

Сухий К.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Фролова Л.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Шунькін І.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ- α -FeOОН

Полівініловий спирт (ПВС) – це нетоксичний і неканцерогенний полімер, який здатний до повного біологічного розкладання, з високою хімічною стійкістю і низькою вартістю. Але плівки з полівінілового спирту мають певні недоліки, наприклад, невисокі механічні, оптичні і пароізоляційні властивості, вологостійкість.

Для вирішення цих проблем, синтезуються нанокомпозитні матеріали, при цьому здатність до біологічного розкладання залишається незмінною. Останнім часом виконані роботи для поліпшення індивідуальних властивостей плівок ПВС, таких як оптичні властивості, механічні характеристики і водостійкість. Тим не менш, немає достатньої інформації про вплив оксигідроксидів та оксидів феруму на властивості нанокомпозитів полівінілового спирту, які можна використовувати як пакувальні матеріали. Наприклад перспективним є використання частинок α -FeOОН.

В роботі розглянуто попередньо синтезовані гетит та композитні плівки полівініловий спирт-гетит. Характеристики вихідних речовин та композиту проводили за допомогою методів скануючої електронної мікроскопії, оптичної мікроскопії, рентгенофазового аналізу. За стандартними методами визначали механічні властивості композитів.

Встановлено, що механічні характеристики композиту полівініловий спирт- α -FeOОН, що виготовлений за допомогою обробки в бісерному млині, покращуються. Синтезовані композити полівініловий спирт-гетит, що містять 3 мас.% гетиту показали покращення максимальної міцності на розтяг на 20 % порівняно з ПВС.

Рентгенофазовий аналіз показав, що особливість хімічної будови гетиту, де присутні гідроксильні групи, дає змогу отримувати дуже міцний зв'язок з полімерною матрицею. Це ефективно сприяє механічному зміцненню полімеру завдяки хімічній взаємодії наночастинок і матриці з гідрофільними фрагментами на полімерних ланцюгах завдяки водневою зв'язку.

Ключові слова: ПВС, гетит, композит, рентгенофазовий аналіз.

Постановка проблеми. Протягом останніх років завдяки значному забрудненню довкілля пластиковими відходами і зменшенню природних ресурсів, розробка і застосування «екологічних полімерів» приваблює дослідників [1–3]. Широко розробляються склади біорозкладних полімерів з метою замінити перш за все поліетилен, який не піддається повному біологічному розкладанню і утворює вторинне забруднення нанополіетиленом [4, 5]. Серед добре вивчених біорозкладних полімерів особливе місце займає полівініловий спирт (ПВС).

Постановка завдання. ПВС – це полімер, який здатний до повного біологічного розкладання на безпечні вуглекислий газ і воду за допомогою селективних бактерій ґрунту. Крім того, ПВС як нетоксичний і неканцерогенний полімер з над-

звичайною характеристикою плівкоутворення, високою хімічною стійкістю, низькою вартістю вважається одним з найбільш перспективних біорозкладних матеріалів. Але ПВС має певні недоліки, наприклад, невисокі механічні, оптичні і пароізоляційні властивості, вологостійкість [6].

Для вирішення цієї проблеми, одним із найефективніших способів є розробка складів нанокомпозитних матеріалів, при цьому здатність до біологічного розкладання залишається незмінною [7]. Останнім часом виконані роботи для поліпшення індивідуальних властивостей плівок ПВС, таких як оптичні властивості, механічні характеристики і водостійкість [8]. Тим не менш, немає достатньої інформації про вплив оксигідроксидів та оксидів феруму на властивості нанокомпозитів ПВС, які можна використовувати як пакувальні матеріали для різноманітної продукції.

Гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) є оксигідроксидом феруму(III), що має специфічну голчасту структуру з високим коефіцієнтом анізотропії форми [9]. Наноголчасті частинки $\alpha\text{-FeOOH}$ зустрічаються як неорганічний компонент у композитах різної природи. Особливість хімічної будови гетиту, де присутні гідроксильні групи, дає змогу отримувати дуже міцний зв'язок з полімерною матрицею. Це ефективно сприяє механічному зміцненню полімеру завдяки хімічній взаємодії наночастинок і матриці з гідрофільними фрагментами на полімерних ланцюгах завдяки міцному водневому зв'язку. Тобто можливо передбачити значне покращення механічних властивостей ПВС. Крім того гетит володіє рядом специфічних властивостей, що дає змогу отримати полімерні матеріали зі спеціальними застосуваннями. Відомо, що гетит має заборонену зону в діапазоні 1,8-1,9 еВ, має привабливе жовте забарвлення, проявляє фотокаталітичну активність. Крім того, невелике значення енергії забороненої зони, зумовлює сильне поглинання видимої частини електромагнітного спектру, внаслідок чого можуть утворюватися радикали, що покращують властивості композиту [10]. Різноманітність підходів, які були розроблені для покращення властивостей ПВС описувались в обзорах [11,12]. Один з найбільш перспективних методів – це модифікація ПВС наночастинами, що привертає все більшу увагу дослідників. Проте у даному випадку, коли голчасті частинки дисперговані в полімері, співвідношення компонентів і природа наповнювача можуть мати значний вплив на механічні властивості композитів на полімерній основі.

Основною метою даної роботи є синтез композитів ПВС-гетит та дослідження їх властивостей.

Виклад основного матеріалу дослідження

Методика проведення дослідів

Гетит отримано в лабораторних умовах шляхом осадження з модельних розчинів сульфатів заліза каустичною содою. Осадження проводили в тригорлій колбі.

Колбу встановлювали на плиту, обладнану ртутним термометром і водяним холодильником. Під час досліду в тригорлу колбу поміщали необхідну для експерименту кількість сульфату металу з концентрацією 0,5 моль/л, додавали різні кількості гідроксиду натрію і суміш перемішували магнітною мішалкою.

Протягом всього експерименту в колбу додавали азот і підтримували температуру близько 30-45°C. Значення рН вимірювали рН-метром.

У момент, коли температура і рН середовища досягали номінальних значень, змішування припиняли. Потім підключили компресори для окислення суміші киснем. Час окислення 1,5-2 години. Суміш фільтрували, отриману пасту висушували

і подрібнювали. Фільтрат аналізували на наявність катіонів і ОН-груп за відомими методиками.

Морфологію композиту характеризували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6390 LV (JEOL, Японія).

Фазовий склад висушених порошків визначали за допомогою рентгенівського аналізу (ДРОН-2.0, Со-Ка випромінювання).

Оптичну мікроскопію виконували за допомогою мікроскопа мікротвердоміра ПМТ-3:

Спектри поглинання UV/VIS вимірювали в діапазоні довжин хвиль від 200 до 900 нм з використанням спектрофотометра UV 5800 PC.

Плівки з ПВС, з додаванням різної кількості гетиту, готували литтям, з попереднім змішуванням компонентів у бісерному млині.

Зразки опромінювали УФ лампою при $\lambda = 254$ нм за кімнатної температури.

Механічні властивості плівок визначали на розривній машині РТ-250М.

Результати та їх обговорення

Рентгенограму отриманих частинок $\alpha\text{-FeOOH}$ показано на рис. 1. Синтезовано гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), що відповідає картці (ICDD 04-015-2899). Спостерігаються різкі дифракційні піки $\alpha\text{-FeOOH}$, що вказують на кристалічну речовину з відсутністю на рентгенограмах піків домішок оксидів та гідроксидів феруму(III).

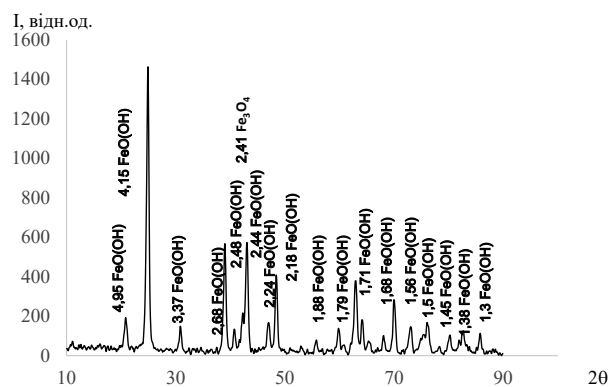


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма гетиту

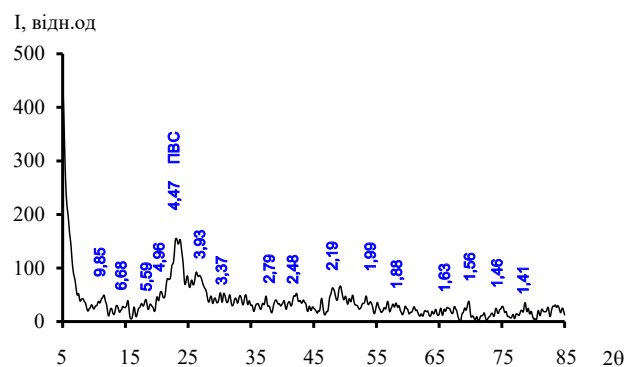


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма ПВС

З іншого боку, рентгенограма ПВС (рис. 2) показує більш аморфну структуру з відсутністю яскраво виражених піків. Крім того, рентгенограма нанокompatитів ПВС-гетит (рис. 3) демонструє, що кристалічна структура отриманого гетиту не зберігається, а інтенсивність невелика і відповідає аморфному матеріалу.

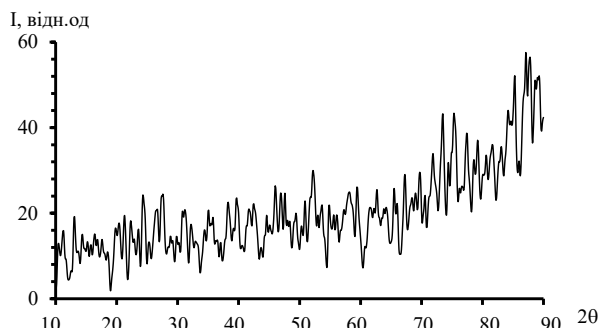


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма плівки ПВС-гетит

Мікроструктурні особливості синтезованого α -FeOОН досліджено методом СЕМ (рис. 2). Наночастинки гетиту мають анізотропну форму з довжиною близько 500 нм, діаметром від 20 до 15 нм і співвідношенням сторін до 15. Аморфна структура отриманого композиту вказує на утво-

рення хімічного зв'язку за рахунок наявних гідроксильних груп.

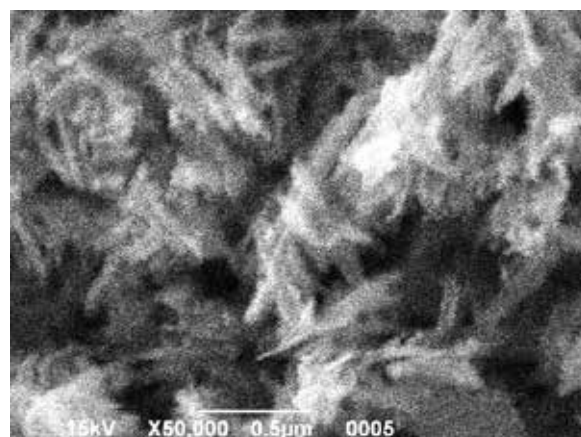


Рис. 4. СЕМ фотографії гетиту

На рисунку 5 показано максимальну міцність на розрив та подовження при розриві для композитних плівок гетит-ПВС.

Якщо початкове значення подовження при розриві для композитних плівок та ПВС практично співпадало, то під дією УФ-випромінювання воно значно знижувалось порівняно з відносним подовженням при розриві для плівки з чистого ПВС. Композитні плівки показали збільшення міцності, майже 20% вище ніж для плівки з чистого ПВС.

Вливу УФ-випромінювання на структуру плівок показано на рисунку 6. З плином часу спостерігається збільшення шорсткості поверхні, що корелює зі значенням подовження на розрив.

Для плівки ПВС спостерігається на першому етапі опромінювання її помутніння внаслідок структурування і через 180 хвилин невеликий прояв збільшення шорсткості.

Висновки. В роботі розглянуто синтез гетиту та композиту ПВС-гетит з покращеними оптичними, механічними, властивостями. Зразки виготовлені методом лиття з розчину з попередній змішуванням компонентів у бісерному млині. У порівнянні з чистим ПВС композитна плівка ПВС-гетит (3%) показала покращення механічних характеристик на 20%.

Поліпшення характеристик пояснюється гомогенною структурою композиту, за рахунок рівномірного розподілу гетиту в полімерній матриці та сильній взаємодії між гідроксильними групами полівінілового спирту та гетиту, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу.

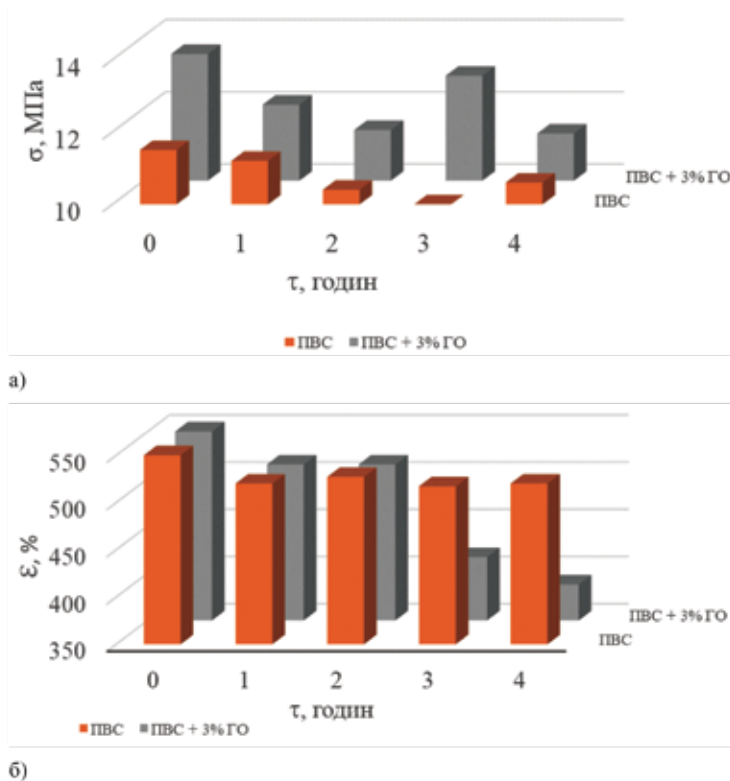
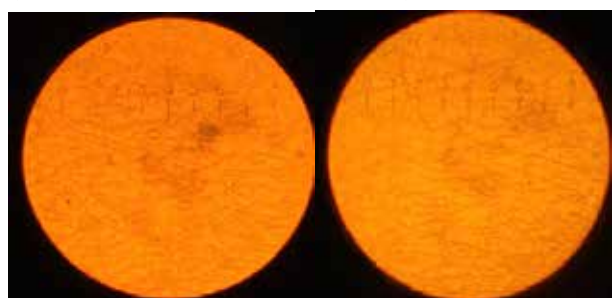


Рис. 5. Залежність максимальної міцності на розрив (а) композитних плівок та подовження при розриві для композитних плівок гетит-ПВС(б) від часу УФ-опромінювання

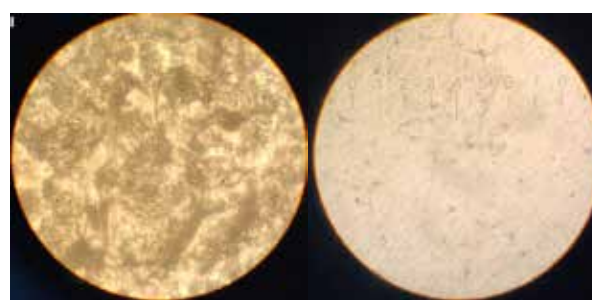


а) б)



в) г)

Рис. 6. Мікрофотографії поверхні плівки ПВС-геліт в залежності від часу УФ опромінювання, а- час опромінювання 0 хв, б- час опромінювання 60 хв, в- час опромінювання 120 хв, г- час опромінювання 180 хв



а) б)



в) г)

Рис. 7. Мікрофотографії поверхні плівки ПВС в залежності від часу УФ опромінювання, а- час опромінювання 0 хв, б- час опромінювання 60 хв, в- час опромінювання 120 хв, г- час опромінювання 180 хв

Список літератури:

1. Luo Q., Hossen M. A., Zeng Y., Dai J., Li S., Qin W., Liu Y. Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review. *Journal of Food Engineering*. 2022. 313, P.110762.
2. Bozdoğan A., Aksakal B., Yargı O., Şahintürk U. Structural and tensile characteristics of reduced graphene oxide/poly (vinyl alcohol) composite films: Influence of ultraviolet irradiation. *Polymer Composites*. 2020. 41(8), P. 3087-3100.
3. Šutka, A., Järvekülg M., Šutka A., Heinmaa I., Mäeorg U., Smits K., Timusk M. Mechanical reinforcement of electrospun poly (vinyl alcohol) by α -FeOOH nanowires. *Polymer Composites*. 2018. 39(7), P. 2461-2468.
4. Rochman C. M., Kurobe T., Flores I., Teh S. J. Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without sorbed chemical pollutants from the marine environment. *Science of the Total Environment*. 2014. 493, P. 656-661.
5. Magri D., Sánchez-Moreno P., Caputo G., Gatto F., Veronesi M., Bardi G., Fragouli D. Laser ablation as a versatile tool to mimic polyethylene terephthalate nanoplastic pollutants: characterization and toxicology assessment. *ACS Nano*. 2018. 12(8), P. 7690-7700.
6. Popescu M. C. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. 101, P. 783-790.
7. Lee S. Y., Mohan D. J., Kang I. A., Doh G. H., Lee S., Han S. O. Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*. 2009.10(1), P. 77-82.
8. Darwish A. A. A., Aboraia A. M., Alharbi S. R., El Shafey A. M., Mohammedsaleh Z. M., Alrafai H. A., Omar, A. M. Tailoring the structural and optical features of PtCl₄@ PVA polymeric composite films for optical applications. *Optical Materials*. 2021. 120, P. 111416.
9. Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Influence of various factors on the ferric α -oxyhydroxide synthesis. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. 28(1), P. 61-67.
10. Šutka A., Järvekülg M., Šutka A., Heinmaa I., Mäeorg U., Smits K., Timusk M. Mechanical reinforcement of electrospun poly (vinyl alcohol) by α -FeOOH nanowires. 2018. *Polymer Composites*. 39(7), P.2461-2468.
11. Abdullah Z. W., Dong Y., Davies I. J., Barbhuiya S. PVA, PVA blends, and their nanocomposites for biodegradable packaging application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2017. 56(12), P. 1307-1344.
12. Mok C. F., Ching Y. C., Muhamad F., Abu Osman N. A., Hai N. D., Che Hassan C. R. Adsorption of dyes using poly (vinyl alcohol)(PVA) and PVA-based polymer composite adsorbents: a review. *Journal of Polymers and the Environment*. 2020. 28(3), P. 775-793.

Sukhyy K.M., Frolova L.A., Shunkin I.S. STUDY OF PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL- α -FeOOH COMPOSITES

Polyvinyl alcohol (PVA) is a non-toxic and non-carcinogenic polymer capable of complete biological decomposition, with high chemical resistance and low cost. But films made of polyvinyl alcohol have certain disadvantages, for example, low mechanical, optical and vapor barrier properties, moisture resistance.

To solve these problems, nanocomposite materials are synthesized, while the capacity for biological decomposition remains unchanged. Recently, work has been done to improve the individual properties of PVA films, such as optical properties, mechanical characteristics, and water resistance. Nevertheless, there is not enough information about the effect of iron oxyhydroxides and oxides on the properties of polyvinyl alcohol nanocomposites that can be used as packaging materials. For example, the use of α -FeOOH particles is promising.

Goethite and polyvinyl alcohol-goethite composite films were synthesized. The characteristics of the starting substances and the composite were carried out with the help of the methods of scanning electron microscopy, optical microscopy, X-ray phase analysis. Mechanical properties of composites were determined by standard methods.

It was found that the mechanical characteristics of the polyvinyl alcohol α -FeOOH composite, which was produced by processing in a bead mill, improved. Synthesized polyvinyl alcohol-goethite composites containing 3 wt.% goethite showed an improvement in maximum tensile strength by 20% compared to PVA.

X-ray phase analysis showed that the peculiarity of the chemical structure of goethite, where hydroxyl groups are present, makes it possible to obtain a very strong bond with the polymer matrix. This effectively contributes to the mechanical strengthening of the polymer due to the chemical interaction of nanoparticles and the matrix with hydrophilic fragments on the polymer chains due to a strong hydrogen bond.

Key words: PVA, goethite, composite, X-ray phase analysis.