

ТВЕРДОФАЗНА ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВОК ОКСИДНИМИ МАТЕРІАЛАМИ МАНГАНУ ТА ТИТАНУ

Гаюк Н.В.^{1,2}, Дмитрієва Є.,³ Ковінчук І.В., Сокольський Г.В.^{1,3}

¹Національний авіаційний університет, Україна

²Білоцерківський національний аграрний університет

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені

Ігоря Сікорського», Україна

georgii.sokolsky@gmail.com

Низька здатність до деградації в умовах оточуючого середовища, відсутність належної утилізації та своєчасного знешкодження полімерів породжують глобальні екологічні проблеми у XXI сторіччі [1]. Одним із перспективних шляхів утилізації таких полімерів, зокрема, поліетилену (ПЕ), є фотокаталітична деградація. Ефективність фотокаталітичної деградації поліетиленових плівок в присутності оксидних матеріалів мангану та титану під дією ультрафіолетового опромінення наразі недостатньо досліджена [2]. Отже, метою роботи було дослідити фотокаталітичну деградацію ПЕ в присутності наночастинок діоксиду титану, діоксиду мангану та їх механічної суміші у співвідношенні 1:1 для деструкції поліетиленової плівки.

Для приготування плівок [3] гранули чистого поліетилену високої щільності (ПЕВЩ) 0,5 г (марки 15803-020) додавали до пара-ксилену і поміщали в сушильну шафу при температурі 110 °С на 45 хв до повного розчинення. До утвореного розчину додавали (0,1 мас.%) оксидних (композитних) матеріалів: використовували TiO₂ (анатаз), синтезований за технологією Інституту проблем матеріалознавства НАН України [5]. Сировиною для отримання даного зразка була суспензія гідратованого діоксиду титану TiO(OH)₂ (метатитанова кислота), яка є продуктом проміжної стадії переробки титанових концентратів і шлаків на ПАТ «Сумхімпром», TiO₂ (рутил) марки «ч.д.а.», хімічно синтезований MnO₂ (ХДМ, Придніпровський хімічний завод, Україна), композитні зразки та їх суміш у співвідношенні 1:1. Суміш рівномірно диспергували ультразвуковою мішалкою марки ВК – 90502 потужністю 50 W від 1 до 2 годин. Після ультразвукової обробки розчин вносили в чашку Петрі діаметром 9 см і ставили до сушильної шафи при температурі 110 °С до одержання плівки, яка легко відставала від скляної підкладки. Поліетиленові плівки без добавок використовували для порівняння (контролю). Плівкові зразки порівняння з оксидними матеріалами утримували у темряві без УФ-опромінення.

Поліетиленові плівки із суспендованими в них фотокаталізаторами піддавали опроміненню УФ-лампю (ОУФК-01 опромінювач ультрафіолетовий кварцовий, ультрафіолетове випромінювання в діапазоні 280 Нм) впродовж 5, 10, 20, 30, 40, 50 год. Руйнівні ефекти фотодеструкції спостерігали за втратою маси та появою розривів плівок (Рис. 1).

В результаті експериментальних досліджень встановлено, що найбільш активно руйнувалася плівка із додаванням механічної суміші оксидів титану та мангану, втрата маси якої досягала 27,13% (Рис. 1).

Досліджено активність каталізаторів в умовах темряви з використанням механічної суміші TiO₂(ІІМ)+MnO₂(ІІХЗ), MnO₂(ІІХЗ), TiO₂(рут), а також

контрольний зразок плівок протягом від 1 до 6 місяців. Показано, що деструкція виявляється і в цих умовах. Найбільш ефективну дію виявив оксидний матеріал MnO_2 . За шість місяців втрата маси у темряві складала 2,13%. Даний результат без наявного джерела УФ випромінювання зумовлений окисними властивостями манган(IV) оксиду.



Рис. 1. (а) ПЕ чиста плівка до опромінення; (б) ПЕ плівка з додаванням MnO_2 після 50 годин опромінення.

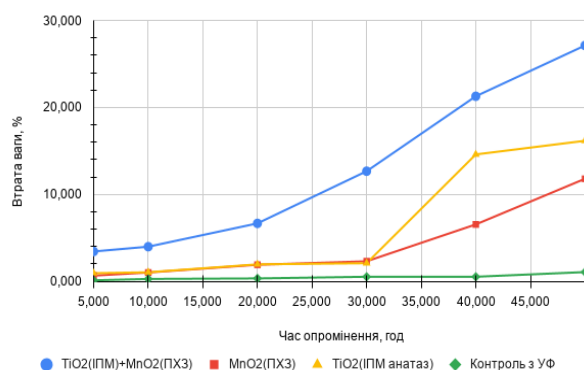


Рис. 2. Залежність втрати маси плівки від часу опромінення.

Проаналізовано ІЧ спектри плівок до та після деградації протягом 40-50 годин під дією УФ-світла. ІЧ-спектр чистої ПЕ плівки містить активні коливання при 2920 та 2850 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням CH_2 груп, асиметричному та симетричному, відповідно. Інтенсивне коливання при 1467 cm^{-1} відповідає деформаційному коливанню групи $-CH_2$. Коливання при 727 cm^{-1} відповідає смугі поглинання γ -коливання CH_2 групи. Їхні позиції залишаються незмінними в процесі деградації.

Опромінені плівки демонструють нові смуги поглинання. Вони мають складну природу та особливо інтенсивні для зразка із диспергованою механічною сумішшю діоксиду мангану та титану. Максимально інтенсивними є широка смуга при 3400 , інтенсивна смуга при 1720 та дуже широка комплексна область $800-1400 \text{ cm}^{-1}$. Деякі з наявних смуг поглинання відповідають спиртам: широка смуга при 3400 cm^{-1} (валентне коливання ОН-групи), деформаційне коливання ОН-групи $1450-1200 \text{ cm}^{-1}$ та валентне коливання групи С-О в діапазоні $970-1260 \text{ cm}^{-1}$. Зазвичай, положення даного коливання варіюється так: $CH_2-OH - 1075-1000$; $CH-OH 1125-1000$; $C-OH 1210-1100 \text{ cm}^{-1}$.

Смуга поглинання при 1720 cm^{-1} належить валентному коливанню карбонільної групи. Наявні дані свідчать більше на користь кетонній карбонільній групі порівняно з

карбоксилем. По-перше, відсутні вільні коливання О-Н карбоксильної групи при 3500-3550 cm^{-1} , а також зв'язаної Н-зв'язком ОН-групи при 2500—3300 cm^{-1} . По-друге, не можна чітко фіксувати деформаційне коливання ОС-ОН, як полосу середньої інтенсивності при 880-960 cm^{-1} .

Як зазначалося, природа ефектів на ІЧ-спектрах модифікованих оксидами плівок комплексна. Саме тому слід сконцентрувати увагу на область 800—1400 cm^{-1} . Можливим продуктом є також естери, для яких характерні дві сильні смуги симетричного та асиметричного валентного коливання С-О в діапазоні 1050-1300 cm^{-1} . Наприклад, цілком можливими кандидатами на асиметричне коливання є формиати та пропіонати (1185 cm^{-1}) та ацетати (1240 cm^{-1}), γ - та δ -лактони (1180 cm^{-1}). Механізми їх утворення потребують подальшого дослідження. Слід зазначити, що утворені угруповання містять кисень, тобто мають збільшувати масу зразка. Однак криві втрати маси цілком чітко вказують на втрату маси. Це дозволяє зробити висновок, що мова має йти про відображений на ІЧ-спектрах шлях процесу деградації ПЕ-плівок в присутності модифікуючих добавок. Цей процес завдяки титан діоксиду носить радикальний характер, що зумовлений одночасною дією збудженого фотоелектрона з зони провідності та дірки із валентної зони. Він вказує на ймовірне утворення спиртових ОН-груп, подальшого окиснення до кетонних карбонілів, здатних, у свою чергу, при розриві С-С зв'язків до подальшої взаємодії з утворенням естерів. Саме естери є останньою ланкою, що супроводжується відщепленням CO_2 при подальшому розкладі формиатів та ацетатів. Цілком можливо, що перелік сполук є неповним.

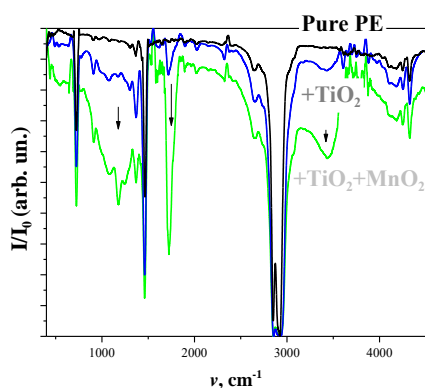


Рисунок 3. ІЧ-спектри плівок із вмістом 0,1 %(мас.) TiO_2 ПМ+ MnO_2 та TiO_2 ПМ анатаз, а також контрольний зразок плівки без добавок.

Аналіз кінетичних залежностей за втратою маси від часу УФ-опромінення для процесів деградації ПЕ плівок в присутності оксидних фотокаталізаторів проводили графічним методом. Виявлено однаково високий коефіцієнт кореляції для залежності нульового та першого порядків (0,994...0,996) для зразка з композитною сумішшю оксидів Mn, Ti. Аналогічна поведінка властива зразкам з індивідуальними оксидами Ti або Mn на ранніх стадіях деградації. Це дозволяє зробити висновок, що композитний каталізатор стабілізує певний механізм деградації. За результатами досліджень ІЧ-спектрів та встановленими типовими коливаннями продуктів деградації даного зразка, можна припустити, що лімітуючою стадією є утворення саме спиртових ОН-груп, які

надалі окиснюються до кетонних карбонілів, здатних, у свою чергу, при розриві С–С зв'язків до подальшої взаємодії з утворенням естерів.

Нами залучено теоретичні моделі хімічних твердофазних реакцій (за рівнянням Яндером, Анті-Яндера, Вагнера тощо). Найкращу відповідність продемонструвала модель точкових зародків кристалізації ($n=1$) за рівнянням Єрофєєва-Аврамі для ділянок кінетичних кривих де виконується кінетична залежність 0-го,1-го порядку, тобто зародки продуктів окиснення є точковими, а не пласкими ($n = 2, 3$) [4]. Цілком логічно, що така реакція відбувається в гетерогенній області, тому як і властиво поверхні розділу реакція там має нульовий порядок.

Таким чином, проведення фотокаталітичної деструкції поліетилену в присутності добавок оксидів є перспективним у вирішенні проблем деградації поліетиленових плівок та забруднення навколишнього середовища.

В ході дослідження виявлено суттєвий вплив на ПЕ плівки термодеструкції УФ лампи. Тому надалі плануємо продовжувати данні дослідження з внесенням в методику певних змін в необхідності дотримуватись завжди однакових кроків опромінення. Та замінити механічну суміш TiO_2 та MnO_2 синтезованими допованими зразками.

Література

1. Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2115-2126
2. Liu, G., Liao, S., Zhu, D., Cui, J., & Zhou, W. (2011). Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene film with manganese oxide OMS 2. *Solid state sciences*, 13(1), 88-94.
3. Duarte M.M.E. Electrooxidation of Mn(II) to MnO₂ on graphite fibre electrodes / M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, C.E. Mayer // *J. Appl. Electrochem.* – 2003. – V. 33 – P. 387-392.
4. Гусева, А. Ф., А. Я. Нейман, and И. Е. Анимица. "Твердофазные реакции при получении и эксплуатации неорганических материалов: учебно-методическое пособие по общему курсу" Перспективные материалы" и спецкурсу" Реакция твердых тел" для студентов 4-го курса: направление 020100" Химия": специальность 020101" Химия". (2005).
5. Georgii V. Sokolsky, Photoelectrocatalytic degradation of anino-azodyes by titanium dioxide with surface states of Ti^{3+} / Georgii V. Sokolsky, Maksym N. Zahornyi, Tatyana. F. Lobunets, Nadiya I. Tyschenko, Alexander. V. Shyrovkov, Andrey V. Ragulya, Serhii V. Ivanov, Nadezhda V. Gayuk, Vladimir E. Sokol'skii, Luiza V. Zudina // *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. Vol 27, No 2. P. 130-140