

ОДЕРЖАННЯ ФОТОАКТИВНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПВС/ТіО₂ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Зінченко О.В., Єжова В.Д., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна
a.tolstov@ukr.net

Одержано композитні фотокаталізатори наповненого та гібридного типу на основі ТіО₂ та біосумісного полімеру – полівінілового спирту (ПВС) шляхом фізичної або хімічної іммобілізації частинок фотохімічно активного напівпровідника в полімерній матриці.

Для одержання композитних каталізаторів використовували ПВС марки Celvol 103 з високим вмістом ОН-груп. Як фотохімічно активний компонент використовували дисперсію наночастинок ТіО₂, одержану частковим ацидолізом тетраізопропілтитанату (ТІРТ) в суміші СН₃СООН та ННО₃ у водноорганічному середовищі (n₁ТіО₂), що забезпечує наявність алкоксильних груп на поверхні наночастинок ТіО₂. Мікронізований нанокристалічний ТіО₂ одержували гідролізом ТіСl₄ з подальшою нейтралізацією НСlводним розчином NH₃ на різних стадіях формування ортотитанової кислоти (ОТК) та кальцинування осаду ОТК за температури 400 °С (m₁ТіО₂, m₂ТіО₂ та m₃ТіО₂). Суміші, одержані змішуванням розчину ПВС та дисперсії ТіО₂, піддавали сушінню на інертній підкладці з подальшою термічною обробкою композитної плівки для часткової зшивки матриці та ініціації фізичних (з мікронізованим ТіО₂) або хімічних (з наночастинками ТіО₂) взаємодій між наповнювачем та матрицею ПВС.

Одержані композитні фотокаталізатори було досліджено методами сорбтометрії (сорбат – Н₂О), диференційної калориметрії та термогравіметрії. Перевірено фотохімічні властивості одержаних матеріалів з використанням розчину барвника метиленового блакитного (МБ) концентрацією 10⁻⁵ М при дії УФ-опромінення з питомою інтенсивністю 12,3 мВт/см². В табл. наведено склад та умови одержання композитних фотокаталізаторів.

Таблиця

Склад та умови одержання композитних фотокаталізаторів

Зразок	ПВС, %	n ₁ ТіО ₂ , %	m ₁ ТіО ₂ , %	m ₂ ТіО ₂ , %	m ₃ ТіО ₂ , %	Обробка (год/°С)	Набухання, %
<i>Гібридні композитні фотокаталізатори</i>						2/200	
A521	90	10	-	-	-		7,4
A522	80	20	-	-	-		7,2
A523	70	30	-	-	-		-
<i>Наповнені композитні фотокаталізатори</i>							
A524	90	-	10	-	-		55,4
A524a	70	-	30	-	-		54,1
A525	90	-	-	10	-		54,1
A526	90	-	-	-	10		26,3

Згідно даних теплофізичних досліджень встановлено, що залежно від методу одержання композитів відбувається або рівномірний розподіл активного наповнювача в полімерній матриці, або його хімічне вбудовування за рахунок взаємодії поверхневих Ті-ОН груп нанокристалічного наповнювача та С-ОН груп функціональної матриці.

Дослідження фотохімічної активності зразків одержаних композитних фотокаталізаторів (рис.) свідчить, що максимальну активність мають саме наповнені зразки. Цей результат пояснюється двома основними факторами. По-перше, в процесі формування гібридних зразків завдяки ковалентному з'єднанню матриці та наночастинок наповнювача значно погіршуються транспортні характеристики матриці, що значно уповільнює дифузію

молекул барвника крізь матрицю до поверхні наночастинок TiO_2 . По друге, наночастинки TiO_2 , як було встановлено раніше, є непористими та володіють низькою сорбційною здатністю до молекул органічних речовин. Оскільки відомо, що пористість є одним з визначальних факторів, що забезпечує задовільну фотохімічну активність матеріалів, тому відсутність цієї стадії має чіткий вплив на зниження ефективності одержаних гібридних TiO_2 -вмісних композитів. Особливо помітним вплив цих зазначених факторів набуває при високому вмісті нанонаповнювача (зразок A523).

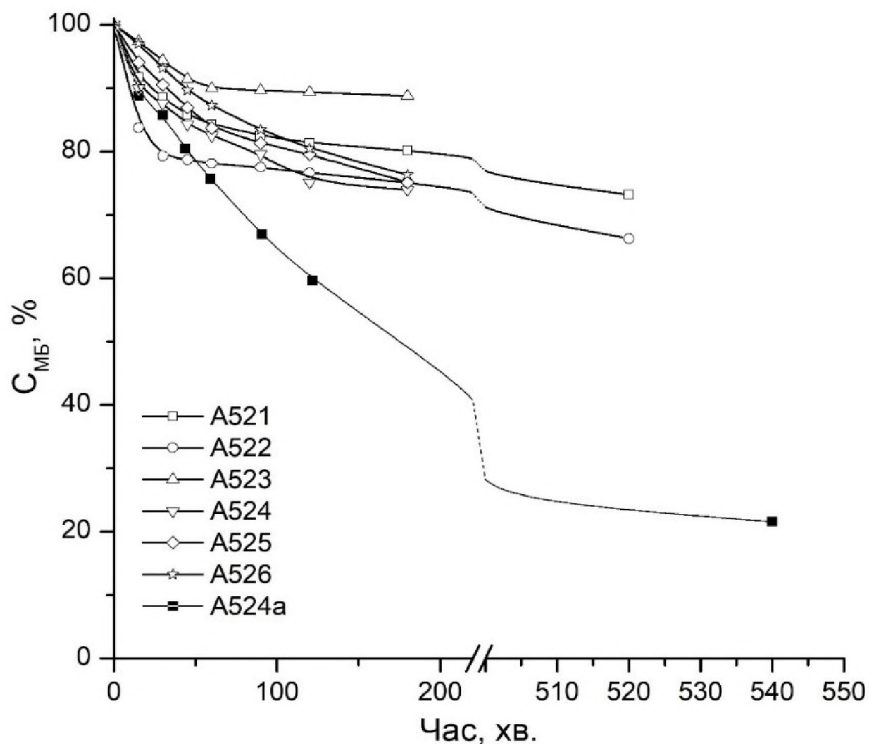


Рис. Криві фотокаталітичної деструкції МБ під дією композитних каталізаторів

В той же час наповнення ПВХ матриці високоактивним мікронізованим TiO_2 з високою пористістю та підвищені дифузійні характеристики полімерної матриці, що не піддається зшиванню наповнювачем, забезпечує високі фотохімічні характеристики композитного каталізатору. Пролонговані дослідження свідчать, що ступінь деструкції органічного забруднювача перевищує 90 % при опроміненні досліджуваного розчину за наявності каталізатору впродовж 20 годин.

Таким чином, в результаті роботи одержано композитні каталізатори різної просторової будови та перевірено їхню фотохімічну активність на розчині модельного забруднювача. Встановлено, що гібридні композити демонструють гірші фотокаталітичні властивості внаслідок сукупної дії двох факторів – низької сорбційної здатності нанонаповнювача та погіршення транспортних характеристик матриці, просторово зшитої наночастинами високоактивного наповнювача.