

*Н.В. Гаюк, асп.,
(Національний авіаційний університет,
Білоцерківський національний аграрний університет, Україна)
Г.В. Сокольський, д.х.н.
(Національний авіаційний університет, Національний технічний університет
України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», країна)
А.В. Свинцова,
(Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського», Україна)
І.В. Ковінчук*

Фотокаталітична деструкція поліетиленових плівок діоксидами титану і мангану

В даній роботі ми продемонстрували ефективну деградацію поліетиленових плівок з використанням оксидних матеріалів мангану та титану, як фотокаталізаторів за рахунок ультрафіолетового опромінення.

Забруднення пластиковими відходами на сьогодні є однією з головних антропогенних загроз для нашої планети. Проблема практичної відсутності деградації ПЕ у природних умовах становить серйозну небезпеку для довкілля внаслідок накопичення критичної маси таких відходів у природному середовищі [1]. Одним із перспективних шляхів утилізації поліетилену є його фотокаталітична деградація. В зв'язку з цим, метою роботи було дослідження фотокаталітичної ефективності використання наночастинок діоксиду титану, діоксиду мангану та їх механічній суміші у співвідношенні 1:1 для деструкції поліетиленової плівки.

Для приготування плівок [2] гранули чистого поліетилену високої щільності (ПЕВЩ) 0,5г (марки 15803-020) додавали до пара-ксилену і поміщали в сушильну шафу при температурі 110 °С на 45 хв до повного розчинення. Далі до утвореного розчину додавали (0,1 мас.%) оксидні матеріали: використовували TiO_2 (анатаз), синтезований за технологією ІПМ НАНУ, TiO_2 (рутил) марки «ч.д.а.», хімічно синтезований MnO_2 (ХДМ, Придніпровський хімічний завод, Україна), композитні зразки та їх суміш у співвідношенні 1:1, 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). Зразки для порівняння без опромінення УФ, з оксидними матеріалами утримували в темряві (Таб. 2).

Поліетиленові плівки із суспендованими в них фотокаталізаторами піддавали опроміненню УФ лампою впродовж 5, 10, 20, 30, 40, 50 год. Руйнівні

ефекти фотодеструкції спостерігали за втратою маси (таб. 1), та появою розривів плівок (рис 1)



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

Таблиця 1.

Втрата ваги плівки з поліетилену при опроміненні кварцовою лампою, %

Час, год. каталізатор	5	10	20	30	40	50
$\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$	3,44	3,99	6,67	12,67	21,29	27,13
MnO_2	0,66	1,02	1,91	2,31	6,55	11,80
TiO_2 (анатаз)	0,94	1,05	1,96	2,09	14,6	16,17
Контроль	0,12	0,28	0,34	0,53	0,53	1,07

В результаті експерименту встановлено, що найбільш активно руйнувалася плівка із додаванням механічної суміші оксидів титану і мангану, втрата маси досягла 27,13% за 50 годин. (Рис. 2)

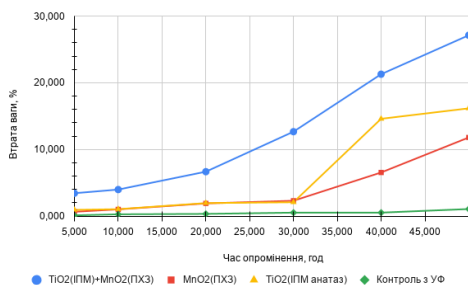


Рис. 2. Залежність втрати ваги плівки від часу опромінення

Дослідження активність каталізаторів в умовах (темряві) з використанням механічної суміші $\text{TiO}_2(\text{ІІМ}) + \text{MnO}_2(\text{ІІХЗ})$, $\text{MnO}_2(\text{ІІХЗ})$, $\text{TiO}_2(\text{рут})$, а також контроль, протягом від 1 до 6 місяців (Табл. 2) Показало, що

фотокаталітична дія виявляється і в цих умовах. Найбільш ефективну дію виявив оксидний матеріал MnO_2 , за 6 місяців втрата ваги у темряві 2,13%.

Таблиця 2.

Втрата ваги плівки з поліетилену у темряві, контроль (%)

Час, міс каталізатор	1	2	3	4	5	6
$\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$	0,06	0,08	0,24	0,30		
MnO_2	0,78	0,88	1,18	1,66	1,87	2,13
$\text{TiO}_2(\text{рут})$	0,25	0,45	0,73	1,27	1,29	1,31
Контроль	0,06	0,10	0,14	0,16	0,20	

Механізм деградації підтверджено аналізом ІЧ-спектрів (Рис. 3).

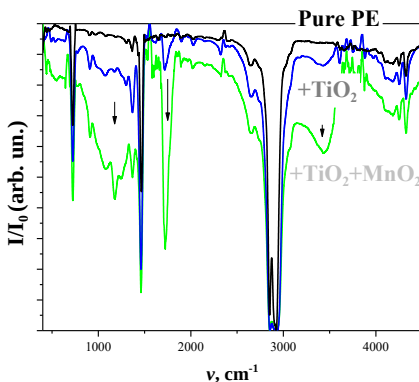


Рис. 3. ІЧ-спектри плівок із вмістом 0,1 %(мас.) TiO_2 ПІМ+ MnO_2 та TiO_2 ПІМ анатаз, а також контрольний зразок плівки без добавок.

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 $-\text{CH}_2$. Коливання при 727 cm^{-1} відповідає смугі поглинання γ -коливання CH_2 групи. Їхні позиції залишаються незмінними в процесі деградації. [3]

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 cm^{-1} . Деякі з наявних смуг поглинання відповідають спиртам: широка смуга при 3400 cm^{-1} (валентне коливання OH -

групи), деформаційне коливання ОН-групи $1450\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ та валентне коливання групи С-О в діапазоні $970\text{--}1260\text{ см}^{-1}$. Зазвичай, положення даного коливання варіюється так: $\text{CH}_2\text{-OH}$ – $1075\text{--}1000$; CH-OH $1125\text{--}1000$; C-OH $1210\text{--}1100\text{ см}^{-1}$.

Смуга поглинання при 1720 см^{-1} належить валентному коливанню карбонільної групи. Наявні дані свідчать більше на користь кетонній карбонільній групі порівняно з карбоксилком. По-перше, відсутні вільні коливання О-Н карбоксильної групи при $3500\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, а також зв'язаної Н-зв'язком ОН-групи при $2500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. По-друге, не можна чітко фіксувати деформаційне коливання ОС-ОН як полюсу середньої інтенсивності при $880\text{--}960\text{ см}^{-1}$.

Як зазначалося, природа ефектів на ІЧ-спектрах модифікованих оксидами плівок комплексна. Саме тому слід сконцентрувати увагу на область $800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. Можливим продуктом є також естери, для яких характерні дві сильні смуги симетричного та асиметричного валентного коливання С-О в діапазоні $1050\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Наприклад, цілком можливими кандидатами на асиметричне коливання є формиати та пропіонати (1185 см^{-1}) та ацетати (1240 см^{-1}), γ - та δ -лактони (1180 см^{-1}). Механізми їх утворення потребують подальшого дослідження. Слід зазначити, що утворені угруповання містять кисень, тобто мають збільшувати масу зразка. Однак криві втрати ваги цілком чітко вказують на втрату маси. Це дозволяє зробити висновок, що мова має йти про відображений на ІЧ-спектрах шлях процесу деградації ІЧ-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.

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

Список літератури

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. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – 2013.—483 с.