

тельно заряженного донора $E_1(R)$ есть поле связанных зарядов от инерционной части поляризации среды, т.е. $E_1(R) = -Z_1 \epsilon_0 / R^2$ и т.п.

Очевидно, что в более устойчивые состояния электрон переходит в случае адиабатических редокс-реакций, когда перенос электрона сопровождается самосогласованной реорганизацией полярной среды, что обеспечивает более сильную связь валентного электрона с акцептором.

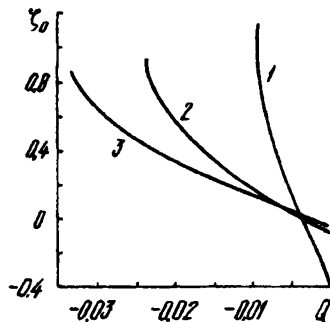


Рис. 3. Зависимость равновесного смещения максимума электронной плотности ζ_0 от величины внешнего поля Q при различных значениях приведенного радиуса полости R_2/a_2 : 2 (1); 2,5 (2); 3 (3).

Как следует из рис. 2, величина Q_c возрастает с увеличением радиуса R_2 полости, в которой находится акцептор. Однако, принимая во внимание, что изменение R_2 , в свою очередь, приводит к значительному сдвигу акцепторного уровня реаген-

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 15.06.98

УДК 541.128

В. Н. Мищенко, Н. Д. Коновалова, В. М. Огенко

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ ПЛЕНКИ, НАПОЛНЕННОЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫМ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Показано, что процесс окислительной фотодеструкции полимерных пленок, содержащих функциональные группы и наполненных фотокаталитически активными порошками оксидов переходных металлов, может тормозиться адсорбцией полиеновых соединений, образующихся при разрушении полимеров, на не оптимально кислотных поверхностях наполнителей.

Хлорсодержащие полимеры, помимо других разнообразных сфер применения, широко используются как упаковочные материалы, так как, обладая высокой прочностью, термо-, влаго- и химической стойкостью, повышенной емкостью к красителям, они характеризуются избирательной газопроницаемостью и сохраняют свежими упакованные в них продукты [1].

© В. Н. Мищенко, Н. Д. Коновалова, В. М. Огенко, 2000

та, т.е. флуктуации δR_2 наряду с флуктуациями $\delta P(r)$ могут инициировать туннельный перенос электрона с донора на акцептор, можно предположить, что локальные флуктуации структуры сольватного окружения реагента играют важную роль в протекании редокс-процессов.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто неадиабатичний перенос електрону між донором і акцептором у полярному середовищі. Показано, що внаслідок інерційності поляризації середовища в перший момент після переходу на акцептор валентний електрон відносно слабо зв'язаний з акцепторним центром і опиняється в сильному кулонівському полі іонізованого донора, що призводить до значної поляризації, а в деяких випадках і до нестійкості локалізованого акцепторного стану електрону.

SUMMARY. We consider the homogeneous non-adiabatic electron transfer between donor and acceptor in a polar medium. It was shown that due to the retardation of the medium polarization, the electron-acceptor bond is relatively weak just after the electron transfer to the acceptor, and the electron is in a strong Coulomb field of the ionized donor. This leads to a substantial polarization of the acceptor state of the electron, or, in some case, to an instability of the electron acceptor state.

1. Marcus A. A. // Rev. Mod. Phys. -1993. -65. -P. 599—601.
2. Cannon R. D. // Electron transfer reactions. -London: Butterworth, 1980.
3. Овчинникова А. А., Овчинникова М. Я. // ЖЭТФ. -1969. -56. -С. 1278—1281.
4. Догонядзе Р. Р., Кузнецов А. И. // Итоги науки и техники. Сер. физич. химия. Кинетика, т. 2. -М.: ВИНТИ, 1973.
5. Karasevskii A. I., Matjushov D. V., Gorodyskii A. V. // Chem. Phys. 1990. -142. -P. 1—4.
6. Гамбош П. // Статистическая теория атома и ее применение. -М.: Изд-во иностр. литературы, 1951.

меры фотокаталитически активных, не токсичных компонентов, способствующих их полному постепенному фотоокислению до CO_2 и H_2O . Такими компонентами могут служить порошки полупроводников, в частности, наиболее используемый, благодаря своей высокой отражательной способности, белый пигментный диоксид титана.

В работе [3] ультрадисперсные частицы TiO_2 (анатаз) были исследованы в процессе фотокаталитической деструкции полипропиленовой пленки. Показано, что ее фотоокисление на воздухе происходит в слоях, прилегающих к частицам TiO_2 , и сопровождается поглощением кислорода, образованием карбонильных групп и выделением CO_2 и CO .

В этой работе аналогичный порошок TiO_2 был изучен нами в процессе фотоокисления пленки поливинилхлорида (ПВХ). Кроме этого, учитывая, что высокая эффективность классического фотопроцесса определяется межфазным взаимодействием полимера с галогенидом серебра [4], была также исследована фотоокислительная деструкция поливинилхлорида под действием частиц TiO_2 , модифицированных серебром и палладием.

Известно, что фотокаталитические процессы относятся к классу окислительно-восстановительных [5], которые, согласно [6], можно иногда рассматривать как частный случай кислотно-основных взаимодействий (когда обмен электронами между реагентами еще не сопровождается изменением их степени окисления). Вместе с тем, любая каталитическая реакция стимулируется предварительной активацией или хемосорбцией реагирующих молекул на кислотно-основных активных центрах поверхности катализатора. Поэтому в этой работе, кроме изучения процессов фотодеструкции наполненных поливинилхлоридных пленок методом ИК-спектроскопии, были исследованы кислотно-основные свойства поверхности наполнителей (TiO_2 , Ag/TiO_2 , Pd/TiO_2) методом термодесорбции NH_3 и CO_2 и сопоставлены с их наблюдаемой фотокаталитической активностью.

Полимерные пленки получали растворением тонкодисперсного порошка поливинилхлорида марки "ЕП-66-02-Н" при 353—363 К в очищенном по методике [7] хлорбензоле. Для формирования тонких пленок одинаковой толщины горячий раствор полимера с помощью ракела наносили на предметное стекло и удаляли растворитель сушкой при 323—333 К до постоянного веса, так как, по данным [2], наличие даже следов растворителя в составе полимера может привести к увеличению его деструкции под действием УФ-излучения.

Ультрадисперсный диоксид титана анатазной формы получали окислительным пиролизом хлорида титана. Серебро и палладий в количестве 1 % (вес.), по методике [8], наносили на фотоактивированную поверхность TiO_2 из водных растворов нитрата и хлорида, соответственно, с последующим УФ-облучением для восстановления металлов.

Удельную поверхность образцов измеряли адсорбцией аргона.

Кислотно-основные свойства поверхности исследуемых наполнителей определяли на хроматографической установке по адсорбции и программированной термодесорбции молекул-тестов — NH_3 и CO_2 , которые импульсно подавали на предварительно прогретую в гелии при 823 К и охлажденную в нем до 308 К поверхность образцов. Физически адсорбированные молекулы удаляли продувкой в гелии при температуре адсорбции. Термостимулированную десорбцию проводили с постоянной скоростью до 823 К.

Наполненные полимерные пленки получали описанным выше методом, внося наполнитель в горячий раствор полимера. Для создания эффективных разрушающихся композиций выбирали максимальное соотношение наполнитель — полимер (1:10), выше которого пленка становилась непрозрачной и ее невозможно было исследовать методом ИК-спектроскопии.

Окислительную деструкцию композиций изучали по результатам химической реакции полимера с кислородом воздуха, индуцированной фотокаталитическим действием введенного наполнителя, при облучении нефилтрованным светом ртутной лампы мощностью 1 кВт с расстояния 20 см. Образцы облучали в течение 100 ч. Степень окислительной фотодеструкции определяли по изменению интенсивности полосы поглощения карбонильных групп на ИК-спектрометре "UR-20".

Известно, что насыщенные полиолефины в чистом виде не поглощают УФ-света [2]. Однако, так как реакции фотодеструкции протекают даже под действием света с длиной волны > 300 нм, предполагают, что химическое действие УФ-излучения обусловлено наличием карбонильных групп, расположенных вдоль полимерной молекулы, которые могут образовываться в различных неконтролируемых реакциях при синтезе и переработке полимеров [2]. Карбонильные группы при облучении светом с длиной волны 270 — 300 нм легко переходят в возбужденные состояния и разрывают полимерную цепь в месте их присоединения, образуя макрорадикалы, или вызывают внутримолекулярные процессы перегруппировки с образованием кислородсодержащих соединений и полиолефинов.

Известно также [2], что при действии на поливинилхлорид более жестким УФ-излучением (< 290 нм), происходит процесс дегидрохлорирования, на первой стадии которого от макромолекул отщепляются радикалы водорода и хлора и образуются полимерные радикалы. Последующее взаимодействие H^\cdot и Cl^\cdot с полимерными радикалами с выделением HCl формирует в цепи полимера цепочки сопряженных двойных связей — полиеновые структуры. Показано [9], что HCl действует как катализатор этого процесса: элиминирование HCl , давая выигрыш энергии сопряжения и уменьшая

энергию активации следующих стадий дегидрохлорирования, ускоряет деструкцию ПВХ [2].

Таким образом, можно сделать вывод, что при фотодеструкции поливинилхлорида макрорадикалы образуются двумя независимыми путями. Предполагается [2], что их дальнейшее взаимодействие с кислородом воздуха при фотоокислении дает перекисные радикалы, отрывающие водород от молекул полимера, образуя гидроперекиси и новые макро-радикалы. При облучении светом полимерные гидроперекиси распадаются на карбонильные и гидроксильные радикалы, продолжающие радикально индуцированный процесс разложения как полимера, так и гидроперекисей.

На рис. 1 приведены ИК-спектры полос поглощения пленки чистого поливинилхлорида до и после облучения ее нефилтрованным светом ртутной лампы в течение 20 и 40 ч (соответственно кривые 1, 2 и 3). Видно, что в начальный период наблюдается очень слабая интенсивность полосы поглощения карбонильной группы $>C=O$ (1720 см^{-1}). При облучении на воздухе ее интенсивность возрастает, появляются полосы поглощения изолированных двойных и сопряженных связей, образующих широкую размытую полосу. Уменьшается интенсивность полос поглощения $C-H$ связей (2930 см^{-1}), определяемая их деструкцией при облучении и, соответственно, растет интенсивность полос поглощения в области $3000 - 3500$ и $2500 - 2700\text{ см}^{-1}$, обусловленная накоплением OH групп в составе кислот и гидропероксидов, образующих сильные водородные связи. Описанные процессы у наполненных ПВХ-пленок проявляются более четко.

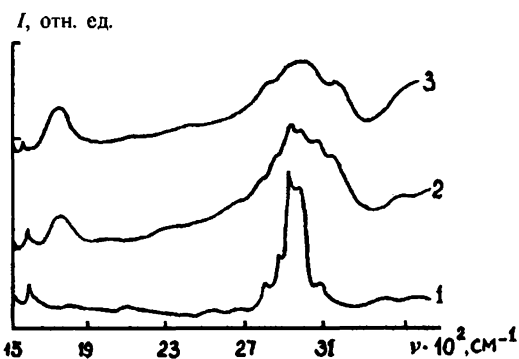


Рис. 1. ИК-спектры полос поглощения пленки чистого поливинилхлорида до (1) и после УФ-облучения ее на воздухе в течение 20 (2) и 40 (3) ч.

На рис. 2 сопоставлены относительные изменения интенсивности полосы поглощения карбонильных групп всех исследованных полимерных композиций при их УФ-облучении на воздухе. Видно, что ПВХ- TiO_2 характеризуется большей чем у чистого полимера концентрацией $>C=O$ групп, возникающих на его поверхности в процессе облучения. Для обеих пленок интенсивный рост их содержания наблюдается только в начальный период (до 20 ч),

между 20 и 40 ч он существенно снижается, а затем скорость деструкции повышается лишь незначительно, вплоть до полного разрушения пленок (после 100 ч).

Для композиций ПВХ—модифицированный диоксид титана наблюдается иная картина окислительной деструкции. Как показано в предыдущей работе [10], системы (Ag или Pd)— TiO_2 проявляют по сравнению с TiO_2 большую фотокаталитическую активность в реакциях окисления углеводов. Однако, как видно, концентрация $>C=O$ групп, возникающих в процессе облучения на поверхности наполненного ими винилхлоридного полимера, существенно ниже, чем у ПВХ— TiO_2 . При этом для ПВХ-Ag— TiO_2 характерен монотонный рост скорости деструкции в течение всего времени облучения, а для ПВХ-Pd— TiO_2 наблюдается некоторый индукционный период, после которого скорости разрушения пленок с этими наполнителями практически совпадают.

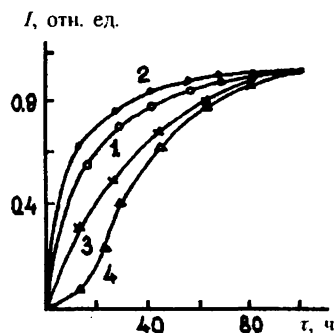


Рис. 2. Относительное изменение в ИК-спектрах интенсивности полосы поглощения карбонильной группы пленки поливинилхлорида без наполнителя (1) и наполненной чистым (2) и модифицированным серебром (3) и палладием (4) высокодисперсным порошком диоксида титана (анатаз) в процессе УФ-облучения ее на воздухе в течение 100 ч.

Значительно большую концентрацию карбонильных групп на поверхности ПВХ- TiO_2 и, соответственно, большую скорость разрушения такой композиции, по сравнению с чистым ПВХ, легко объяснить каталитическим действием TiO_2 . Из предложенной в обзоре [2] общей схемы влияния металлов и их оксидов на фотоокисление полимеров, можно заключить, что титан, при степени окисления Ti^{4+} , отщепляет электрон от молекул полимера или продуктов их окисления, способствуя образованию макрорадикалов и восстанавливаясь при этом до трехвалентного состояния. Ti^{3+} , в свою очередь, окисляясь до Ti^{4+} , вызывает разложение полимерных гидроперекисей на карбонильные радикалы и гидроксильные группы и хемосорбирует кислород из воздуха, образованные анион-радикалы которого продолжают окисление полимера.

Замечено [11], что при облучении чистой пленки ПВХ деструкция происходит только в тонком поверхностном слое, количество выделившегося HCl

также прямо пропорционально площади поверхности пленки. Показано [3], что свет с длиной волны 300 — 400 нм может проникать в глубь наполненного полимера. Такая длина отвечает энергии фотонов 3.0 эВ и практически совпадает с шириной запрещенной зоны диоксида титана. Поэтому при облучении TiO₂ возникают пары электрон—дырка. Электроны захватываются Ti⁴⁺ с образованием ионов Ti³⁺, а дырки — ионами O²⁻, вызывая десорбцию кислорода при его малом внешнем давлении [12], или реагируют с гидроксильными группами OH⁻, связанными с TiO₂, образуя гидроксильные радикалы, продолжающие разрушение пленки изнутри [3].

Процессы окислительной фотодеструкции полимерных пленок, однако, существенно тормозятся процессами сшивания и структурирования при рекомбинации полимерных макрорадикалов между собой, что видно на рис. 2 по загибу кривых зависимости интенсивность >C=O групп — время облучения. Объяснение наблюдаемому неожиданно столь сильному торможению процессов фотокаталитического разрушения ПВХ-пленок, наполненных модифицированным диоксидом титана, можно найти, анализируя данные измерений кислотно-основных свойств поверхности наполнителей, представленных в таблице. Видно, что Pd—TiO₂ и Ag—TiO₂ характеризуются существенно большей суммарной кислотностью, оцененной по общему количеству хемосорбированного аммиака (A), и почти вдвое большей концентрацией сильно кислотных центров (C — количество необратимо хемосорбированного аммиака) по сравнению с немодифицированным диоксидом титана. Как уже описывалось, при дегидрохлорировании поливинилхлорида происходит образование полиеновых структур — сопряженных двойных связей. Известно [13], что олефины проявляют свойства слабых оснований и поэтому прочно адсорбируются на сильно кислотных поверхностях катализаторов. Взаимодействие прочнохемосорбированных на (Ag или Pd)—TiO₂ полиеновых радикалов с другими макрорадикалами может приводить к повышенной структурируемости наполненного ими ПВХ и торможению процессов его фотоокисления.

Отсутствие индукционного периода в ходе фотодеструкции ПВХ-Ag—TiO₂, характерного для ПВХ-Pd—TiO₂, можно объяснить тем, что поверхность Ag—TiO₂, по сравнению с Pd—TiO₂, имеет, по-видимому, более оптимальное соотношение C/B (см. таблицу) между сильно (C) и слабокислотными центрами (B), оцененными по количеству обратимо хемосорбированного аммиака. Большая концентрация умеренно кислых центров способствует менее прочной адсорбции полиеновых структур на поверхности катализатора, а наличие сильнокислотных центров вызывает более легкую десорбцию кислых продуктов фотоокисления.

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Адсорбция, мл/м ² ·10 ³				C/B
		A	B	C	CO ₂	
TiO ₂	45.5	79.6	33.9	45.7	3.5	1.35
Pd—TiO ₂	35.1	99.8	13.2	86.6	8.9	6.56
Ag—TiO ₂	36.6	98.6	18.2	80.4	5.1	4.42

Примечание. $S_{уд}$ — удельная поверхность образцов; A — количество адсорбированного, B — обратимохемосорбированного и C — прочнохемосорбированного аммиака на единице поверхности образцов; C/B — соотношение между сильными и слабыми кислотными центрами.

В то же время, как видно из данных таблицы, поверхности Ag—TiO₂, Pd—TiO₂ характеризуются также высоким содержанием основных центров, оцененных по количеству хемосорбированного CO₂. Концентрация таких электронно-донорных центров коррелирует с наблюдаемой фотокаталитической активностью этих систем в реакциях окисления углеводородов [10]. Действительно, из рис. 2 видно, что после 30-часового Уф-облучения скорость разложения ПВХ пленки, наполненной (Ag или Pd)—TiO₂, значительно выше, чем у ПВХ-TiO₂ или чистого полимера. Однако более фотокаталитически активный, но содержащий большее количество сильно кислотных центров Pd—TiO₂, все-таки тормозит деструкцию ПВХ в большей степени.

Таким образом, проведенное исследование разрушения на воздухе чистой и наполненной поливинилхлоридной пленки под действием УФ-излучения показало, что для этого полимера не всякое введение фотохимически активного наполнителя может приводить к его быстрой окислительной деструкции. Фотокатализаторы, обладающие не оптимально кислотной поверхностью, напротив, могут замедлять разложение ПВХ-пленки, способствуя ее начальному структурированию.

РЕЗЮМЕ. Показано, що процес окислювальної фотодеструкції полімерних плівок, які мають функціональні групи і також містять фотокаталітично активні порошки-наповнювачі — оксиди перехідних металів, може гальмуватися адсорбцією полієнових сполук, що утворюються при деструкції полімерів на поверхні наповнювачів з неоптимальною кислотністю.

SUMMARY. It has been established that process of oxidizing photodestruction of the containing functional groups and filling photocatalytic active powders of transition metals oxides polymeric films it can be retarded by adsorption of polyene combinations on unoptimum acidic surface sized that generated to degradation of polymers.

1. Трегер Ю. А. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева. -1985. -30, № 3. -С. 242—255.
2. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фото-стабилизация полимеров. -М.: Мир, 1978.

3. Bunsho O., Adzuma S., Miyadzu H. et al. // Polym. Degrad. and Stab. -1989. -23, № 3. -P. 271—278.
4. Кунцевич Н. И., Гаевская Т. Г., Соколик Г. А. и др. // Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. -1980. -25. -С. 411—418.
5. Волькенштейн Ф. Ф., Нагаев В. Б. // Кинетика и катализ. -1976. -16, № 2. -С. 381—388.
6. Голодец, Г. И. // Сб.: Катализ и катализаторы. -Киев: Наук. думка. -1980. -В. 18. -С. 66—75.
7. Вайсбергер Ф., Проскауэр Э., Раддик Дж., Тупе Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. литературы, 1958.
8. Степаненко В. И., Фесенко А. В. // 2-е Всесоюз. совещ. "Научные основы приготовления и технологии катализаторов". -Минск. 1989. -С. 280.
9. Разуваев Г. А., Трошская Л. С., Мягков В. Н., Трошский Б. Б. // Докл. АН СССР. -1966. -170. -С. 1342—1343.
10. Коновалова Н. Д., Степаненко В. И., Фесенко А. В., Огенко В. М. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 1. -С. 10—14.
11. Старение и стабилизация полимеров /Под ред. М. Б. Неймана. -М.: Наука, 1964.
12. Курбон А., Форменти М., Жюйе Ф. и др. // Кинетика и катализ. -1973. -14, -С. 110—117.
13. Марголиз Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. -М.: Химия, 1977.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.97

УДК 66.097:546.215

А. Н. Софронков, Ю. С. Проняков, Э. Н. Первый

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА NiCo_2O_4 НА ЕГО АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исучена кинетика каталитического разложения пероксида водорода на никель-кобальтовом катализаторе, подвергнутого предварительной обработке лазерным излучением (CO_2 -лазер) при различных режимах обработки. Показано, что с увеличением длительности воздействия лазерного излучения на образцы, их каталитическая активность ухудшается. Рентгенофазовый анализ облученных образцов катализатора показал, что воздействие лазерного излучения приводит к изменению фазового состава исследуемых систем, на основании чего сделан вывод об изменении механизма каталитического разложения H_2O_2 в жидкой фазе на исследованных катализаторах.

В настоящее время ведется поиск эффективных средств повышения электрокаталитической активности катализаторов для электродов топливных элементов [1, 2]. Одним из таких методов является воздействие лазерного излучения на катализатор. Для исследования был выбран катализатор — шпинель NiCo_2O_4 . Шпинель приготавливали из азотнокислых солей Ni (II) и Co (II) соосаждением их аммиаком. Полученные гидроксиды сушили при 363 К, а затем прокаливали при температуре 623 К в течение 6 ч на воздухе [3]. Для облучения использовали CO_2 -лазер непрерывного действия "ИЛГН-708" с длиной волны излучения $\lambda = 10.6$ мкм и мощностью 40 Вт. Диаметр лазерного луча составлял 10 мм. Лазерное излучение ослаблялось в два раза с помощью вращающегося перфорированного диска.

Исследовали кинетику разложения H_2O_2 на никель-кобальтовом катализаторе при четырех типах его обработки: прокаленный в муфельной печи при 673 К в течение 30 мин; прокаленный и облученный CO_2 -лазером 1 с — 10 раз; прокаленный и облученный CO_2 -лазером 3 с — 10 раз; необработанный образец.

Методика эксперимента заключалась в следующем: перед лазерным облучением всю массу катализатора (порошок NiCo_2O_4) прокаливали в муфельной печи при температуре 673 К в течение 30 мин. На аналитических весах взвешивали 0.1 г

прокаленного катализатора, помещали его в фарфоровый тигель и, затем, облучали. После каждого лазерного импульса облучения содержимому тигля позволяли остыть, а затем тщательно перемешивали. Данную процедуру повторяли десять раз. В результате воздействия лазерного излучения на поверхность катализатора было замечено, что после первого же импульса облучения катализатор изменял свой цвет с черного на пепельно-серый. Во время действия излучения катализатор нагревался до красного свечения, что соответствует температуре 1173 ± 10 К [4].

Облученные катализаторы испытывали на активность в модельной реакции разложения пероксида водорода [5]. Изучали кинетику разложения 1%-го раствора пероксида водорода в специальной термостатируемой колбе с магнитной мешалкой при трех температурах — 303, 291 и 282 К. Опыт проводили в следующей последовательности: в реактор помещали 0.05 г катализатора, приливали 20 мл 6М КОН, а затем добавляли пероксид водорода. Объем выделившегося газа измеряли с дискретностью в одну минуту.

Зависимость скорости разложения 1%-го раствора H_2O_2 от температуры при различных способах обработки катализатора показаны на рисунке.

Большая активность катализатора, прокаленного при 673 К (1), по сравнению с необработанным образцом (4) объясняется тем, что полученный