

УДК 541.14+546.47.22+678+687.55

*І.В. Фесич^а, С.А. Неділько^а, Н.І. Сабадаш^б, О.Г. Дзязько^а, Т.А. Войтенко^а,
О.В. Грабовська^б, М.А. Зеленько^а*

ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ЦИНК ОКСИДУ

^а Національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ Україна

^б Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

Полімерні композити з різним вмістом полівінілового спирту (ПВС) були синтезовані методом сумісного осадження. Аналіз даних, одержаних методом порошкової дифракції показав фазову ідентичність синтезованих композиційних матеріалів. Зразки проіндексовано в гексагональній сингонії (пр. гр. *P6₃mc*). Встановлено, що середній розмір кристалітів ZnO становить близько 39 нм, тоді як для ZnO/10%ПВС – 23 нм. Відмічено, що додавання полімерного модифікатора відіграє ключове значення в регулюванні процесу зростання кристалітів при синтезі композитів. Немодифікований ZnO, в порівнянні із модифікованим, має вищу фотокаталітичну активність. Зокрема, вже після 150 хв відбувається майже 100%-ве знебарвлення розчину Родаміну Б, в той час як у присутності ZnO/30%ПВС руйнується лише кожна десята молекула барвника. Крім того, швидкість фотокаталітичної деградації органічної молекули значно менша у присутності оксид-полімерного композиту, що обумовлено формуванням адсорбційного шару з молекул ПВС на поверхні частинок ZnO, наявність якого значно зменшує сорбцію Родаміну Б із розчину і підвищує його фотостабільність. Показано, що при збільшенні вмісту полімерного модифікатора у зразках ефективність фотодеградації зменшується. Одержані результати мають важливе технологічне значення, яке базується на можливості використання даного композиту в якості УФ-фільтра та інгредієнту сонцезахисних засобів.

Ключові слова: цинк оксид, полімер, композит, фотодеградація, косметика.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-241-246

Вступ

Існуючі сонцезахисні косметичні засоби в переважній більшості містять в якості фізичного блокатора ультрафіолетового (УФ) випромінювання цинк оксид, що зумовлено його структурними, оптико-електронними властивостями та дешевизною [1–3].

Косметичні засоби та медичні препарати з цинк оксидом мають протизапальні, антисептичні, в'язучі, адсорбуючі властивості і застосовуються в засобах для чутливої та подразненої шкіри, при вугрових висипах, у дитячих кремах.

Відомо, що дія цинк оксиду обумовлена його високою фотокаталітичною активністю [4]. Для зменшення фотокаталітичної активності цинк оксиду, що, в свою чергу призведе до підвищення УФ-екрануючої здатності матеріалу, ви-

користовують хімічне модифікування його поверхні з використанням полівінілпіролідону, поліакрилової кислоти, гідроксиалкілцелюлози, тощо [5–11]. При виборі матеріалу для модифікування поверхні ZnO нами було враховано наступні критерії: здатність до молекулярної адсорбції на поверхні часточок ZnO, нетоксичність, інертність, оптична прозорість, розчинність у воді. Поставленим вимогам найбільше відповідав ПВС (ПВС – оптично-прозорий інертний органічний полімер, що застосовується в харчовій промисловості (Е-1203) в якості емульгатора, стабілізатора, загущувача, плівкоутворювача, глазуруючого агента, розчинний у воді).

Тому, мета роботи полягала у встановленні оптимальних умов одержання оксиду цинку модифікованого полівініловим спиртом, дослідженні фізико-хімічних властивостей та фото-

каталітичної активності одержаного оксид-полімерного композиту на модельній реакції фотодеградації органічного барвника.

Експериментальна частина

Синтез полімерних композитів на основі цинк оксиду та ПВС здійснювали за методикою, детально описаною в роботі [12]. В результаті було одержано чистий немодифікований цинк оксид (зразок 1) та полімерні композити з різною концентрацією модифікатора – полівінілового спирту (ПВС), а саме ZnO/10%ПВС (зразок 2), ZnO/20%ПВС (зразок 3) та ZnO/30%ПВС (зразок 4).

Фазовий склад синтезованих полімерних композитів контролювали методом рентгенофазового аналізу з використанням рентгенівського дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000 (CuK_α – випромінювання, $\lambda=0,15406$ нм, діапазон кутів $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$). Зйомку виконували зі швидкістю $2^\circ/\text{хв}$. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). За даними порошкової рентгенівської дифракції розраховували також параметри кристалічної комірки чистого немодифікованого цинк оксиду в з використанням програми X-Ray.

ІЧ-спектроскопічні дослідження в діапазоні $400\text{--}4000$ см^{-1} проводили на приладі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в таблетках з KBr.

Спектри світлопоглинання розчинів Родаміну Б в присутності чистого ZnO та цинк оксиду, модифікованого ПВС, реєструвалися на спектрофотометрі UV-Vis Varian Cary 5000 в діапазоні $400\text{--}700$ нм.

Фотокаталітичну активність оксид-полімерного композиту визначали на модельній реакції знебарвлення Родаміну Б під дією УФ-випромінювання. 50 мг зразка поміщали у водний розчин барвника об'ємом близько 100 мл з початковою концентрацією $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Утворену суспензію поміщали у темне місце та ретельно перемішували на магнітному змішувачі впродовж 30 хв. Потім суспензію переносили в циліндричний кварцовий реактор і вмикали джерело УФ-випромінювання – ртутну лампу потужністю 21 Вт з довжиною хвилі 365 нм. Експерименти проводилися при рН 8. Через кожні 30 хв відбирали пробу об'ємом 5 мл, центрифугували та записували спектри поглинання утвореного розчину барвника на спектрофотометрі.

Результати та обговорення

На рис. 1 наведено рентгенограми чистого цинк оксиду та зразка, що містить 10% ПВС.

Фазовий аналіз показав відсутність на дифракційних картинах рефлексів, які відповідають домішковим фазам, і тим самим підтвердив фазову індивідуальність синтезованих композитних матеріалів. За даними порошкової дифракції зразки були проіндексовані в гексагональній сингонії (просторова група $R\bar{6}_3mc$), де кожному піку на дифрактограмі відповідає певний набір індексів Міллера (рис. 1). Значення параметрів елементарної комірки оксиду цинку дорівнюють $a=0,3249$ нм, $c=0,5207$ нм, $V=0,0476$ нм³.

На основі одержаних рентгенівських дифрактограм розраховували середні розміри кристалітів з використанням рівняння Шеррера:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

де D – розмір кристалітів (нм); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (0,15406 нм); K – константа (величина K залежить від способу, яким визначали ширину лінії, та форми кристалітів, в даному випадку $K=0,9$); β – ширина кривої розподілу інтенсивності на половині висоти максимуму рефлексу (в радіанах); θ – кут дифракції (в градусах). Істинну інтегральну ширину піка знаходили за рівнянням Уоррена:

$$\beta^2 = \beta_{\text{експ.}}^2 - \beta_{\text{інстр.}}^2,$$

де $\beta_{\text{експ.}}$ – повна ширина піка досліджуваного зразка на половині максимальної інтенсивності (FWHM) (в радіанах); $\beta_{\text{інстр.}}$ – ширина дифракційної лінії, яка визначається конструкцією приладу (в радіанах) та розраховується із дифракційної картини стандарту. Як еталон використовували монокристалічний кремній (JCPDS 89-2955). Встановлено, що середній розмір кристалітів ZnO дорівнює 39 нм, а для ZnO/10%ПВС – 23 нм, що підтверджує нанокристалічність синтезованих матеріалів.

При порівнянні ширини піків на дифрактограмах 1 та 2 (рис. 1), було відмічено, що додавання полімерного модифікатора має ключове значення в регулюванні процесу зростання кристалітів при синтезі композитів, дисперсності та запобігає агломерації частинок. В той же час, варто зазначити, що після модифікування кількість піків, їх положення та інтенсивності практично не змінилися. Цей факт свідчить про ізоструктурність синтезованих оксид-полімерного композиту та вихідного цинк оксиду.

Утворення хімічних зв'язків Zn–O–C між

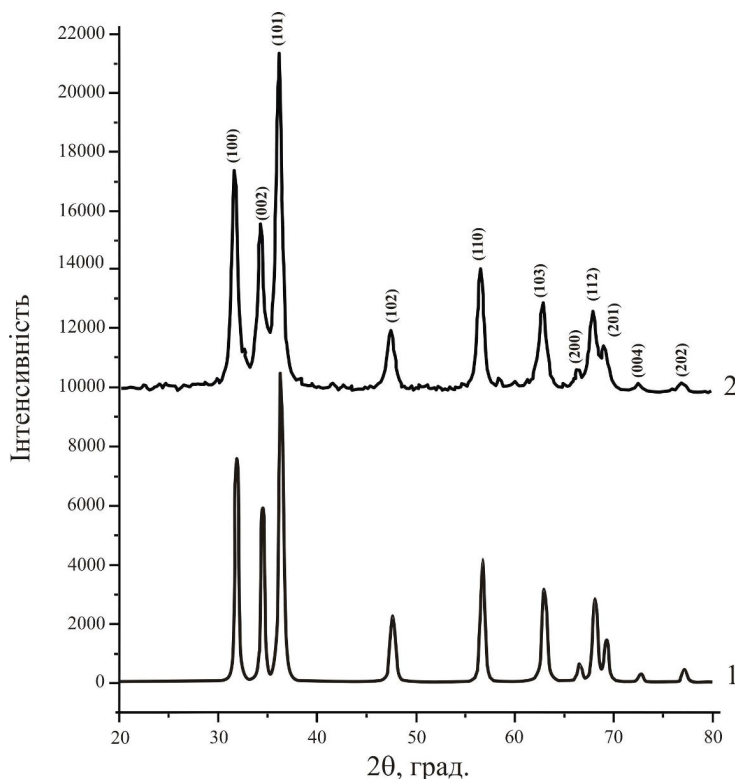


Рис. 1. Дифрактограми чистого ZnO (1) та ZnO/10%ПВС (2)

гідроксильними групами на поверхні частинок ZnO та молекулами полімеру було підтверджено методом ІЧ-спектроскопії в режимі пропускання.

На ІЧ-спектрі чистого цинк оксиду (рис. 2, крива 1) спостерігаються дві характерні смуги при 465 см^{-1} та 3440 см^{-1} , які відповідають коливанням зв'язку O–Zn–O та адсорбованих з повітря OH-груп, відповідно. На спектрі полімерного композиту (рис. 2, крива 3) вдалося зафіксувати додаткові піки при 1440 см^{-1} , 1095 см^{-1} , 850 см^{-1} , що свідчать про наявність $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}$, $-\text{C}-\text{CO}-$ груп, і є характерними для поверхнево-зв'язаних молекул ПВС (рис. 2, крива 2). Також, в даному зразку зафіксовано зсув коливальної моди при 3440 см^{-1} до менших значень хвильового числа (3360 см^{-1}), що є результатом утворення асоціатів між гідроксильними групами ПВС та гідрофільною поверхнею ZnO. Таким чином, результати ІЧ-спектроскопічних досліджень дають підстави стверджувати про здатність молекул полімерного модифікатора утримуватися на поверхні оксидної матриці не лише завдяки фізичній адсорбції, а й за рахунок хемосорбції, а саме утворення хімічних зв'язків між спиртовими групами полівінілового спирту та гідроксо-групами на по-

верхні цинк оксиду.

З метою вивчення здатності одержаних полімерних композитів знебарвлювати розчини органічних сполук під дією УФ-випромінювання були здійснені фотокаталітичні дослідження. Як барвник було обрано Родамін Б, водний розчин якого має рожеве забарвлення. Ступінь фотокаталітичної деградації Родаміну Б розраховували за рівнянням:

$$\alpha(\%) = \frac{I_0 - I_\tau}{I_0} \cdot 100\%,$$

де I_0 та I_τ – інтенсивності поглинання розчину барвника на початку експерименту та в момент часу τ , відповідно.

Чисельно інтенсивність пропорційна площі під смугою поглинання. Як видно з рис. 3, максимум смуги поглинання водного розчину Родаміну Б знаходиться при 545 нм . При опроміненні фотокаталітичної системи (розчин барвника + композит) в УФ-діапазоні спостерігається поступове зменшення концентрації органічної сполуки в розчині.

Процес фотодеградації є досить складним і у відповідності до результатів робіт [13–14]

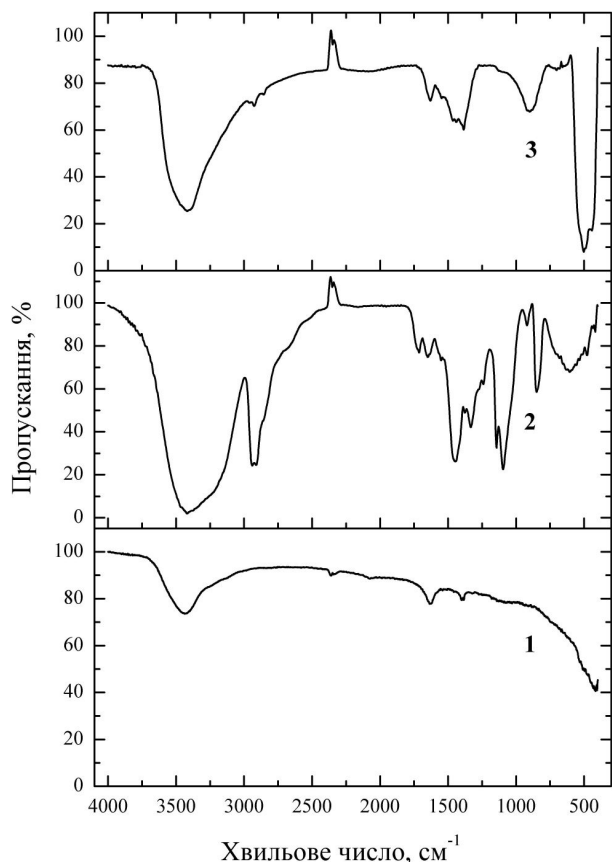


Рис. 2. ІЧ-спектри ZnO (1), PVC (2) та ZnO/10%PVC (3)

відбувається в декілька етапів. Спочатку під дією УФ-випромінювання ($h\nu$) цинк оксид генерує електрон-діркову пару. Електрон, взаємодіючи з молекулами води та розчиненим в ній киснем повітря, призводить до утворення активних радикалів $O_2^{\cdot-}$, $\cdot OOH$, $\cdot OH$. Вони, в свою чергу, контактують з молекулами Родаміну Б, адсорбованими на гідрофобній поверхні ZnO, що зумовлює зменшення інтенсивності смуги поглинання завдяки N-диетилуванню барвника. Паралельно з вищеописаним процесом в розчині відбувається розклад хромофорного кільця (розкриття циклу) барвника з подальшим доокисненням напівпродуктів. Закінчується процес руйнування Родаміну Б утворенням вуглекислого газу та води з візуальним знебарвленням модельного розчину.

Залежність ступеня деградації Родаміну Б від часу в присутності чистого ZnO (зразок 1) та полімерного композиту (зразки 2–4) надано на рис. 4. Варто відмітити, що вже після 150 хв експерименту відбувається майже 100%-ве знебарвлення розчину Родаміну Б, в той час як у присутності зразка 4 руйнується лише кожна десята молекула барвника.

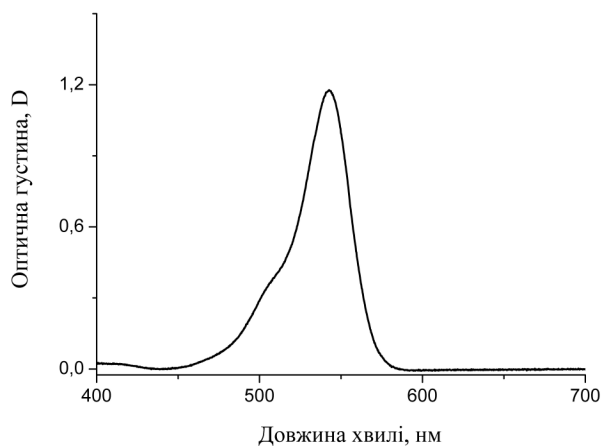


Рис. 3. Електронний спектр поглинання розчину Родаміну Б

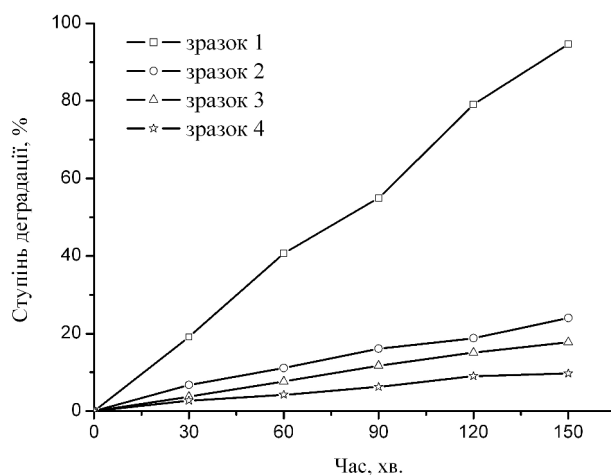


Рис. 4. Залежність ступеню деградації Родаміну Б від часу у присутності чистого ZnO (зразок 1) та полімерного композиту (зразки 2–4)

Крім того швидкість фотокаталітичної деградації органічної молекули значно менша у присутності оксид-полімерного композиту. Можливо, це пов'язано з тим, що при додаванні PVC на поверхні частинок ZnO утворюється адсорбційний шар, наявність якого значно зменшує сорбцію Родаміну Б із розчину та фотокаталітичну активність полімерного композиту на основі цинк оксиду. При аналізі кривих на рис. 4, було показано, що за мірою збільшення у зразках вмісту полімерного модифікатора ступінь фотодеградації зменшується.

Висновки

В результаті здійснених досліджень було синтезовано цинк оксид, модифікований PVC. За результатами ІЧ-спектроскопії було підтверджено здатність молекул полімерного модифікатора утримуватися на поверхні оксидної мат-

риці не лише за рахунок фізичної адсорбції, а й завдяки хемосорбції. Встановлено, що додавання полімеру не змінює кристалічну структуру ZnO. Водночас для модифікованих зразків середній розмір кристалітів виявився меншим у порівнянні з чистим цинк оксидом. Показано, що за мірою збільшення вмісту ПВС відбувається зменшення фотокаталітичної активності зразків. Отже, одержані результати мають важливе практичне значення, яке базується на можливості використання синтезованих композитів в якості УФ-фільтрів та інгредієнтів сонцезахисних косметичних засобів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Klingshrin C.* ZnO: material, physics and applications // *ChemPhysChem*. – 2007. – Vol.8. – No. 6. – P.782-803.
2. *Ramakrishna G., Ghosh Hirendra N.* Effect of particle size on the reactivity of quantum size ZnO nanoparticles and charge-transfer dynamics with adsorbed catechols // *Langmuir*. – 2003. – Vol.19. – No. 7. – P.3006-3012.
3. *Kamat P.V., Huehn R., Nicolaescu R.* A «sense and shoot» approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol.106. – No. 4. – P.788-794.
4. *Metallorganic* vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods / Park W.I., Kim D.H., Jung S.W., Yi G.C. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol.80. – P. 4232-4234.
5. *Synthesis*, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles / Hong R.Y., Li H., Chen L.L., Liu D.Q. // *Powder Technol.* – 2009. – Vol.189. – P.426-432.
6. *Reducing* the photocatalytic activity of zinc oxide quantum dots by surface modification / Wang J., Tsuzuki T., Sun L., Wang X. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol.92. – No. 9. – P.2083-2088.
7. *Synthesis* of silica-coated ZnO nanocomposite: the resonance structure of polyvinyl pyrrolidone (PVP) as a coupling agent / Wang, J., Tsuzuki T., Tang B., Cizek P., Sun L., Wang X. // *Colloid. Polym. Sci.* – 2010. – Vol.288. – P.1705-1711.
8. *Cao Z., Zhang Z.* Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle and enhancement of its compatibility with organic compounds by surface-capping with organically modified silica // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol.257. – P.4151-4158.
9. *Photocatalytic* activity of manganese-doped ZnO nanocrystalline powders / Tsuzuki T., Smith Z., Parker A., He R., Wang X. // *J. Aust. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol.45. – No. 1. – P.58-62.
10. *Optical* and dielectric properties of ZnO-PVA nanocomposites / Bouropoulos N., Psarras G.C., Moustakas N., Chrisanthopoulos A., Baskoutas S. // *Phys. Status Solidi A*. – 2008. – Vol.205 – P.2033-2037.
11. *Growth* of high transmittance vertical aligned ZnO nanorod arrays with polyvinyl alcohol by hydrothermal method / Wang Z., Huang B., Qin X., Zhang X., Wang P., Wei J., Zhan J., Jing X., Liu H., Xu Z., Cheng H., Wang X., Zheng Z. // *Mater. Lett.* – 2009. – Vol.63. – No. 1. – P.130-132.
12. *Chen C.C., Liu P., Lu C.H.* Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method // *Chem. Eng. J.* – 2008. – Vol.144. – No. 3 – P.509-513.
13. *Visible* light photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using a dye-sensitized TiO₂ electrode / Wahyuningsih S., Purnawan C., Kartikasari P.A., Praistia N. // *Chem. Pap.* – 2014. – Vol.68. – No. 9. – P.1248-1256.
14. *Photocatalytic* degradation of rhodamine B using zinc oxide activated charcoal polyaniline nanocomposite and its survival assessment using aquatic animal model / Selvin S.S.P., Kumar A.G., Sarala L., Rajaram R., Sathiyam A., Merlin J.P., Lydia I.S. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2018. – Vol.6. – P.258-267.

Надійшла до редакції 27.08.2019

PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF THE POLYMER COMPOSITE BASED ON ZINC OXIDE

I.V. Fesych^a, S.A. Nedilko^{a,}, N.I. Sabadash^b, O.G. Dziuzko^a, T.A. Voitenko^a, O.V. Grabovska^b, M.A. Zelenko^a*

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

* e-mail: snedilko@ukr.net

Polymer composite with difference amount of polyvinyl alcohol (PVA) were synthesized using co-precipitation method. X-ray analysis showed the phase identity of the synthesized composite materials. The samples were indexed in hexagonal syngony (space group P6₃mc). It was found that the average crystallite size of ZnO is about 39 nm, while it is about 23 nm for ZnO/10%PVA. It was noted that the addition of polymer modifier agent played a vital role in controlling the growth of the crystal during the synthesis of ZnO-polymer composites. Unmodified ZnO had higher photocatalytic activity than the modified one. Thus, almost 100% decolorization of a Rhodamine B water solution was observed after 150 min, while only every tenth molecule of the dye was destroyed in the presence of the ZnO/30%PVA. The rate of photocatalytic degradation of organic molecules was significantly smaller in the presence of the oxide-polymer composite because adsorption layer of the PVA molecules on the surface of ZnO particles was formed. This significantly reduced the sorption of Rhodamine B from solution and increased its photostability. It was shown that the degradation efficiency decreased with increasing of the polymer modifier content in the samples. The obtained results have important technological importance since the synthesized composites can be used as UV filters and ingredients of sunscreens.

Keywords: zinc oxide; polymer; composite; photodegradation; cosmetics.

REFERENCES

1. *Klingshrin C.* ZnO: material, physics and applications. *ChemPhysChem*, 2007, vol. 8, pp. 782-803.
2. *Ramakrishna G., Ghosh H.N.* Effect of particle size on the reactivity of quantum size ZnO nanoparticles and charge-transfer dynamics with adsorbed catechols. *Langmuir*, 2003, vol. 19, pp. 3006-3012.

3. Kamat P.V., Huehn R., Nicolaescu R. A «sense and shoot» approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, pp. 788-794.
4. Park W.I., Kim D.H., Jung S.W., Yi G.C. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 80, pp. 4232-4234.
5. Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L., Liu D.Q., Li H.Z., Zheng Y. Ding J. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology*, 2009, vol. 189, pp. 426-432.
6. Wang J., Tsuzuki T., Sun L., Wang X. Reducing the photocatalytic activity of zinc oxide quantum dots by surface modification. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, pp. 2083-2088.
7. Wang, J., Tsuzuki T., Tang B., Cizek P., Sun L., Wang X. Synthesis of silica-coated ZnO nanocomposite: the resonance structure of polyvinyl pyrrolidone (PVP) as a coupling agent. *Colloid and Polymer Science*, 2010, vol. 288, pp. 1705-1711.
8. Cao Z., Zhang Z. Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle and enhancement of its compatibility with organic compounds by surface-capping with organically modified silica. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 4151-4158.
9. Tsuzuki T., Smith Z., Parker A., He R., Wang X. Photocatalytic activity of manganese-doped ZnO nanocrystalline powders. *Journal of the Australian Ceramics Society*, 2009, vol. 45, pp. 58-62.
10. Bouropoulos N., Psarras G.C., Moustakas N., Chrisanthopoulos A., Baskoutas S. Optical and dielectric properties of ZnO-PVA nanocomposites. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2008, vol. 205, pp. 2033-2037.
11. Wang Z., Huang B., Qin X., Zhang X., Wang P., Wei J., Zhan J., Jing X., Liu H., Xu Z., Cheng H., Wang X., Zheng Z. Growth of high transmittance vertical aligned ZnO nanorod arrays with polyvinyl alcohol by hydrothermal method. *Materials Letters*, 2009, vol. 63, pp. 130-132.
12. Chen C.C., Liu P., Lu C.H. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chemical Engineering Journal*, 2008, vol. 144, pp. 509-513.
13. Wahyuningsih S., Purnawan C., Kartikasari P.A., Praistia N. Visible light photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using a dye-sensitised TiO₂ electrode. *Chemical Papers*, 2014, vol. 68, pp. 1248-1256.
14. Selvin S.S.P., Kumar A.G., Sarala L., Rajaram R., Sathiyam A., Merlin J.P., Lydia I.S. Photocatalytic degradation of rhodamine B using zinc oxide activated charcoal polyaniline nanocomposite and its survival assessment using aquatic animal model. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, vol. 6, pp. 258-267.