

## THERMOGRAPHIC RESEARCH OF CHARGE FOR THE SYNTHESIS OF OXIDE-POLYMER COMPOSITES BASED ON ZnO

V. Ayrapetova, O. Grabovska, N. Sabadash

*National University of Food Technologies*

I. Fesich

*Taras Shevchenko National University of Kyiv*

**Key words:**

*Thermal analysis  
Oxide-polymer composite  
Polyvinyl alcohol  
Co-precipitation  
Heat treatment*

**Article history:**

Received 16.01.2016

Received in revised form

05.02.2016

Accepted 22.02.2016

**Corresponding author:**

V. Ayrapetova

**E-mail:**

npuht@ukr.net

**ABSTRACT**

The article considers the possibility of using the chemical surface modification method for obtaining composite based on zinc oxide with a lower photocatalytic activity. Polyvinyl alcohol was used as a modifying agent. A method for the synthesis of oxide-polymer hybrid material by co-precipitation is proposed. It was established that the charge for the synthesis of zinc oxide is a mixture of oxide and hydroxide in a ratio of approximately 2:1. According to the thermal analysis data the optimal temperature for heat treatment is 350° C for obtained air-dry mixtures. The composite and polymer degradation is occurring at  $T > 350^{\circ} \text{C}$ . The conducted studies can be applied when choosing the conditions for obtaining composites based on polyvinyl alcohol.

## ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ШИХТИ ДЛЯ СИНТЕЗУ ОКСИД-ПОЛІМЕРНОГО КОМПЗИТУ НА ОСНОВІ ZnO

В.В. Айрапетова, О.В. Грабовська, Н.І. Сабаш

*Національний університет харчових технологій*

І.В. Фесич

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка*

*У статті розглянуто можливість застосування методу хімічного модифікування поверхні для одержання композиту на основі оксиду цинку з меншою фотокаталітичною активністю. Як модифікуючий агент обрано полівініловий спирт. Запропоновано спосіб синтезу оксид-полімерного гібридного матеріалу шляхом сумісного осадження. Встановлено, що шихта для синтезу оксиду цинку є сумішшю оксиду та гідроксиду цинку у співвідношенні приблизно 2:1. Згідно з даними термічного аналізу оптимальна температура термообробки одержаних повітряно-сухих сумішей становить 350 °С. При  $T > 350^{\circ} \text{C}$  відбувається розклад композиту та деструкція полімеру. Проведені дослідження можна застосувати при виборі умов отримання композитів на основі полівінілового спирту.*

**Ключові слова:** термічний аналіз, оксид-полімерний композит, полівініловий спирт, осадження, термообробка.

**Постановка проблеми.** Оксид цинку ZnO широко застосовується в багатьох галузях науки, техніки та медицини як функціональний матеріал. Залежно від дисперсності, морфології часток і способів одержання ZnO має різні фізичні, хімічні й оптико-електронні властивості.

У промисловості оксид цинку використовують у складі тваринного корму, антикорозійного покриття, скла, кераміки, гуми, пластмас, паперу. В медицині він є компонентом присипок, мазей і паст, що мають адсорбуючу, антисептичну та в'язучу дію.

Здатність оксиду цинку проявляти фотокаталітичну активність обумовлює великий інтерес до його використання в галузі створення самоочисних поверхонь і порошкових лазерів. Нано- і мікрочастинки ZnO використовуються в п'єзоелектричних пристроях, дисплеях, сонячних батареях, газових сенсорах, каталізаторах.

Структурні, оптичні і електронні властивості оксиду цинку обумовлюють його використання в складі сонцезахисних косметичних засобів як фізичного блокатора ультрафіолетового (УФ) випромінювання. На відміну від хімічних блокаторів, оксид цинку не поглинає сонячну радіацію, а відбиває та розсіює її і робить це найбільш ефективно при довжинах хвиль 290...400 нм, що відповідають спектрам УФ-Б (290...320 нм) та УФ-А (320...400 нм) випромінювання.

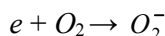
Замість оксиду цинку в косметичних засобах також застосовують діоксид титану, який подібний до нього за оптичними властивостями. Але оксид цинку залишає менше слідів на шкірі та забезпечує кращий захист від УФ-А променів, ніж діоксид титану.

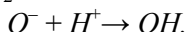
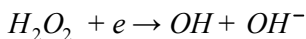
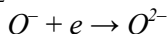
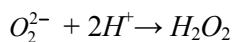
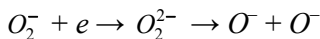
Проте використання оксиду цинку в складі сонцезахисної косметики як розсіювача УФ-випромінювання обмежене його високою фотокаталітичною активністю, яка проявляється в тому, що під дією сонячних променів на його поверхні утворюються активні форми кисню та вільні радикали, які чинять канцерогенну дію на структуру ДНК та пошкоджують її, знижуючи життєдіяльність клітин шкіри.

Як показали токсикологічні дослідження [3–5], частинки ZnO є токсичними для альвеолярних епітеліальних клітин і макрофагів. Крім того, вони можуть привести до значного цитотоксичного та генотоксичного пошкодження нейронів клітин, генерувати активні форми кисню (АФК) за рахунок фотокаталітичної активності, що призводить до пошкодження ДНК, зниження життєздатності клітин і їх апоптозу [6].

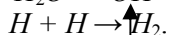
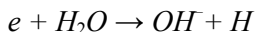
Відомо [5, 7, 8], що цитотоксичність і ушкодження ДНК обумовлені прямою взаємодією частинок ZnO з клітинами через індукцію окисного стресу та утворенням вільних радикалів і АФК унаслідок електрон-діркової взаємодії у водних розчинах під дією світла.

При взаємодії електрона з киснем атмосфери проходять такі реакції:

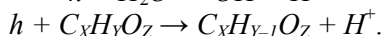
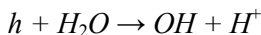




При цьому утворюється  $OH^-$ -радикал — сильний окисник, здатний окиснити будь-яку органічну сполуку. У водних розчинах може спостерігатись також взаємодія електрона з молекулами води:



Дірка може вступати в реакції з водою і з будь-якою адсорбованою сполукою:



Виходячи з цього, якщо звести до мінімуму процес генерації активних частинок на поверхні  $ZnO$  і прямий контакт з клітинами, можна значно інгібувати токсичність [9].

На даний час кращим способом *пригнічення токсичної дії оксиду цинку*, пов'язаної з фотокаталітичною активністю, є *створення на його поверхні нетоксичної, інертної плівки*. Серед великої кількості полімерів особливо заслуговує на увагу як захисний агент полівініловий спирт (ПВС), що пов'язано з його нетоксичністю, інертністю, оптичною прозорістю.

ПВС  $[-(CH_2-CHOH)_n-]$  — твердий безбарвний полімер; густина 1,27...1,30 г/см<sup>3</sup>; температура топлення 225...230 °С; гігроскопічний; індиферентний до дії більшості органічних розчинників, нафтопродуктів, розбавлених кислот і лугів, окиснювачів (помірні концентрації), впливу світла та мікроорганізмів. Основний розчинник полівінілового спирту — вода [10].

ПВС застосовується у виробництві ліків як дезінтоксикатор, емульгатор, загущувач, стабілізатор суспензій, плівкоутворювач для капсул і таблеток, як складовий компонент мазевих основ; у шампунях, продуктах гігієни, клеях, латексах як згущувач; у харчовій промисловості вемульгатор Е-1203; у складі водорозчинних плівок при виготовленні пакувальних матеріалів та у розчинах очних крапель.

Відомо, що ПВС утворює комплекси з неорганічними сполуками деяких елементів [11]. Зазвичай їх синтез здійснюють у водних розчинах ПВС з використанням розчинних речовин.

Шляхом модифікування поверхні оксиду цинку полівініловим спиртом можна отримати оксид-полімерний композит, в якому ПВС буде виконувати роль бар'єру між оксидом цинку та оточуючим середовищем, що, у свою чергу, дозволить деактивувати фотокаталітичну активність оксиду цинку.

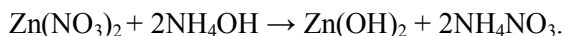
Отриманий оксид-полімерний композит можна буде застосовувати в складі сонцезахисної косметики замість чистого оксиду цинку, який на даний момент використовується в косметичних засобах. Це дозволить запобігти канцерогенній дії вільних радикалів на структуру ДНК шкіри [1, 2].

Новизна дослідження, полягає в тому, що отримано оксид-полімерний композит, за допомогою термогравіметричного аналізу встановлено оптимальну температуру розкладання його органічної складової — полівінілового спирту, що дозволить визначити оптимальний інтервал температур і кількісний склад шихти для отримання цього композиту.

**Мета дослідження** полягає у визначенні кількісного складу, оптимальної температури термообробки й температури деградації шихти для отримання оксид-полімерного композиту за допомогою методу термогравіметричного аналізу.

**Матеріали і методи.** Як вихідні речовини було використано розчин нітрату цинку  $Zn(NO_3)_2$ , концентрацію якого встановлювали шляхом прямого трилонометричного титрування, 4 % розчин  $NH_4OH$ , полівініловий спирт (ПВС).

Для одержання шихти I (повітряно-сухої суміші сумісно осаджених вихідних компонентів у заданому кількісному співвідношенні, яку піддають термообробці з метою одержання цільового продукту) —  $Zn(OH)_2 \cdot xH_2O$  — до розчину нітрату цинку приливали осаджувач — розчин аміаку:



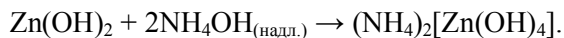
При цьому на дні реакційної ємності спостерігалось утворення аморфного осаду гідроксиду цинку. Процес осадження проводили при постійному перемішуванні реакційної суміші на магнітному змішувачі впродовж 1 год. Після «старіння» осад відділяли від маточного розчину фільтруванням, висушували та піддавали термообробці для одержання чистого  $ZnO$ , без добавки ПВС.

Для синтезу оксид-полімерного композиту на основі  $ZnO$  та ПВС нами запропоновано методику, яка включає в себе 3 стадії [12]:

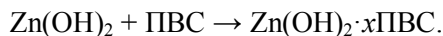
1. Осадження. Розчин «А» — нітрату цинку  $Zn(NO_3)_2$  в дистильованій воді — готували при інтенсивному перемішуванні за кімнатної температури до розчинення твердого залишку. Розчин «Б» — ПВС в дистильованій воді — готували при інтенсивному перемішуванні за температури  $50^\circ C$ . Змішування розчинів «А» та «Б» відбувалось при додаванні 4 % розчину  $NH_4OH$  дозовано, до  $pH \sim 8,0$  та ретельному перемішуванні за температури  $\sim 80^\circ C$ .

Підігрів реакційної суміші необхідний для утворення крупнокристалічного осаду, що дозволяє підвищити швидкість фільтрування порівняно з аморфним осадом. Крім того, процес укрупнення осаду стимулювався тим, що в процесі реакції утворюється амоній нітрат, який виконує роль коагулянта і також сприяє агломерації частинок  $Zn(OH)_2$ .

Якщо процес осадження проводити при  $pH > 8$ , то відбувається небажана (побічна) реакція — утворення гідроксокомплексів за рахунок розчинення  $Zn(OH)_2$  в надлишку  $NH_4OH$ :



2. Хемосорбція ПВС на поверхні  $Zn(OH)_2$ . Отриманий білий осад відфільтрували на вакуум-фільтрі, промивали 3—4 рази дистильованою водою, висушували в сушильній шафі за температури  $90\text{—}100^\circ C$  з отриманням білого кристалічного порошку  $Zn(OH)_2 \cdot xPVC$ :



3. Термоліз. Шихту II —  $Zn(OH)_2 \cdot xPVC \cdot yH_2O$  — прожарювали в муфельній печі за температури  $\sim 350^\circ C$ , при цьому відбувався розклад гідроксиду та дегідратація ПВС.

Для визначення оптимальних умов термообробки та встановлення складу шихти проведено термічний аналіз на термогравіметричному аналізаторі Shimadzu DTG-60H. Досліджуваний зразок масою 10...20 мг та зразок порівняння ( $Al_2O_3$ ) поміщали в алундовий тигель і нагрівали від  $0^\circ C$  до  $800^\circ C$ . Вимірювання проводились на повітрі. Швидкість подачі повітря становила 100 мл/хв, а швидкість нагрівання —  $5^\circ C/хв$ , охолодження самочинне.

Даний метод дозволяє дослідити теплові ефекти реакції, визначити склад осаджуваної форми, оптимальну температуру термообробки, кількість леткого компонента (ЛК) і встановити температуру деградації полімеру.

**Результати і обговорення.** У результаті хімічної взаємодії між неорганічним та органічним компонентом, схема якої наведена на рис. 1, утворювався оксид-полімерний композит. Механізм утворення цього полімерного комплексу на поверхні гідроксиду цинку узгоджується з літературними даними [11].

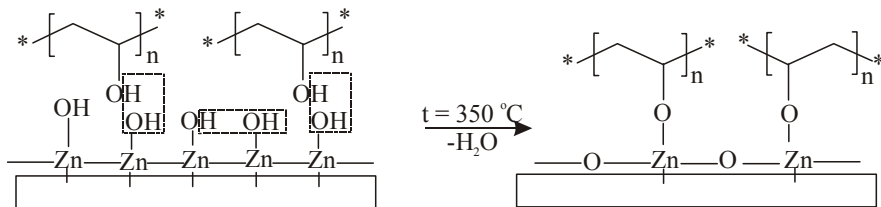


Рис. 1. Схема утворення оксид-полімерного композиту

На рис. 2 зображено залежність втрати маси шихти I від температури.

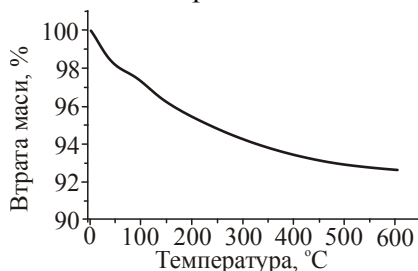
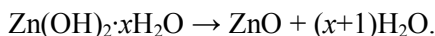


Рис. 2. Крива втрати маси зразка загального складу  $Zn(OH)_2 \cdot xH_2O$

При термообробці в інтервалі температур від 0 до  $600^\circ C$  відбуваються такі перетворення:



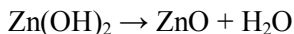
Згідно з експериментальними даними, практична втрата маси становить  $\Delta m_{\text{пр.}} = 7,383\%$  (рис. 2).

Теоретична втрата маси розраховується за формулою:

$$\Delta m_{\text{теор.}} = \frac{m_{\text{ЛК}}}{m_{\text{Ш}}} \times 100\% = \frac{(x+1)M_{\text{ЛК}}}{M_{\text{Ш}}} \times 100\%,$$

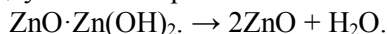
де  $m_{\text{ЛК}}$  — маса легкого компонента ( $\text{H}_2\text{O}$ ), г;  $m_{\text{Ш}}$  — маса шихти, г;  $M_{\text{ЛК}}$  — молярна маса легкого компоненту ( $\text{H}_2\text{O}$ ), г/моль;  $M_{\text{Ш}}$  — молярна маса шихти, г/моль.

Склад шихти визначали таким чином: припустимо, що шихта  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , тоді теоретична втрата маси за рівнянням:



$$\text{становить } \Delta m_{\text{теор.}} = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Zn}(\text{OH})_2)} \times 100\% = \frac{18}{99} \times 100\% = 18,18\% .$$

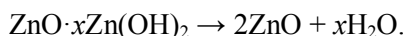
Отже, теоретична втрата маси більша, ніж практична, тому можна зробити висновок, що шихта I є менш гідратованою, тобто відповідає формулі  $\text{ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ . Перевіримо твердження. В температурному інтервалі від 0 до  $600^\circ \text{C}$  розклад шихти відбувається за рівнянням:



При цьому теоретична втрата маси складає

$$\Delta m_{\text{теор.}} = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2)} \times 100\% = \frac{18}{180} \times 100\% = 10\%$$

і є знову більшою, ніж практична. Звідси маємо, що склад шихти —  $\text{ZnO} \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Тоді розраховуємо реальний склад шихти I:



Оскільки  $\Delta m_{\text{пр.}} = 7,383\%$ , а  $m_{\text{Ш}}(\text{пр.}) = 0,0123$  г, то маса води, яка утворилася в ході реакції термічного розкладу, становить  $m_{\text{ЛК}}(\text{пр.}) = m_{\text{Ш}}(\text{пр.}) \cdot \Delta m_{\text{пр.}} = 0,00091$  г. Звідси  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,00091/18 = 5,05 \cdot 10^{-5}$  моль.

Беручи до уваги, що кількість шихти  $\nu(\text{ZnO} \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_2) = \frac{m_{\text{Ш}}(\text{пр.})}{M_{\text{Ш}}(\text{пр.})} =$

$$= \frac{m(\text{ZnO} \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_2)}{M(\text{ZnO} \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_2)} = \frac{0,0123}{81+99x} \text{ моль, а за реакцією } \nu(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{ZnO} \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_2)$$

$$\text{і } \frac{\nu(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{ZnO} \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_2)} = \frac{x}{1}, \text{ одержуємо рівняння з одним невідомим } \frac{0,0123 \cdot x}{81+99x} =$$

$= 5,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1$ . Розв'язавши отримане рівняння, можемо записати точний склад шихти I, а саме:  $\text{ZnO} \cdot 0,56\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Тобто результати термогравіметричних досліджень дозволяють стверджувати, що шихта I не містить у своєму складі хімічно зв'язану воду і водночас не є індивідуальним гідроксидом цинку, а сумішшю оксиду та гідроксиду у співвідношенні приблизно 2:1. У підсумку варто зазначити, що оскільки процес осадження проводився при нагріванні ( $\sim 80^\circ \text{C}$ ), то частина гідроксиду, повна дегідратація якого згідно з літературними даними відбувається при  $125^\circ \text{C}$ , перейшла в оксид цинку.

На рис. 3 зображено залежність втрати маси шихти II від температури. З рис. 3 видно, що процес термічного розкладу шихти умовно можна поділити на три етапи, на яких відбувається поступове видалення легких компонентів. При  $180 \dots 230^\circ \text{C}$  видаляється сорбційна та хімічно незв'язана волога, при  $240 \dots 290^\circ \text{C}$  розкладається гідроксид цинку та відбувається міжмолекулярна

етерифікація, внутрішньомолекулярна дегідратація ПВС з утворенням напівпровідникового поліацетилену, в структурі якого реалізується чергування одинарних і подвійних зв'язків між атомами Карбону.

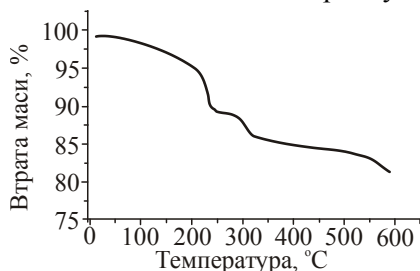


Рис. 3. Крива втрати маси шихти загального складу  $Zn(OH)_2 \cdot xPVC \cdot yH_2O$  для синтезу оксид-полімерного композиту

Втрата маси при 530...650° С відповідає початку термодеструкції полімеру — карбонізації (обвуглюванні). Встановлено, що оптимальною температурою термообробки шихти є 350° С.

### Висновки

Проведено термогравіметричний аналіз та визначено склад шихти I —  $ZnO \cdot 0,56Zn(OH)_2$ . Встановлено оптимальну температуру термообробки шихти I та шихти II — 350° С, остання необхідна для одержання оксид-полімерного композиту. Визначено температурний інтервал руйнування полімеру, який становить 530—650° С. Дані дослідження можна застосувати при розробці методик отримання гібридних оксид-полімерних матеріалів на основі ПВС, а також з практичною метою — для заміни чистого ZnO модифікованим полімерним композитом у складі сонцезахисної косметики.

### Література

1. *Hilty M.* Florentine Iron from nanocompounds containing iron and zinc is highly bioavailable in rats without tissue accumulation / Florentine M. Hilty, Myrtha Arnold, Monika Hilbe, Alexandra Teleki, Jesper T.N. Knijnenburg, Felix Ehrensperger, Richard F. Hurrell, Sotiris E. Pratsinis, Wolfgang Langhans, Michael B. Zimmermann // *Nature Nanotechnology Journal*. — 2010. — # 5(5). — P. 374—380.
2. *Konenkamp R.* Photoluminescence and electroluminescence spectra of ZnO nanowires at room temperature, in ambient air / R. Konenkamp, R.C. Word, M. Godinez // *Nano Letters*. — 2006. — # 6(8). — P. 1719—1722.
3. *Gass S.* Safer Formulation Concept for Flame-Generated Engineered Nanomaterials / S. Gass, J.M.Cohen, G. Pyrgiotakis, G.A. Sotiriou, S.E. Pratsinis, P. Demokritou // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. — 2013. — # 1. — P. 843—857.
4. *Warheit D.B.* Characterization and Evaluation of Nanoparticle Release during the Synthesis of Single-Walled and Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition / D.B. Warheit, C.M. Sayes and K.L. Reed // *Environ. Sci. Technol.* — 2009. — # 43. — P. 7939—7945.
5. *Xia T.* Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties / T. Xia, M. Kovoichich, M. Liang, L. Maedler, B. Gilbert, H. Shi, J.I. Yeh, J.I. Zink, A.E. Nel // *ACS Nano*. — 2008. — # 10. — P. 2121—2134.
6. *Alarifi S.* Induction of oxidative stress, DNA damage, and apoptosis in a malignant human skin melanoma cell line after exposure to zinc oxide nanoparticles / S. Alarifi, D. Ali, S. Alkahtani, A. Verma, M. Ahamed, M. Ahmed, H.A. Alhadlaq // *Int. J. Nanomed.* — 2013. — # 8. — P. 983—993.

7. Sharma V. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells / V. Sharma, R.K. Shukla, N. Saxena, D. Parmar, M. Das and A. Dhawan // *Toxicology Letters*. — 2009. — # 8. — P. 211—218.

8. Xia T. Decreased Dissolution of ZnO by Iron Doping Yields Nanoparticles with Reduced Toxicity in the Rodent Lung and Zebrafish Embryos / T. Xia, Y. Zhao, T. Sager, S. George, S. Pokhrel, N. Li, D. Schoenfeld, H. Meng, S. Lin, X. Wang, M. Wang, Z. Ji, J.I. Zink, L. Madler, V. Cas-tranova, S. Lin, A.E. Nel // *ACS Nano*. — 2011. — # 5. — P. 1223—1235.

9. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные / С.Н. Ушаков. — Москва: АН СССР, 1960. — Т. 1. — 553 с.

10. Розенберг М.Е. Полимеры на основе винилацетата / М.Е. Розенберг. — Ленинград: Химия, 1983. — 176 с.

11. Просанов И.Ю. Комплексы поливинилового спирта с нерастворимыми неорганическими соединениями / И.Ю. Просанов, Н.В. Булина, К.Б. Герасимов // *Физика твердого тела*. — 2013. — Т. 55, Вып. 10. — С. 2016—2019.

12. Айрапетова В.В. Деактивація фотокаталітичної активності оксиду цинку, модифікованого полівиніловим спиртом / В.В. Айрапетова, О.М. Кияшко, Н.І. Сабадаш, І.В. Фесич // *Матеріали 81-ї наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді — вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті»*, 23—24 квітня 2015 р. — Київ: НУХТ, 2015. — Ч. 2. — С. 464.

## **ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ШИХТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИД-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ZnO**

**В.В. Айрапетова, О.В. Грабовская, Н.И. Сабадаш**

*Национальный университет пищевых технологий*

**И.В. Фесич**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

*В статье рассмотрена возможность применения метода химического модифицирования поверхности для получения композита на основе оксида цинка с меньшей фотокаталитической активностью. В качестве модифицирующего агента выбран поливиниловый спирт. Предложен способ синтеза оксид-полимерного гибридного материала путем совместного осаждения. Установлено, что шихта для синтеза оксида цинка является смесью оксида и гидроксида цинка в соотношении примерно 2:1. По данным термического анализа, оптимальная температура термообработки полученных воздушно-сухих смесей составляет 350° С. При T > 350° С происходит разложение композита и деструкция полимера. Результаты проведенных исследований можно применить при выборе условий получения композитов на основе поливинилового спирта.*

**Ключевые слова:** *термический анализ, оксид-полимерный композит, поливиниловый спирт, осаждение, термообработка.*