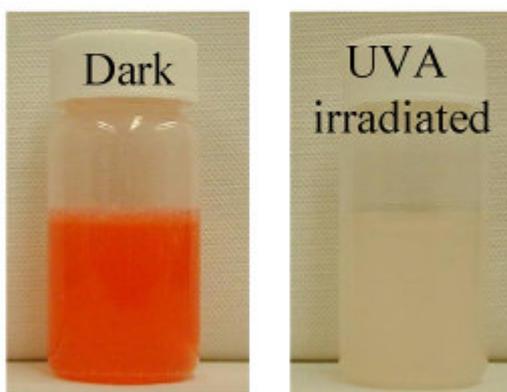
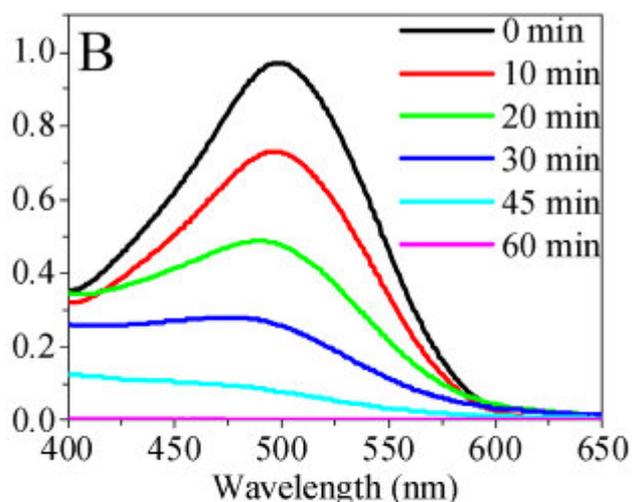


Рисунок 51 – УФ-спектр поглощения и внешний вид раствора, содержащего пигмент и ZnO до (слева) и после (справа) облучения УФ-А [191]

Известны также работы, в которых на наночастицы ZnO наносилось покрытие из полиметилметакрилата (ПММА) [197] и полистирола [198]. На Рисунке 52 показаны оптические спектры поглощения наночастиц ZnO, покрытых полистиролом. Обнаружено, что поглощение УФ наночастицами ZnO уменьшается после нанесения покрытия, особенно при диапазоне длин волн от 250 до 400 нм. Это может, в определенной степени, объясняться снижением фотокаталитической активности наночастиц ZnO с полимерным покрытием. При этом, как отмечалось R.Y. Hong и соавторами [199], поглощение УФ увеличивалось через 10 часов облучения образцов за счет деградации полимерного слоя. Таким образом, полистирол для модификации поверхности в нашем случае не подходит, так как приводит к нестабильным во времени оптическим свойствам и снижает поглощение УФ-излучения.

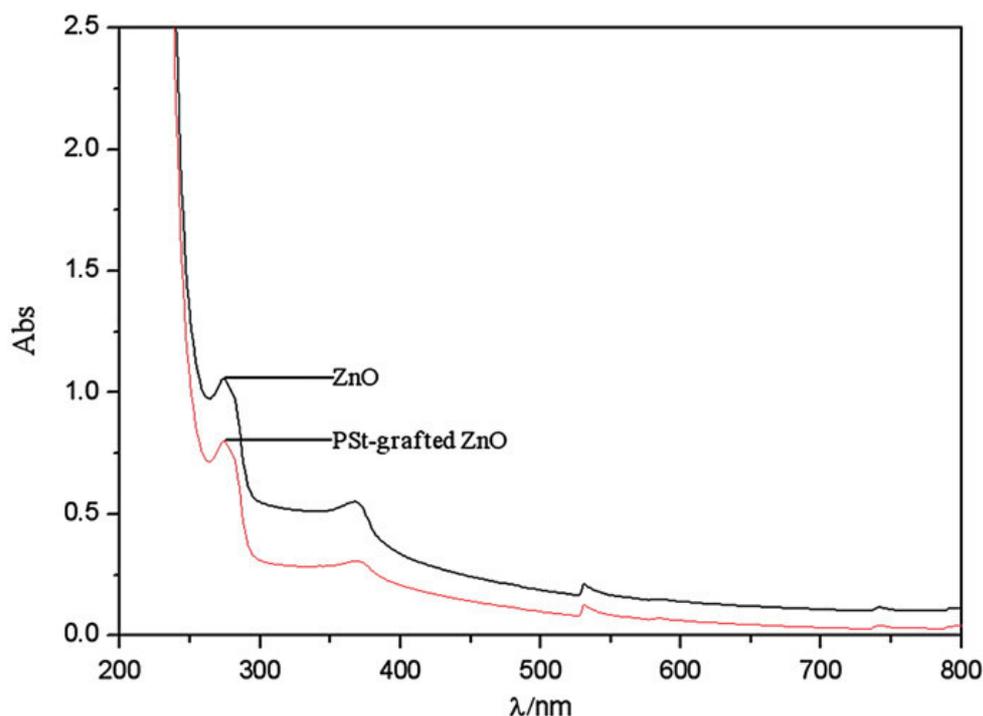


Рисунок 52 – Оптические спектры поглощения наночастиц ZnO, покрытых полистиролом [199]

В противоположность покрытию полистиролом нанесение покрытия из полиэфиримида (ПЭИ) увеличивает абсорбцию УФ-излучения, что видно на спектрах Рисунка 53, полученных Y. Song и соавторами [200]. На спектрах виден сильный пик поглощения на длине волны 366 нм, как в случае наночастиц с покрытием из ПЭИ, так и без. Однако, нанесение полимерного покрытия приводит не только к увеличению абсорбции УФ, но также и к поглощению в видимой части спектра, что может придавать окраску изделиям с введенными частицами ZnO/ПЭИ. Таким образом, в случае применения наночастиц в косметической промышленности, такое покрытие не является оптимальным.

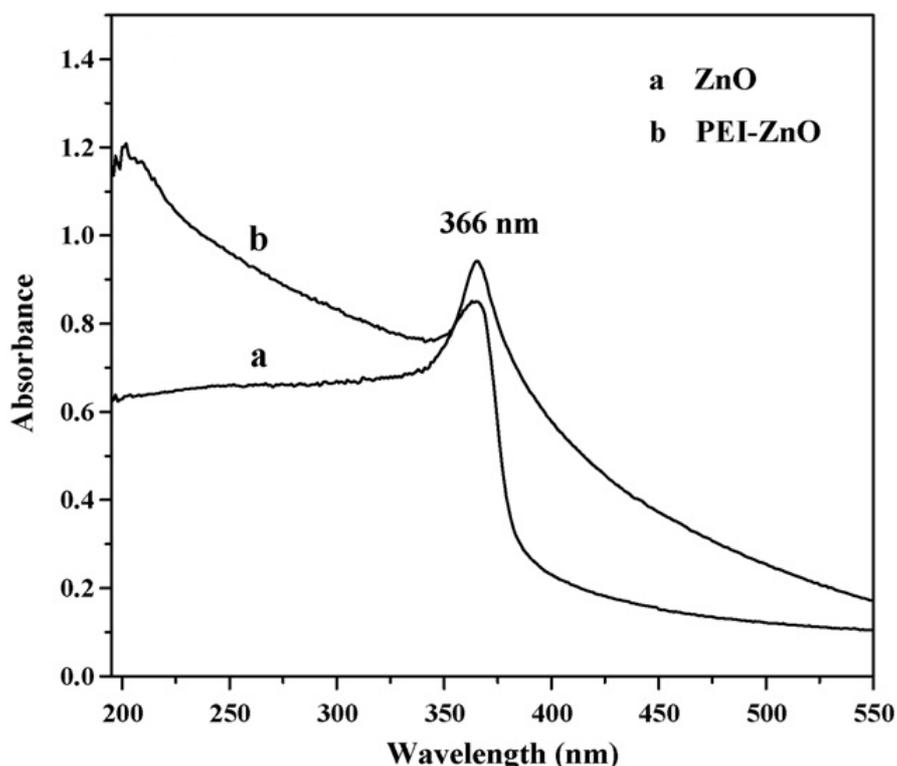


Рисунок 53 – Оптические спектры поглощения наночастиц ZnO и наночастиц ZnO, покрытых ПЭИ [200]

1.6 Медико-биологические характеристики наночастиц оксида цинка

1.6.1 Проникновение наночастиц в организм через кожу

К наночастицам относят объекты, которые имеют размеры по всем трем измерениям менее 100 нм [201]. Но при этих размерах повышается потенциал их проникновения через клеточные стенки и гематоэнцефалический барьер, что способствует взаимодействию с биомолекулами [202]. Кроме того, для оксидов металлов, обычно используемых в солнцезащитных средствах, большая удельная поверхность приводит к большей химической активности по сравнению с более крупными частицами, что потенциально приводит к образованию большего числа свободных радикалов и активных форм кислорода на единицу массы [203]. Свободные радикалы в результате фотоактивности наночастиц TiO_2 и ZnO ведут к повреждению ДНК в клетках кожи человека под воздействием УФ-излучения [204].

Последствия проникновения наночастиц оксидов металлов через кожу пока окончательно не определены. В соответствии с определением, данным Всемирной Организацией Здравоохранения (2006), кожная абсорбция описывает проникновение химических веществ из внешней поверхности кожи в системный кровоток, а проникновение через кожу описывает ввод вещества в определенный слой или структуру (например, роговой слой). Большинство исследований до сих пор были проведены *in vitro* в диффузионных ячейках, и лишь немногие *in vivo* на человеке [205].

Проникновение наночастиц TiO_2 и/или ZnO через наружный слой кожи было исследовано во множестве работ [206-210], в некоторых из которых говорится о невозможности TiO_2 и ZnO проникать глубоко и влиять на жизнеспособность клеток.

Однако, доказательства того, что наночастицы проникают в кожу, были представлены во многих работах. В исследовании [211] было показано, что наночастицы размером 40 нм могут проникать в волосяные фолликулы в дерме. В другом исследовании [212] было показано, что наночастицы (квантовые точки от 14 до 18 нм) не проникают в нормальную кожу, в то время как наблюдается минимальное проникновение в поврежденную кожу. Однако, в этих исследованиях не рассматривались TiO_2 или ZnO , которые могут иметь существенно другие проникающие свойства [213]. Последние испытания составов солнцезащитных кремов на свиньях, проведенные Инман и соавт. (2010) [214] и Монтейро-Ривьер и др. (2010) [215], показали, что TiO_2 и ZnO наночастицы были локализованы в роговом слое; ZnO частицы имели средний размер 140 нм при диапазоне 60-200 нм. Похожие исследования для оценки кожного проникновения металлических или металлосодержащих наночастиц, таких как магнетит [216], квантовые точки [217], или серебро [218], в кожу человека или свиней показали ограниченное проникновение [202]

В нескольких обзорах [219-220] и недавних исследованиях [221-223] делается вывод, что наночастицы оксида металла не проникают в роговой слой,

хотя они могут остаться в волосяных фолликулах [224], потовых железах или складках кожи.

Таким образом, в данное время не существует однозначного мнения о токсичности для людей наночастиц TiO_2 или ZnO из солнцезащитных средств в естественных условиях. Большинство данных указывает на то, что наночастицы остаются на поверхности кожи и в верхнем роговом слое кожи.

Основной трудностью, с которой сталкиваются исследователи, является то, что необходимы крайне высокочувствительные методы для обнаружения очень низких уровней (если таковые имеются) поглощенных кожей наночастиц, не приводящие к изменению свойств наночастиц и, следовательно, их потенциала проникновения через кожу. Концепция, предложенная Gulson и Вонг (2006) [225], описывает метод, с помощью которого можно проследить за проникновением металла с использованием стабильных (нерадиоактивных) изотопов. Цинк имеет пять стабильных изотопов, один из которых, ^{68}Zn , имеет естественное содержание 18,8%. Если ZnO частицы, обогащенные ^{68}Zn , включены в солнцезащитные средства и наносятся на кожу, то можно проследить за увеличением уровня ^{68}Zn в образцах крови и мочи, по отношению к различным естественным стабильным изотомам, не включенным в солнцезащитный крем (например, ^{64}Zn , естественное содержание которого 48,6%). Повышение концентрации будет означать, что происходило проникновение через кожу цинка из солнцезащитного крема.

В работе [22] описывается поведение стабильных изотопов Zn для отслеживания поглощения или проникновения цинка из наночастиц ZnO , представленных на Рисунке 54, из солнцезащитного крема в кожу человека в условиях нормальной эксплуатации.

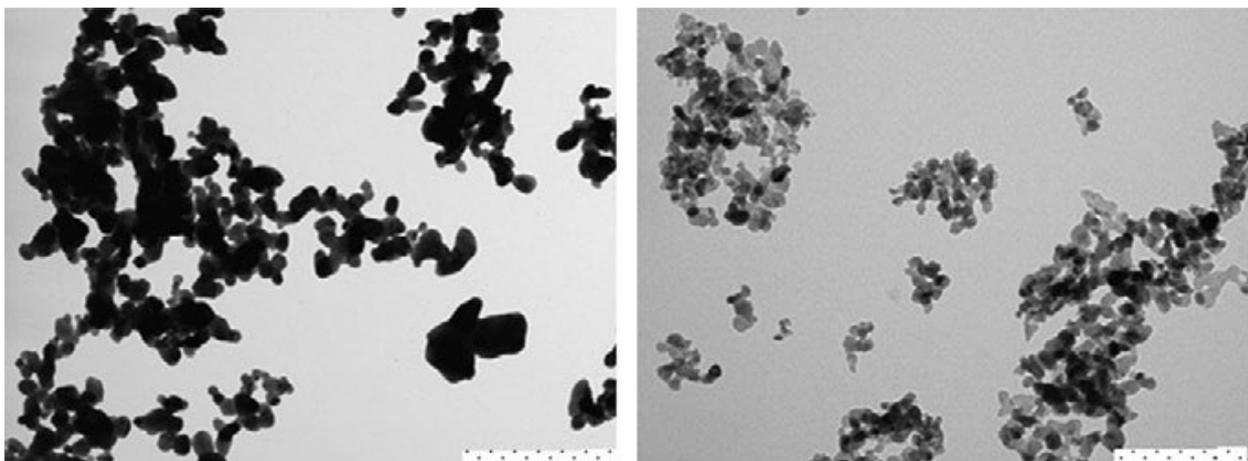


Рисунок 54 – ПЭМ изображение двух типов частиц оксида цинка, используемых в солнцезащитных средствах. Для частиц на картинке слева шкала на нижней правой части составляет 1000 нм, а для наночастиц на картинке справа – 200 нм [22]

В описанной работе группа людей ($n = 20$) подвергалась воздействию солнцезащитных средств, содержащих частицы оксид цинка (ZnO), чтобы определить, как Zn из частиц проникает через кожу в течение пяти дней. Было испытано два солнцезащитных крема с наночастицами со средним размером 19 нм и субмикронными частицами. После нанесения крема на кожу были собраны образцы венозной крови и мочи через определенное количество дней. Количество ^{68}Zn , обнаруженного в крови после 5 дней составило $\sim 1/1000$ от общего Zn в крови. Уровни ^{68}Zn в крови и моче людей, использовавших солнцезащитный крем с наночастицами, оказались выше, чем в случае использования обычного солнцезащитного крема.

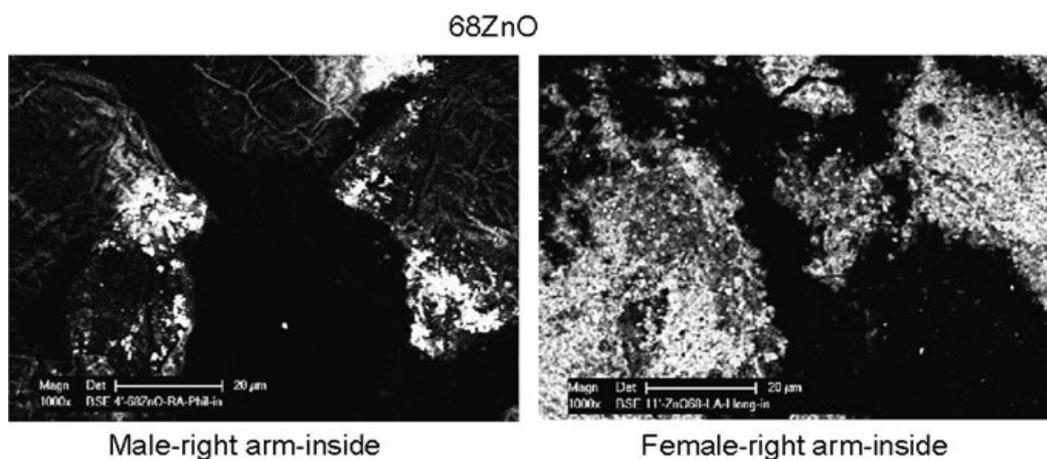


Рисунок 55 – СЭМ изображения, иллюстрирующие характер распределения наночастиц в солнцезащитном креме на коже двух человек. Масштаб шкалы 20 микрон [22]

1.6.2 Токсичность наночастиц оксида цинка

Токсичность (вызывание патологических и функциональных изменений), которая может возникнуть в результате воздействия светостабилизаторов TiO_2 и ZnO , связана с образованием свободных радикалов [226-228]. В этих исследованиях в отдельных экспериментах с клетками *in vitro* демонстрируются свидетельства того, что TiO_2 и ZnO могут индуцировать образование свободных радикалов (вероятно, образование гидроксильных радикалов через окисление) и приводить к неблагоприятным последствиям. В недавнем исследовании [229], посвященном изучению токсичности ультрадисперсного TiO_2 *in vivo* и *in vitro*, делается вывод, что ультрадисперсный TiO_2 представляет низкую опасность для млекопитающих.

В работах [230-231] высказывалось предположение, что ZnO может проявлять фото-генотоксичность под влиянием УФ-излучения, выражающуюся в увеличении фоновой чувствительности клеточных популяций. Уровень фото-генотоксичности после воздействия ZnO был относительно небольшими (увеличился в 2-4 раза) по сравнению с известными фото-кластогенными агентами (8-MOP; > 15000 раз). Также было отмечено отсутствие фотомутагенности микронного ZnO на культивируемых бактериях.

Фототоксичность проверялась на неповрежденной коже добровольцев SCCNFP (Европейская группа: Научный комитет косметических непродовольственных товаров). Токсикокинетические тесты *in vivo* на добровольцах со здоровой и пораженной (псориаз) кожей не обнаружили никаких доказательств увеличения системных уровней Zn после нанесения на кожу ZnO. Анализ *in vitro* с использованием человеческой кожи (со снятым роговым слоем) демонстрирует поглощение 0,34 % ZnO.

Стоит отметить, что на протестированных кератиноцитах человека (живой клетки эпидермиса) не было обнаружено доказательств какого-либо повреждения ДНК для ZnO в присутствии или в отсутствии УФ-облучения.

В целом, доказательства фото-генотоксичности наночастиц были получены в тестах *in vitro* в лабораторных исследованиях и были поставлены под сомнение некоторыми исследователями [231]. Свидетельства фото-генотоксического эффекта в тестах *in vivo* ограничены или отсутствуют [230]. TiO₂ не проявляет генотоксичности [231]. Кроме того, в исследованиях *in vitro* и *in vivo* в организме человека не выявлено токсичности и у ZnO. Не было обнаружено опасности использования и TiO₂ на основании серии исследований токсичности в работе Warheit и др. Опасность, связанная с использованием TiO₂ и ZnO оказывается низкой.

Покрытие нано-TiO₂ и ZnO инертным агентом (например, оксидом кремния) было использовано для снижения рисков для здоровья. Цудзи и др. (Tox. Sci.; 2006, 89 (1)), отметили улучшение свойств препаратов с TiO₂ (анатазом) после УФ-облучения.

Если TiO₂ и ZnO в присутствии солнечного света вызывают образование свободных радикалов, как это было показано на культуре клеток (*in vitro*), то связанная с этим потенциальная токсичность может быть минимизирована, если не будет допущено проникновения в жизнеспособные клетки. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что вероятность проникновения за пределы рогового слоя в клетки крайне низка.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что разработка методов получения и исследование свойств светостабилизаторов на основе модифицированных нанопорошков оксида цинка является перспективным направлением исследований. Одной из основных проблем разработки таких материалов является сложность управления оптическими свойствами в процессе их синтеза. В большинстве работ для создания светостабилизаторов на основе наночастиц оксида цинка применяют физические методы – осаждение из газовой фазы, импульсно-дуговой синтез. Однако, модифицирование наночастиц оксида цинка непосредственно в ходе синтеза физическими методами с целью управления оптическими свойствами является сложной задачей. Поэтому, перспективным является также метод химического осаждения, позволяющий модифицировать поверхность наночастиц, варьируя параметры химических реакций непосредственно в процессе синтеза. Метод имеет ряд преимуществ за счет простоты реализации и воспроизводимости результатов.

Для изменения оптических свойств оксида цинка в работе были предложены следующие методы модифицирования наночастиц: силанирование поверхности, модифицирование полимером и введение микродобавок (легирование).

Силанирование предлагается проводить 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES, АПТЭС), который широко применяется для модифицирования поверхности оксидов металлов. В случае же применения наночастиц оксида цинка при контакте с кожей человека, данный модификатор не будет вызывать токсического действия.

Стабильность наночастиц оксида цинка к агрегации предлагается увеличивать также за счет модифицирования поливиниловым спиртом (ПВС). Стабилизация наночастиц позволит не только улучшать стабильность оптических свойств наночастиц и способствовать их равномерному распределению в растворе или полимерной матрице, но и увеличивать их биоинертность, что также важно в случае применения наночастиц в изделиях,

контактирующих с кожей человека. Фотокаталитическая активность наноразмерного оксида цинка приводит к тому, что в случае добавления его, например, в солнцезащитные средства, необходимо наносить инертные покрытия, направленные на ограничение генерации АФК при воздействии ультрафиолетового излучения.

Введение марганца – перспективный метод изменения оптических свойств оксидов металлов также будет рассмотрен в работе. Введение наночастицы ZnO микродобавок марганца уменьшает эффективную ширину запрещенной зоны, что сопровождается «красным» смещением в оптическом поглощении наночастиц. Дзета-потенциал дисперсий оксида цинка с микродобавками марганца в воде увеличивается. Все это будет способствовать не только стабилизации оптических свойств наночастиц, но и изменению характера поглощения УФ-излучения, что особенно важно при использовании наночастиц оксида цинка, как светостабилизаторов.

Предложенные методы получения модифицированных наночастиц оксида цинка влияют на структурные особенности, которые, в свою очередь, влияют на оптические свойства. Поэтому, целью работы является 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 этой цели необходимо разработать методы управления оптическими свойствами светостабилизаторов на основе наночастиц оксида цинка непосредственно в процессе химического синтеза; исследовать влияние введения микродобавок марганца, модифицирования поверхности кремнийорганическими соединениями и полимером на спектры пропускания дисперсий на основе наночастиц оксида цинка; разработать способы обеспечения стабильности наночастиц оксида цинка к агрегации путем модифицирования поверхности силаном и полимером; исследовать оптические свойств дисперсий оксида цинка, полученных импульсно-дуговым методом, и

сравнение их с другим светостабилизатором – TiO_2 ; выявить изменения 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; установить влияние введения наночастиц оксида цинка на оптические спектры пропускания пленок на основе полипропилена;

Важной задачей является также 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.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исходные материалы

В качестве исходных материалов для получения наночастиц оксида цинка методом химического осаждения и модифицирования их поверхности в процессе синтеза использовались:

- Этанол C_2H_5OH , 95% (Производитель ЗАО «Брынцалов-А»)
- Дистиллированная вода
- Цинк азотнокислый 6-водный $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Ч), ГОСТ 5106-77 (Производитель «Лабораторная техника»)
- Спирт поливиниловый (PVA, ПВС), ГОСТ 10779-78
- Марганец сернокислый 1-водный $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Ч) ГОСТ 435-77 (Производитель «Лабораторная техника»)
- Натрий гидроксид NaOH (ЧДА), ГОСТ 4328-77 (Производитель «Лабораторная техника»).

Для получения силанированных наночастиц использовались:

- 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС, APTEС), 95% (Производитель ООО «Пента-91»)
- Наночастицы оксида цинка ZnO 99%, средний размер 50 нм, $S_{уд}=50-70$ м²/г (Производитель Nanostructured and Amorphous materials, Inc. USA)

В качестве образца сравнения при анализе УФ-спектров пропускания были использованы цинковые белила марки БЦОМ ГОСТ 202-84.

Гранулы изотактического полипропилена (ПП) марки PP 1450R (Z30S) производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» (Республика Татарстан, РФ) (ТУ 2211-136-05766801-2006) были использованы для получения полимерных пленок, предназначенных для проведения испытаний на фотоокислительную и термоокислительную деградацию.

2.2 Получение образцов

2.2.1 Синтез наночастиц методом химического осаждения

Получение наночастиц оксида цинка осуществляли следующим способом. Раствор 15×10^{-3} моль $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ непрерывно перемешивали в течение 2 часов, поддерживая температуру ванны ~ 70 °С. Раствор NaOH (30×10^{-3} моль) по каплям добавляли в раствор и перемешивали в течение 2 ч при постоянной температуре. Таким образом, был получен осадок $Zn(OH)_2$. Осадок промывали в дистиллированной воде 3 раза, фильтровали и сушили с помощью лабораторного сушильного оборудования (Christ alpha 1-2 LD plus). Каждый высушенный образец кальцинировали при температуре 150 °С. Оксид цинка формировался из гидроксида при нагревании. Более подробное описание методики представлено в разделе 3.

2.2.2 Импульсно-дуговой синтез наночастиц

Электрогидравлический (электроэрозионный или электроимпульсный диспергационный) синтез наночастиц проводился на установке, собранной в НИТУ «МИСиС» на кафедре Физической химии, совместно с к.х.н. доцентом Фроловым Г.А.

Синтез наночастиц проводили в результате расплавления, испарения поверхности цинковых и титановых электродов под действием электрического дугового разряда и последующей конденсации в жидкой конденсированной фазе. Разряд возникает при создании на электродах переменной импульсной разности потенциалов от 5 кВт до 9 кВт. Детальное описание разработанной методики представлено в разделе 3.

2.2.3 Модифицирование поверхности 3-аминопропилтриэтоксисиланом

Исходным материалом для получения наночастиц с силанированной поверхностью являлся ультрадисперсный порошок оксида цинка производства “Nanostructured & Amorphous Materials”, Inc. со средним размером частиц 50 нм. Модифицирование нанопорошка проводили в водном растворе 3-аминопропилтриэтоксисилана путем формирования на поверхности частиц мономолекулярного силанового слоя с коэффициентом заполнения 0,5-0,7. Модифицированный (силанированный) порошок промывался дистиллированной водой и сушился в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

2.2.4 Получение методом химического осаждения модифицированных ПВС наночастиц оксида цинка

Модифицирование поливиниловым спиртом (ПВС) поверхности наночастиц ZnO проводилось химическим методом. Все химические реагенты, используемые в экспериментах, относятся к классу особо чистых, поэтому их дополнительная очистка не проводилась. В качестве растворителя использовали этанол и деионизированную воду. Объемное соотношение воды и спирта для приготовления раствора составило 1:1.

Был получен раствор $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Различные количества поливинилового спирта вносили в раствор при интенсивном перемешивании до получения различных концентраций ПВС: 1, 2, 3% по массе.

Раствор 15×10^{-3} моль $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ непрерывно перемешивали в течение 2 часов, поддерживая температуру ванны ~ 70 °С. Раствор NaOH (30×10^{-3} моль) по каплям добавляли в раствор и затем перемешивали в течение 2 ч при постоянной температуре. Таким образом, по реакции (9) был получен осадок $Zn(OH)_2$. Осадок промывали в дистиллированной воде 3 раза, фильтровали и сушили с помощью лабораторного сушильного оборудования

(Christ alpha 1-2 LD plus). Высушенный образец отжигали при температуре 150 °С. Оксид цинка формировался из гидроксида при нагревании.

2.2.5 Получение наночастиц оксида цинка с микродобавками марганца

Получение наночастиц оксида цинка, модифицированных марганцем, проводили по следующей методике. В раствор 50 мл деионизированной воды и 50мл этанола добавляли 45 мг $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ и непрерывно перемешивали в течение 1 часов при постоянной температуре ванны ~70 °С. В раствор добавляли 2 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и перемешивали 1 ч. Затем 845 мг NaOH по каплям добавляли в раствор и перемешивали в течение 2 ч при постоянной температуре. Осадок промывали в дистиллированной воде 3 раза, фильтровали и сушили с помощью лабораторного сушильного оборудования (Christ Alpha 1-2 LD plus). Полимеризация поливинилового спирта (ПВС) на поверхности наночастиц ZnO проводилась химическим методом путем добавления в раствор 90 мг ПВС.

2.2.6 Получение пленок на основе полипропилена, содержащих наночастицы оксида цинка

Для получения пленки на основе полипропилена (ПП) использовались лабораторные вальцы марки BL-6175-A производства Baorin Precision Instruments Co., Ltd (Китай). В каждый вал встроен нагревательный элемент. Ширину зазора между вальцами фиксировали в зависимости от требуемой толщины пленок. Полимер в виде гранул засыпали на предварительно разогретые до температуры 160 °С и приводимые в движение вальцы. При плавлении ПП образовывался вал расплава, полимер из которого распределялся по движущимся вальцам, как показано на схеме Рисунка 56. После расплавления полимера в него вводилось необходимое количество порошкового наполнителя. Равномерное распределение наполнителя

осуществлялось при перемешивании расплава в образовавшемся вале, из которого расплав распределялся по вальцам.

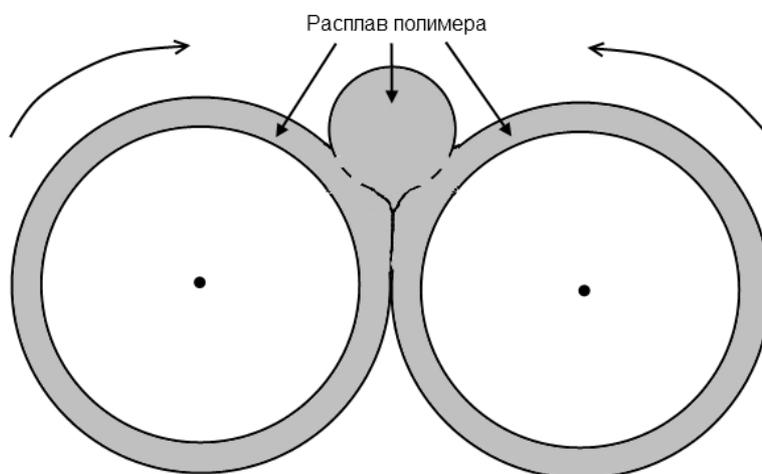


Рисунок 56 – Схема вальцевания полимера

После 15 минут вальцевания нагрев отключался для избежания окислительной деструкции полимера при высоких температурах. После охлаждения полимера вращение вальцов останавливали и получившуюся пленку снимали.

Таким образом, были получены пленки ПП и композитов ПП/ZnO толщиной 100 и 200 мкм.

Получение полимерных пленок проводилось в Научно-исследовательском центре «Композиционные материалы» НИТУ «МИСиС».

2.3 Фотоокислительная и термоокислительная деструкция

Фотоокисление пленок на основе ПП инициировали путем облучения с помощью ртутной лампы (Россия) УФ-излучением с длиной волны > 290 нм и интенсивностью на 340 нм $7,3 \text{ Вт/м}^2$ при комнатной температуре на воздухе на расстоянии 5 см от лампы в течение 5-60 минут. Максимальная освещенность на этом расстоянии измерялась с помощью универсального измерителя АТЕ-

9508 (АКТАКОМ, РФ) и составляла 5000 лк. Нагрев образца в ходе облучения УФ контролировался с помощью оптического цифрового пирометра «Питон-105» (ЭнергоАудит-2000, РФ).

Термоокисление пленок на основе ПП инициировали путем их выдержки в лабораторном сушильном шкафу Snol (Литва) при температуре 90 °С.

2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование пленок на основе ПП до и после воздействия УФ-излучения проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000 (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ при разном увеличении.

2.5 Атомно-силовая микроскопия

Исследование топографии поверхности пленок на основе ПП до и после воздействия УФ-излучения проводили с помощью атомно-силового микроскопа AIST-NT Smart SPM (США) в полуконтактном режиме с амплитудой колебания кантилевера 100 нм и скоростью сканирования 1 Гц.

Исследование микроструктуры образцов проводилось совместно с сотрудником Учебно-научного центра «Международная школа микроскопии» Горшенковым М.В.

2.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Для проведения структурных исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония) (разрешение по точкам 2,3 Å, по линиям – 1,4 Å, максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ; качестве источника электронов используется катод LaB₆, минимальный диаметр электронного пучка в режиме просвета составляет 20 нм).

Исследование микроструктуры образцов проводилось совместно с сотрудником Научно-исследовательского центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» Ф.О.Миловичем.

2.7 Рентгенофазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ нанопорошков оксида цинка осуществляли на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK α -radiation, 1.54178 Å) и на настольном рентгеновском дифрактометре «Дифрей» (CrK α -radiation, 2.2909 Å). Фазовый анализ проводился по стандартной методике [232-234]. Съёмку проводили со скоростью два градуса в минуту. Количественный анализ проводили методом аппроксимации экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Расчет размера блоков производился на основании данных анализа уширения рентгеновских линий по формуле Селякова-Шеррера.

Рентгенофазовый анализ пленок ПП и ПП+1 % ZnO осуществляли на настольном рентгеновском дифрактометре «Дифрей» (CrK α -radiation, 2.2909 Å).

Исследования образцов проводились совместно с сотрудником кафедры физического материаловедения НИТУ «МИСиС» к.т.н. Щетининым И.В. и аспирантом кафедры Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» Архиповым Д.И.

2.8 Анализ величины дзета-потенциала

Для анализа стабильности в жидкой среде полученные наночастицы были проанализированы с помощью определения дзета-потенциала на установке ZetaSizer Nano ZS” (ZEN 3600) (Malvern Instruments Ltd., England) при комнатной температуре (25°C).

2.9 Измерение величины удельной поверхности материалов

Удельную поверхность наночастиц измеряли на анализаторе NOVA фирмы Quantachrome instruments (США) по методу БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Погрешность измерений величины $S_{уд}$ составляет 3 %.

Средние размеры агрегатов определяли по данным измерений величины удельной поверхности, предполагая, что частицы имеют сферическую форму:

$$D_{ср} = \frac{6}{\rho \cdot S}, \quad (6)$$

где D – средний размер агрегатов, м;

ρ – плотность материала, кг/м³;

S – удельная поверхность, м²/кг.

2.10 Количественный анализ слоя силана на поверхности наночастиц ZnO

Для определения количества кремния на поверхности нанопорошка оксида цинка проводился количественный анализ на спектрометре iCAP 6300 Radial View фирмы Inc. Thermo Fisher Scientific, использовался спектральный атомно-эмиссионный метод анализа с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) (спектральный диапазон: 166 – 847 нм; разрешение 7 пм на длине волны 200 нм; твердотельный генератор (CID86) с частотой 27,12 МГц и мощностью 750–1600 Вт).

Анализ проводился следующим образом. Навеску пробы массой 0,1 г растворяли в 10 см³ царской водки при нагревании и переводили в колбу объемом 1000 см³. стакан, в котором растворялась проба, обмывали 90 см³ царской водки. Раствор в колбе доводили водой до метки.

2.11 ИК-спектроскопия

Исследования полимерных пленок ПП, а также композитов ПП/ZnO, подвергнутых облучению УФ, методом ИК-спектроскопии проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (спектральный диапазон 4000-450 см^{-1} , разрешение 0,9 см^{-1} , точность по волновому числу 0,01 см^{-1}).

По инфракрасным спектрам поглощения можно установить строение молекул полимерной матрицы. По числу и положению пиков в ИК-спектрах поглощения можно проводить качественный анализ, а по интенсивности полос поглощения – количественный анализ.

В ИК-спектрах полимеров выделяют три основные области [235]:

- 4000 – 2500 см^{-1} . Область валентных колебаний простых связей X–H: O–H, N–H, C–H, S–H;

- 2500 – 1500 см^{-1} . Область валентных колебаний кратных связей X=Y, X≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N;

- 1500 – 500 см^{-1} . Область валентных колебаний простых связей X–Y: C–C, C–N, C–O и деформационных колебаний простых связей X–H: C–H, O–H, N–H.

Эта область также называется «областью отпечатков пальцев», так как положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения.

В данной работе ИК-спектроскопия применялась для анализа стабильности химических связей полимерной матрицы ПП в полимерной пленке после облучения УФ.

Для проведения качественного анализа использовался метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). НПВО – явление, основанное на проникновении световой волны из оптически более плотной среды 1 (с показателем преломления n_1) в менее плотную среду 2 (с показателем преломления n_2) на глубину порядка длины световой волны l в

условиях полного внутреннего отражения, т. е. при падении света на границу раздела сред под углом q , большим критического $q_{кр} = \arcsin n_{21}$ ($n_{21} = n_2/n_1$). НПВО заключается в том, что коэффициент отражения R становится меньше единицы вследствие поглощения света в слое, в который проникает волна, падающая на отражающую среду. Величина ослабления $A = 1 - R$ отражённой волны зависит от поляризации падающей волны, а также пропорциональна показателю поглощения κ_2 второй среды.

Для количественной оценки структурных изменений полимера после облучения УФ определялся индекс окисления (ИО). В высокоокисленных образцах наблюдается поглощение в диапазоне волновых чисел 1680-1800 см^{-1} , которое, как известно, характерно для химических связей карбонильных групп, таких как кетоны, сложные эфиры, альдегиды и кислоты. Количественный анализ осуществлялся путем расчета высоты пика соответствующих колебаний. Затем эти значения нормировались на внутренний стандарт толщины (линия поглощения, линейно зависящая от толщины образца), чтобы получить безразмерное значение, которое зависит от длины пути луча, то есть от толщины образца. В качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса около 1375 см^{-1} . Расчет проводился по методу базовой линии (Avella и др., 2001):

$$ИО = \frac{\text{Площадь пика карбонильной группы}}{\text{Площадь пика } 1375 \text{ см}^{-1}}, \quad (7)$$

2.12 Оптические свойства

Оптические свойства дисперсий нанопорошков оксида цинка исследовались при помощи спектрофотометра марки «Helios Alpha» (Thermo Spectronic). В качестве источников излучения в приборе используются вольфрамовая галогенная лампа (длина волны 325 – 1100 нм) и дейтериевая лампа (длина волны 190 – 325 нм). Для спектральных исследований

использовался метод сканирования диапазона, который позволяет измерить поглощение (оптическую плотность), пропускание в процентах и интенсивность в диапазоне от 190 нм до 1100 нм. Спектры пропускания снимались в диапазоне 190 – 1100 нм. В качестве фоновой жидкости была использована дистиллированная вода и этиловый спирт.

2.13 Дифференциальная сканирующая калориметрия

В процессе облучения УФ полимер подвергается деструкции, которая может сказаться на его свойствах. Для исследования влияния УФ-излучения на деструкцию и степень кристалличности ПП был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные теплофизические характеристики пленок ПП и композитов ПП+0.5% ZnO и ПП+1 % ZnO после 60 мин облучения УФ сравнивались с кривыми ДСК, полученными для необлученных пленок.

Измерения теплофизических характеристик проводились согласно методикам ASTM D 3417-83, D 3418-82 на приборе NETSCH DSC 204 F1 в алюминиевых тиглях в токе инертного газа – аргона. Масса образца 3 мг. Температурный режим: нагрев от 35 °С до 180 °С со скоростью 10 °С/ мин, выдержка образца при 180 °С в течение 5 минут, охлаждение до 35 °С со скоростью 10 °С/ мин.

Относительная степень кристалличности по ДСК рассчитывалась, как отношение теплового эффекта плавления экспериментального образца к тепловому эффекту 100 % кристаллического ПП, который составляет 209 Дж/г.

2.14 Определение прочности при растяжении

Образцы для испытаний на растяжение представляли собой прямоугольные образцы пленок ПП (толщиной 150-200 мкм) в соответствии с ГОСТ 14236-81 [236]. Измерение предела прочности, предела текучести,

относительного удлинения образца и модуля Юнга при растяжении проводили по ГОСТ 14236-81 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z 020, используя образцы размером 100×25 мм (длина рабочей части 30 мм, скорость движения активных захватов 10 мм/мин). Геометрические размеры образцов определялись микрометром типа МК-25-1.

2.15 Оценка токсичности наночастиц оксида цинка

Оценка токсичности наночастиц оксида цинка проводилась на основании результатов опытов *in vitro*. Исследования гемолитической и цитотоксической противоопухолевой активности модифицированных нанопорошков оксида цинка проводились ведущим научным сотрудником Российского онкологического научного центра им. Н. Н. Блохина, д.б.н. Анисимовой Н.Ю.

Оценка уровня индуцированного гемолиза (ИГ), характеризующего степень лизиса эритроцитов, сопряженного с выходом гемоглобина во внеклеточное пространство, после коинкубации клеточной взвеси с испытуемыми образцами нанопорошков оксида цинка *in vitro* проводилась в изотоническом солевом растворе при температуре 37 °С. Использовалась кровь здоровых доноров.

Оценка цитотоксичности тестируемых образцов нанопорошков оксида цинка для иммунокомпетентных клеток крови здоровых доноров, отражающей степень угнетения функциональной активности лейкоцитов, сопряженная с изменением ферментативной активности их митохондрий, после коинкубации клеточной взвеси с испытуемыми нанопорошками *in vitro* проводилась в культуральной питательной среде при температуре 37 °С.

3 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

На основании обзора, приведенного в Главе 1, сделан вывод, что для получения нанопорошков оксида цинка перспективным является метод химического осаждения, позволяющий модифицировать поверхность наночастиц, варьируя параметры химических реакций непосредственно в процессе синтеза. Метод имеет ряд преимуществ за счет простоты реализации и воспроизводимости результатов.

Для изменения оптических свойств оксида цинка были предложены следующие методы модифицирования наночастиц: силанирование поверхности, модифицирование полимером и введение легирующей добавки. Причем, последние два метода модифицирования возможно проводить непосредственно в процессе синтеза наночастиц, как это описано далее в данной главе.

3.1 Теоретический расчет оптимальных размеров наночастиц ZnO

Был проведен теоретический расчет оптимальных размеров наночастиц ZnO, обеспечивающих достижения требуемых характеристик. В приведенном в Главе 1 литературном обзоре показано, что 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-излучения 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. По соотношению (8) это соответствует частицам с шириной запрещенной зоны 3.88 эВ, что следует из расчета (9).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (8)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, эВ;

h – постоянная Планка ($4,136 \cdot 10^{-15}$ Дж·с);

c – скорость света, м/с;

λ – длина волны, нм.

$$\frac{12,405 \cdot 10^{-7}}{320 \cdot 10^{-9}} = 3,88 \quad (9)$$

Зная эту величину и ширину запрещенной зоны для массивного ZnO, по формуле (10) был оценен минимальный размер наночастиц ZnO, обеспечивающий поглощение в заданном диапазоне.

$$\Delta E_g = \frac{\eta^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} - \frac{0,124e^4}{\eta^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right)^{-1}, \quad (10)$$

где ΔE_g – разница между E_g наноразмерного и массивного ZnO (E_g массивного 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 ϵ , ϵ_0 – диэлектрические проницаемости оксида цинка ($\epsilon = 8,5$) и дисперсионной среды ($\epsilon = 80$), соответственно.

$$\frac{(6,582 \cdot 10^{-16})^2 \cdot 3,14^2}{2R^2} \cdot \left(\frac{1}{9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 0,26} + \frac{1}{9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 0,59} \right) - \frac{1,8(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,5 \cdot 80 \cdot R} - \frac{0,124(1,602 \cdot 10^{-19})^4}{(6,582 \cdot 10^{-16})^2 (4 \cdot 3,14 \cdot 8,5 \cdot 80)^2} \cdot \left(\frac{1}{9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 0,26} + \frac{1}{9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 0,59} \right)^{-1} \quad (11)$$

$$\frac{9,86 \cdot 43,323 \cdot 10^{-32}}{2R^2} \cdot (0,422 \cdot 10^{31} + 0,186 \cdot 10^{31}) - \frac{4,62 \cdot 10^{-38}}{8540,8 \cdot R} - \frac{0,817 \cdot 10^{-76}}{72945264 \cdot 42,323 \cdot 10^{-32}} \cdot \frac{1}{0,608 \cdot 10^{31}} \quad (12)$$

$$\frac{213,58 \cdot 10^{-32}}{R^2} \cdot 0,608 \cdot 10^{31} - \frac{54,09 \cdot 10^{-43}}{R} - 4,25 \cdot 10^{-85} \quad (13)$$

$$\frac{12,99}{R^2} - \frac{54,09 \cdot 10^{-43}}{R} - 4,25 \cdot 10^{-85} = 3,88 - 3,2 = 0,68 \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, что край поглощения УФ на длине волны 320 нм соответствует размеру наночастиц $R = 4,5$ нм. Следовательно, с учетом теории Ми, размер нанопорошков ZnO должен находиться в диапазоне 4.5 – 100 нм.

3.2 Силанирование поверхности наночастиц оксида цинка

Для увеличения стабильности наночастиц оксида цинка к агрегации перспективным методом является силанирование поверхности. Модифицирование поверхности нанопорошков путем осаждения силана позволяет не только увеличивать равномерность распределения наночастиц в жидкой среде или в объеме полимерной матрицы, но и влиять на оптические свойства растворов, содержащих наночастицы, что будет описано далее в Главе 5.

Силанирование предлагается проводить 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС), который широко применяется для модифицирования поверхности оксидов металлов. В случае же применения наночастиц оксида цинка при контакте с кожей человека, данный модификатор не будет вызывать токсического действия. Результаты оценки токсичности нанопорошков, полученных по разработанной методике, приведены в Главе 6.

Исходным материалом для получения наночастиц с силанированной поверхностью являлся ультрадисперсный порошок оксида цинка производства “Nanostructured & Amorphous Materials”, Inc. со средним размером частиц 50 нм, полученный методом PVD. Модифицирование нанопорошка оксида цинка проводили в водном растворе 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) 95% (Производитель ООО «Пента-91») путем формирования на поверхности частиц мономолекулярного силанового слоя [237] с коэффициентом заполнения 0,5-0,7. Необходимое количество модификатора рассчитывалось по предложенной формуле (15):

$$N = m_{\text{пор}} \cdot M_{\text{сил}} / (S_m \cdot D \cdot \rho \cdot N_A), \quad (15)$$

где N – количество силана; $m_{\text{пор}}$ – масса порошка; S_m – площадь прикрепления молекулы силана; D – диаметр частиц; ρ – плотность материала; N_A – число Авогадро; $M_{\text{сил}}$ – молекулярная масса силана.

Модифицированный порошок промывался дистиллированной водой и сушился в сушильном шкафу при температуре 80 °С. Температура сушки была определена путем термогравиметрического анализа порошка. При данной температуре не происходят фазовые превращения, и не развивается процесс коагуляции частиц порошка, тем самым сохраняется его высокая дисперсность, но при этом удаляется оставшаяся вода. Анализ состава порошков до и после модификации проводился при помощи ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Результаты рентгеновских исследований нанопорошка оксида цинка представлены на Рисунке 57. При введении модификатора изменения дифракционного профиля не происходило, т.е. он не оказывал существенного влияния на состав системы. Экспериментальные образцы имеют гексагональную вюрцитовую структуру ZnO (тип В4, структурный тип hP4/3) с пространственной группой $R\bar{6}_{3mc}$. Сильные и узкие дифракционные пики свидетельствуют о высокой кристалличности порошков. Значения рассчитанных параметров решетки: $a = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,206 \text{ \AA}$.

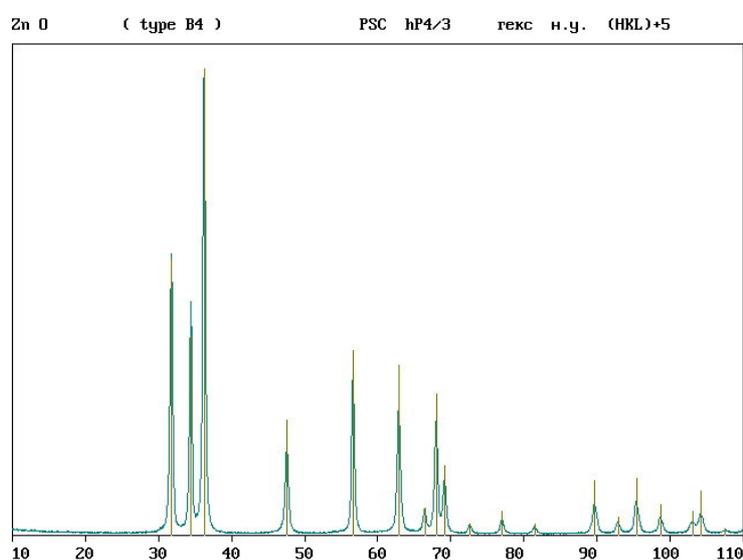


Рисунок 57 – Дифрактограммы ультрадисперсных порошков оксида цинка, полученных PVD методом, до и после модификации поверхности 3-аминоприпилтриэтоксисиланом (АПТЭС)

С помощью полученных ИК-спектров был проведен качественный анализ, который заключался в выявлении связи Zn-O-Si на поверхности частиц. Для этого, для сравнения, были получены ИК-спектры модифицированного и немодифицированного порошков оксида цинка, как показано на Рисунке 58. На верхнем спектре видны полосы, относящиеся только к связи Zn-O, в то время как на нижнем спектре модифицированного оксида цинка видны полосы, характеризующие связь Si-O-Si в силане, в районе волновых чисел 1087 см^{-1} и 1033 см^{-1} и, что самое главное, возникает полоса в районе 933 см^{-1} ,

описывающая связь Zn-O-Si. Следовательно, по появлению данной полосы можно судить о возникновении поверхностной связи модификатора и наночастицы оксида. В данном случае видна именно поверхностная связь, так как для получения ИК-спектров был выбран метод НПВО. Данная методика в дальнейшем успешно использовалась для анализа присутствия модификатора на поверхности частиц.

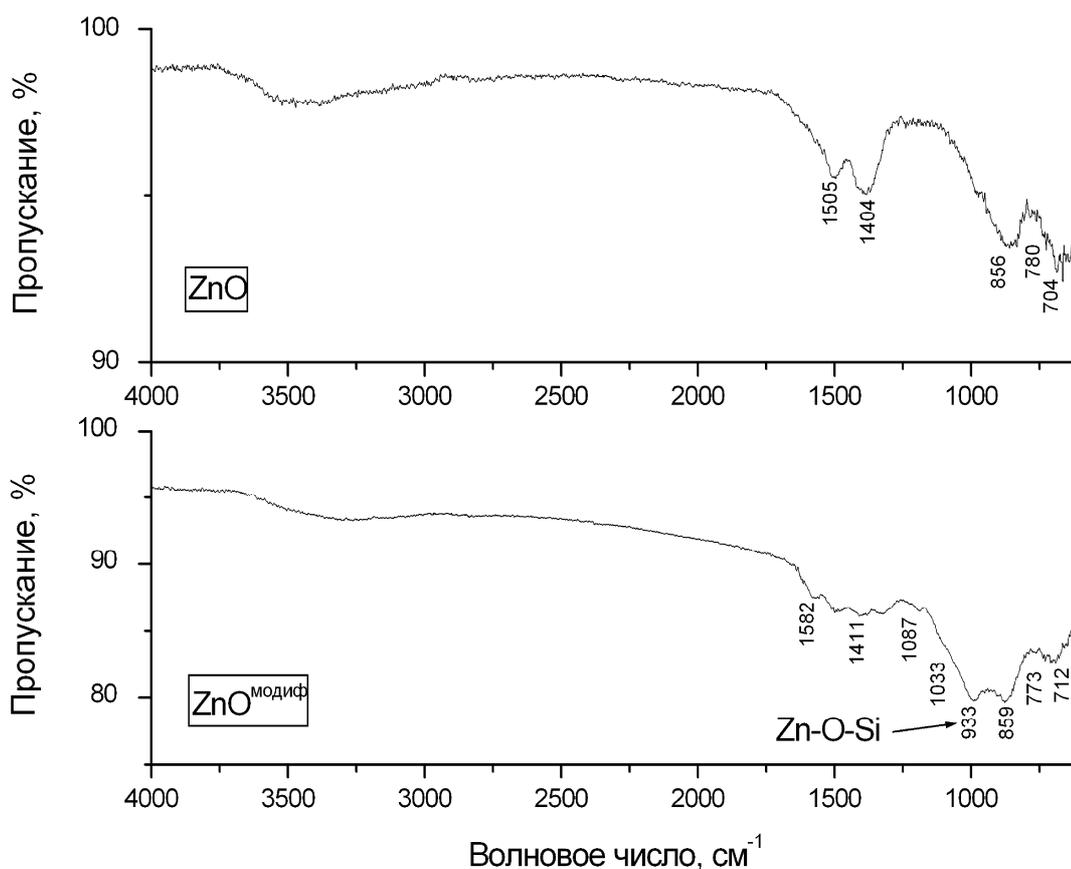


Рисунок 58 – ИК-спектры немодифицированного (вверху) и модифицированного (внизу) нанопорошков оксида цинка

Атомно-эмиссионной спектроскопией был проведен количественный анализ, который заключался в определении степени покрытия нанопорошка оксида цинка молекулами аппрета. По результатам анализа был получен следующий результат: 1,9 % Si – 98,1 % ZnO масс. Было рассчитано количество кремния: $1,9/28 = 0,07$ моль, и найдено количество атомов: $0,07 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} =$

$4085 \cdot 10^{19}$ ат. Исходя из результатов анализа удельной поверхности, было установлено, что поверхность оксида цинка составляет 5000 м^2 . Тогда площадь прикрепления одной молекулы составляет $5000/4085 \cdot 10^{19} = 1,22 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{ат}$. Известно, что площадь прикрепления молекулы силана на поверхности оксида цинка составляет $2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{ат}$. Тогда, при сопоставлении теоретического и расчетного результатов, получим, что степень покрытия поверхности оксида цинка монослоем силана составляет 60 %. Из литературы известно, что для обеспечения агрегативной устойчивости необязательно стопроцентное закрытие всей поверхности дисперсной частицы адсорбционным слоем силана, а достаточно 40 – 60 % [238].

Модификация поверхности нанопорошка оксида цинка приводит также к изменению внешнего вида их дисперсий, как видно на фотографии, представленной на Рисунке 59. При одинаковой концентрации наночастиц в воде дисперсия, содержащая модифицированные 3-аминопропилтриэтоксисиланом нанопорошки ZnO, более прозрачна в видимой области спектра. Это подтверждает факт увеличения стабильности нанопорошка к агрегации в воде.

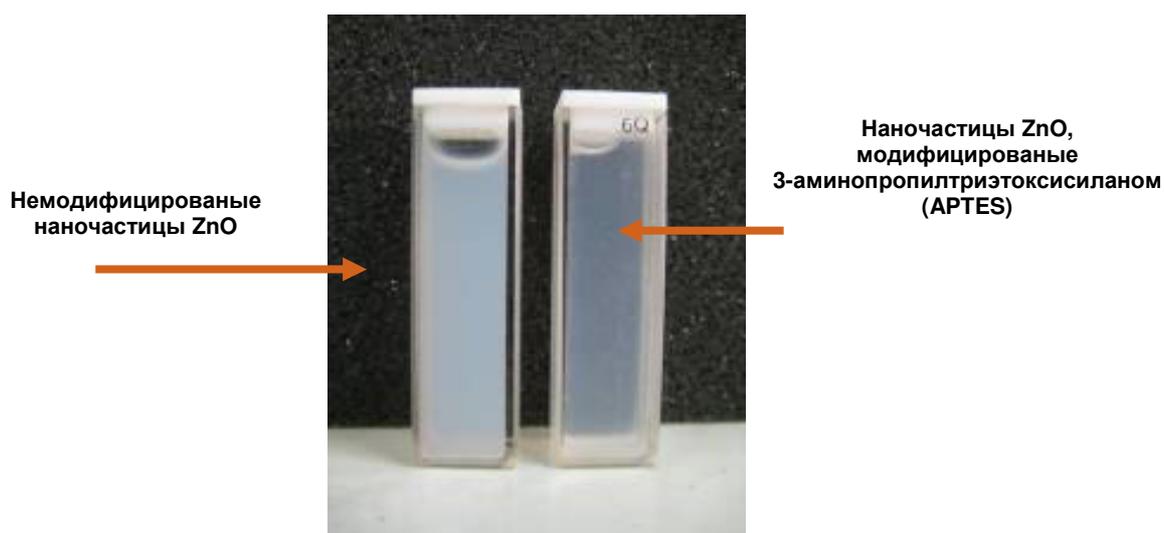


Рисунок 59 – Внешний вид дисперсий оксида цинка в воде, содержащих немодифицированные и модифицированные нанопорошки

3.3 Химический синтез наночастиц оксида цинка

Нанопорошки оксида цинка, нанопорошки с микродобавками марганца, и нанопорошки, модифицированные полимером (ПВС), были получены разработанным методом, заключающимся в проведении химического синтеза наночастиц в присутствии модифицирующего агента. Общая схема синтеза нанопорошка оксида цинка представлена на схеме Рисунка 60.

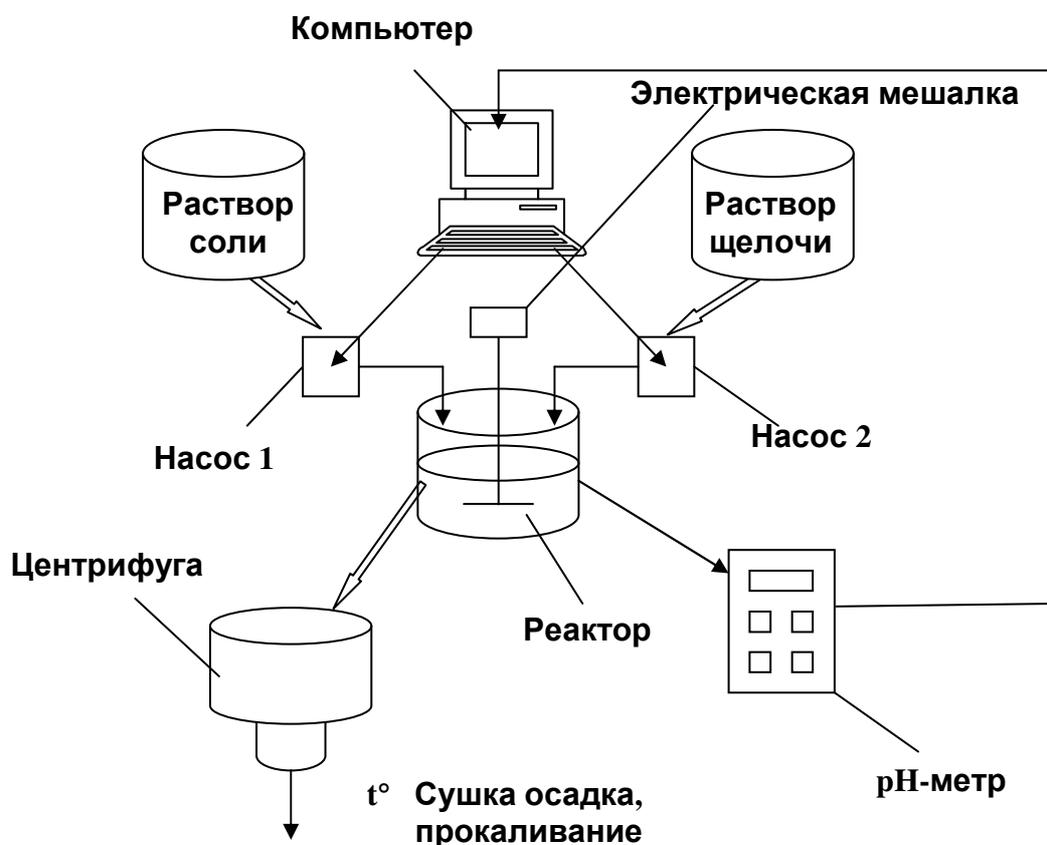


Рисунок 60 – Схема процесса синтеза нанопорошка оксида цинка методом осаждения гидроксида из раствора соли с последующим прокаливанием (НИТУ «МИСиС»)

Раствор 15×10^{-3} моль $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ непрерывно перемешивали в течение 2 часов, поддерживая температуру ванны ~ 70 °С. Раствор NaOH (30×10^{-3} моль) по каплям добавляли в раствор и перемешивали в течение 2 ч при постоянной температуре. Таким образом, по реакции (16) был получен

осадок $Zn(OH)_2$. Осадок промывали в дистиллированной воде 3 раза, фильтровали и сушили с помощью лабораторного сушильного оборудования (Christ alpha 1-2 LD plus). Каждый высушенный образец кальцинировали при температуре 150 °С. Оксид цинка формировался из гидроксида при нагревании по реакции (17).



Структурные особенности синтезированных нанопорошков оксида цинка до и после модификации были изучены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), а также проведена оценка значения дзета-потенциала наночастиц в воде.

Дифрактограмма нанопорошка ZnO , полученного методом химического осаждения, представлена на Рисунке 61. Дифракционные пики нанопорошка относятся к структуре вюрцита ZnO (тип В4, структурный hP4/3) с пространственной группой $P6_{3mc}$. Сильные и узкие дифракционные пики свидетельствуют о высокой кристалличности полученных порошков. Значения параметров решетки: $a = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,206 \text{ \AA}$. Примесей не наблюдалось. Средний размер ZnO кристаллитов по данным рентгеноструктурного анализа составил $377 \pm 10 \text{ \AA}$. Размер частиц, определенный из анализа ПЭМ, оказался больше, чем размер кристаллитов, в 2 раза.

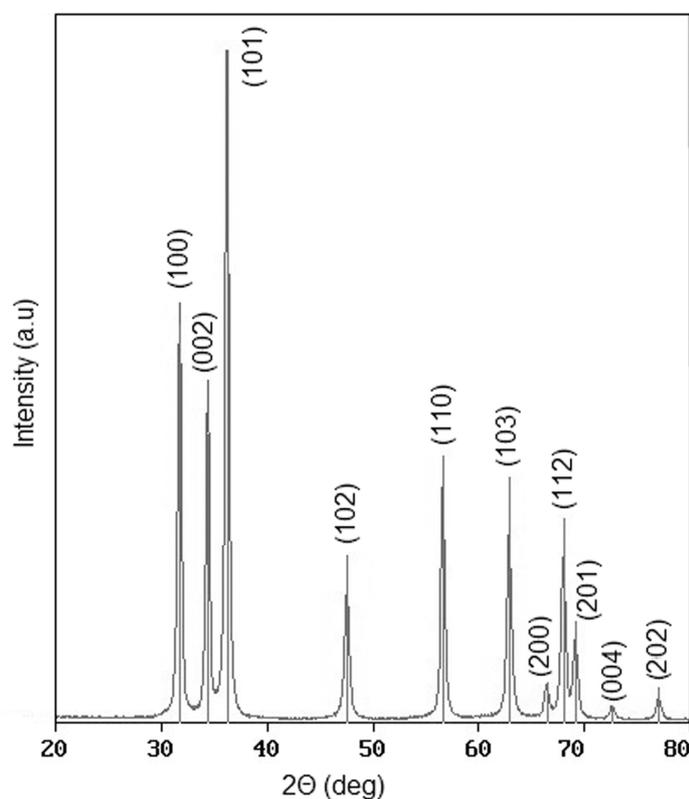


Рисунок 61 – Дифрактограмма порошка оксида цинка, полученного методом химического осаждения

3.3.1 Модифицирование поливиниловым спиртом

Стабильность наночастиц оксида цинка к агрегации можно увеличить за счет модифицирования поливиниловым спиртом (ПВС). Стабилизация наночастиц позволяет не только улучшать стабильность оптических свойств наночастиц и способствовать их равномерному распределению в растворе или полимерной матрице, но и увеличивать их биоинертность, что также важно в случае применения наночастиц в изделиях, контактирующих с кожей человека. Фотокаталитическая активность наноразмерного оксида цинка приводит к тому, что в случае добавления его, например, в солнцезащитные средства необходимо наносить инертные покрытия, направленные на ограничение генерации АФК при воздействии ультрафиолетового излучения. А, как известно, токсичность (вызывание патологических и функциональных изменений), которая может возникнуть в результате воздействия УФ-

абсорберов на основе ZnO, связана с образованием АФК и свободных радикалов [226].

Модифицирование поливиниловым спиртом поверхности наночастиц ZnO проводилась химическим методом в атмосфере азота. Все химические реагенты, используемые в экспериментах, относятся к классу особо чистых, поэтому их дополнительная очистка не проводилась. В качестве растворителя использовали этанол и деионизированную воду. Объемное соотношение воды и спирта для приготовления раствора составило 1:1.

Был получен раствор $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Различные количества поливинилового спирта вносили в раствор при интенсивном перемешивании до получения различных концентраций ПВС: 1, 2, 3% по массе.

Раствор 15×10^{-3} моль $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ непрерывно перемешивали в течение 2 часов, поддерживая температуру ванны ~ 70 °С. Раствор NaOH (30×10^{-3} моль) по каплям добавляли в раствор и затем перемешивали в течение 2 ч при постоянной температуре. Таким образом, по реакции (5) был получен осадок $Zn(OH)_2$. Осадок промывали в дистиллированной воде 3 раза, фильтровали и сушили с помощью лабораторного сушильного оборудования (Christ alpha 1-2 LD plus). Высушенный образец отжигали при температуре 150 °С. Оксид цинка формировался из гидроксида при нагревании. Таким образом, получались частицы ZnO, модифицированные ПВС.

На Рисунке 62 (а, в) показаны ПЭМ изображения нанопорошков оксида цинка до и после осаждения ПВС. Гистограмма распределения модифицированных полимером наночастиц по размерам, как показано на Рисунке 62 (б), демонстрирует достаточно широкое распределение, хотя средний размер, найденный из гауссова распределения, составляет ~ 50 нм (диаметр, D) для 1 масс. % ПВС. Средний размер наночастиц, оцененный с помощью ПЭМ, составляет $D \sim 60 \pm 8$ нм в случае 2, 3 мас. % ПВС, соответственно. Очевидно, что концентрация ПВС не оказывает существенного влияния на размер наночастиц.

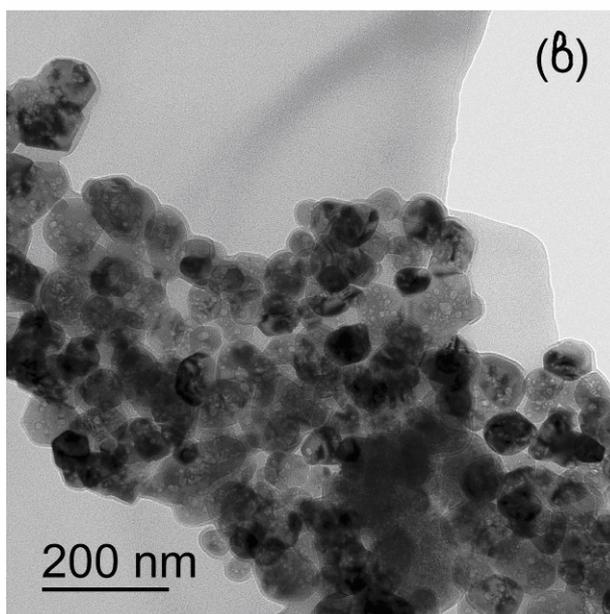
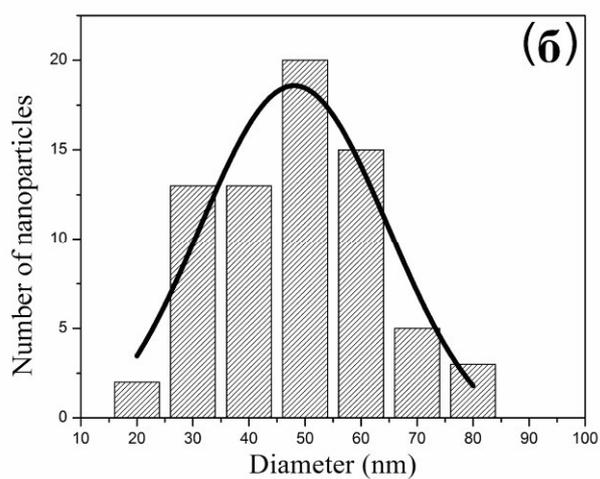
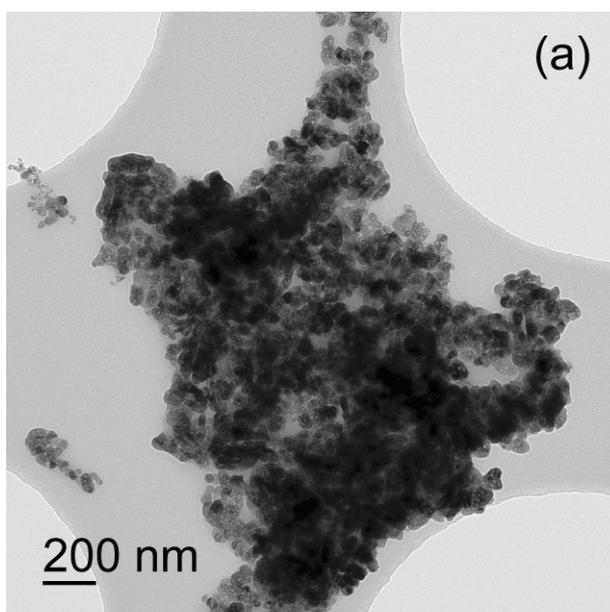


Рисунок 62 – ПЭМ изображение наночастиц ZnO до модифицирования ПВС (а), гистограмма распределения наночастиц по размерам (б), ПЭМ изображение наночастиц ZnO, модифицированных ПВС (в)

Плоскости кристаллической решетки отчетливо наблюдаются в нанопорошках ZnO-ПВС, как это видно на микрофотографии Рисунка 63, полученной методом просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы оксида цинка окружены оболочкой ПВС со средней толщиной слоя ~ 2 нм.

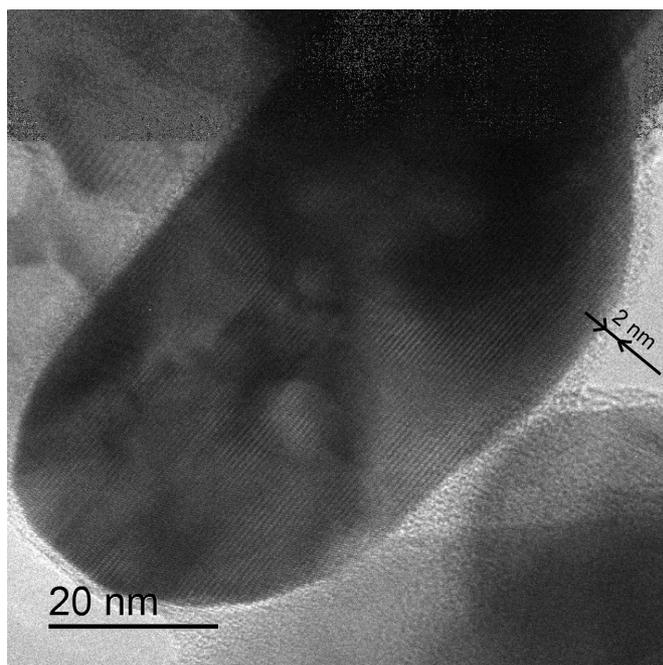


Рисунок 63 – ПЭМ изображение частицы ZnO, окруженной оболочкой из поливинилового спирта (ПВС)

Анализ дифрактограмм нанопорошков ZnO, модифицированных полимером (1, 2, 3 масс. % ПВС), и модифицированных АПТЭС, не выявил различий в положении пиков. Характерные дифрактограммы представлены на Рисунке 64. Дифракционные пики всех нанопорошков относятся к структуре вюрцита ZnO (тип В4, структурный hP4/3) с пространственной группой $R\bar{6}_{3mc}$. Таким образом, способ стабилизации наночастиц (модификация поверхности силаном и полимером) не оказывает существенного влияния на структуру наночастиц и их морфологию.

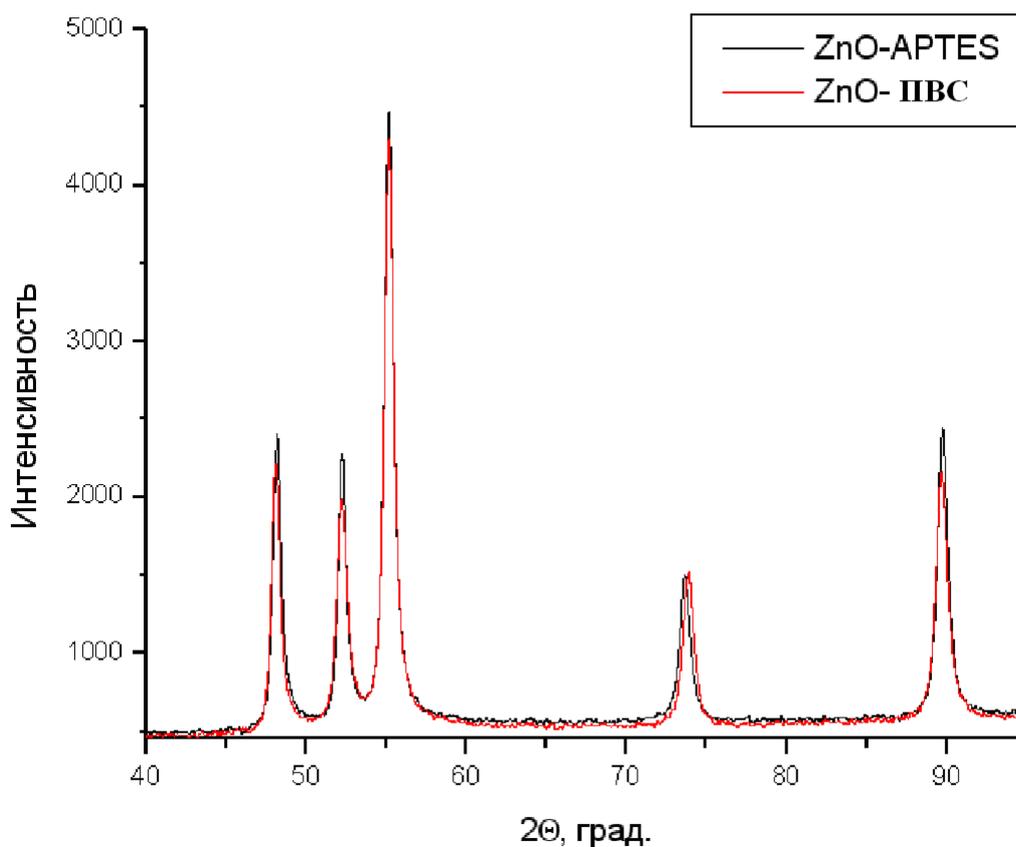


Рисунок 64 – Дифрактограмма ZnO, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС), и ZnO, модифицированного поливиниловым спиртом (ПВС)

3.3.2 Введение микродобавок марганца в наночастицы оксида цинка

На основании описанного в Главе 1, было предложено производить введение микродобавок марганца в оксида цинка. Легирование является перспективным методом изменения оптических свойств оксидов металлов. Легирование марганцем уменьшает эффективную ширину запрещенной зоны, что сопровождается красным смещением в оптическом поглощении наночастиц. Дзета-потенциал оксида цинка с микродобавками марганца в воде увеличивается. Все это может способствовать не только стабилизации оптических свойств наночастиц, но и изменению характера поглощения УФ-

излучения, что особенно важно при использовании наночастиц оксида цинка, как светостабилизаторов.

Процесс синтеза нанопорошков ZnO с микродобавками марганца проведенный методом химического осаждения, описан далее. В качестве растворителя использовали этанол и деионизированную воду. Объемное соотношение воды и спирта для приготовления раствора составило 1:1. В раствор добавляли $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ и непрерывно перемешивали, поддерживая температуру ванны ~ 70 °С. В раствор добавляли $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и перемешивали 1 ч. Затем по каплям добавляли NaOH в раствор и перемешивали в течение 2 ч при постоянной температуре. Осадок промывали в дистиллированной воде, фильтровали и сушили. Модифицирование ПВС поверхности наночастиц ZnO проводилась химическим методом в атмосфере азота. Таким образом, получались частицы ZnO с микродобавками марганца и модифицированные ПВС.

Анализ микрофотографии нанопорошка оксида цинка с микродобавками марганца (Рисунок 65), полученной методом просвечивающей электронной микроскопии, показал, что средний размер полученных наночастиц составляет 90 нм.

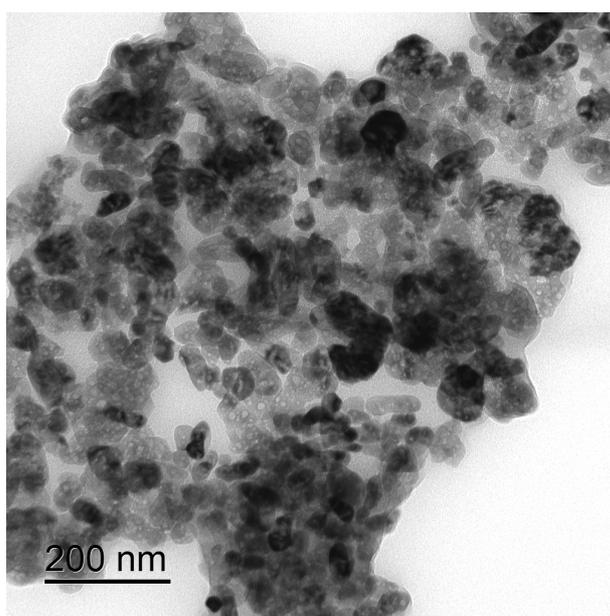
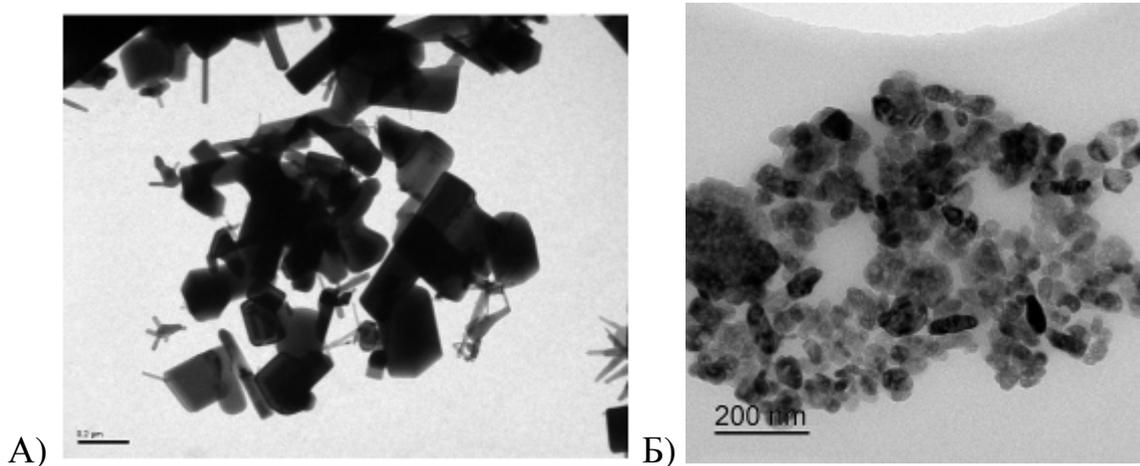


Рисунок 65 – ПЭМ изображение наночастиц ZnO с микродобавками марганца

Таким образом, был проведен структурный анализ синтезированных нанопорошков, определен средний размер частиц, исходя из результатов микроскопического анализа и его сравнения со значениями, полученными путем вычисления из экспериментальных данных измерения удельной поверхности нанопорошка.

На Рисунке 66 (А-Е) для сравнения представлены микрофотографии нанопорошков оксида цинка, полученных различными методами. Частицы субмикронного порошка имеют несимметричную, преимущественно прямоугольную, форму со средним размером частиц 400 нм. Частицы нанопорошков также имеют как равноосную, так и вытянутую форму. Можно сделать вывод, что модифицирование нанопорошков поливиниловым спиртом и введение микродобавок марганца в ходе химического синтеза не приводит к существенному изменению морфологии и структуры наночастиц ZnO. То же самое относится и к нанопорошкам, модифицированным 3-аминопропилтриэтоксисиланом.



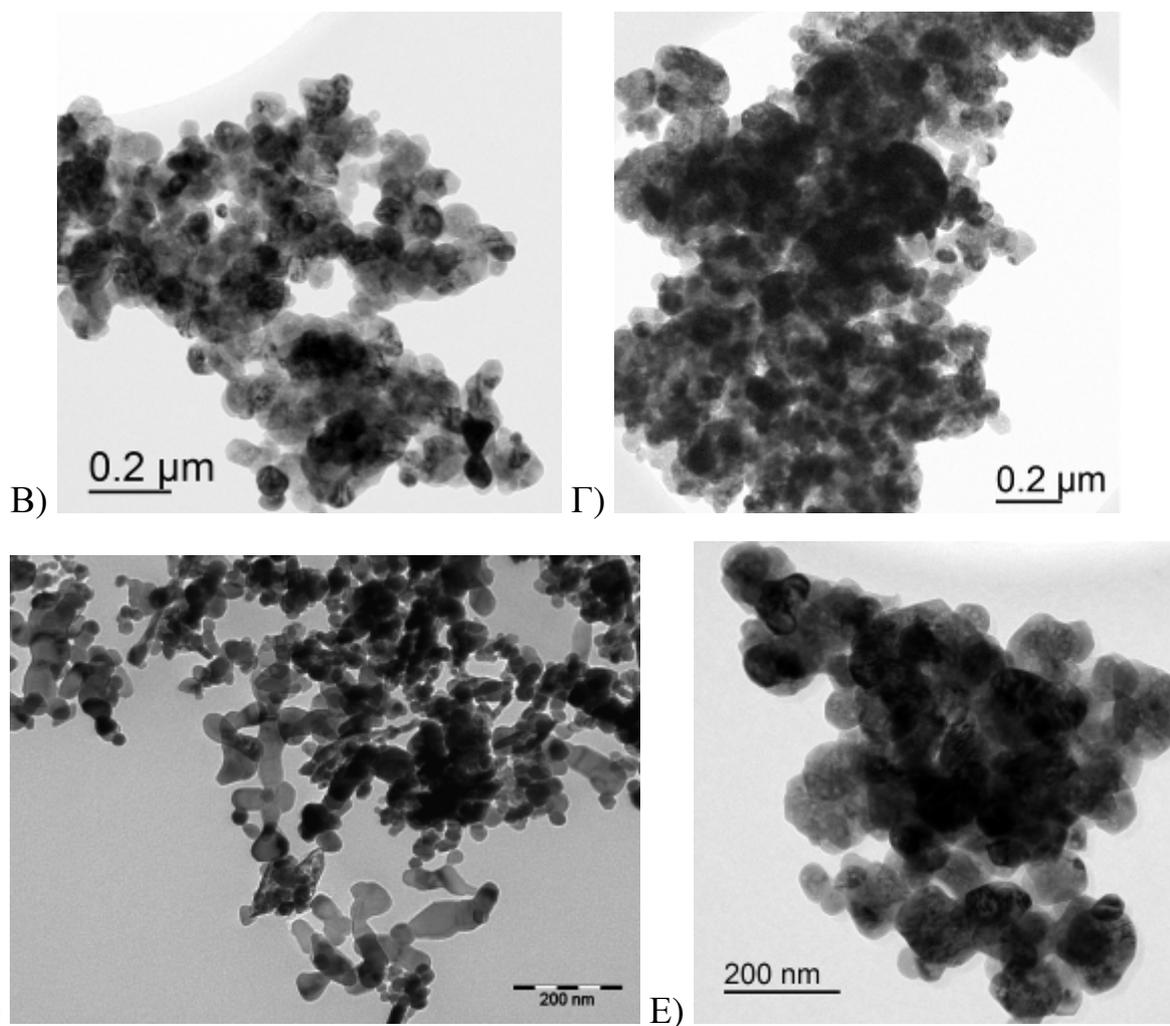


Рисунок 66 – Микрофотографии субмикронного порошка оксида цинка (А); наночастиц оксида цинка, модифицированных ПВС: 1 масс. % (Б), 2 масс. % (В), 3 масс. % (Г), модифицированных АПТЭС (Д), с микродобавками марганца (Е)

Однако, модифицирование поверхности оказывает существенное влияние на стабильность наночастиц к агрегации в растворе. Это выражается в изменении значения величины дзета-потенциала наночастиц ZnO в воде, в зависимости от метода их модифицирования.

Таблица 1 – Значение дзета-потенциала модифицированных наночастиц ZnO в воде

	Дзета-потенциал (мВ)
ZnO	17.6
ZnO-ПВС, 1%	31.7
ZnO-ПВС, 2%	32.4
ZnO-ПВС, 3%	32.7
ZnO:Mn-ПВС	32.0
ZnO-АПТЭС	45.3

Значение дзета-потенциала характеризует стабильность частиц оксида в жидкой среде. Стабильность коллоида является важным параметром и заключается в способности частиц не агрегировать, т.к. агрегирование мешает пропусканию излучения в видимой области спектра. Электрической характеристикой ДЭС является потенциал ϕ . Нами рассматривается только электрокинетический потенциал, или дзета-потенциал, так как именно он характеризует стабильность в жидкой среде. Этот потенциал соответствует плоскости скольжения и является частью потенциала диффузного слоя. Плоскость скольжения образуется в результате того, что при движении дисперсных частиц наиболее удаленная часть диффузного слоя не участвует в движении, а остается неподвижной. Поэтому появляется нескомпенсированность поверхностного заряда частицы и становятся возможными электрокинетические явления. Чем больше дзета-потенциал, тем сильнее отталкиваются частицы. Следовательно, предотвращается их агрегация.

Модифицированные наночастицы ZnO являются стабильными и имеют дзета-потенциал > 30 мВ (немодифицированный ZnO: 17.6 мВ), как это показано в Таблице 1. Все модифицированные поливиниловым спиртом нанопорошки, включая нанопорошки с микродобавками марганца, имеют близкий дзета-потенциал (около 32 мВ). Наибольшее же значение дзета-потенциала

демонстрируют наночастицы ZnO, модифицированные АПТЭС: 45.3 мВ. Это указывает на их стабильность к агрегации, а значит, и на стабильность оптических свойств в растворе.

Полученные по разработанной методике нанопорошки имеют высокое значение величины дзета-потенциала при распределении в воде, что ведет к сохранению требуемых оптических свойств, как это будет показано в Главе 5.

3.4 Импульсно-дуговой синтез наночастиц оксида цинка

Суть импульсно-дугового способа получения наночастиц оксида цинка состоит в конденсации в водной среде низкотемпературной плазмы, образующейся в результате электрического дугового разряда, возникающего между цинковыми электродами (Рисунок 67).

По способу получения наночастиц данный метод является смешанным, основанным на одновременном протекании диспергирования электродов в результате электрогидравлических ударных колебаний на их поверхности и низкотемпературной конденсации атомов и ионов цинка в жидкой среде.

Расстояние между электродами регулируется механическим путем так, чтобы электрический дуговой разряд возникал при создании на электродах переменной импульсной разности потенциалов от 5 кВт до 9 кВт (Рисунок 68).

В результате диспергирования электродов образуются частицы дисперсной фазы размером от десятков до сотен нанометров.

Конденсирование дисперсной фазы происходит из области токопроводящей плазмы в результате её высокоскоростного охлаждения жидкой дисперсионной средой. В результате конденсирования образуются более мелкие коллоидные частицы дисперсной фазы размером до 20 нм.



Рисунок 67 – Получение дисперсий оксидов металлов на конденсационно-диспергационной установке

Токи разряда в импульсах достигают значений $1 \div 2$ кА. При этом температура в дуге достигает $(20 \div 30) \cdot 10^3$ К. Разряд развивается в парах воды, в парах металлов электродов, в газах-продуктах разложения воды O, O₂, H, H₂ и могут сопровождаться окислительно-восстановительными реакциями.

Стабилизация дисперсной системы происходит за счет образования гидратных (сольватных) многослойных оболочек, состоящих из ориентированных в зависимости от знака заряда потенциала частицы диполей воды, вокруг частиц твердой фазы.

Устойчивость дисперсной системы к агрегированию обеспечивает определенный потенциал частицы на границе скольжения (дзета-потенциал) не менее 20 мВ. Заряд частицы возникает в результате образования поверхностного заряда, механизм появления до конца не ясен.

В таком способе электрической нагрузкой является дуга между электродами, сопротивление которой очень мало, поэтому источник питания должен иметь малое внутреннее сопротивление и одновременно высокое выходное напряжение, достаточное для пробоя межэлектродного промежутка.

В этом случае схемой питания является конденсатор, заряжаемый высоковольтным источником и разряжаемый на межэлектродном пространстве.

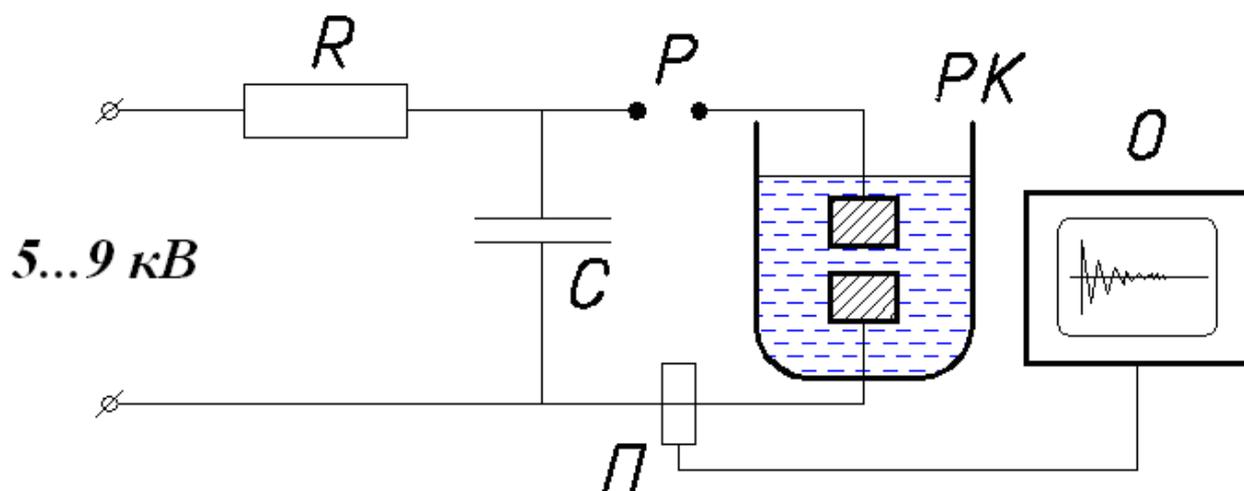


Рисунок 68 – Ориентировочная схема питания реактора, где С – высоковольтный конденсатор 9 кВ, Р – разрядник, П – пояс Роговского, О – осциллограф, РК – разрядная камера

Емкость конденсатора С подбирается в зависимости от формы электродов. Напряжение пробоя определяется зазором между рабочими электродами и регулировкой расстояния в воздушном разряднике Р.

При получении водных дисперсий оксида цинка были сконструированы цилиндрические цинковые электроды. Диспергирование электродов проводилось при напряжении 2,2 кВ, ориентировочный зазор между электродами составлял от 100 до 200 мкм. Скорость прокачивания дистиллированной воды через межэлектродное пространство составляло 3 мл/с.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Наночастицы и дисперсии TiO_2 и ZnO в воде, полученные импульсно-дуговым методом, описанным в Главе 3, были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), оценены их оптические свойства по пропусканию излучения в диапазоне 200-800 нм, а также оценена величина дзета-потенциала. Наночастицы TiO_2 были синтезированы для проведения сравнения оптических свойств с наночастицами ZnO , так как диоксид титана является одним из самых распространенных УФ-фильтров, как показано в Главе 1. Для наночастиц ZnO определялась зависимость оптических свойств дисперсий при изменении размеров наночастиц в 2 раза: с 50 до 25 нм.

Средний размер наночастиц TiO_2 , полученных импульсно-дуговым методом, составил 20-25 нм. При этом наблюдалась высокая степень монодисперсности. Большинство частиц имеет равноосную восьмиугольную форму, как показано на Рисунке 69.

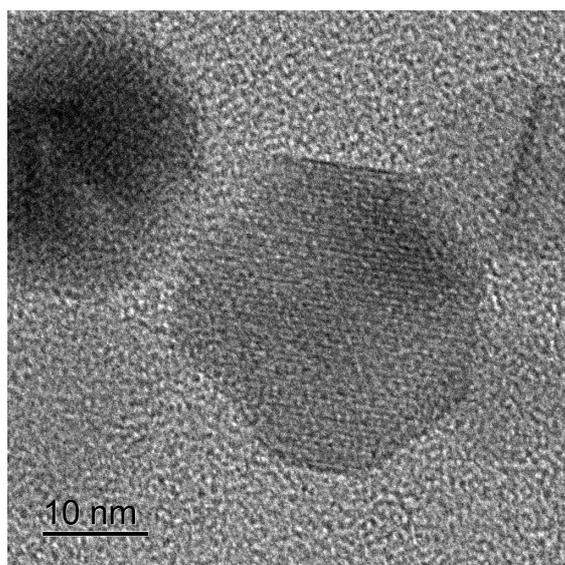


Рисунок 69 – ПЭМ изображение наночастицы TiO_2

Полученные дисперсии TiO_2 в воде прозрачны в видимой области спектра, и в диапазоне 400 – 780 нм пропускают от 30 % до 60 %, как показано на спектре Рисунка 70. При этом пропускание в УФ диапазоне составляет до 30 % у края области. Пропускание в наиболее опасном диапазоне 305-320 нм, оказывающем наибольшую повреждающую способность [15], как это описано в Главе 1, составляет не более 3 %. Значение величины дзета-потенциал составило 20,2 мВ.

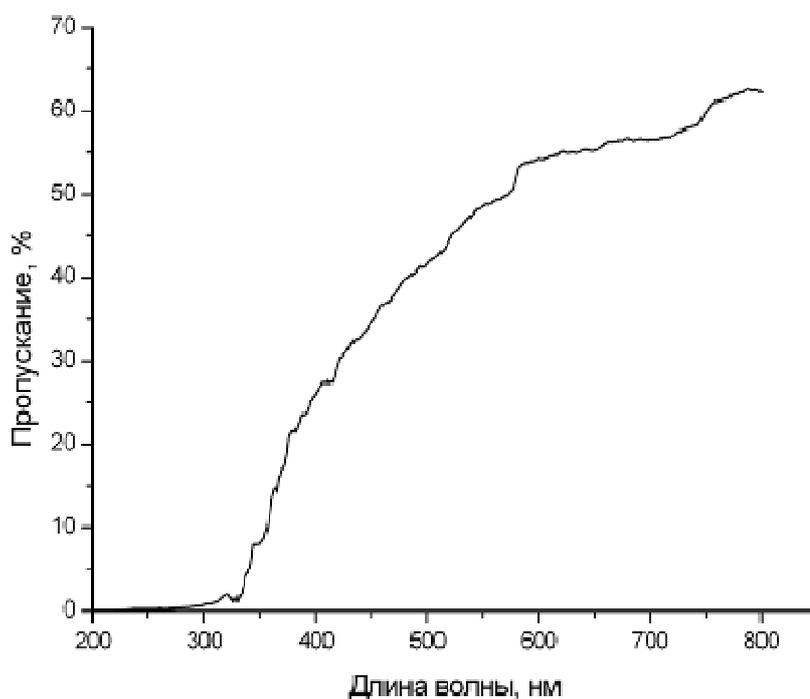


Рисунок 70 – Оптический спектр пропускания дисперсий наночастиц TiO_2

Импульсно-дуговым методом были получены дисперсии ZnO со средним размером частиц 25 нм. При этом наблюдалась высокая степень монодисперсности (Рисунок 71А), как и при синтезе TiO_2 . Большинство частиц имеет равноосную форму, как показано на Рисунке 71Б.

Наночастицы оксида цинка ZnO в воде характеризуются большей величиной дзета-потенциала (27,4 мВ), чем наночастицы диоксида титана TiO_2 (20,2 мВ), что указывает на их большую стабильность к агрегации в растворе.

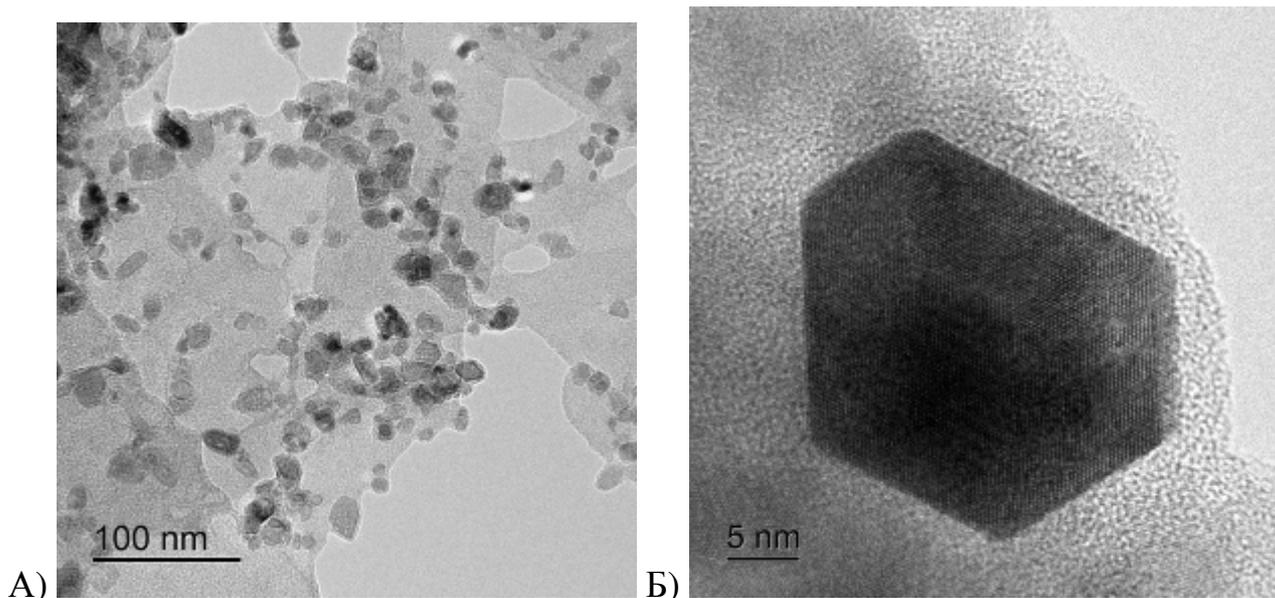


Рисунок 71 – ПЭМ изображение скопления наночастиц ZnO (А) и индивидуальной наночастицы ZnO размером 25 нм (Б)

Для определения влияния размера частиц ZnO на оптические свойства снимались спектры пропускания в диапазоне 200-800 нм для двух дисперсий, содержащих частицы размером 25 и 50 нм при одинаковой концентрации. В качестве образца сравнения использовались нанопорошки оксида цинка компании (Nanostructured and Amorphous materials, Inc.), полученные физическим испарением-конденсацией в газовой фазе. Спектры поглощения дисперсий представлены на Рисунке 72.

При уменьшении размеров частиц наблюдается «голубое» смещение, т.е. смещение в сторону меньших длин волн, на спектре Рисунка 72. Смещение составило 0.35 эВ. Это указывает на увеличение ширины запрещенной зоны за счет уменьшения размеров кристаллитов ZnO.

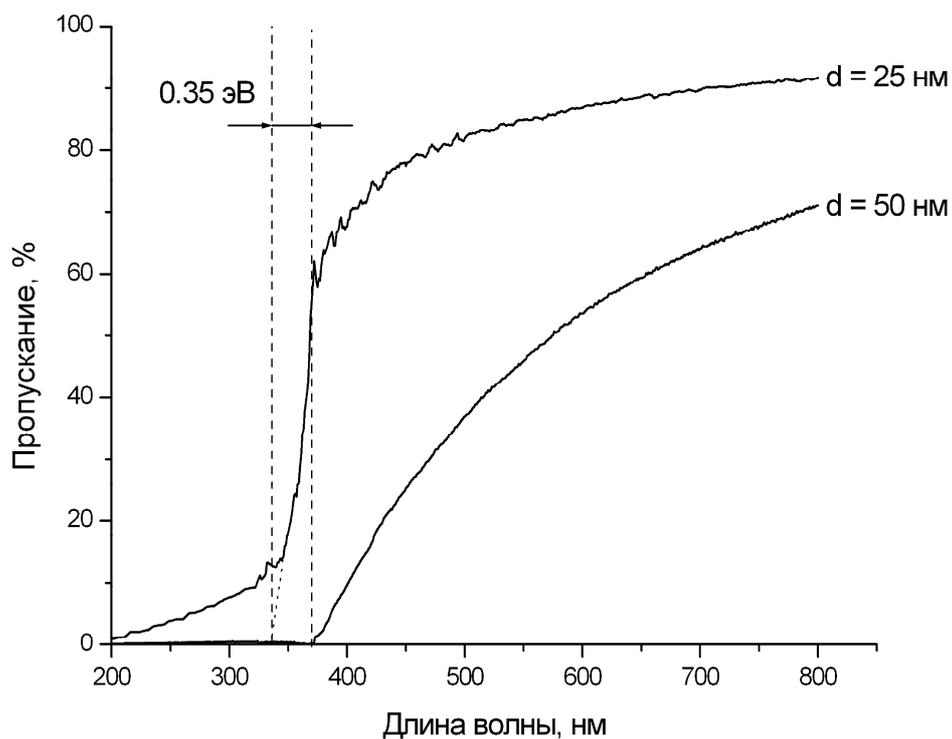


Рисунок 72 – Оптические спектры пропускания дисперсий наночастиц ZnO

Таким образом, методом импульсно-дугового синтеза получены наночастицы ZnO и TiO₂ в воде со средним размером 20-25 нм и высокой степенью монодисперсности. Наночастицы диоксида титана, как одного из самых распространенных УФ-абсорберов, были синтезированы для сравнения оптических свойств. Изменение размеров частиц ZnO 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.

Наночастицы ZnO и TiO₂ в воде прозрачны в видимой области спектра, однако дисперсия, содержащая наночастицы ZnO пропускает более 70 % на длине волны 400 нм и более 90 % на длине волны 800 нм, в то время как дисперсия, содержащая наночастицы TiO₂ пропускает лишь 30 % на длине волны 400 нм и 65 % на длине волны 800 нм. Для достижения требуемых характеристик светостабилизаторов следует использовать наночастицы ZnO.

5 ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Дисперсии на основе наночастиц ZnO в воде, полученные методом химического синтеза с осаждением полимерного покрытия и введением легирующего компонента, описанным в Главе 3, а также на основе наночастиц, синтезированных методом физического осаждения из газовой фазы и модифицированных силаном, были характеризованы с точки зрения изменения спектров пропускания в УФ-области и видимом свете: в диапазоне 200-800 нм.

5.1 Влияние модифицирования поверхности наночастиц оксида цинка АПТЭС на УФ-спектры пропускания

Первым этапом спектрального анализа было выявление зависимости спектра пропускания оксида цинка от размера частиц. Раствор, содержащий частицы субмикронного порошка оксида цинка со средним размером 400 нм, как показано на Рисунке 73, пропускает более 10 % излучения во всей УФ-области вплоть до 400 нм, однако пропускает лишь до 50 % в видимой части спектра, причем наблюдается линейная зависимость изменения доли пропущенного излучения от длины волны данного излучения. Следствием таких оптических свойств субмикронного порошка является окрашивание суспензии, приготовленной на его основе, в белый цвет. Это является отрицательным фактором для его применения в качестве светостабилизатора, когда требуется сохранение прозрачности материала в видимой области спектра и максимальное поглощение в УФ диапазоне.

Дисперсия наночастиц ZnO со средним размером 50 нм в воде демонстрирует практически полное поглощение УФ-излучения до 380 нм, а пропускание в видимой области спектра изменяется от 15 % на 400 нм до 70 % на 800 нм. Модифицирование данных нанопорошков 3-аминопропилтриэтоксисиланом приводит к росту их стабильности к

агрегации в растворе, как это было продемонстрировано в Главе 3, что ведет к стабилизации оптических свойств и снижению рассеяния в видимой области спектра при агрегации наночастиц. Это выражается в увеличении пропускания в видимом диапазоне от 30 % на 400 нм до 85 % на 800 нм, как показано на Рисунке 73, что на 15 % больше, чем в случае немодифицированных наночастиц. Данный факт говорит о перспективе использования разработанного метода модифицирования поверхности наночастиц для изменения оптических свойств светостабилизаторов на основе оксида цинка.

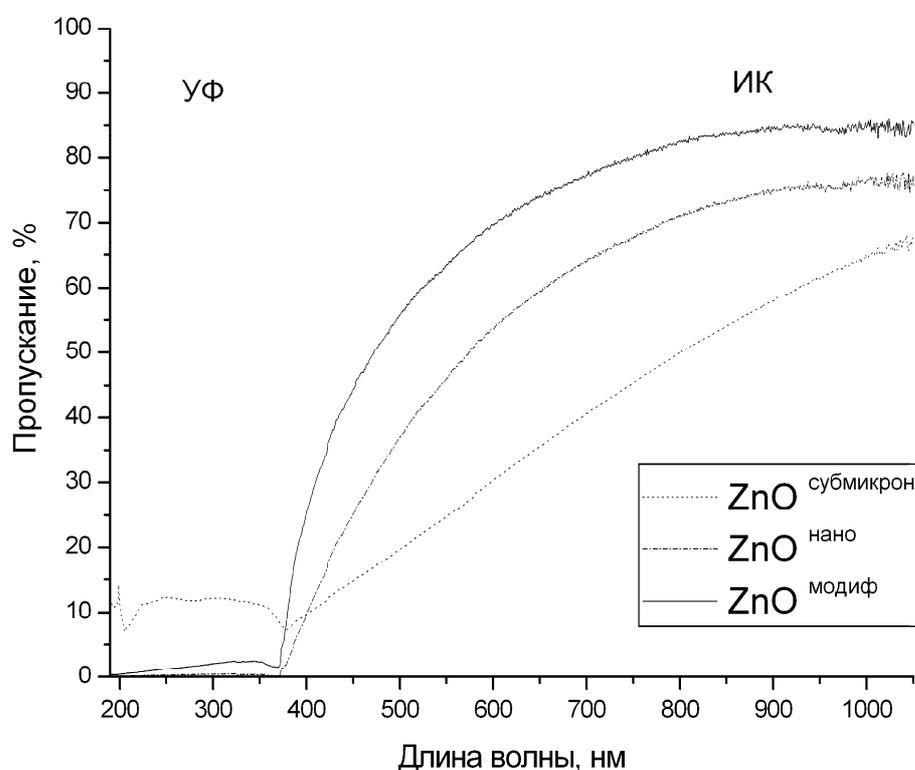


Рисунок 73 – Спектры пропускания в воде: ZnO субмикрористаллического со средним размером частиц 400 нм, наночастиц ZnO со средним размером 50 нм без и после модификации 3-аминопропилтриэтоксисиланом

Следующим этапом работы было определение оптимальной концентрации исходного нанопорошка оксида цинка, при которой порошок не пропускает УФ-излучение вплоть до 400 нм, при этом достаточно прозрачен в

видимой области спектра. Исходя из анализа полученных спектров пропускания, представленных на Рисунке 74, оптимальной является концентрация 0,19 мг/мл, так как при данной концентрации наблюдается полное поглощение в УФ диапазоне и увеличивается пропускание в видимой области спектра по сравнению с концентрацией 0.60 мг/мл. В остальных же случаях, при меньшей концентрации наночастиц в воде, увеличивалось пропускание УФ-излучения. Все последующие спектральные исследования проводились при этой концентрации.

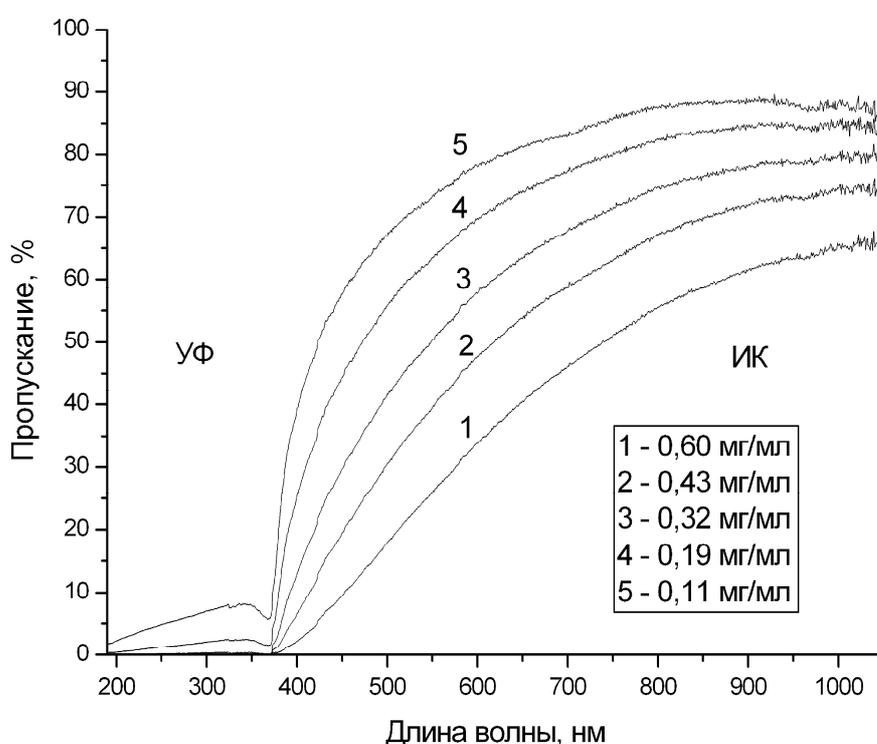


Рисунок 74 – Спектры пропускания наночастиц оксида цинка в воде при разной концентрации

Отличительной особенностью нанопорошков является их склонность к агрегированию в связи с большой избыточной поверхностной энергией. Следствием агрегирования наночастиц в водной среде является снижение пропускания в видимой области, что отражается на спектрах пропускания.

Модифицирование поверхности оксидных частиц силаном ведет к снижению степени агрегирования, а, следовательно, ведет к достижению лучших оптических свойств. Это подтверждается сравнительным анализом спектров пропускания субмикронного, нанокристаллического и модифицированного нанопорошков оксида цинка. Наилучшими оптическими свойствами обладает модифицированный нанопорошок оксида цинка. Спектр пропускания модифицированного ZnO сильно отличается в УФ-области. Модифицированный оксид цинка характеризуется наличием химических связей между молекулами АПТЭС и наночастицами ZnO, реализуемых путем формирования Zn-O-Si связи. Благодаря наличию АПТЭС на поверхности частиц ZnO дисперсии имели пропускание не более 3 % в диапазоне 200-380 нм. Интересно, что УФ-В (290-320 нм) и УФ-А (320-400 нм) полностью блокируется модифицированным ZnO при концентрации более 0.19 мг/мл, но при этом наблюдается более резкое возрастание пропускания в видимой области спектра по сравнению с немодифицированным и субмикронным порошком. Максимальная доля пропускания видимого света составляет 85 %. Такая высокая степень пропускания света в видимой области спектра ведет к снижению окрашивания суспензии в белый цвет и повышению прозрачности, как показано на Рисунке 75. В данном случае дисперсионной средой являлся глицерин, как один из главных компонентов солнцезащитных средств, применяемых в косметической промышленности.

Следовательно, модифицирование поверхности наночастиц силаном ведет к увеличению пропускания видимой области спектра при сохранении способности к хорошему поглощению УФ-излучения.

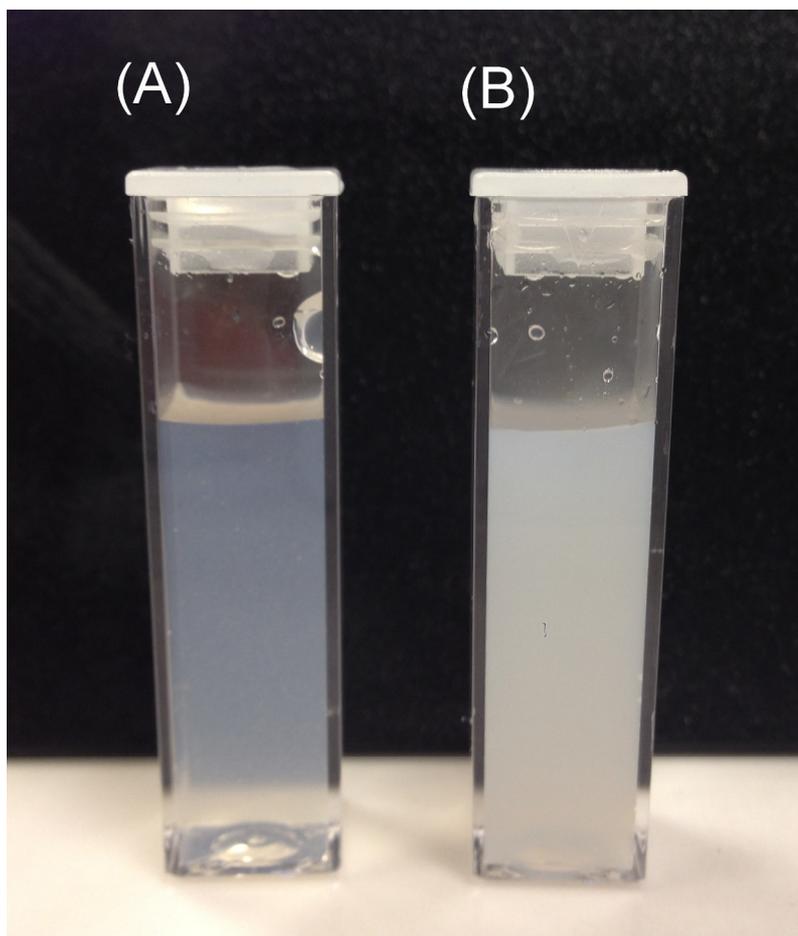


Рисунок 75 – ZnO наночастицы в глицерине после модификации АПТЭС (А) по сравнению с ZnO наночастицами в глицерине без модификации (В) с той же концентрацией

Таким образом, было установлено положительное влияние силана как модификатора на оптические свойства оксида цинка и на стабильность его золя в дисперсионной среде, что подтверждает хорошие перспективы использования разработанной методики модифицирования нанопорошков. Полученные модифицированные нанопорошки оксида цинка работают как УФ-абсорберы и прозрачны в видимой области спектра, что делает данный порошок перспективным материалом для применения в качестве абсорбера ультрафиолетового излучения в косметических препаратах и стабилизатора в полимерах.

5.2 Влияние модифицирования поливиниловым спиртом на УФ-спектры пропускания

На Рисунке 76 представлены спектры пропускания в УФ и видимом диапазоне дисперсий, содержащих наночастицы ZnO, полученные и модифицированные ПВС в ходе синтеза по методу, описанному в Главе 3. На Рисунке 76 отображены спектры пропускания образцов ZnO-ПВС с различной концентрацией ПВС: 1,2,3 % масс. Пропускание до 70 % в диапазоне длин волн 370-800 нм наблюдается для всех концентраций полимера. Пропускание в значительной степени снижается около 336 нм вследствие абсолютного поглощения. Увеличение доли ПВС не приводит к существенному изменению оптических спектров. Изменение пропускания в видимой области составляет не более 10 %.

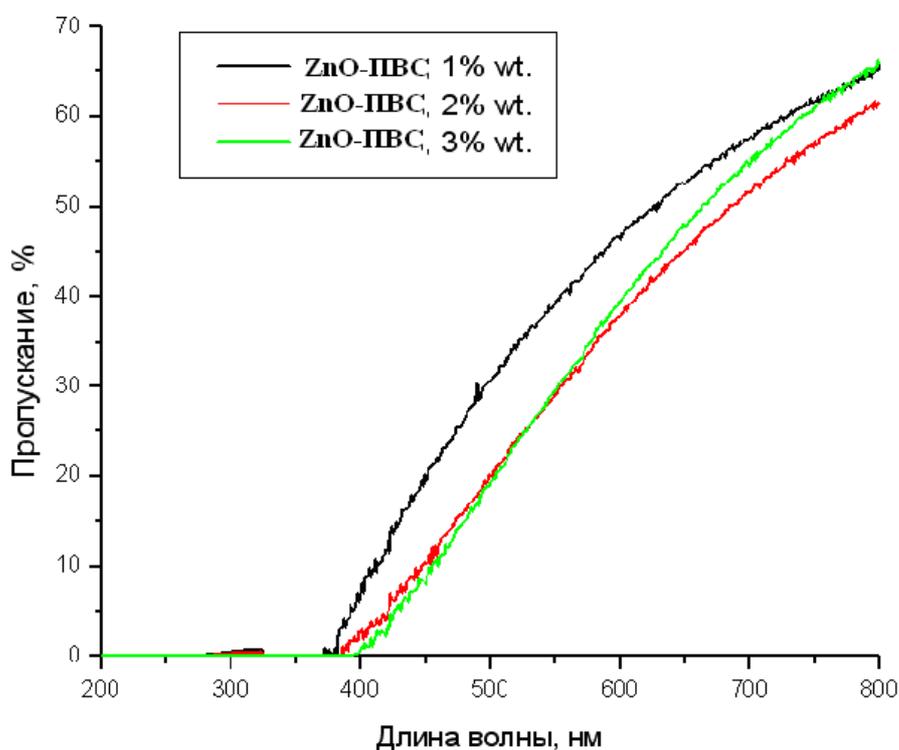


Рисунок 76 – Спектры пропускания наночастиц оксида цинка, модифицированных поливиниловым спиртом с различной концентрацией, в воде

Сравнивая спектры пропускания субмикронного ZnO, а также наночастиц ZnO с различным модификатором, продемонстрированные на Рисунке 77, можно сказать, что оптимальным 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 3-аминопропилтриэтоксисиланом, что особенно важно при создании светофильтров на основе данных нанопорошков. Нанопорошки же ZnO, полученные в ходе химического осаждения с одновременным модифицированием поливиниловым спиртом, демонстрируют наибольшую поглощающую способность при той же концентрации в УФ диапазоне. Для всех нанопорошков со средним размером частиц 20-25 нм наблюдается смещение края поглощения в сторону меньших длин волн по сравнению с частицами с более крупным размером вследствие увеличения ширины запрещенной зоны.

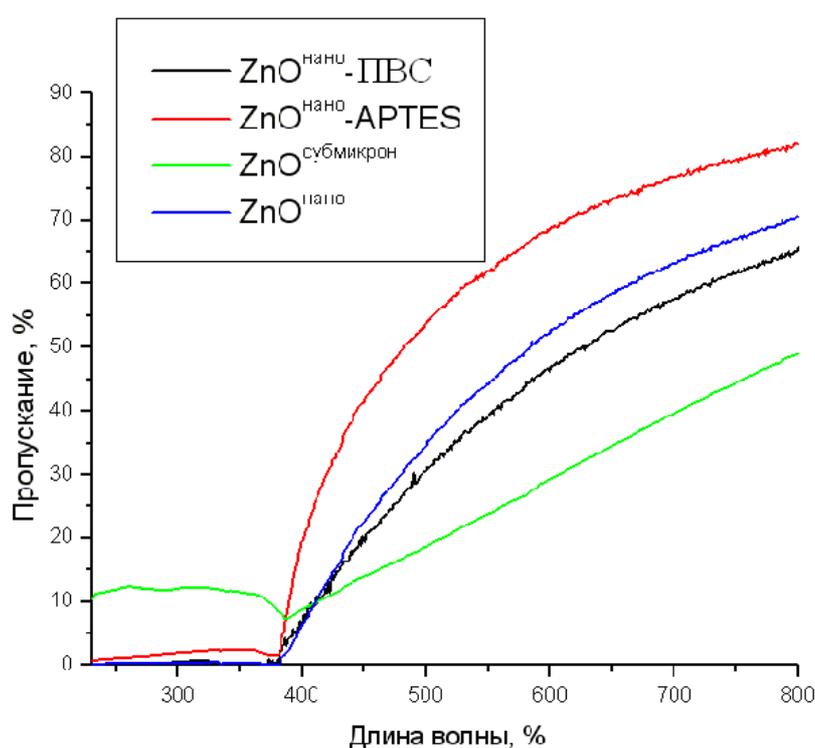


Рисунок 77 – Спектры пропускания субмикронного ZnO, а также наночастиц ZnO с различным модификатором

5.3 Влияние введения микродобавок марганца на УФ-спектры пропускания

Влияние введения микродобавок марганца в наночастицы ZnO отражается на спектре пропускания в УФ- и видимом диапазоне, как это продемонстрировано на Рисунке 78 при сравнении спектра ZnO:Mn-ПВС и ZnO-ПВС при одинаковой концентрации и одинаковом среднем размере частиц. Причем, оба нанопорошка были получены по методике синтеза наночастиц с одновременным модифицированием и введением марганца, описанной в Главе 3. Дисперсии, содержащие наночастицы с микродобавками марганца, демонстрируют гораздо меньшую прозрачность в видимом свете: от 10 % на 400 нм до 45 % на 800 нм. При этом, с уменьшением длины волны наблюдается падение степени пропускания, близкое к линейному. Также наблюдается смещение края поглощения в область меньших длин волн, так называемое «голубое смещение». Это соответствует изменению ширины запрещенной зоны на 0.1 эВ: с 3.28 эВ до 3.38 эВ, что связано с введением легирующего компонента в структуру наночастиц оксида цинка, так как средний размер частиц при этом не менялся. Оценить изменение ширины запрещенной зоны можно по изменению спектра (Рисунок 78) и используя соотношение (8). При этом, наблюдаются три пика поглощения в диапазоне 330-370 нм.

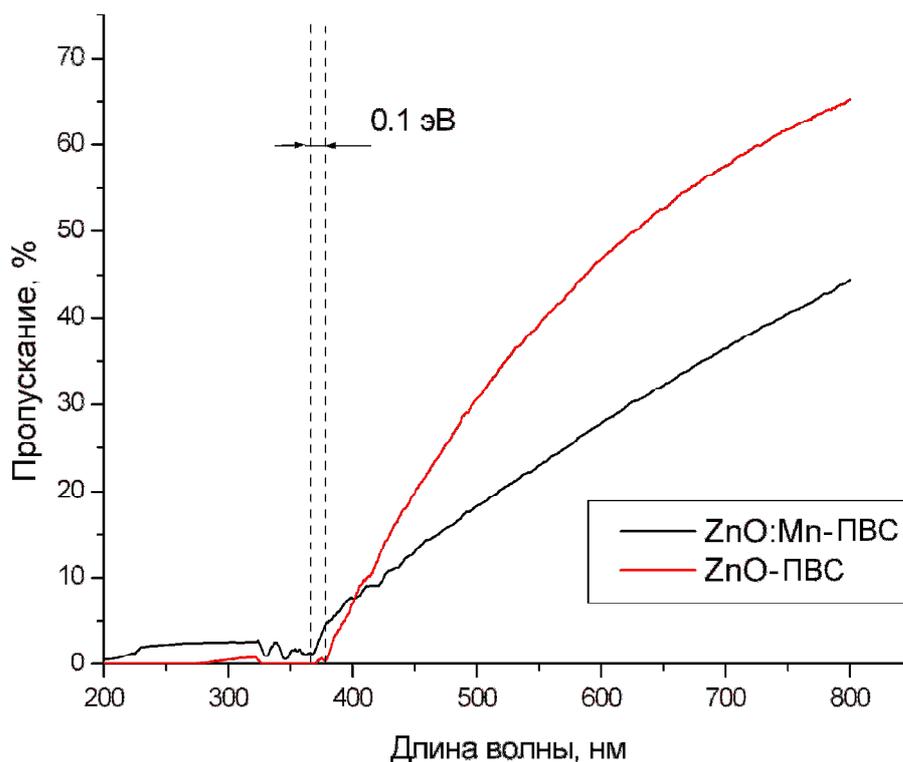


Рисунок 78 – Спектры пропускания для наночастиц ZnO, модифицированных поливиниловым спиртом, в отсутствие легирующего компонента и после введения микродобавок марганцем

Таким образом, модифицирование поверхности наночастиц оксида цинка 3-аминопропилтриэтоксисиланом и ПВС ведут к увеличению стабильности к агрегации, что выражается в увеличении величины дзета-потенциала. Пропускание в диапазоне длин волн 370-800 нм для образцов ZnO-ПВС составляет до 90 %. Пропускание уменьшается в значительной степени в УФ-области, с пиком около 336 нм, в связи с собственным поглощением ZnO.

Увеличение концентрации от 1 до 3 % масс. ПВС не приводит к существенному изменению оптических спектров. Изменение в пропускании в видимой области спектра составляет не более 10%.

Спектр пропускания модифицированного образца довольно сильно отличается в УФ-области. ZnO-АПТЭС характеризуется наличием химических связей между молекулами АПТЭС и наночастицами ZnO (Zn-O-Si связи).

Благодаря наличию АПТЭС, наблюдается почти нулевое пропускание в диапазоне 200-380 нм. УФ-В (290-320 нм) и УФ-А (320-400 нм) полностью блокируются ZnO-АПТЭС. Модификация поверхности с помощью АПТЭС приводит к увеличению стабильности золя в растворе, что приводит к уменьшению рассеяния света в видимой области спектра.

Несмотря на то, что выбор метода стабилизации наночастиц не оказывает существенного влияния на структуру и морфологию частиц, но он влияет на оптические свойства. Так как наночастицы могут использоваться в качестве УФ-фильтров, то предпочтительнее использовать АПТЭС для модификации поверхности наночастиц.

При введении микродобавок марганца в наночастицы ZnO наблюдается «голубое смещение» пика собственного поглощения УФ-излучения в связи с увеличением ширины запрещенной зоны на 0.1 эВ.

6 ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

Важной задачей является проведение биологических испытаний *in vitro* модифицированных наночастиц оксида цинка, полученных по разработанному методу синтеза, с целью прогнозирования поведения материалов при попадании в кровь человека, что особенно важно в случае применения наночастиц в изделиях, контактирующих с кожей человека.

Так как наночастицы ZnO могут применяться в качестве УФ-абсорберов в солнцезащитных кремах, они могут быть в непосредственном контакте с телом человека. Как описывалось в Главе 1, существует вероятность того, что наночастицы ZnO способны проникать в кожу человека. Так, наночастицы размером 40 нм могут проникать в волосяные фолликулы в дерме. Средний размер исследуемых наночастиц оксида цинка близок к указанному, что подтверждается результатами, описанными в Главе 4 и 5. При таких малых размерах наночастиц потенциал, необходимый для проникновения через клеточную стенку и гематоэнцефалический барьер, уменьшается. Это может способствовать взаимодействию с биомолекулами. Следовательно, важно оценить возможную токсичность при попадании в кровь нанопорошков оксида цинка, в том числе модифицированных 3-аминоприпилтриэтоксисиланом, поливиниловым спиртом с разной массовой долей и добавками марганца. Поэтому, в данной главе особое внимание уделяется индуцированной гемолитической и цитотоксической активности наночастиц ZnO.

Гемолитическая активность модифицированных наночастиц оксида цинка

Навеску каждого из исследуемых образцов ($m=0.040\pm 0,005$ г) помещали на дно лунок 24-луночного планшета Falcon, USA. Затем в лунки добавляли суспензию отмытых эритроцитов человека в растворе Хенкса (ПанЭко, РФ) объемом по 2 мл/ лунку. Клетки коинкубировали с исследуемыми образцами на

орбитальном шейкере BioSan, Latvia (200 об/мин) в течение 4 ч при 20 °С. Затем взвесь центрифугировали при 400g в течение 10 мин, отбирали супернатант и распределяли его в лунки 96-луночного планшета Nung. Оптическую плотность измеряли при длине волны 540 нм на планшетном спектрофотометре Multiscan (Финляндия). Для расчета индуцированного гемолиза (ИГ,%) рассчитывали уравнение, описывающее калибровочную кривую (нулевое значение – интактные эритроциты, 100% - гемолиз, индуцированный Triton X). Показатель ИГ для каждого образца рассчитывали по данным измерений оптической плотности в 4 пробах.

Статистический анализ первичных данных осуществляли с использованием параметров параметрической статистики, описывая значения в формате «среднее выборочное» \pm SD (%).

Данные, приведенные в Таблице 2 и на Рисунке 79, показывают, что образцы нанопорошков оксида цинка, за исключением нанопорошков с микродобавками марганца, статистически достоверно не индуцировали гемолиз эритроцитов крови человека. Эритроциты проявили толерантность к контакту (через 4 ч коинкубации уровень гемолиза был не выше, чем в контрольной лунке с интактными клетками, $p \gg 0.05$). Уровень гемолиза, индуцированного коинкубацией эритроцитов с образцом нанопорошка оксида цинка, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, также был достаточно низким - $16 \pm 0,8\%$, что не отличается достоверно от характеристики спонтанного эритролиза в интактном контроле ($p=0,068$). Однако, присутствие марганца в исследованных наночастицах приводит к существенному росту уровня индуцированного гемолиза ($86 \pm 0.7\%$), несмотря на наличие инертного покрытия ПВС.

Таблица 2 – Уровень гемолиза и цитотоксичности, индуцированные модифицированными нанопорошками оксида цинка

Образец	Индуцированный гемолиз, %	Индуцированная цитотоксичность, %
ZnO-ПВС, 1%	1±0.2	0±2.5
ZnO-ПВС, 2%	2±0.2	0.3±3.6
ZnO-ПВС, 3%	3±0.3	44±3.8
ZnO:Mn-ПВС	86±0.7	32±3.3
ZnO-АПТЭС	16±0.8	7±2.5

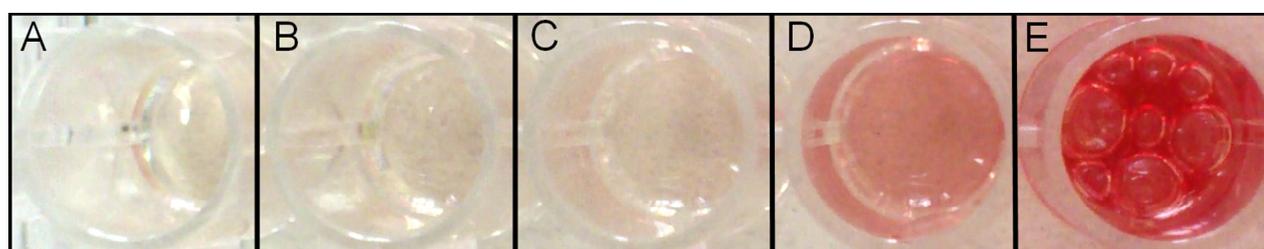


Рисунок 79 – Образцы надосадочной жидкости после совместной инкубации эритроцитов человека в 0,9%-ном растворе NaCl (6×10^{11} клеток / мл) с нанопорошками оксида цинка: ZnO-ПВС, 1% (A), ZnO-ПВС, 2% (B), ZnO-ПВС, 3% (C), ZnO-АПТЭС (D) и контрольный образец с 100% гемолизом, индуцированным Triton X (E)

Цитотоксическая противоопухолевая активность

Выделение мононуклеарных лейкоцитов (МЛ) человека из крови

Мононуклеарные лейкоциты (МЛ) человека получают из венозной крови здоровых доноров методом центрифугирования в градиенте плотности фиколл-верографина, состоящем из смеси фиколла и верографина плотностью 1,077 (ПанЭко, РФ). Периферическую венозную кровь в количестве 5 см³ забирают в стерильную пробирку, содержащую гепарин из расчета 25 ед. на 1 см³ крови. Гепаринизированную кровь разводят средой 199 или средой RPMI-1640

(ПанЭко, РФ) в равных объемах, аккуратно с помощью пипетки по стенке пробирки наслаивают ее на 3 см³ фиколл-верографина и центрифугируют 45 мин при 400 g и температуре 21 °С на центрифуге с горизонтальным (бакетным) ротором. Затем аккуратно собирают пипеткой слой мононуклеаров (белое кольцо, образующееся на разделе фаз между градиентом плотности и плазмой крови) и трижды отмывают средой 199 или средой RPMI-1640 центрифугированием при 1000 g и температуре 4°С в течение 5 мин. Дополнительно освобождаются от эритроцитов, ресуспендируя мононуклеары в 2 см³ лизирующего раствора с последующим осаждением и двукратным отмыванием средой 199. После последней отмывки клеточный осадок ресуспендируют в полной питательной среде (ППС) - среде RPMI-1640, содержащей 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 2мМ глутамина, стрептомицина с пенициллином по 5000 МЕ/мл (все - ПанЭко, РФ) до концентрации 2-3×10⁶ кл/см³.

Стандартизация клеточной суспензии

Жизнеспособность клеток определяют по исключению красителя трипанового синего. Подсчет клеток проводят в камере Горяева. Визуальный контроль за физиологическим и количественным состоянием клеточной культуры осуществляют с помощью микроскопа Zeiss Axioplan 2 («Zeiss», Германия).

Изучение цитотоксической активности in vitro

Навеску каждого из исследуемых образцов ($m=0.0049\pm 0,0002$ г) помещали на дно лунок 96 луночного планшета Costar, USA. Затем в лунки добавляли суспензию МЛ человека объемом по 200 мкл/ лунку. Клетки коинкубировали с исследуемыми образцами в течение 2 ч при температуре 37 °С, 5% CO₂. Учет результатов осуществляли с помощью МТТ-

цитотоксического теста. Метод определения жизнеспособности клеток основан на способности живых клеток превращать растворимый бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-тетразолия (МТТ) в фиолетовые кристаллы формазана. В каждую лунку добавляли по 10 мм³ раствора МТТ в растворе Хенкса (Панэко, РФ), инкубировали 2 часа и затем вносили по 150 мкл диметилсульфоксида (ПанЭко, РФ) для лизиса клеточного монослоя и растворения фиолетовых кристаллов формазана в цитоплазме клеток. Через 30 мин инкубации при комнатной температуре супернатант отбирали, центрифугировали 10 минут при 400g и распределяли по лункам 96 луночного планшета. Интенсивность фиолетового окрашивания определяли по оптической плотности раствора на планшетном спектрофотометре при длине волны 540 нм. Оценку результатов теста МТТ проводили путем сопоставления оптической плотности в опытных и контрольных лунках, содержащих интактные клетки. Величина оптической плотности пропорциональна количеству живых клеток в лунках. По изменению оптической плотности можно судить об индуцированной цитотоксичности (ИЦ, %) образцов.

Индекс жизнеспособности (ИЖ) МЛ после контакта с изучаемыми образцами рассчитывали как:

$$ИЖ, \% = ОПоb / ОПк * 100\%, \quad (18)$$

где ОПоб – оптическая плотность раствора диметилсульфоксида (ДМСО) с формазаном, после коинкубации клеток с образцом исследуемого материала, и ОПк – оптическая плотность раствора ДМСО с формазаном, после инкубации интактных клеток (контроль).

Индуцированную цитотоксичность (ИЦ) образца рассчитывали как:

$$ИЦ \% = 100 - ИЖ \quad (19)$$

Показатель ИЦ для каждого образца рассчитывали после анализа оптической плотности в 4 параллельных лунках.

Статистический анализ первичных данных проводили с использованием средств параметрической статистики, поскольку анализируемые значения являются относительными и, следовательно, характеризуются нормальным распределением. Результат анализа представлен в формате: среднее выборочное (χ) \pm величина стандартной девиации (SD).

Приведенные в Таблице 2 данные показывают, что образцы наночастиц оксида цинка с покрытием ПВС (1 и 2 масс. %) достоверно не оказывали цитопатогенного воздействия на МЛ крови человека. Индекс жизнеспособности клеток в этих лунках через 4 ч инкубации статистически достоверно не отличался от такового значения в контрольной лунке. ($p > 0,05$). Контакт с остальными образцами приводил к угнетению окислительной активности митохондрий иммунокомпетентных клеток. Более высокий уровень цитотоксичности и гемолиза нанопорошков, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом ($7 \pm 2,5\%$), по сравнению с нанопорошками оксида цинка с ПВС (1 и 2 масс. %) с аналогичными размерами частиц может быть вызван наличием слоя АПТЭС на поверхности частиц. Увеличение же массовой доли ПВС на поверхности наночастиц оксида цинка приводит к существенному росту цитотоксичности ($44 \pm 3,8\%$).

Таким образом, влияние наночастиц ZnO, стабилизированных ПВС (1 и 2 масс. %) и модифицированных АПТЭС, на клетки, в случае проникновения через слой эпидермиса может быть минимальным.

Расчет степени интегральной токсичности дисперсий оксида цинка

Количественный контроль степени интегральной токсичности проб коллоидных растворов оксида цинка проводился с помощью «Биотокс-10М» (ООО «НЕРА-С»). В основу работы прибора положен биолюминесцентный анализ. Регистрировалось изменение интенсивности свечения биосенсора

«Эколюм» (кишечная палочка) в процессе реакции с токсичными веществами в водном растворе. Биосенсор обладает широким спектром действия на разнообразные химические соединения. Метод основан на снижении свечения бактерий загрязнителями различной природы. Чем меньше интенсивность свечения, тем больше токсический эффект химического соединения.

Исследование проводилось следующим образом: кювета с бактериями заполнялась холодной водой, тщательно взбалтывалась, после чего содержимое разливалось по трем сухим чистым кюветам, которые выдерживали 30 минут при температуре (2-4) °С. Затем полученная суспензия выдерживалась 20 - 30 минут при комнатной температуре.

В ходе выполнения исследований 0,1 мл суспензии бактерий добавлялись в кювету люминометра. Затем туда же добавлялось 0,9 мл дистиллированной воды. Все измерения проводились при рН=7,3 и температуре 25 °С.

Токсичность определялась с помощью сравнения интенсивности свечения водного раствора контрольного биосенсора (I_0) и биосенсора с пробой (I). Токсичность рассчитывается по формуле (14):

$$T=(I_0-I)/I_0 \times 100. \quad (20)$$

Исходя из результата, уровень токсичности оценивается так:

«Т» меньше 20 — образец не токсичен (допустимая степень токсичности);

«Т» от 20 до 50 — образец токсичен;

«Т» равно или больше 50 — образец сильно токсичен.

Степень интегральной токсичности дисперсий оксида цинка в воде

Исходя из результатов расчета интегральной токсичности, коллоидный раствор оксида цинка в воде также проявляет выраженные токсические свойства только при своей начальной концентрации 3 % масс., как показано на

Рисунке 80. После разбавления в 10 раз раствор становится нетоксичным. При больших разбавлениях наблюдаются скачки увеличения токсичности, причиной которых, возможно, является наличие агломератов частиц в растворе, неравномерное распределение бактерий по объему кюветы и химические реакции частиц раствора с ферментами бактерий.



Рисунок 80 – График зависимости интегральной токсичности коллоидного раствора оксида цинка от его концентрации

Таким образом, показано, что уровень индуцированного гемолиза при контакте с образцами ZnO-ПВС с различной концентрацией ПВС после 4 ч совместной инкубации составил не более 3%. Также уровень гемолиза, индуцированного ZnO-АПТЭС был достаточно низким, не более 16 %. ZnO-ПВС с концентрацией ПВС 1% и 2% масс. не продемонстрировали цитотоксического действия на лейкоциты человека. Но инкубация с ZnO-ПВС 3 % масс. и ZnO-АПТЭС понижает жизнеспособность иммунокомпетентных клеток крови. Более высокий уровень цитотоксичности и гемолитической активности имеет ZnO-АПТЭС по сравнению с ZnO-ПВС с аналогичными размерами частиц, что может быть вызвано наличием слоя АПТЭС на поверхности наночастиц. Введение марганца приводит к существенному росту гемолитической и цитотоксической активности, причем уровень индуцированного гемолиза составил более 85 %.

Воздействие наночастиц ZnO, стабилизированного ПВС и модифицированного АРТЭС, на клетки крови человека в случае проникновения через слой эпидермиса может быть минимальным. Указанные нанопорошки могут быть рекомендованы к использованию в качестве светофильтров, УФ-абсорберов в изделиях, контактирующих с кожей человека.

7 ВЛИЯНИЕ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Деградация полимерных материалов является часто встречающимся явлением, которое приводит к изменению химических, физических и механических свойств. Есть много факторов, вызывающих деградацию полимера: солнечный свет или другие высокоэнергетические излучения, тепловое воздействие, химическое или биологическое воздействие и так далее [239]. УФ-излучение является наиболее распространенным фактором, который может вызвать фотодеграцию полимеров.

Полипропилен (РР, ПП) является одним из самых широко используемых полиолефинов, поэтому деградация изделий из полипропилена под действием УФ-излучения является актуальной проблемой. Значительная фотодеграция полипропилена может быть вызвана при облучении в диапазоне длин волн 310-350 нм [239]. Хорошо известно, что наиболее серьезным последствием УФ-облучения является охрупчивание полимера, и, в частности, изменение поверхности. Обычно поверхностные трещины образуются в результате сжатия поверхностного слоя, что является основной причиной для серьезного ухудшения механических свойств (особенно пластичности) [240]. Для предотвращения деградации полипропилена производили ввод светостабилизатора – наночастиц ZnO-АПТЭС – в полимерную матрицу. Было изучено влияние ультрафиолетового излучения на структуру и механические свойства полипропилена и нанокомпозитов на его основе.

7.1 Деструкция полипропилена и композитов на его основе под действием УФ-излучения

В связи с ограниченной способностью проникновения УФ-излучения и диффузией кислорода степень [241] фотоокисления полипропилена

уменьшается по мере продвижения вглубь поверхности материала. Таким образом, повреждения, вызванные ультрафиолетовым облучением, в результате охрупчивания, оказываются наибольшими в поверхностном слое, где формируются микротрещины.

На Рисунке 81 изображены СЭМ микрофотографии пленки ПП и ПП+0.5%ZnO до облучения. Дефекты, присутствующие на пленках, связаны с течением полимера при вальцевании и с наличием царапин и шероховатостей на поверхности вальцов. На Рисунке 82 (Б) и (В) изображены топографии поверхности пленки ПП после 60 минут облучения под УФ-лампой. Наблюдаются отчетливые дефекты поверхности, трещины, вызванные воздействием ультрафиолетового облучения. Их, в отличие от полос на Рисунке 81, отличает ненаправленность. Сравнение микрофотографий поверхности пленок ПП (Рисунок 82 (А)) и нанокompозитов на основе ПП (Рисунок 83 (А, Б)) показывает существенное различие в повреждении поверхности, вызванном воздействием УФ-излучения. Трещины на поверхности пленок ПП более отчетливые и крупные, толщиной 3-5 мкм, в то время количество и размер поверхностных трещин нанокompозитов гораздо меньше. Это означает, что повреждение от УФ-облучения пленки исходного ПП более серьезное, чем в случае нанокompозита. Следовательно, добавление наночастиц ZnO может уменьшить повреждение ПП от УФ-излучения и этот эффект становится более очевидным с увеличением содержания наночастиц, как будет показано далее.

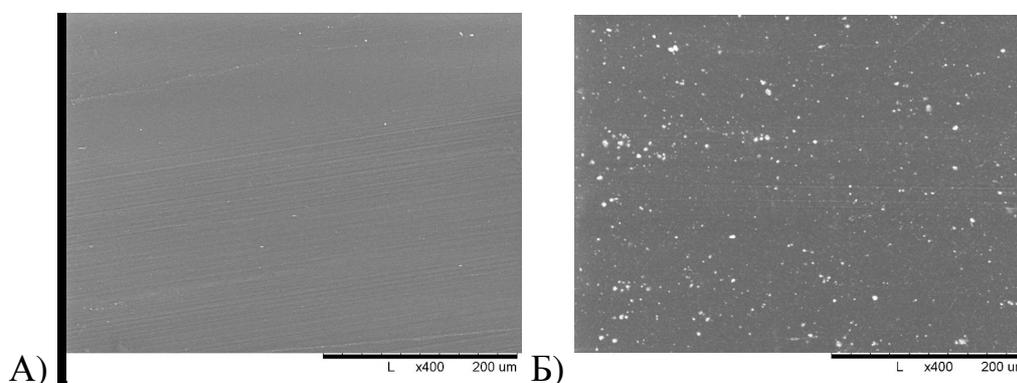


Рисунок 81 – СЭМ изображение пленки ПП (А) и ПП+0.5%ZnO (Б) до облучения

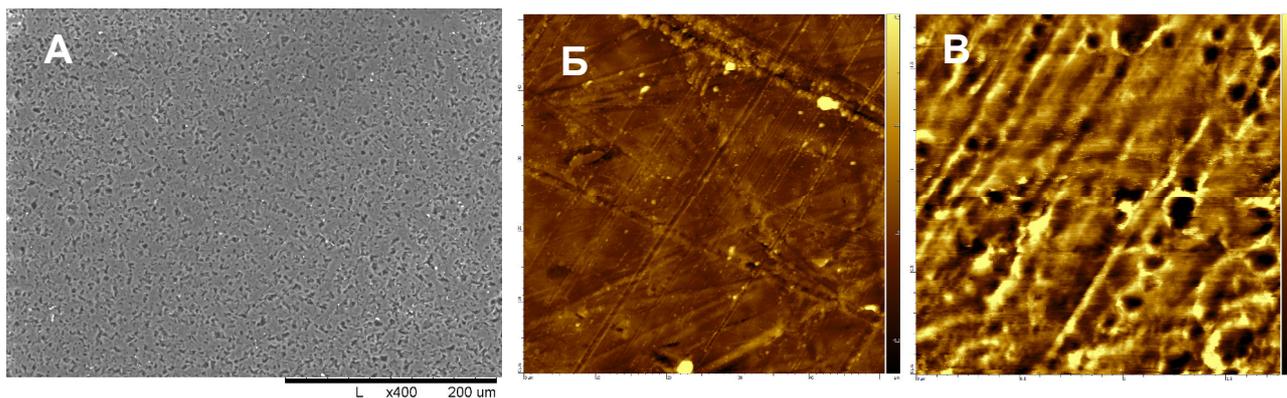


Рисунок 82 – СЭМ (А) и АСМ (Б-В) изображение пленки ПП после 60 минут облучения под УФ-лампой

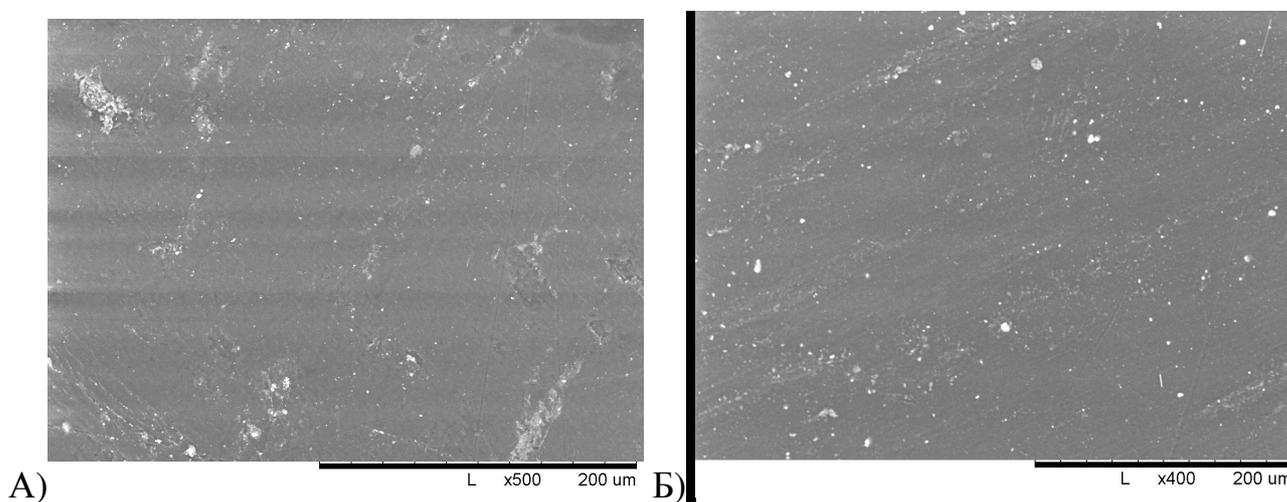


Рисунок 83 – Микрофотография композита ПП+0.5% ZnO после 60 мин облучения УФ (А), композита ПП+1% ZnO после 60 мин облучения УФ (Б)

Чаще всего ПП имеет либо моноклинную α , либо гексагональную β кристаллическую решетку. Среди них наиболее часто встречается α кристаллическая структура, а β -фаза формируется только при особых условиях, например, при быстром охлаждении [242]. На Рисунке 84 показаны дифрактограммы ПП, наночастиц ZnO и ПП+1% ZnO нанокompозита до и после облучения УФ. На дифрактограммах ZnO и нанокompозита до и после облучения отчетливо наблюдаются основные пики, характерные для гексагональной вюрцитовой структуры ZnO (тип В4, структурный тип hP4/3, с

пространственной группой $R\bar{6}3m$, постоянные решетки $a = 3,249 \text{ \AA}$ и $c = 5,206 \text{ \AA}$, средний размер кристаллитов $377 \pm 10 \text{ \AA}$). На дифрактограммах ПП и нанокompозита ПП+1% ZnO до и после облучения УФ наблюдаются пики, характерные для α -фазы [243]. Однако, около $2\Theta = 30^\circ$ наблюдается пик, характерный для γ -фазы $(117)_\gamma$ [244-246], который имеет наибольшую интенсивность в случае нанокompозита ПП+1% ZnO до воздействия УФ-излучения. Это может быть вызвано введением наночастиц ZnO в расплав ПП. Наночастицы ZnO выступили в качестве зародышеобразующего агента. В связи с этим, данный пик гораздо меньше на дифрактограммах чистого ПП. Однако, воздействие УФ-излучения привело к аморфизации структуры, что подтверждается данными ДСК (Таблица 3). В связи с этим, наблюдается изменение интенсивности пика, характерного для γ -фазы в случае нанокompозита ПП+1% ZnO после облучения УФ.

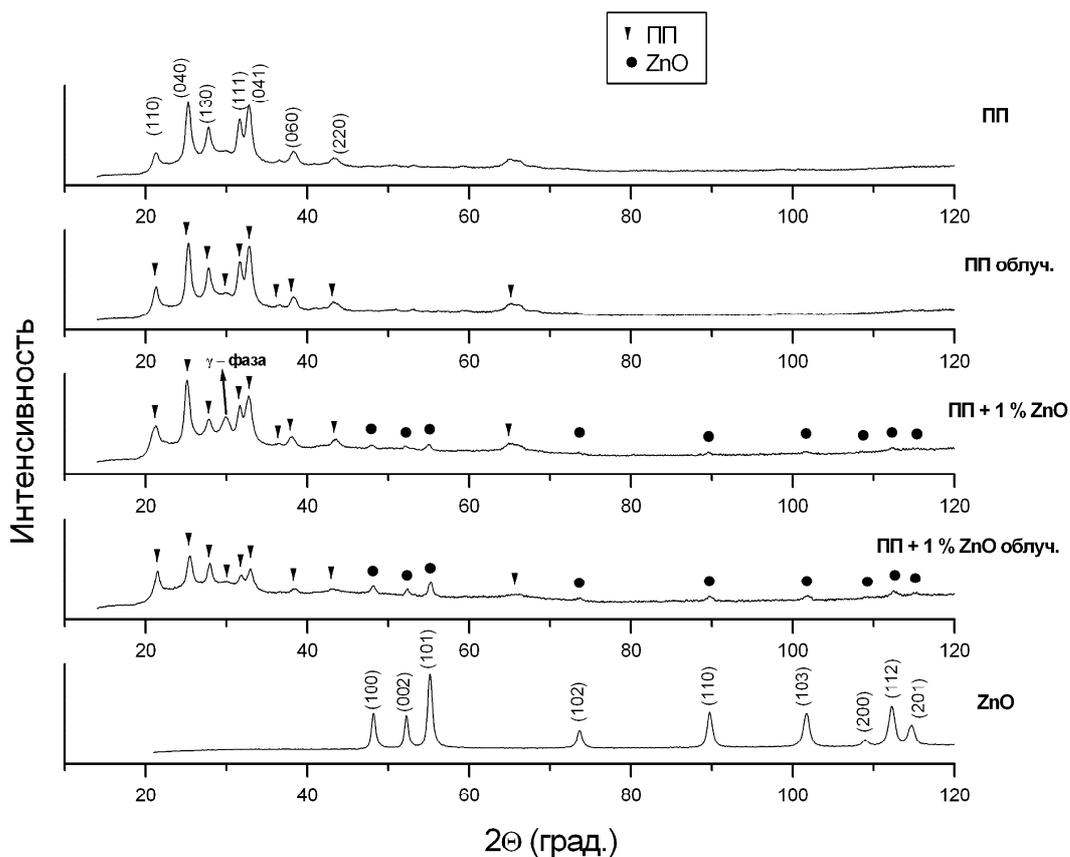
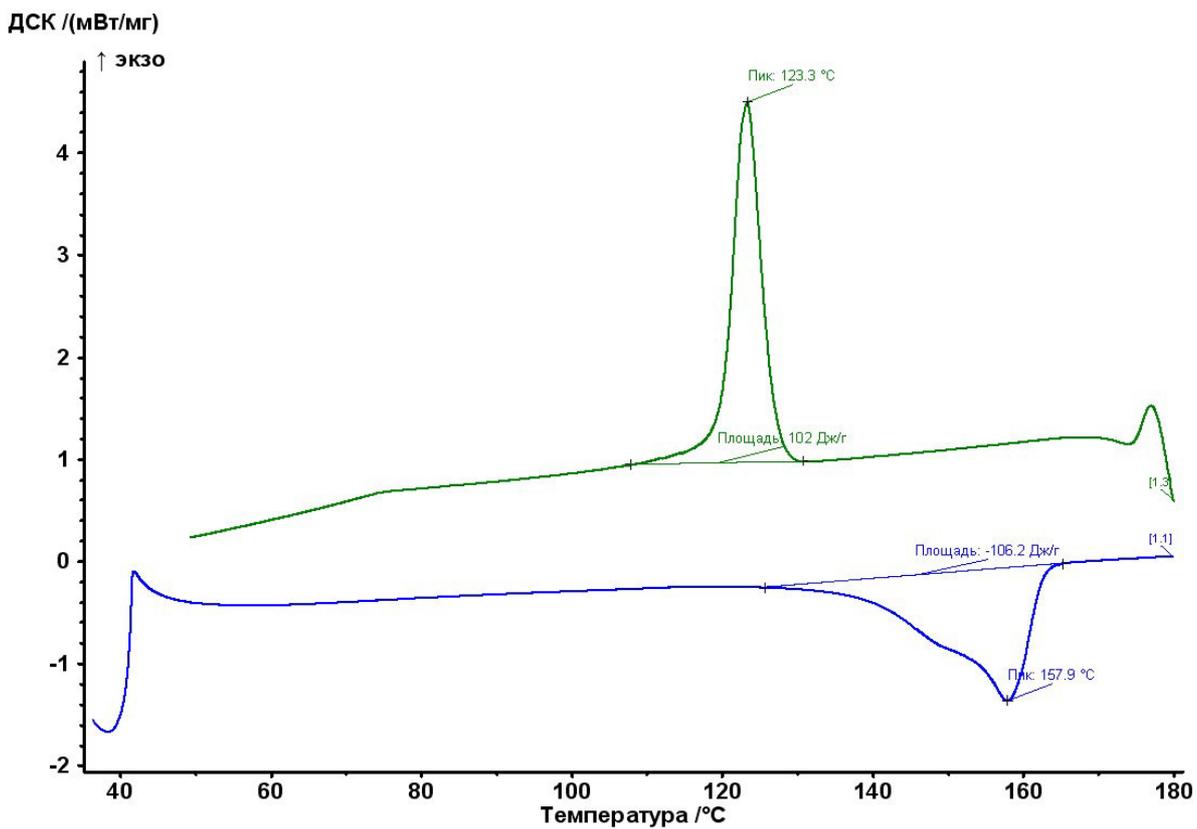


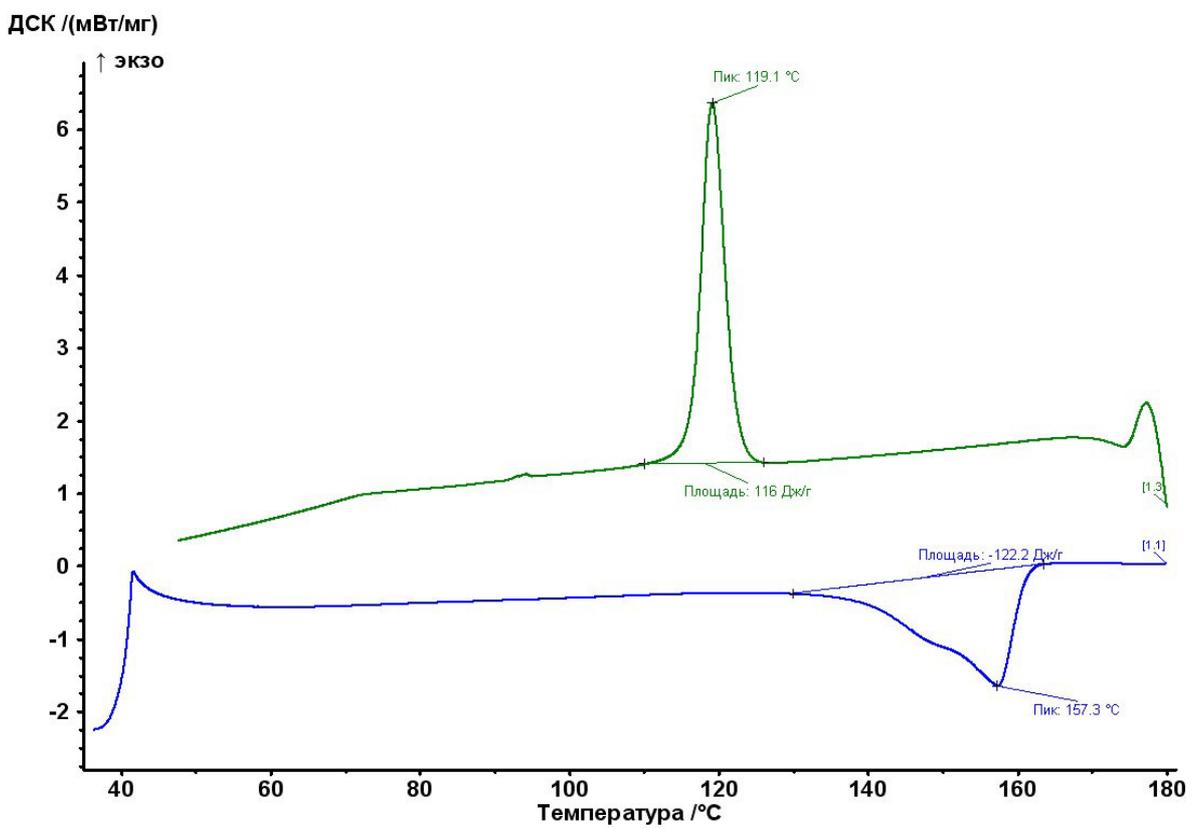
Рисунок 84 – Дифрактограммы ПП, наночастиц ZnO и ПП+1%ZnO нанокompозита до и после облучения УФ ($CrK\alpha$ -radiation, 2.2909 \AA)

В процессе облучения ультрафиолетом полипропилен подвергается деструкции, которая может сказаться на его свойствах. Для исследования влияния УФ-излучения на деструкцию и степень кристалличности ПП был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные теплофизические характеристики пленок ПП и нанокompозитов после 60 мин облучения УФ сравнивались с кривыми ДСК, полученными для необлученных пленок. Относительная степень кристалличности по ДСК рассчитывалась, как отношение теплового эффекта плавления экспериментального образца к тепловому эффекту 100 % кристаллического ПП, который составляет 209 Дж/г.

Данные ДСК, продемонстрированные на Рисунке 85, указывают на наличие двух пиков плавления α -ПП: α_1 - α_2 [247-249]. Двойной пик появляется из-за прохождения рекристаллизации при тепловых измерениях, т.е. полиморфного превращения [250]. α -Фаза может находиться в ограниченно неупорядоченной и предельно упорядоченной модификации. В процессе упорядочения, α -фаза проходит через перекристаллизацию в частично расплавленном ПП [251]. Присутствие двойного пика плавления также можно объяснить плавлением двух фаз ПП: α и γ , где γ -фаза является более легкоплавкой.

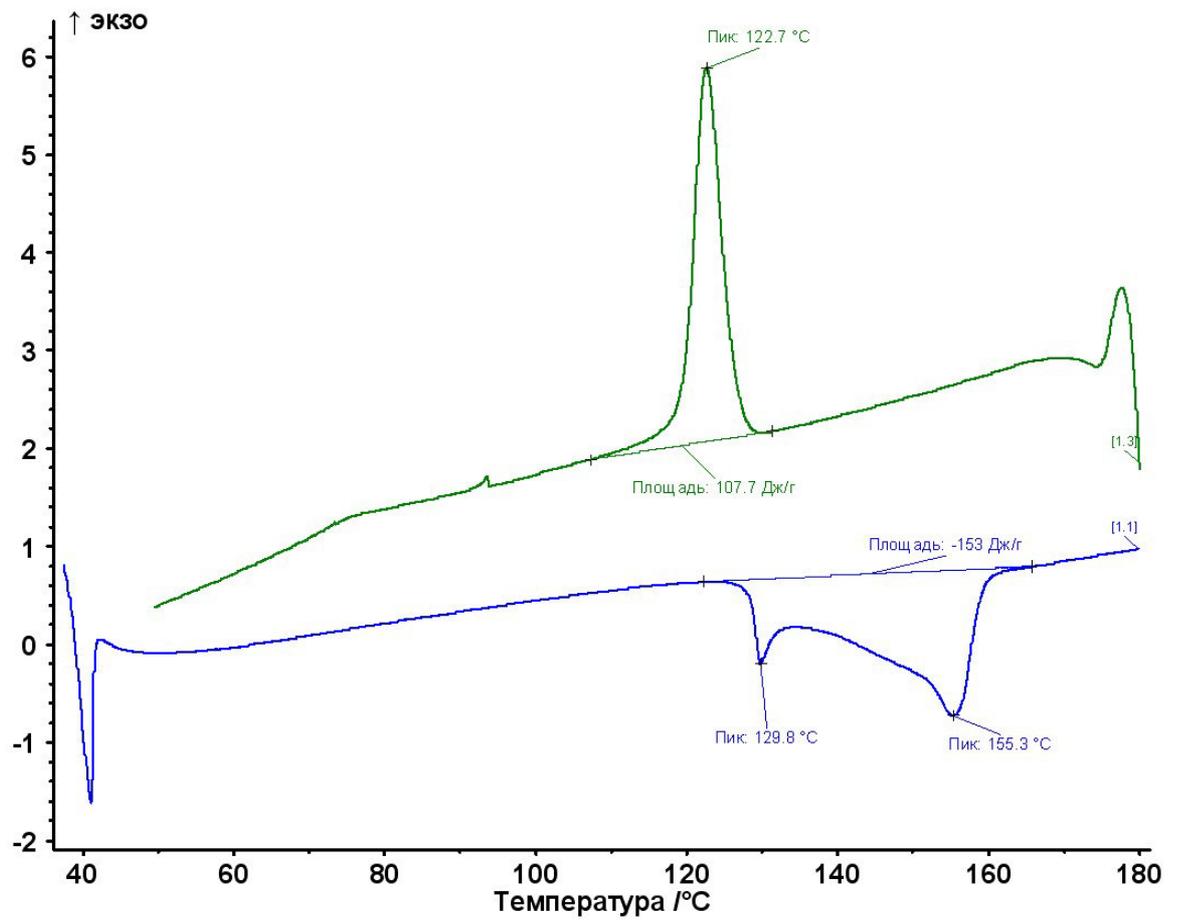


А)



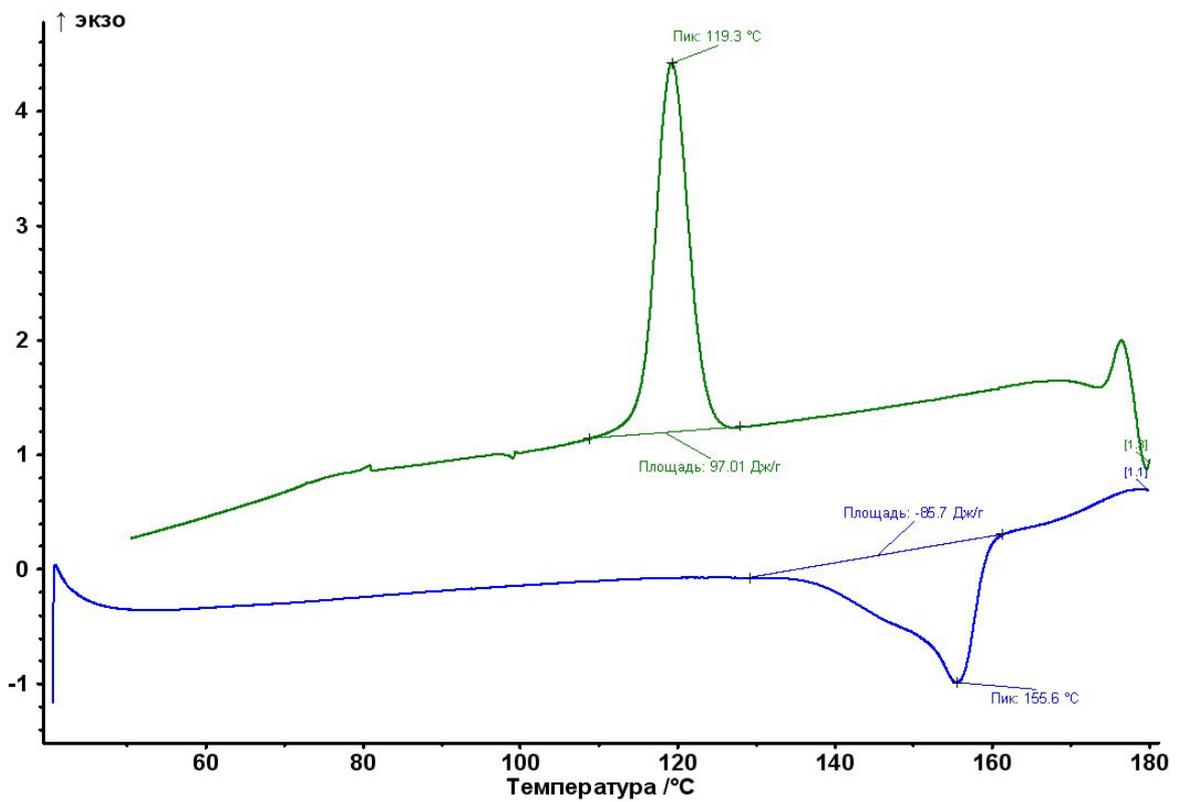
Б)

ДСК / (мВт/мг)

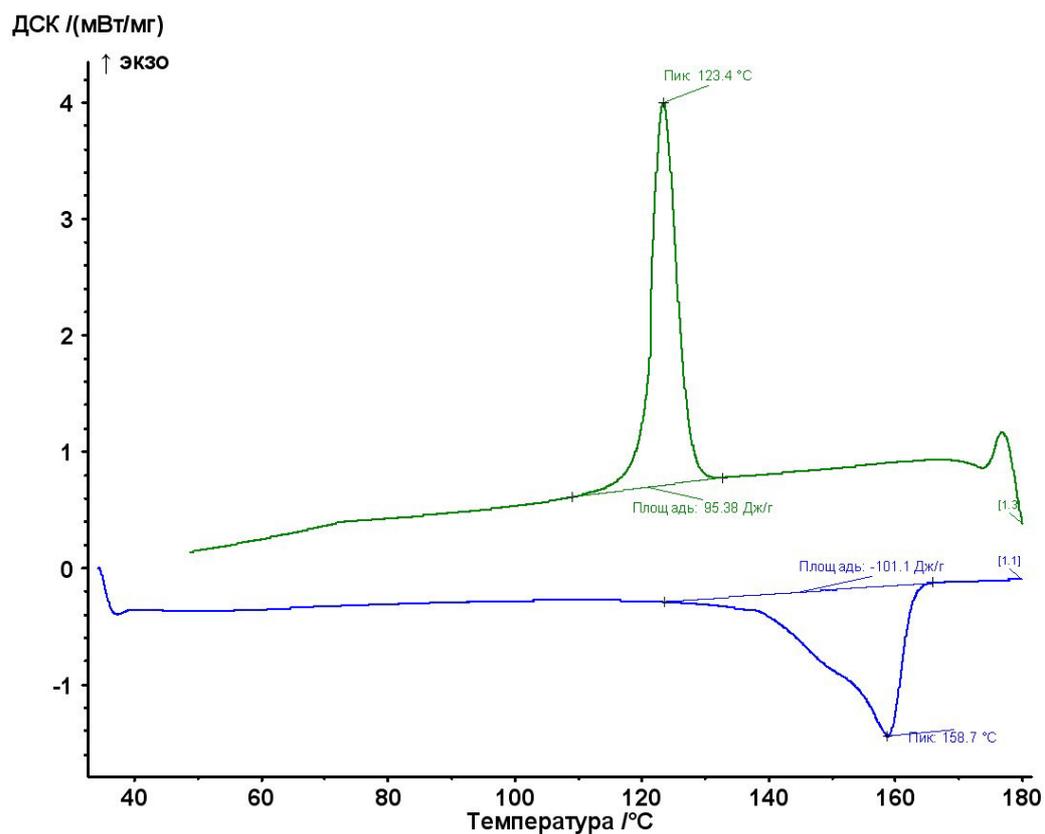


В)

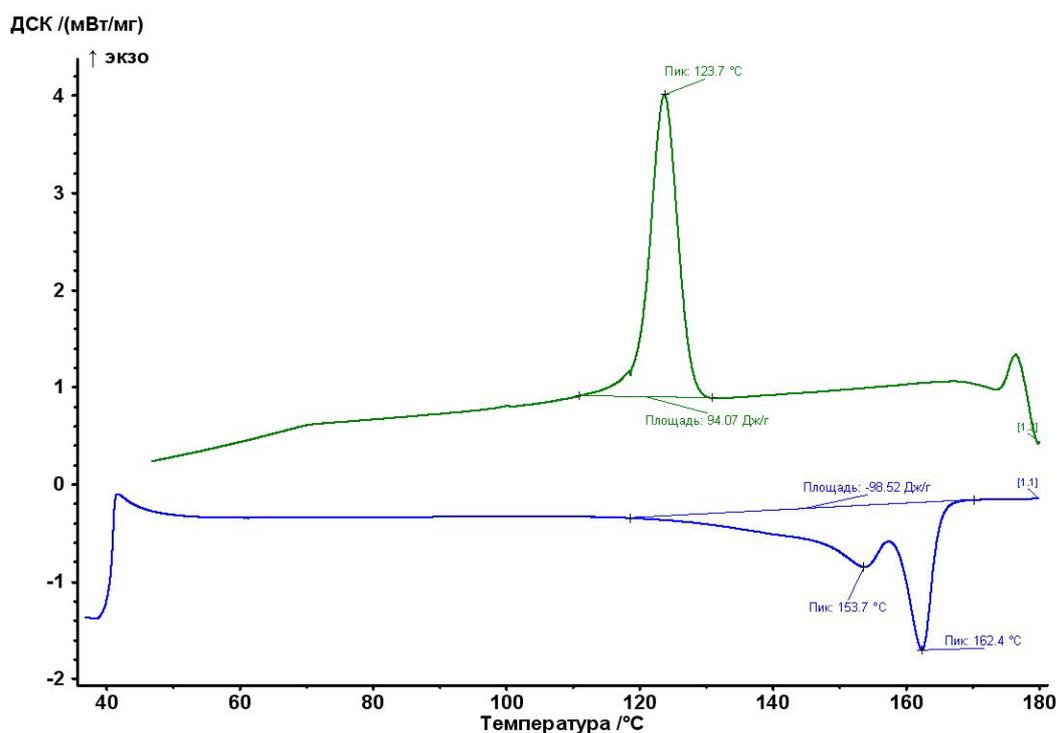
ДСК / (мВт/мг)



Г)



Д)



Е)

Рисунок 85 – Кривые ДСК для ПП до (А) и после (Б) воздействия УФ-излучения, нанокompозита ПП+0.5%ZnO до (В) и после (Г) воздействия УФ-излучения, нанокompозита ПП+1%ZnO до (Д) и после (Е) воздействия УФ-излучения

Данные ДСК для пленок ПП и нанокомпозитов до и после УФ-облучения приведены в Таблице 3. Температура кристаллизации для нанокомпозитов с содержанием ZnO 1% масс. увеличивается, так как наличие наночастиц облегчает кристаллизацию ПП и этот эффект становится все более очевидным при большем содержании наночастиц. Так, в работе Танг и др. [252] было замечено, что после введения 2 % масс. наночастиц ZnO в матрицу ПП температура кристаллизации увеличилась на 3.8 °С. Из данных Таблицы 3 также видно, что степень кристалличности (X_c) увеличивается при введении наночастиц ZnO в случае нанокомпозита ПП+0.5% ZnO. Это может быть связано с тем, что наполнитель будет действовать как зародышеобразователь при кристаллизации полимера. Однако, такого не наблюдалось в случае введения в матрицу ПП 1% масс. ZnO, когда степень кристалличности, наоборот, снижалась. Снижение степени кристалличности композитов на основе ПП при введении наноглины наблюдалось и в работе [253].

Как видно из данных Таблицы 3, обработка УФ-излучением имеет очевидное воздействие на степень кристалличности и температуру плавления ПП и нанокомпозитов на его основе. Когда полукристаллический полимер подвергается УФ-облучению, может происходить кристаллизация [240]. Есть сообщения, что кристалличность ПП возрастает с увеличением времени воздействия УФ-излучения [254-255]. В нашем случае X_c возростала на 8 % в ненаполненном ПП после воздействия УФ-излучения. Хорошо известно, что 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 и могло наблюдаться в нашем случае, когда разогрев от УФ-лампы доходил до 90 °С. Незначительное изменение X_c для нанокомпозитов ПП+1% ZnO может быть связано с одним или 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.

По результатам серии экспериментов температура плавления (T_m) ненаполненного ПП снизилась с 157.9 до 157.3 °С. В случае, если молекулярная масса полимера менее 1×10^6 г/моль, то по изменению температуры плавления можно судить об изменении молекулярной массы [263]. Изменение пика плавления наблюдалось для полиэтилена [264] после ударно-сдвиговых деформаций и полипропилена [241] после облучения УФ. В нашем же случае смещение пика плавления составило менее 1 °С, что не является существенным изменением. В случае нанокompозитов ПП/ZnO наблюдался рост T_m после воздействия УФ-излучения. Кроме того, можно отметить, что T_c значительно снижается для незаполненного ПП и нанокompозита ПП+0.5% ZnO после УФ-облучения: на 4.2 и 3.4 %, соответственно, в то время как T_c для нанокompозитов ПП+1% ZnO изменяется незначительно: возрастает на 0.3 %, что также подтверждалось в работе [256].

Таблица 3 – Результаты ДСК анализа пленок на основе ПП до и после воздействия УФ-излучения

	T_m , °С	T_c , °С	ΔH_f , Дж/г	ΔH_c , Дж/г	X_c , %
ПП	157.9	123.3	106.2	102.0	50.8
ПП+0.5% ZnO	155.3 129.8	122.7	153.0	107.7	73.2
ПП+1% ZnO	158.7	123.4	101.1	95.4	48.4
ПП после УФ	157.3	119.1	122.2	116.0	58.8
ПП+0.5% ZnO после УФ	155.6	119.3	85.7	97.0	41.0
ПП+1% ZnO после УФ	162.4 153.7	123.7	98.5	94.1	47.1

Фотоокислительные процессы в полимере описываются реакциями радикалов, которые, в основном, образуются за счет: (1) фотонов с высокой энергии; и (2) примесей, таких как следы катализаторов – металлов, оставшихся от процессов полимеризации [239]. Следствием фотоокисления ПП является образование гидроперекисей и карбонильных групп, таких как кетоны, сложные эфиры [257-258]. Качественную оценку фотоокисления пленок проводили методом ИК-спектроскопии. На спектре Рисунка 86 видны характерные пики для ПП, которые подробно указаны в Таблице 4 [259-260]. На спектрах, полученных с помощью ИК-Фурье спектроскопии, продукты разложения будут вызывать изменения пиков поглощения в диапазонах волновых чисел 3200-3600 и 1600-1800 см^{-1} . Для качественного описания степени фотоокисления был рассмотрен диапазон волновых чисел 1600-1800 см^{-1} .

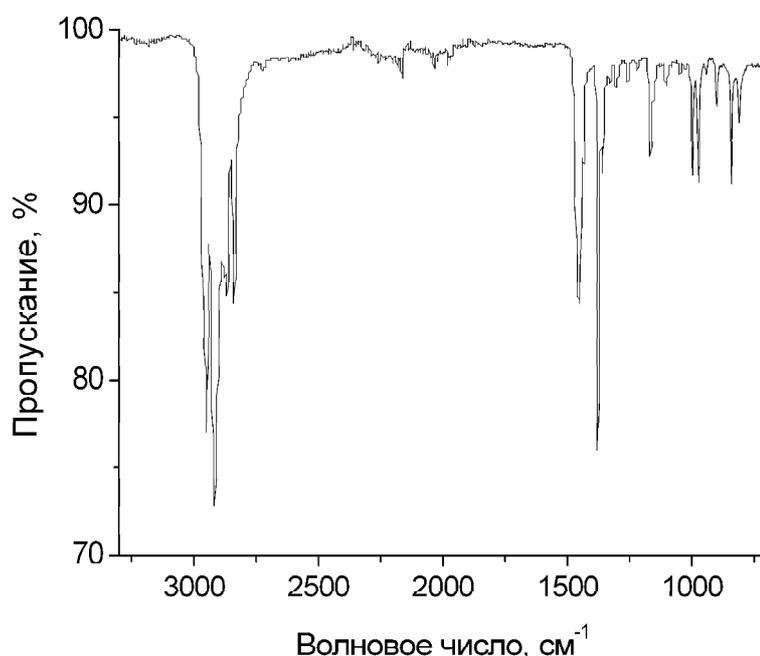


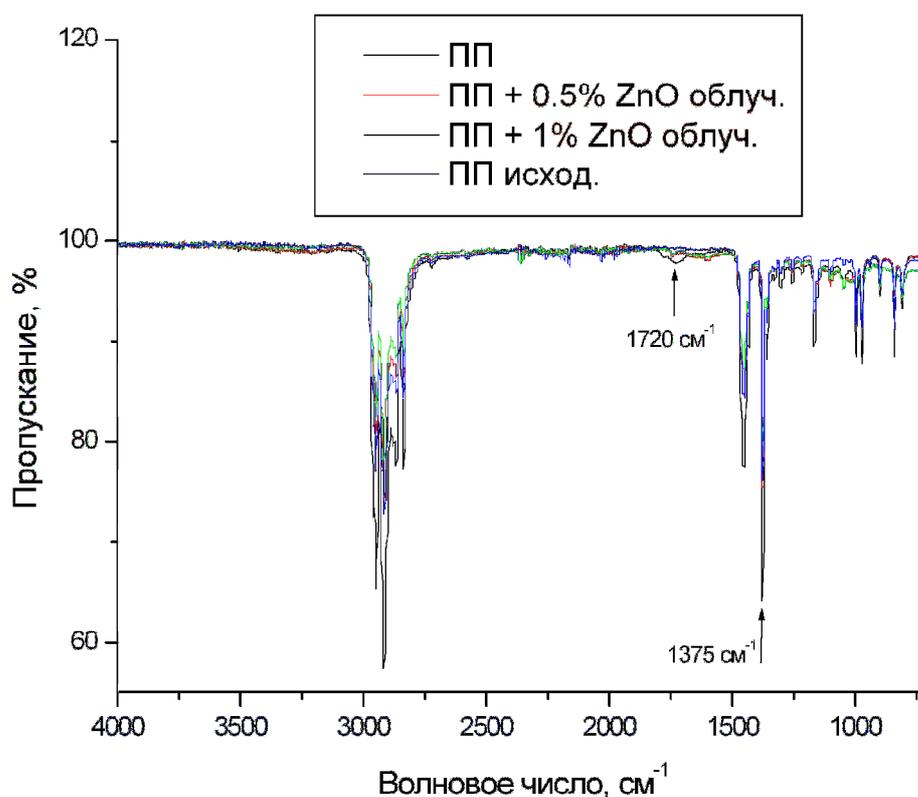
Рисунок 86 – ИК-спектр пленки ненаполненного полипропилена (ПП) до воздействия УФ-излучения

Таблица 4 – Характеристика полос поглощения на спектре полипропилена

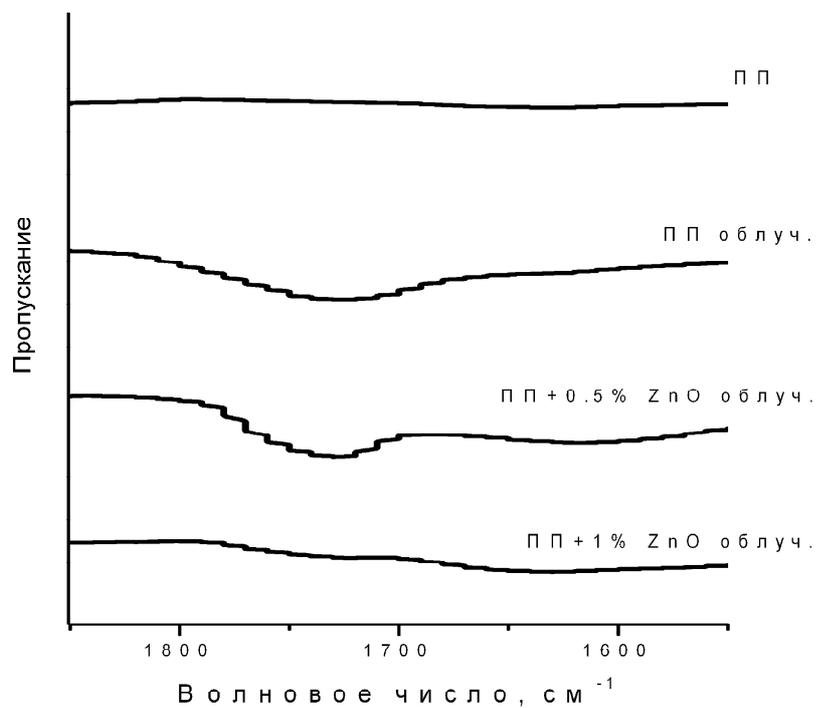
Волновое число	Фаза	Характеристика колебаний
809 см ⁻¹	Кристаллическая	СН ₂ маятниковые, С-С валентные, С-СН валентные
841 см ⁻¹	Кристаллическая	СН ₂ маятниковые, С-СН ₃ валентные
899 см ⁻¹	Кристаллическая	СН ₃ маятниковые, СН ₂ маятниковые, СН ножничные
941 см ⁻¹	Кристаллическая	СН ₃ маятниковые, С-С валентные
973 см ⁻¹	Аморфная	СН ₃ маятниковые, С-С валентные
998 см ⁻¹	Кристаллическая	СН ₃ маятниковые, СН ₂ веерные, СН ножничные
1045 см ⁻¹	Кристаллическая	С-СН ₃ валентные, С-С валентные, СН ножничные
1104 см ⁻¹	Кристаллическая	С-С валентные, СН ₃ маятниковые, СН ₂ веерные
1168 см ⁻¹	Кристаллическая	С-С валентные, СН ₃ маятниковые, СН ножничные
1220 см ⁻¹	Кристаллическая	СН ₂ крутильные, СН ножничные, С-С валентные
1256 см ⁻¹	Кристаллическая, аморфная	СН ножничные, СН ₂ крутильные, СН ₃ маятниковые
1377 см ⁻¹	Кристаллическая, аморфная	СН ₃ симметричные ножничные, СН ₂ веерные
2800-3000 см ⁻¹	Кристаллическая	С-Н асимметричные и симметричные валентные

Результаты ИК-Фурье спектроскопии исходных и облученных пленок ПП и нанокompозитов представлены на Рисунке 87А. Было обнаружено, что после воздействия УФ, формируется полоса поглощения около 1720 см⁻¹, что

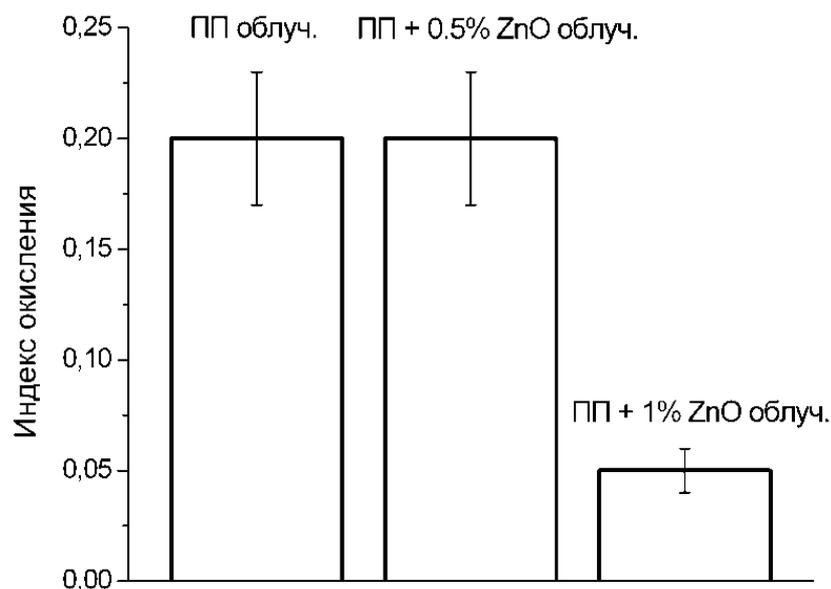
указывает на образование кетонов [254]. Такая полоса полностью отсутствует на исходных неокисленных образцах пленок ПП (Рисунок 87Б). Стоит отметить, что термоокисление при 90 °С не приводит к тому же результату, что еще раз подтверждает факт влияния именно фотодеградации на структуру ПП. При введении же 1 % масс. наночастиц ZnO в матрицу ПП наблюдается существенное уменьшение полосы 1720 см⁻¹. Проведенный расчет показал, что индекс окисления существенно не меняется при введении 0.5% масс. ZnO, но уменьшается в четыре раза при введении 1 % масс. наночастиц.



А)



Б)



В)

Рисунок 87 – ИК-спектры пленок на основе ПП до и после воздействия УФ-излучения по всему сканируемому диапазону (А), в районе полосы поглощения 1720 см⁻¹ (Б); диаграмма индекса окисления пленок на основе ПП после облучения УФ

Таким образом, можно сделать вывод, что наночастицы ZnO играют важную роль в стабилизации молекул ПП и задерживают процесс фотодеградации, выступая в качестве экранирующих агентов. Доминирующим механизмом является поглощение ультрафиолетового излучения наночастицами ZnO. Следовательно, уменьшается интенсивность УФ, что может способствовать предотвращению разрыва молекулярных цепей и окислению ПП. Тем не менее, поскольку не наблюдалось появления новых пиков на ИК-спектрах после УФ-облучения ни в нанокompозитах, ни в чистом ПП, то можно предположить, что механизмы фотодеградации для ПП и ПП/ZnO нанокompозитов должны быть одинаковыми и включать в себя формирование кетонов [258,261-262].

7.2 Изменение механических свойств полипропилена и композитов на его основе под действием УФ-излучения

Как известно, фотодеградация полимера ведет к изменению механических свойств. Были проведены механические испытания на растяжение пленок ПП и нанокompозитов на его основе толщиной 200 мкм для оценки влияния ZnO на механические свойства пленок до и после облучения УФ. При растяжении пленки ПП до облучения УФ демонстрировали предел прочности около 20 МПа с относительным удлинением при разрыве около 2 %, как это показано на Рисунке 88. Введение же наночастиц ZnO в полимерную матрицу привело к росту прочностных свойств пленок. Предел прочности увеличился на 5 МПа относительно ненаполненного ПП. Этот результат позволяет предположить, что межфазное взаимодействие между наночастицами ZnO и матрицей ПП достаточно высокое, и наблюдается дисперсное упрочнение материала.

После обработки УФ-излучением в течение 60 мин пластичность образцов ПП при растяжении снижается. ПП пленки разрушались хрупко, а

предел прочности снизился до 15 МПа. При этом наблюдалось снижение модуля Юнга с 1400 МПа до 1170 МПа.

Для ненаполненной ПП пленки снижение прочности после воздействия УФ является более выраженным, чем в случае нанокомпозитов, для которых предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при разрыве близки к значениям для ненаполненного ПП до облучения. Это наблюдение также подтверждает предположение, что деградация ПП, наполненного наночастицами ZnO, под действием УФ-излучения меньше, чем в ненаполненном ПП.

На основании результатов механических испытаний на растяжение можно предположить, что присутствие наночастиц ZnO в матрице ПП не только ведет к дисперсному упрочнению, но и позволяет эффективно уменьшать действие ультрафиолетового излучения, а, следовательно, и уменьшать степень фотодеградации молекулярных цепей полипропилена.

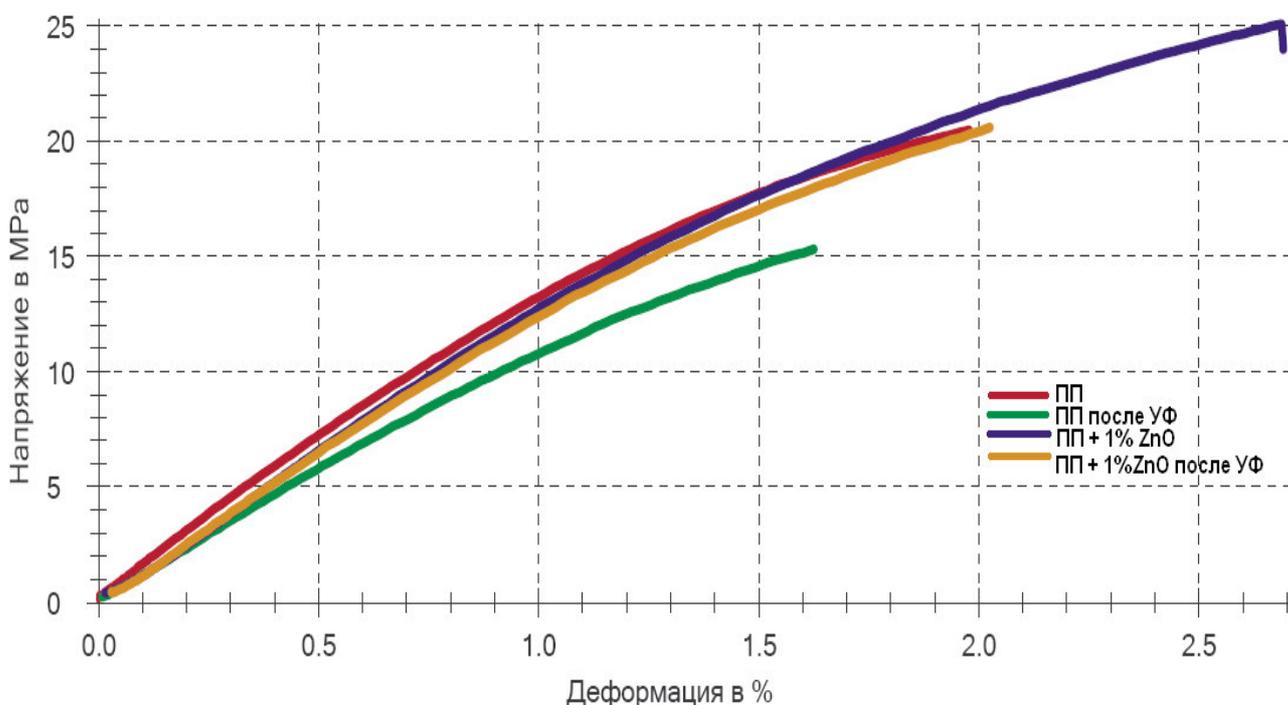


Рисунок 88 – Диаграмма деформации при растяжении пленок ПП и нанокомпозитов на его основе толщиной 200 мкм

7.3 Влияние введения наночастиц оксида цинка на УФ-спектры пропускания пленок на основе полипропилена

Наночастицы ZnO за счет способности поглощать УФ-излучение могут повлиять на оптические свойства полимерного изделия, например пленки, в которую они были введены. Для оценки влияния введения наночастиц оксида цинка на УФ-спектры пропускания пленок на основе полипропилена были изготовлены пленки ПП и ПП, наполненного 0.5 и 1 % масс. ZnO, толщиной 100 мкм. Пленки помещались в измерительную ячейку спектрофотометра и снимались спектры пропускания в диапазоне длин волн 200-800 нм. Полученные спектры представлены на Рисунке 89.

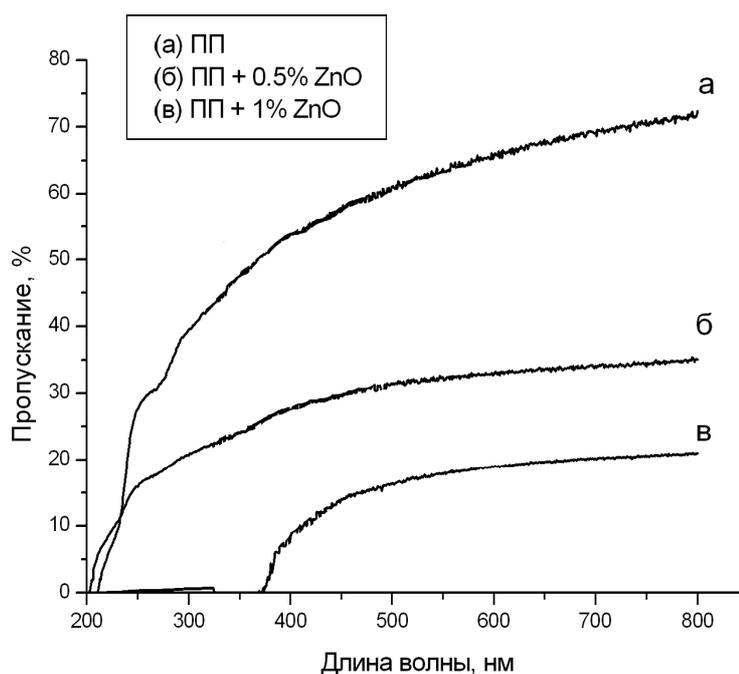


Рисунок 89 – Спектры пропускания пленок ПП и нанокompозитов на его основе толщиной 100 мкм

Пленки ПП демонстрируют хорошее пропускание в видимой области спектра: до 55 % на длине волны 400 нм. Однако также хорошо пропускают и УФ-излучение в диапазоне от 200 до 400 нм. Введение 0.5 % масс. ZnO

приводит к снижению пропускания в видимой области спектра относительно ненаполненного ПП, и изменение пропускания в диапазоне 400-800 нм составляет не более 5 %, но при этом пропускание на краю УФ-области на длине волны 400 нм также существенно снижается: на 27 % по сравнению с ненаполненным ПП. Введение же 1 % масс. ZnO ведет к резкому снижению пропускания до абсолютного поглощения в УФ-области от 200 до 380 нм.

Таким образом, полученные нанопорошки ZnO можно рекомендовать к использованию в качестве наполнителя в полимерных изделиях, предназначенных для защиты от УФ-излучения. Например, в пищевых контейнерах или пленке.

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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов. – М.: Химия, 1971
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984
3. Беленький Е.Ф. Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974
4. Вагнер Г.А. Красочные пигменты. – Л.: ОНТИ – Химтеорет, 1935
5. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Оптика. – М.: Наука, 1980
6. Кормачев В.В. Химия кремнийорганических соединений. – Чебоксары: Химия, 1988
7. Seprone N. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and suncare products // *Inorganica chimia acta*. – 2007. – №8
8. Iijima M. Tuning the stability of TiO₂ nanoparticles in various solvents by mixed silane alkoxides // *Jornal of colloid and interface science*. – 2009. – №2
9. de Gruijl, F.R., 2002. Photocarcinogenesis: UVA vs. UVB radiation. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* 15 (5), 316–320;
10. Kadekaro, A.L., Kavanagh, R.J., Wakamatsu, K., Ito, S., Pipitone, M.A., Abdel-Malek, Z.A., 2003. Cutaneous photobiology. The melanocyte vs. the sun: who will win the Wnal round? *Pigment Cell Res.* 16 (5), 434–447.
11. De Fabo, E.C., Noonan, F.P., Fears, T., Merlino, G., 2004. Ultraviolet B but not ultraviolet A radiation initiates melanoma. *Cancer Res.* 64 (18), 6372–6376
12. B.L. Diffey, Solar ultraviolet-radiation effects on biological-systems, *Physics in Medicine and Biology* 36 (1991) 299–328
13. ACS, Skin Cancer Facts, American Cancer Society, 2012. Режим доступа: <http://www.cancer.org/Cancer/CancerCauses/SunandUVExposure/skin-cancer-fact> (25.07.12).- Загл. с экрана.
14. A.O. Gamer et al. The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin/ *Toxicology in Vitro* 20 (2006) 301–307

15. A. P. Popov et al. TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens / *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 2564–2570
16. Mitchnick, M.A., Fairhurst, D., Pinnell, S.R., 1999. Microfine zinc oxide (Z-cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent. *J. Am. Acad. Dermatol.* 40 (1), 85–90
17. Gelis, C., Girard, S., Mavon, A., Delverdier, M., Paillous, N., Vicendo, P., 2003. Assessment of the skin photoprotective capacities of an organo-mineral broad-spectrum sunblock on two ex vivo skin models. *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.* 19 (5), 242–253.
18. Wolf, R., Matz, H., Orion, E., Lipozencic, J., 2003. Sunscreens - the ultimate cosmetic. *Acta Dermatovenerol. Croat.* 11 (3), 158–162.
19. Pflücker, F., Wendel, V., Hohenberg, H., Gartner, E., Will, T., Pfeifer, S., Wepf, R., Gers-Barlag, H., 2001. The human stratum corneum layer: an effective barrier against dermal uptake of different forms of topically applied micronised titanium dioxide. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* 14 (Suppl. 1), 92–97
20. Dugard, P.H., Scott, R.C., 1984. Absorption through skin. In: Baden, H.P. (Ed.), *Chemotherapy of Psoriasis*. Pergamon Press, Oxford, pp. 125–144. 84
21. van Ravenzwaay, B., Leibold, E., 2004. The significance of in vitro rat skin absorption studies to human risk assessment. *Toxicol. in Vitro* 18, 219–225.
22. Gulson B, McCall M, Korsch M, Gomez L, Casey P, Oytam Y, Taylor A, McCulloch M, Trotter J, Kinsley L, Greenoak G. Small amounts of zinc from zinc oxide particles in sunscreens applied outdoors are absorbed through human skin. *Toxicol Sci.* 2010 Nov;118(1):140-9. doi: 10.1093/toxsci/kfq243
23. Pinnell SR, Fairhurst D, Gillies R, Mitchnick MA, Kollias N. Microfine zinc oxide is a superior sunscreen ingredient to microfine titanium dioxide / *Dermatol Surg.* 2000 Apr;26(4):309-14

24. Kerker M. Scattering by a sphere and the scattering functions for spheres. In: Kerker M., ed. The scattering of light and other electromagnetic radiation. New York: Academic press, 1969: 27-188
25. Huang, M.H. et al. Science 2001, 292, 1897-1899
26. Greene, L.E. et al. Angew. Chem., Int. Ed. 2003, 42, 3031-3034
27. Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. Science 2001, 291, 1947-1949
28. Ledwith, D.; Pillai, S. C.; Watson, G. W.; Kelly, J. M. Chem. Commun. 2004, 2294-2295
29. Zhang, J.; Sun, L.; Liao, C.; Yan, C. Chem. Commun. 2002, 262-263.
30. Kong, X. Y.; Wang, Z. L. Nano Lett. 2003, 3, 1625-1631
31. Wang, R. H.; Xin, J. H.; Tao, X. M.; Daoud, W. A. Chem. Phys. Lett. 2004, 398, 250-255
32. Wang, B. G.; Shi, E. W.; Zhong, W.Z. Cryst. Res. Technol. 1998, 33, 937-941
33. Lao, J. Y.; Huang, J. Y.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F. Nano Lett. 2003, 3, 235-238
34. P.S. Mbule et al. Effects of particle morphology of ZnO buffer layer on the performance of organic solar cell devices /Solar Energy Materials & Solar Cells 112 (2013) 6–12
35. D.Bera, L.Qian, S.Sabui, S.Santra, P.H.Holloway, Photoluminescence of ZnO quantum dots produced by a sol-gel process, Optical Materials 30 (2008) 1233–1239
36. P.Kumbhakar, D.Singh, C.S.Tiwary, A.K.Mitra, Chemical synthesis and visible photoluminescence emission from monodispersed ZnO nanoparticles, Chalcogenide Letters 5 (2008) 387–394.
37. K.Ogawa, Ultra fast frequency shifting by absorption saturation of quantum-well excitons in a photonic-band structure, in: Proceedings of the XXVII-th General Assembly of the International Union of Radio Science, Maastricht-The Netherlands, 17–24 August 2002 pp.1495–1498.
38. S.Y.Kim, I.S.Lee, Y.S.Yeon, S.M.Park, J.K.Song, ZnO nanoparticles with hexagonal cone, hexagonal plate, and rod shapes: synthesis and

- characterization, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 29 (2008) 1960–1964.
- 39.K.G. Chandrappa, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, C. Shivakumara, A hybrid electrochemical thermal method for the preparation of large ZnO nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research* 12 (2010) 2667–2678.
- 40.A. H. Yuwono, B. Liu, J. Xue, J. Wang, H. I. Elim, W. Ji, Y. Li, T. J.White, *J. Mater. Chem* 2004, 14, 2978.
- 41.L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 1990, 90, 33.
- 42.J. Zhang, S. Luo, L. Gui, *J. Mater. Sci.* 1997, 32, 1469.
- 43.Chao-Hua Xue, Wei Yin, Ping Zhang, Jing Zhang, Peng-Ting Ji, Shun-Tian Jia. UV-durable superhydrophobic textiles with UV-shielding properties by introduction of ZnO/SiO₂ core/shell nanorods on PET fibers and hydrophobization/ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2013) V.427, 20, P. 7-12
- 44.Rui Yang, P.A. Christensen, T.A. Egerton, J.R. White. Degradation products formed during UV exposure of polyethylene–ZnO nano-composites/ *Polymer Degradation and Stability*, (2010) V. 95, I. 9, P. 1533-1541
- 45.X. Sui et al. Photoluminescence of polyethylene oxideeZnO composite electrospun fibers/ *Polymer* 48 (2007) 1459-1463
- 46.M. Xiong, G. Gu, B. You, L. Wu, *J. Appl. Polymer Sci.* 2003, 90, 1923
- 47.B. Kulyk et al. Optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films/ *Journal of Alloys and Compounds* 502 (2010) 24–27
- 48.Y. Zhang et al. Transparent and UV-shielding ZnO@PMMA nanocomposite films/ *Optical Materials* 36 (2013) 169–172
- 49.Shanghua Li et al. Bulk Synthesis of Transparent and Homogeneous Polymeric Hybrid Materials with ZnO Quantum Dots and PMMA/*Adv. Mater.* 2007, 19, 4347–4352
- 50.H. Faubl, M. H. Quinn, *Int. Contact Lens Clin.* 2000, 27, 67.

51. A. Ammala, A.J. Hill, P. Meakin, S.J. Pas, T.W. Turney. Degradation studies of polyolefins incorporating transparent nanoparticulate zinc oxide UV stabilizers/ *Journal of Nanoparticle Research* 4: 167–174, 2002
52. Peplow, M. *Nature* 2004, 429, 620.
53. Daoud, W. A.; Xin, J. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, 87, 953-955.
54. Daoud, W. A.; Xin, J. H. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2004, 29, 25-29
55. Xin, J. H.; Daoud, W. A.; Kong, Y. Y. *Text. Res. J.* 2004, 74, 97-100
56. O. Akhavan, M. Mehrabian, K. Mirabbaszadeh, R. Azimirad, Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays for photocatalytic inactivation of bacteria, *Journal of Physics D – Applied Physics* 42 (2009).
57. L. Li, H.Q. Yang, H. Zhao, J. Yu, J.H. Ma, L.J. An, X.W. Wang, Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of single-crystalline ultralong ZnO nanowires, *Applied Physics A – Materials Science and Processing* 98 (2010) 635–641.
58. K.J. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, Z.S. Hu, The crystallized mechanism and optical properties of sol–gel synthesized ZnO nanowires, *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) H241–H245.
59. C.H. Chia, Y.J. Lai, T.C. Han, J.W. Chiou, Y.M. Hu, W.C. Chou, High-excitation effect on photoluminescence of sol–gel ZnO nanopowder, *Applied Physics Letters* 96 (2010).
60. N.V. Kaneva, G.G. Yordanov, C.D. Dushkin, Photocatalytic action of ZnO thin films prepared by the sol–gel method, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 98 (2009) 259–263.
61. S. Labuayai, V. Promarak, S. Maensiri, Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by a direct thermal decomposition route, *Applied Physics A – Materials Science and Processing* 94 (2009) 755–761.
62. C.C. Lin, Y.Y. Li, Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 334–337

- 63.S. Cho, D.S. Shim, S.H. Jung, E. Oh, B.R. Lee, K.H. Lee, Fabrication of ZnO nanoneedle arrays by direct microwave irradiation, *Materials Letters* 63 (2009) 739–741.
- 64.X.R. Kong, Y.Q. Duan, P. Peng, C. Qiu, L.Y. Wu, L. Liu, W.J. Zheng, A novel route to prepare ZnO nanotubes by using microwave irradiation method, *Chemistry Letters* 36 (2007) 428–429.
- 65.N. Sakamoto, S. Ishizuka, N. Wakiya, H. Suzuki, Shape controlled ZnO nanoparticle prepared by microwave irradiation method, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117 (2009) 961–963.
- 66.F. Falyouni, L. Benmamas, C. Thiandoume, J. Barjon, A. Lusson, P. Galtier, V. Sallet, Metal organic chemical vapor deposition growth and luminescence of ZnO micro- and nanowires, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 27 (2009) 1662–1666.
- 67.N. Zhang, R. Yi, R.R. Shi, G.H. Gao, G. Chen, X.H. Liu, Novel rose-like ZnO nanoflowers synthesized by chemical vapor deposition, *Materials Letters* 63 (2009) 496–499.
- 68.J.J. Moon, J.K. Song, S.M. Park, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 30 (2009) 1616.
- 69.K.Y. Niu, J. Yang, S.A. Kulinich, J. Sun, X.W. Du, *Langmuir* 26 (2010) 16652.
- 70.S.Y. Han, Y.J. Chang, D.H. Lee, S.O. Ryu, T.J. Lee, C.H. Chang, Chemical nanoparticle deposition of transparent ZnO thin films, *Electrochemical and Solid-State Letters* 10 (2007) K1–K5.
- 71.J.Y. Jung, N.-K. Park, S.-Y. Han, G.B. Han, T.J. Lee, S.O. Ryu, C.-H. Chang, The growth of the flower-like ZnO structure using a continuous flow microreactor, *Current Applied Physics* 8 (2008) 720–724
- 72.S. Li et al. Effect of water content on growth and optical properties of ZnO nanoparticles generated in binary solvent mixtures by micro-continuous flow synthesis/ *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 958–965

- 73.Z. Hu, D.J. Escamilla Ramirez, B.E. Heredia Cervera, G. Oskam, P.C. Searson, Synthesis of ZnO nanoparticles in 2-propanol by reaction with water, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 11209–11214.
- 74.L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2555–2560.
- 75.N.S. Pesika, K.J. Stebe, P.C. Searson, Relationship between absorbance spectra and particle size distributions for quantum-sized nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 10412–10415.
- 76.S.Z. Khan et al., *J. Nanopart. Res.* 11 (2009) 1421
- 77.C. He, T. Sasaki, H. Usui, Y. Shimizu, N. Koshizaki, *J. Photochem. Photobiol. A* 191 (2007) 66.
- 78.F. Mafuné, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8333.
- 79.F. Mafuné, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4218.
- 80.C. Liang, Y. Shimizu, N. Koshizaki, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9220.
- 81.H. Usui, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 120.
- 82.Z. Yan, R. Bao, D.B. Chrisey, *Chem. Phys. Lett.* 497 (2010) 205.
- 83.Y.S. Wang, P. Thomas, P. Brien, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21412.
- 84.N.G. Semaltianos, S. Logothetidis, N. Frangis, I. Tsiaoussis, W. Perrie, G. Dearden, K.G. Watkins, *Chem. Phys. Lett.* 496 (2010) 113.
- 85.K.K. Kim et al. Formation of ZnO nanoparticles by laser ablation in neat water / *Chemical Physics Letters* 511 (2011) 116–120
- 86.Ch. He, T. Sasaki, H. Usui, Y. Shimizu, N. Koshizaki. Fabrication of ZnO nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media and pH-dependent particle size: An approach to study the mechanism of enhanced green photoluminescence/ *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191 (2007) 66–73
- 87.M.J. Eilon, T. Mokari, U. Banin, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12726.

88. Y. Zhang, X. Wang, M. Ma, D.A. Fu. *Colloid Interface Sci.* 266 (2003) 377.
89. A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1715
90. A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.* 90 (2000) 123
91. K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7983.
92. C.M. Mo, Y.H. Li, Y.S. Liu, Y. Zhang, L.D. Zhang, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 4389
93. S.C. Liufu, H.N. Xiao, Y.P. Li, *Powder Technol.* 145 (2004) 20
94. E. Fazio et al. Modelling of the optical absorption spectra of PLAL prepared ZnO colloids / *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 124 (2013) 86–93
95. Zeng H, Yang SY, Cai W. Reshaping formation and luminescence evolution of ZnO quantum dots by laser-induced fragmentation in liquid. *J Phys Chem C* 2011;115:5038–43
96. Fazio E, Mezzasalma AM, Mondio G, Neri F, Saija R. *Appl Surf Sci*, in press; <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.087>
97. D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3789.
98. D.W. Bahnemann, *Isr. J. Chem.* 33 (1993) 115–136.
99. A.L. Stroyuk, V.V. Shvalagin, S.Ya. Kuchmii. Photochemical synthesis and optical properties of binary and ternary metal-semiconductor composites based on zinc oxide nanoparticles/*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 173 (2005) 185–194
100. E.M. Wong, P.G. Hoertz, C.J. Liang, B.-M. Shi, G.J. Meyer, P.C. Searson, *Langmuir* 17 (2001) 8362.
101. P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14096
102. A. Wood, M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8810.
103. Meulenkaamp EA (1998) *J Phys Chem B* 102:7764–7769

104. Maulenkamp EA (1998) *J Phys Chem B* 102:5566–5572
105. Monticone S, Tufeu R, Kanaev AV (1998) *J Phys Chem B* 102:2854–2862
106. Sakohara S, Ishida M, Anderson MA (1998) *J Phys Chem B* 102:10169–10175
107. Z. Hu, J.F.H. Santos, G. Oskam, P.C. Searson, Influence on the reaction concentrations on the synthesis of ZnO nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 313–316
108. Sikora B, Fronc K, Kaminska I, Baranowska-Korczyk A, Sobczak K, Dłu'zewski P and Elbaum D 2012 *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 61 197
109. Viswanatha R, Santra PK, Dasgupta C, Sarma DD (2007) *PRL* 98:255501-1–255501-4
110. R. H. Wang, J. H. Xin, X. M. Tao. UV-Blocking Property of Dumbbell-Shaped ZnO Crystallites / *Inorganic Chemistry*, Vol. 44, No. 11, 2005
111. B. Sikora et al Luminescence of colloidal ZnO nanoparticles synthesized in alcohols and biological application of ZnO passivated by MgO/*J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013) 194104
112. R. Wang, J.H. Xin, Y. Yang, H. Liu, L. Xu, J. Hu, The characteristics and photocatalytic activities of silver-doped ZnO nanocrystallites, *Appl. Surf. Sci.* 227 (2004) 312–317.
113. R. Saha, S. Revoju, V. I. Hegde, U. V. Waghmare, A. Sundaresan, C. N. R. Rao. Remarkable Properties of ZnO Heavily Substituted with Nitrogen and Fluorine, $ZnO_{1-x}(N,F)_x$ /*ChemPhysChem* DOI: 10.1002/cphc.201300305
114. S. Colis, H. Bieber, S. Begin-Colin, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia, Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis, *Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 529–533
115. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Solar Cells* 77 (2003) 65–82

116. K.Vanhesuden, W.L. Warren, J.A. Voigt, C.H. Seager, D.R. Tallant, Impact of Pb doping on the optical and electronic properties of ZnO powders, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1280–1282
117. A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5457.
118. A. Henglein, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1206.
119. J.P. Cason, M.E. Miller, J.B. Thompson, C.B. Roberts, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2297.
120. A.V. Loginov, V.V. Gorbunova, T.B. Boitsova, *J. Nanopart. Res.* 4 (2002) 193.
121. A.C. Curtis, D.G. Duff, P.P. Edwards, D.A. Jefferson, F.G. Johnson,
122. A.I. Kirkland, A.S. Wallace, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2270.
123. I. Lisiecki, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5077.
124. M.P. Pileni, *New J. Chem.* (1998) 693.
125. S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method / *Optical Materials* 34 (2012) 1946–1953
126. A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushan, R.P.S. Chakradhar, C. Shivakumar, J.L. Rao, B.M. Nagabhushan, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5349–5355.
127. P.K. Sharma, M. Kumar, A.C. Pandey, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 1629–1637
128. T.M. Kim, S.L. Cooper, M.V. Klein, B.T. Jonker, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 1732–1742.
129. Y.R. Lee, A.K. Ramdas, R.L. Agarwal, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 10600–10610.
130. A.L. Stroyuk, V.V. Shvalagin, S.Ya. Kuchmii, *Theor. Exp. Chem.* 40 (2004) 94.
131. C.-Y. Chou et al. ZnO nanowire/nanoparticles composite films for the photoanodes of quantum dot-sensitized solar cells/ *Electrochimica Acta* 88 (2013) 35-43

132. W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2854.
133. A.J. Nozik, Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots, *Chemical Physics Letters* 457 (2008) 3
134. Y.L. Lee, C.H. Chang, Efficient polysulfide electrolyte for CdS quantum dotsensitized solar cells, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 584.
135. H. Lee, H.C. Leventis, S.-J. Moon, P. Chen, S. Ito, S.A. Haque, T. Torres, F. Nüesch, T. Geiger, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, PbS and CdS quantum dot-sensitized solid-state solar cells: “old concepts, new results”, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 2735.
136. D.R. Baker, P.V. Kamat, Photosensitization of TiO₂ Nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 805.
137. Y. Zhang, T. Xie, T. Jiang, X. Wei, S. Pang, X. Wang, D. Wang, Surface photovoltage characterization of a ZnO nanowire array/CdS quantum dot heterogeneous film and its application for photovoltaic devices, *Nanotechnology* 20 (2009) 155707.
138. W. Lee, S.K. Min, V. Dhas, S.B. Ogale, S.-H. Han, Chemical bath deposition of CdS quantum dots on vertically aligned ZnO nanorods for quantum dots-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 103
139. I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P.V. Kamat, Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 2385.
140. J. Chen, F. Xu, J. Wu, K. Qasim, Y. Zhou, W. Lei, L.T. Sun, Y. Zhang, Flexible photovoltaic cells based on a graphene-CdSe quantum dot nanocomposite, *Nanoscale* 4 (2012) 441.

141. L.Y. Chen, Z. Yang, C.Y. Chen, T.Y. Ho, P.W. Liu, H.T. Chang, Cascade quantum dots sensitized TiO₂ nanorod arrays for solar cell applications, *Nanoscale* 3 (2011) 4940.
142. K.S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J.E. Boercker, C.B. Carter, U.R. Kortshagen, D.J. Norris, E.S. Aydil, Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices, *Nano Letters* 7 (2007) 1793.
143. J. Chen, C. Li, D.W. Zhao, W. Lei, Y. Zhang, M.T. Cole, D.P. Chu, B.P. Wang, Y.P. Cui, X.W. Sun, W.I. Milne, A quantum dot sensitized solar cell based on vertically aligned carbon nanotube templated ZnO arrays, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 1432
144. R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel, U. Bach, Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 7578
145. A. Zaban, O.I. Micic, B.A. Gregg, A.J. Nozik, Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots, *Langmuir* 14 (1998) 3153
146. P. Yu, K. Zhu, A.G. Norman, S. Ferrere, A.J. Frank, A.J. Nozik, Nanocrystalline TiO₂ solar cells sensitized with InAs quantum dots, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 25451
147. M. Ghaedi et al. Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution / *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1209–1217
148. A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, S.S. Park, M.C. Choi, R. Sahraei, M. Habib Ullah, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 2375
149. Y. Du et al. Preparation of floral-patterned ZnO/MWCNT heterogeneity structure using microwave irradiation heating method / *Materials Letters* 62 (2008) 30–32

150. N. Morales-Flores et al. Photocatalytic behavior of ZnO and Pt-incorporated ZnO nanoparticles in phenol degradation/ *Applied Catalysis A: General* 394 (2011) 269–275
151. B. Sun, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, *Langmuir* 19 (2003) 3151–3156
152. M.-K. Lee, H.-F. Tu, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 758–762
153. G.H. Shih et al. Interfacial effects on the optical behavior of Ge:ITO and Ge:ZnO nanocomposite films/*Nanotechnology* 23 (2012) 075203 (9pp)
154. Sun B, Zou G, Shen X and Zhang X 2009 Exciton dissociation and photovoltaic effect in germanium nanocrystals in poly(3-hexylthiophene) composites *Appl. Phys. Lett.* 94 233504
155. M. Nakayama, H. Tanaka, K. Masuko, T. Fukushima, A. Ashida, N. Fujimura, *J. Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 241908.
156. X. Ma, Z. Wang, *J. Microelectron. Eng.* 88 (2011) 3168
157. J. El Ghoul, C. Barthou, L. El Mir, *J. Superlattices Microstruct.* 51 (2012) 942.
158. S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T.K. Chinnic, V. Sengodan, *J. Mater. Sci. Semicond. Process.* 11 (2008) 6.
159. R. Ullah, J. Dutta. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles / *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 194–200
160. G.V. Seguel, B.L. Rivas, C. Novas, Polymeric ligand–metal acetate interactions. Spectroscopic study and semi-empirical calculations, *J. Chil. Chem. Soc.* 50 (No. 1) (2005)
161. S.J. Parikh, J. Chorover, FTIR spectroscopic study of biogenic Mn-oxide formation by *Pseudomonas putida* GB-1, *Geomicrobiol. J.* 22 (2005) 207–218.
162. F.D. Paraguay, M.M. Yoshida, J. Morales, J. Solis, W.L. Estrada, Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin films ZnO gas sensor to ethanol vapour, *J. Thin Solid Films* 373 (2000) 137–140.

163. H.T. Cao, Z.L. Pie, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, Preparation and characterization of Al and Mn-doped ZnO (ZnO:(Al, Mn)) transparent conducting oxide films, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1480–1487
164. R. Viswanatha, S. Sapra, S.S. Gupta, B. Satpati, P.V. Satyam, Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 6303–6310.
165. Z.B. Bahsi, A.Y. Oral, Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films, *Opt. Mater.* 29 (2007) 672–678.
166. U.N. Maiti, P.K. Ghosh, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, Effect of Mn doping on the optical and structural properties of ZnO nano/micro-fibrous thin film synthesized by sol–gel technique, *Physica B* 387 (2007) 103–108.
167. H.C. Warad, S.C. Ghosh, B. Hemtanon, C. Thanachayanont, J. Dutta, Luminescent nanoparticles of Mn-doped ZnS passivated with sodium hexametaphosphate, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 296–301.
168. K. Omri et al. Magnetic and optical properties of manganese doped ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel technique / *Superlattices and Microstructures* 60 (2013) 139–147
169. M.L. Singla et al. Optical characterization of ZnO nanoparticles capped with various surfactants / *Journal of Luminescence* 129 (2009) 434–438
170. L.O. Qi Xiao, *J. Alloy Compd.* 479 (2009) 4–7.
171. M.Y. Guo, M.K. Fung, F. Fang, X.Y. Chen, A.M.C. Ng, A.B. Djurisic, W.K. Chan, *J. Alloy Compd.* 509 (2011) 1328–1332.
172. X. Xue et al. Effects of Mn doping on surface enhanced Raman scattering properties of TiO₂ nanoparticles/ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 95 (2012) 213–217
173. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998
174. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме / Л. Подлегаева, Д.

- Руссаков, С. Созинов и др. // Ползуновский вестник. – 2009. – №3. – С. 376
175. T.M. Hammad, J.K. Salem, R.G. Harrison, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 22 (2009) 74
176. P. Chandrasekaran et al. The effect of various capping agents on the surface modifications of sol–gel synthesised ZnO nanoparticles/ *Journal of Alloys and Compounds* 540 (2012) 89–93
177. H.-C. Huang, T.-E. Hsieh. Preparation and characterizations of highly transparent UV-curable ZnO-acrylic nanocomposites / *Ceramics International* 36 (2010) 1245–1251
178. C. Kligshirn, *Phys. Status Solidi. B* 71 (1975) 547.
179. R. Mishra et al. Formation of ZnO@Cd(OH)₂ core-shell nanoparticles by sol–gel method: An approach to modify surface chemistry for stable and enhanced green emission /*Journal of Luminescence* 130 (2010) 365–373
180. G. Manoranjan, A.K. Raychaudhuri, *Nanotechnology* 18 (2007) 115618
181. L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5566.
182. L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403
183. S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *J. Hazard. Mater. B* 112 (2004) 269–278.
184. G.P. Fotou, S.E. Pratsinis, Photocatalytic destruction of phenol and salicylic acid with aerosol and commercial titania powders, *Chem. Eng. Commum.* 151 (1996) 251–269.
185. M.L. Curridal, R. Comparelli, P.D. Cozzli, G. Mascolo, A. Agostiano, Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye, *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003) 285–289.
186. S.B. Park, Y.C. Kang, Photocatalytic activity of nanometer size ZnO particles prepared by spray pyrolysis, *J. Aerosol Sci.* 28 (Suppl.) (1997) S473–S474.

187. R.Y. Hong, T.T. Pan, J.Z. Qian, H.Z. Li, Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 119 (2006) 71–81.
188. Y.J. Jang, C. Simer, T. Ohm, Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nanocrystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 67–77.
189. P.J. Barker, A. Branch, The interaction of modern sunscreen formulations with surface coatings, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 313–320.
190. A. Rampaul, I.P. Parkin, L.P. Cramer, Damaging and protective properties of inorganic components of sunscreens applied to cultured human skin cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191 (2007) 138–148.
191. Z.A. Lewicka et al. Photochemical behavior of nanoscale TiO₂ and ZnO sunscreen ingredients / *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 263 (2013) 24–33
192. T.A. Egerton, N.J. Everall, J.A. Mattinson, L.M. Kessell, I.R. Tooley, Interaction of TiO₂ nano-particles with organic UV absorbers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2008) 10–17.
193. M.E. Carlotti, E. Ugazio, S. Sapino, I. Fenoglio, G. Greco, B. Fubini, Role of particle coating in controlling skin damage photoinduced by titania nanoparticles, *Free Radical Research* 43 (2009) 312–322
194. G. Wakefield, M. Green, S. Lipscomb, B. Flutter, Modified titania nanomaterials for sunscreen applications – reducing free radical generation and DNA damage, *Materials Science and Technology* 20 (2004) 985–988
195. G. Wakefield, S. Lipscomb, E. Holland, J. Knowland, The effects of manganese doping on UVA absorption and free radical generation of micronised titanium dioxide and its consequences for the photostability of UVA absorbing organic sunscreen components, *Photochemical & Photobiological Sciences* 3 (2004) 648–652

196. A. Jaroenworarluck, W. Sunsaneeyametha, N. Kosachan, R. Stevens, Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications, *Surface and Interface Analysis* 38 (2006) 473–477.
197. R.Y. Hong, J.Z. Qian, J.X. Cao, Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles, *Powder Technol.* 163 (2006) 160–168.
198. R.Y. Hong, L.L. Chen, J.H. Li, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, Preparation and application of polystyrene-grafted ZnO nanoparticles, *Polym. Adv. Technol.* 18 (11) (2007) 901–909.
199. R.Y. Hong et al. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles / *Powder Technology* 189 (2009) 426–432
200. Y. Song et al. Semiconductor/metal nanocomposites formed by in situ reduction method in multilayer thin films / *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 30–34
201. ISO. Nanotechnologies-Terminology and Definitions for Nano-objects-Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate. TC 229.
202. Osmond, M. J., and McCall, M. J. Zinc oxide nanoparticles in modern sunscreens: an analysis of potential exposure and hazard. *Nanotoxicology* (2010), 4, 15–41.
203. Nel, A., Xia, T., and Madler, L.. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* (2006) 311, 622–627
204. Dunford, R., Salinaro, A., Cai, L., Serpone, N., Horikoshi, S., Hidaka, H., and Knowland, J.. Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. *FEBS Lett.* (1997) 418, 87–90.
205. Monteiro-Riviere, N. A., and Baroli, B. Nanomaterial penetration. In *Toxicology of the Skin* (N. A. Monteiro-Riviere, Ed.), pp. 333–346. Informa Healthcare (2010)., New York, NY.
206. Lademann J, Otberg N, Richter H, Weigmann HJ, Lindemann U, Schaefer H, Sterry W. Investigation of follicular penetration of topically applied substances. *Skin Pharmacol Appl Skin Physiol* 2001, 14:17-22.

207. Schulz J, Hohenberg H, Pflucker F, Gartner E, Will T, Pfeiffer S, Wepf R, Wendel V, Gers-Barlag H, Wittern KP. Distribution of sunscreens on skin. *Adv Drug Deliv Rev* November 2002, 54(1):157-163.
208. Pfluecker F, Hohenberg H, Hoelzle E, Will T, Pfeiffer S, Wepf R, Diembeck W, Gers-Barlag H. The outermost stratum corneum layer is an effective barrier against dermal uptake of topically applied micronized titanium dioxide. *International Journal of Cosmetic Science* 1999, 21(6):399-411.
209. Tan MH, Commens CA, Burnett L, Snitch PJ. A pilot study on the percutaneous absorption of microfine titanium dioxide from sunscreens. *Aust J Dermatol* 1996, 37:185-187.
210. Zs Kertesz, Z Szikszai, A Z Kiss. Quality of skin as a barrier to ultra-fine particles. Contribution of the IBA Group to the NANODERM EU-5 PROJECT IN 2003 – 2004
211. Vogt A, Combadiere B, Hadam S, Stieler K, Lademann J, Schaefer H, Autran B, Sterry W, Blume-Peytavi U: 40 nm, but not 750 or 1500 nm, nanoparticles enter epidermal CD1a+ cells after transcutaneous application on human skin. *J Investigative Dermatology* 2006, 126:1316-1322.
212. Zhang LW, Monteiro-Riviere NA: Assessment of quantum dot penetration into intact, tape-stripped, abraded and flexed rat skin. *Skin Pharmacol & Physiol* 2008, 21:166-180
213. Sadrieh, N., Wokovich, A. M., Gopee, N. V., Zheng, J., Haines, D., Parmiter, D., Siitonen, P. H., Cozart, C. R., Patri, A. K., McNeill, S. E., et al. Lack of significant penetration of titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano- and submicron-size TiO₂ particles. *Toxicol. Sci.* (2010). 115, 156–166.
214. Inman, A. O., Landsiedel, R., Wiech, K., Riviere, J. E., Schulte, S., and Monteiro-Riviere, N. A. Assessment of UVB-damaged skin in vivo with sunscreen formulations containing titanium and zinc nanoparticles. *Toxicologist abstract* (2010). 2067, p. 439.

215. Monteiro-Riviere, N. A., Wiech, K., Landsiedel, R., Schulte, S., Champ, S., Inman, A. O., and Riviere, J. E. In vitro penetration studies of four sunscreen formulations containing titanium and zinc nanoparticles in UVBdamaged skin. *Toxicologist abstract* (2010). 2068, p. 439
216. Baroli, B., Ennas M. G., Loffredo, F., Isola, M., Pinna, R., and Lopez-Qunitela, M. A. Penetration of metallic nanoparticles in human fullthickness skin. *J. Invest. Dermatol.* (2007). 127, 1701–1712.
217. Ryman-Rasmussen, J. P., Riviere, J. E., and Monteiro-Riviere, N. A. Penetration of intact skin by quantum dots with diverse physicochemical properties. *Toxicol. Sci.* (2006). 91, 159–165.
218. Larese, F. F., D'Aostin, F., Crosera, M., Adamai, G., Renzi, N., Bovenzi, M., and Maina, G. Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin. *Toxicology* (2009). 255, 33–37.
219. Nohynek, G. J., Lademan, J., Ribaud, C., and Roberts, M. S. Grey Goo on the skin? Nanotechonology, cosmetic and sunscreen safety. *Crit. Rev. Toxicol.* (2007). 37, 251–277.
220. Nohynek, G. J., Antignac, E., Re, T., and Toutian, H. Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* (2010). 243, 239–259.
221. Cross, S. E., Innes, B., Roberts, M. S., Tsuzuki, T., Robertson, T. A., and McCormick, P. Human skin penetration of sunscreen nanoparticles: in vitro assessment of a novel micronized zinc oxide formulation. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* (2007). 20, 148–154.
222. Roberts, M. S., Roberts, M. J., Robertson, T. A., Sanchez, W., Thorling, C., Zou, U., Zhao, X., Becker, W., and Zvyagin, A. In vitro and in vivo imaging of xenobiotic transport in human skin and in the rat liver. *J. Biophotonics.* (2008). 1, 478–493.
223. Zvyagin, A. V., Zhao, X., Gierden, A., Sanchez, W., Ross, J. A., and Roberts, M. S. Imaging of zinc oxide nanoparticle penetration in human skin in vitro and in vivo. *J. Biomed. Opt.* (2008). 13, 064031.

224. Lademann, J., Weigmann, H., Rickmeyer, C., Barthelmes, H., Schaefer, H., Mueller, G., and Sterry, W. Penetration of titanium dioxide microparticles in a sunscreen formulation into the horny layer and the follicular orifice. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* (1999). 12, 247–256
225. Gulson, B., and Wong, H. Stable isotopic tracing—a way forward for nanotechnology. *Environ. Health Perspect.* (2006). 114, 1486–1488
226. Serpone N, Salinaro A, Emeline A: Deleterious effects of sunscreen titanium dioxide nanoparticles on DNA. efforts to limit DNA damage by particle surface modification. *Proc. SPIE* June 2001, 4258:86-98.
227. Uchino T, Tokunaga H, Ando M, Utsumi H. Quantitative determination of OH radical generation and its cytotoxicity induced by TiO₂-UVA treatment. *Toxicol In Vitro* 2002, 16(5):629-635.
228. Long T, Saleh N, Tilton R, Lowry G, Veronesi B: Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalised brain microglia (BV2): implications for nanoparticle neurotoxicity. *Environ. Sci & Technol* 2006, 40(14): 4346-4352.
229. Warheit DB, Hoke RA, Finlay C, Donner EM, Reed KL, Sayes CM. Development of a base set of toxicity tests using ultrafine TiO₂ particles as a component of nanoparticle risk management. *Toxicology Letters* 2007, 171: 99-110.
230. Dufour E, Kumaravel T, Nohynek G, Kirkland D, Toutain H. Clastogenicity, photoclastogenicity or pseudo-photo-clastogenicity: Genotoxic effects of zinc oxide in the dark, in pre-irradiated or simultaneously irradiated Chinese hamster ovary cells. *Mutation Research* 2006, 607(2):215-224.
231. Nohynek GJ, Dudour EK, Roberts MS. Nanotechnology, cosmetics and the skin; is there a health risk? *Skin Pharmacol & Physiol* 2008, 21: 136-149
232. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.— М.: МИСиС, 2002.
233. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Наука, 1961

234. Рябошапка К.П. Физика рассеяния рентгеновских лучей деформированными кристаллами.– Киев: Наукова думка, 1993
235. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982. 327 с
236. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение
237. S.I. Milyaeva, D.V. Kuznetsov, D.S. Muratov, A.G. Yudin et al, Study of UV-absorbtion in silane-modified ZnO nanopowders, *Materialovedenie*, 3 (2012) 52
238. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1975
239. Allen NS, Edge M. Fundamentals of polymer degradation and stabilization. London: Elsevier Applied Science; 1992 [Chapter 4]
240. White JR, Turnbull A. *J Mater Sci* 1994;29:584–613
241. H. Zhao, R.K.Y. Li / *Polymer* 47 (2006) 3207–3217
242. Karger-Kocsis J, editor. Polypropylene: structure, blends and composites. Structure and morphology, vol. 1. London: Chapman & Hall; 1995
243. Takashi Nishino, Takayuki Matsumoto, and Katsuhiko Nakarnaе. Surface Structure of Isotactic Polypropylene by X-Ray Diffraction//*Polymer Engineering and science*, 2000, Vol. 40, No. 2
244. Tim B. van Erp et al. Oriented Gamma Phase in Isotactic Polypropylene Homopolymer//*ACS Macro Lett.* 2012, 1, 618–622
245. R. A. Campbell et al. The gamma phase of high-molecularweight polypropylene: 1. Morphological aspects//*Polymer*, 1993, Volume 34, Number 23 P.4809-4816
246. David M. Dean, Richard A. Register. Oriented γ -Isotactic Polypropylene Crystallized at Atmospheric Pressure // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, (1998) Vol. 36, 2821–2827

247. Kilwon C, Fengkui L, Jaeseung C. Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends. *Polymer* 1999;40:1719-29.
248. Yadav YS, Jain PC. Melting behavior of isotactic polypropylene isothermally crystallized from the melt. *Polymer* 1986;27:721-7.
249. Paukkeri R, Lehtinen A. Thermal behavior of polypropylene fractions: 2. The multiple melting peaks. *Polymer* 1993;34:4083-8.
250. Z. Stojanovic' et al. / *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 279-286
251. Carfagna C, De Rosa C, Guerra G, Petraccone V. Recrystallization kinetics of isotactic polypropylene (a-form). *Polymer* 1984;25:1462-4.
252. Tang J, Wang Y, Liu H, Belfiore A. *Polymer* 2004;45:2081–91.
253. Ma J, Zhang S, Qi Z, Li G, Hu Y. *J Appl Polym Sci* 2002;83:1978–85
254. Obadal M, Čermač R, Raab M, Verney V, Commereuc S, Fraï'sse F. *Polym Degrad Stab* 2005;88:532–9
255. Rabello MS, White JR. *Polymer* 1997;38:6379–87
256. M. Rjeb et al. / *Physica A* 358 (2005) 212–217
257. Qin H, Zhang S, Liu H, Xie S, Yang M, Shen D. *Polymer* 2005;46:3149–56.
258. Morlat S, Mailhot B, Gonzalez D, Gardette JL. *Chem Mater* 2004;16:377–83
259. Kaczmarek H, Oldak D, Malanowski P, Chaberska H. *Polym Degrad Stab* 2005;88:189–98
260. Zhu X., Yan D., Fang Y., Chen L., On-Line FT-IR Spectroscopic Study of the Disorientation, of Uniaxially Stretched Isotactic Polypropylene Upon Heating, *Applied Spectroscopy*, 57/1, 2003, 104-106.
261. Allen NS, Chirinis-Padron A, Henman TJ. *Polym Degrad Stab* 1985;13:31–76
262. Lacoste J, Vailiant D, Carlsson DJ. *J Polym Sci* 1993;31:715–22.

263. Hoffmann, J. D.; Frolen, L. J.; Ross, G. S.; Lauritzen, J. J. Res. Natl. Bur. Stand. A 1975, 79, 671
264. F.S. Senatov, A.A. Baranov, D.S. Muratov, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin, V.V.Tcherdyntsev. Microstructure and properties of composite materials based on UHMWPE after mechanical activation // Journal of Alloys and Compounds (2014), 615 S1, pp. 573-577 10.1016/j.jallcom.2013.12.175.
265. N. Serpone, A. Salinaro, A.V. Emeline, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, Photochem. Photobiol. Sci., 1 (2002), p. 970
266. H. Maier, G. Schauburger, K. Brunnhofer, H. Honigsmann, J. Invest. Dermatol., 117 (2001), p. 256
267. V. Vanquerp, C. Rodriguez, C. Coiffard, L.J.M. Coiffard, Y. De Roeck-Holtzhauser, J. Chromatogr., 832 (1999), p. 273
268. B.L. Diffey, R.P. Stokes, S. Forestier, C. Mazilier, A. Rougier, Eur. J. Dermatol., 7 (1997), p. 226
269. P.J. McHugh, J. Knowland, Photochem. Photobiol., 66 (1997), p. 276
270. Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1988. — 400 с.: ил.