

Фотокаталитическая окислительная деструкция полимерных пленок, наполненных чистым и модифицированным диоксидом титана

Н.Д. Коновалова, В.Н. Мищенко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua*

Процесс окислительной фотодеструкции полимерных пленок, содержащих функциональные группы и наполненных фотокаталитически активными порошками модифицированного TiO_2 , может тормозиться адсорбцией полиеновых соединений, образующихся при деструкции полимеров на неоптимально кислотных поверхностях наполнителей.

Широкое использование упаковочных материалов из тонких полимерных пленок ставит острую экологическую проблему их утилизации [1]. Сбор и вторичная переработка таких пленок признается практически неэффективной и экономически нецелесообразной. Поэтому в борьбе за “зеленую” упаковку предлагается использовать био- или фото-саморазрушающиеся под воздействием микроорганизмов или атмосферных факторов полимерные композиции [1]. Биоразложение наполненных крахмалом полимерных пленок приводит лишь к их диспергированию, в то время как каталитическое фотоокисление полимеров, наполненных порошками полупроводниковых оксидов, может проходить до CO_2 и H_2O [2]. Среди полупроводников наиболее часто используется диоксид титана, как непрозрачный пигмент он внедряется в различные полимерные композиции, способствуя их цветности и газопроницаемости. TiO_2 , модифицированный медью или серебром, придает пленкам также свойства бактерицидности [3]. Платинирование диоксида титана формирует лучший фотокатализатор очистки воды от органических примесей [4].

В работе [5] 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 . Аналогичный порошок TiO_2 и модифицированный добавками Ag и Pd был изучен [5] при фотоокислении двух модельных и наиболее широко применяемых пленок – полиэтилена (ПЭ) и поливинилхлорида (ПВХ) как характерных представителей класса полиолефинов и хлорсодержащих полимеров, так как известно [6], что механизм фотодеструкции полимеров зависит от их химической структуры.

Известно, что фотокаталитические процессы относятся к классу окислительно-восстановительных [7], которые, согласно данным работы [8], иногда можно 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 активных кислотных или основных центрах поверхности катализатора. Поэтому в этой работе также были измерены кислотно-основные свойства поверхности исследуемых наполнителей и сопоставлены с их наблюдаемой фотокаталитической активностью в процессе окислительной фотодеструкции полимерных композиций.

Ультрадисперсный диоксид титана анатазной формы получали окислительным пиролизом хлорида титана. Серебро и палладий (мас. доля 1 %) методом [9] наносили на фотоактивированную поверхность TiO_2 из водных растворов нитрата и хлорида соответственно и облучали светом ртутной лампы для восстановления металлов. Удельную поверхность образцов измеряли десорбцией аргона. Кислотно-основные свойства их поверхности 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 температуры 823 К.

Пленки полимеров одинаковой толщины получали растворением их тонкодисперсных порошков в очищенном хлорбензоле при 353–363 К, нанесением горячего раствора с помощью ракеля на предметное стекло и испарением растворителя при 323–333 К до постоянной массы, так как наличие его следов может привести к увеличению деструкции полимера под действием УФ-облучения [6]. Аналогично формировали наполненные полимерные пленки, внося наполнитель в горячий раствор полимера. Для создания эффективно разрушающихся композиций выбирали максимальное соотношение наполнитель–полимер (1:10), выше кото-

рого становящуюся непрозрачной пленку невозможно было исследовать методом ИКС.

Окислительная деструкция композиций изучалась 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 облучались в течение 100 ч. Степень их окислительной деструкции определялась по изменению интенсивности полосы поглощения карбонильных групп на ИК-спектрометре UR-20.

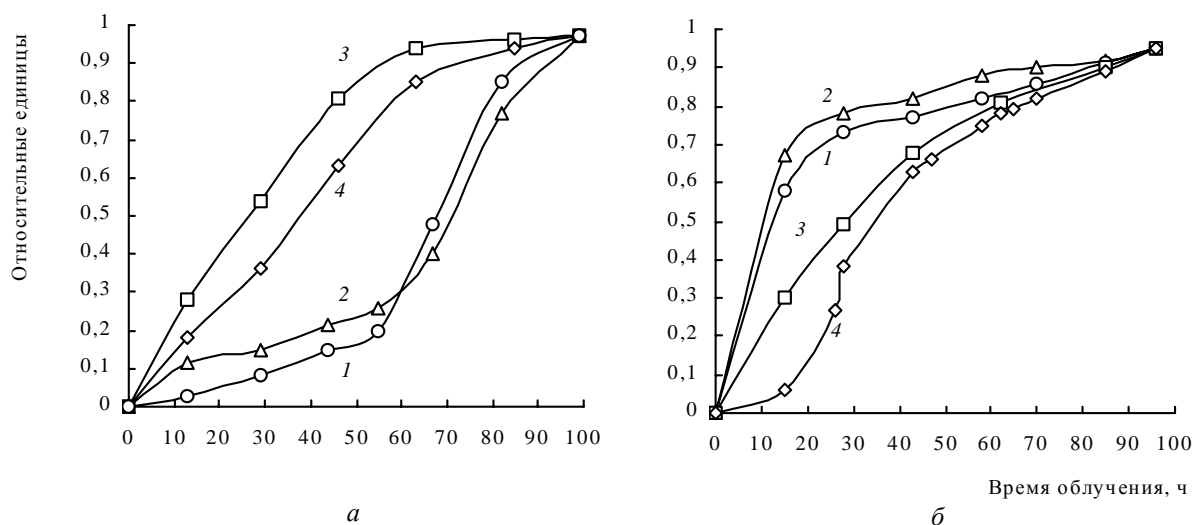
Полученные результаты для пленок на основе ПЭ и ПВХ представлены соответственно на рисунке. Видно, что в начальный период облучения (до 40 ч) чистый ПЭ разлагается значительно медленнее ПВХ. В дальнейшем ход зависимости содержания $>C=O$ групп меняется на противоположный. В обоих случаях введение TiO_2 увеличивает концентрацию карбонильных групп на поверхности полимеров, а для ПВХ и скорость его деструкции. В процессе фотооблучения композиции, содержащие (Ag или Pd)/ TiO_2 , в зависимости от полимера проявляют совершенно разные свойства. Эти наполнители значительно увеличивают скорость разложения ПЭ, повышая концентрацию $>C=O$ групп на его поверхности, и в начальный период, уменьшая их содержание, значительно тормозят деструкцию ПВХ. Причем для Pd/ TiO_2 -ПВХ, также, как для TiO_2 -ПЭ и чистого ПЭ, наблюдается индукционный период в ходе процесса фотоокисления. Ag/ TiO_2 -ПВХ характеризуется монотонным ростом скорости разложения, а Ag/ TiO_2 -ПЭ – ее наибольшей величиной.

Насыщенные полиолефины в чистом виде не поглощают УФ-света [6]. 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, образующихся в различных неконтролируемых реакциях при синтезе и переработке полимеров [6]. При УФ-облучении они легко переходят в возбужденное состояние и разрывают полимерную цепь в месте своего присоединения, образуя макрорадикалы, или вызывают внутримолекулярные процессы перегруппировки с образованием кислородсодержащих соединений и полиолефинов.

При действии на ПВХ УФ-излучения с $\lambda < 290$ нм происходит процесс дегидрохлорирования, на первой стадии которого при отщеплении от макромолекул радикалов водорода и хлора образуются полимерные радикалы [6]. Их взаимодействие с H и Cl с выделением HCl формирует в цепи полимера цепочки сопряженных двойных связей полиеновые структуры. Элиминирование HCl, давая выигрыш энергии сопряжения и уменьшая энергию активации последующих стадий дегидрохлорирования, ускоряет деструкцию ПВХ [10].

Таким образом, наблюдаемую большую скорость фотодеструкции ПВХ по сравнению с ПЭ и более высокую концентрацию карбонильных групп, возникающих на его поверхности, можно объяснить тем, что при фотооблучении ПВХ макрорадикалы образуются двумя независимыми путями. Предполагается [6], что их дальнейшее взаимодействие с кислородом дает перекисные радикалы, отрывающие водород от молекул полимера с образованием гидроперекисей и новых макрорадикалов. При облучении светом полимерные гидроперекиси распадаются на карбонильные и гидроксильные радикалы, продолжающие радикально индуцированный процесс разложения как полимера, так и гидроперекисей.



Относительное изменение интенсивности полосы поглощения карбонильных групп в ИК-спектрах пленок ПЭ (а) и ПВХ (б) без наполнителя (1) и наполненных чистым (2) и модифицированным серебром (3) и палладием (4) высокодисперсным порошком диоксида титана в процессе их УФ-облучения на воздухе в течение 100 ч

Большую концентрацию карбонильных групп на поверхности ПЭ- TiO_2 и ПВХ- TiO_2 и, соответственно, большие скорости разрушения таких композиций по сравнению с чистым полимерами легко объяснить каталитическим действием TiO_2 . Из предложенной в обзоре [1] 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.

При облучении чистой полимерной пленки деструкция происходит только в тонком поверхностном слое, количество выделившегося HCl также прямо пропорционально площади поверхности пленки [6]. Показано [5, 11], что свет с длиной волны 300–400 нм может проникать вглубь наполненного полимера. Такая длина отвечает энергии фотонов 3,0 эВ и практически совпадает с шириной запрещенной зоны диоксида титана. Поэтому при облучении TiO_2 возникают пары электрон–дырка (экситоны). Электроны захватываются Ti^{4+} с образованием ионов Ti^{3+} , а дырки ионами O^{2-} , вызывая десорбцию кислорода, при его малом внешнем давлении [11] или реагируют с гидроксильными группами OH , связанными с TiO_2 , образуя гидроксильные радикалы, продолжающие разрушение пленки изнутри [5]. Следовательно фотокаталитическое действие TiO_2 индуцирует и, как видно из рисунка, ускоряет деструкцию пленок.

Адсорбция и программированная термодесорбция NH_3 и CO_2 с поверхности титансодержащих оксидов

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Адсорбция, $\text{мл}/\text{м}^2 \cdot 10^3$				С/В
		А	В	С	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. $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образцов; А – количество адсорбированного; В – обратимохемосорбированного и С-прочныхемосорбированного аммиака на единице поверхности образцов; С/В – соотношение между сильными и слабыми кислотными центрами.

В таблице приведены данные измерений кислотно-основных свойств поверхности исследуемых наполнителей, оцененных соответственно по количеству хемосорбированного NH_3 и CO_2 . Видно, что Ag/TiO_2 и Pd/TiO_2 характеризуются значительно большим, чем у TiO_2 , содержанием электронодонорных основных центров. Как показали предыдущие исследования [12], это

определяет их более высокую фотокаталитическую активность в реакциях окисления углеводородов. Действительно, как уже говорилось, эти системы разрушают ПЭ скорее, чем TiO_2 , но неожиданно тормозят процессы окисления ПВХ. Объяснение этому можно найти, анализируя кислотные характеристики образцов. Видно, что общее количество кислотных центров (величина А) и концентрация сильно кислотных центров (величина С) у Pd/TiO_2 и Ag/TiO_2 значительно выше, чем у TiO_2 . Образованные при дегидрохлорировании ПВХ полиеновые структуры проявляют, как и олефины, свойства слабых оснований [13] и поэтому могут прочно хемосорбироваться на сильнокислотных поверхностях катализаторов.

Фотодеструкция полимерных пленок тормозится их структурированием и сшиванием при пространственном соединении полимерных макрорадикалов между собой, что видно на рисунке по загибу кривых зависимостей интенсивность $>\text{C}=\text{O}$ групп – время облучения или по наличию на них индукционного периода. Взаимодействие прочныхемосорбированных на (Ag или Pd)/ TiO_2 полиеновых радикалах с другими макрорадикалами и может приводить к повышенной структурируемости наполненного ими ПВХ и к торможению процессов его фотоокисления. Отсутствие индукционного периода в ходе деструкции ПВХ- Ag/TiO_2 , характерного для ПВХ- Pd/TiO_2 , можно объяснить тем, что поверхность Ag/TiO_2 по сравнению с Pd/TiO_2 имеет, по-видимому, более оптимальное соотношение С/В (таблица) между сильно – С и слабо кислотными центрами – В. Большая концентрация умеренно кислых центров способствует менее прочной адсорбции полиеновых структур на его поверхности, а наличие сильнокислотных центров вызывает более легкую десорбцию кислых продуктов фотоокисления. Вместе с тем после 30 ч облучения скорости разрушения ПВХ, наполненного Ag/TiO_2 и более фотокаталитически активным Pd/TiO_2 [12], сравниваются и превосходят такие как для чистого ПВХ, так и для ПВХ- TiO_2 .

Полиэтилен относительно устойчив к действию Уф-излучения. Его разрушение начинается после длительного коротковолнового облучения с разрыва полимерных цепей и отрыва атомов водорода [6]. Образованные макрорадикалы сшиваются между собой. Эти процессы определяют длительный индукционный период деструкции ПЭ и ПЭ- TiO_2 (рисунок, а). Сопряженных ненасыщенных связей в разлагающемся ПЭ образуются много меньше, чем в ПВХ, и высокая фотокаталитическая активность (Ag и Pd)/ TiO_2 способствует, вероятно, их быстрой окислительной деструкции. Хотя более активный [12], но имеющий по сравнению с Ag/TiO_2 большую концентрацию сильнокислотных центров Pd/TiO_2 разрушает ПЭ с меньшей скоростью.

Таким образом, проведенное исследование окислительной деструкции чистых и наполненных полиэти-

леновой и поливинилхлоридной пленок под действием УФ-излучения показало, что скорость этого процесса зависит как от природы полимера, так и наполнителя. Не всякое введение фотокаталитически активного наполнителя в полимер, содержащий функциональные группы и поэтому образующий при их отделении сопряженные двойные связи, может привести к быстрому разрушению полимера. Фотокатализаторы, обладающие не оптимально кислотной поверхностью, напротив, могут способствовать его начальному структурированию.

Литература

1. Reviewing the "green revolution" in packaging, *Candy Ind.*, 1994, **159** (9), 28.
2. Degradable plastics, *Polym. News.*, 1993, **18** (10), 312.
3. Hiroji K., *Pat.* 5273817 USA, Publ. 28.12.93.
4. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н., *Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии*, Новосибирск, Наука, Сиб. отд-е, 1991, Ч. 3, 138.

5. Ohtani B., Adzuma S., Miyadzu H., Nishimoto S., Kagiya T., *Polym. Degrad. and Stab.*, 1989, **23** (3), 271.

6. Рэнби Б., Рэбек Я., *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*, Москва, Мир, 1978.

7. Волькенштейн Ф.Ф., Нагаев В.Б., *Кинетика и катализ*, 1976, **16** (2), 381.

8. Голодец Г.И., *Катализ и катализаторы*, 1980, **18**, 66.

9. Степаненко В.И., Фесенко А.В., 2-е Всесоюз. совещ. "Научные основы приготовления и технологии катализаторов", Минск, 1989, 280.

10. Разуваев Г.А., Троицкая Л.С., Мягков В.Н., Троицкий Б.Б., *Докл. АН СССР*, 1966, **170**, 1342.

11. Курбон А., Форменти М., Жюйе Ф. И др., *Кинетика и катализ*, 1973, **14** (1), 110.

12. Коновалова Н.Д., Степаненко В.И., Фесенко А.В., Огенько В.М., *Укр. хим. журн.*, 1990, **56** (1), 10.

13. Марголиз Л.Я., *Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах*, Москва, Химия, 1977.

Поступила в редакцию 27 ноября 2001 г.

Фотокаталітична окиснювальна деструкція полімерних плівок, що наповнені чистим і модифікованим діоксидом титану

Н.Д. Коновалова, В.М. Мищенко

Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул.Генерала Наумова, 13; E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua

Процес окиснювальної фотодеструкції полімерних плівок, які мають функціональні групи і містять фотокаталітично активні порошки модифікованого TiO_2 може гальмуватися адсорбцією полієнових сполук, що утворюються при деструкції полімерів на поверхні наповнювачів з неоптимальною кислотністю.

Photocatalytic oxidizing destruction of the polymeric films, filled by pure and modified dioxide of titanium

N.D. Konovalova, V.N. Mistchenko

Institute of Sorption and Problem Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine,
13, Gen. Naumova Str., Kiev, 03164, Ukraine, E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua

It has been shown that polymeric films oxidizing photodestruction process containing functional groups and filled with photocatalytically active powders of modified TiO_2 , could be inhibited by adsorption of polyene compositions generated at polymers degradation on unoptimum acidic surfaces of fillers.