

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

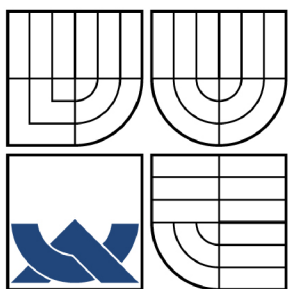
STABILITA KOMPOZITNÍCH FILMŮ POLYVINYLALKOHOLU S OXIDEM
TITANIČITÝM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

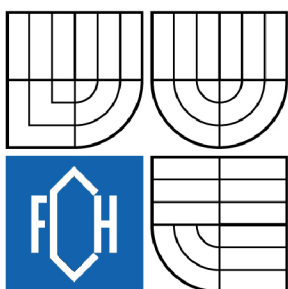
LUCIE POTOČKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STABILITA KOMPOZITNÍCH FILMŮ POLYVINYLALKOHOLU S OXIDEM TITANIČITÝM

STABILITY OF POLY(VINYL ALCOHOL)-TITANIUM DIOXIDE COMPOSITE FILMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

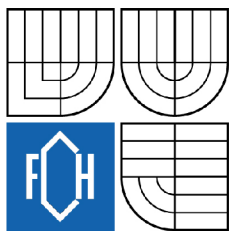
LUCIE POTOČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2009



Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0268/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Lucie Potočková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Stabilita kompozitních filmů polyvinylalkoholu s oxidem titaničitým

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracujte literární rešerši na téma gelace PVAI a imobilizace TiO_2 na/do polymerních nosičů.
2. Připravte směsné heterogenních hydrogely PVAI/ TiO_2 .
3. Ověřte stabilitu připravených směsných heterogenních hydrogelů PVAI/ TiO_2 .

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lucie Potočková
Student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá přípravou kompozitního PVA/TiO₂ hydrogelu. Jako síťovací činidlo byl použit glutaraldehyd. U takto připraveného gelu byla studována fotokatalytická stabilita pod UV zářením. Dále byly studovány fotokatalytické degradační vlastnosti na modelové sloučenině 2,6-dichlorindofenol.

ABSTRACT

This thesis deals with the preparation of composite PVA/TiO₂ hydrogel. Glutaraldehyde was used as the crosslinking agent. The photocatalytic stability under the UV irradiation was studied in as-prepared gel. Then the photocatalytic degradation properties were examined on a model compound 2,6-dichlorineindophenol.

KLÍČOVÁ SLOVA

polyvinylalkohol, fotokatalýza, oxid titaničitý, imobilizace

KEY WORDS

poly(vinylalcohol), photocatalysis, titanium dioxide, immobilization

POTOČKOVÁ, L. *Stabilita kompozitních filmů polyvinylalkoholu s oxidem titaničitým*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Tímto bych ráda poděkovala Ing. Petru Dzikovi, Ph.D., doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. a celému týmu fotochemické laboratoře za vstřícnost a cenné rady.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Polyvinylalkohol.....	8
2.1.1	Výroba.....	8
2.1.2	Fyzikální vlastnosti PVA	9
2.1.3	Mechanické vlastnosti	11
2.1.4	Struktura.....	12
2.1.5	Chemické vlastnosti	12
2.1.5.1	Etherifikace	12
2.1.5.2	Esterifikace	13
2.1.5.3	Tvorba acetalů.....	13
2.1.6	Další příklady síťování PVA.....	14
2.1.7	PVA film	16
2.1.8	Manipulace s PVA	16
2.1.9	Užití PVA.....	16
2.2	Oxid titaničitý	17
2.2.1	Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů.....	17
2.2.2	Imobilizace TiO ₂	19
2.2.3	Mechanismus fotokatalytické degradace PVA	20
2.3	Použité analytické metody	22
2.3.1	Ultrafialová a viditelná spektrometrie (UV-VIS)	22
2.3.2	Termogravimetrie.....	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Chemikálie a použité zařízení	23
3.1.1	Chemikálie	23
3.1.2	Přístroje a vybavení	23
3.1.3	Software	23
3.2	Výroba PVA gelů.....	23
3.2.1	Příprava gelů PVA s oxidem titaničitým	24
3.2.2	Příprava vzorků k měření	24
3.3	Fotokatalytická degradace 2,6-dichlorindofenolu (DCIP).....	24
3.4	Fotokatalytická stabilita PVA/TiO ₂ gelů	25
3.5	Metody analýzy.....	26
3.5.1	Ultrafialová a viditelná spektrometrie.....	26
3.5.2	Termogravimetrická analýza.....	26
3.5.3	Pyknometrické stanovení hustoty gelu.....	26
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	27
4.1	PVA gely.....	27
4.2	Fotokatalytická degradace DCIP	27
4.2.1	Kalibrační křivka.....	27
4.2.2	Kinetika degradace DCIP.....	28
4.3	Fotokatalytická stabilita PVA/TiO ₂ gelu	32

4.3.1	Degradace gelu pod Osram lampou	32
4.3.2	Termogravimetrická analýza.....	34
5	ZÁVĚR.....	35
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	36
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	38

1 ÚVOD

Polyvinylalkohol má mnoho využití, např. v textilním průmyslu, impregnaci papíru, jako ochranný koloid nebo jako obalový materiál, díky své vysoké pevnosti v tahu, flexibilitě, vysoké termální a chemické stabilitě, rozpustnosti ve vodě a schopnosti tvořit film. Díky narůstajícímu množství plastového odpadu se výzkum zaměřil na degradaci polyvinylalkoholu. Ačkoliv je PVA biodegradovatelný za aerobních i anaerobních podmínek, je rychlost degradace za běžných podmínek prostředí příliš nízká. Proto se studie zaměřily na fotokatalytickou degradaci.

Nejužívanějším fotokatalytickým materiálem je díky dobré fotokatalytické aktivitě, vysoké fotostabilitě a netoxicitě oxid titaničitý. Další výhodou tohoto fotokatalyzátoru je nízká cena a inertnost. Fotokatalyzátory založené na oxidu titaničitém jsou používány pro degradaci organických polutantů při UV záření. Oxid titaničitý se dále využívá jako pigment.

Modifikace polymerního matrixu pro prevenci růstu škodlivých mikroorganismů je další významnou oblastí výzkumu. Velký zájem je o vytvoření antimikrobiálních biomateriálů pro aplikaci ve zdravotním a biomedicínském zařízení, potravinářském průmyslu a průmyslu osobní hygieny. Spojením vlastností oxidu titaničitého (antimikrobiální) a PVA je možné získat materiál, který je degradovatelný a zároveň vykazuje biocidní vlastnosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

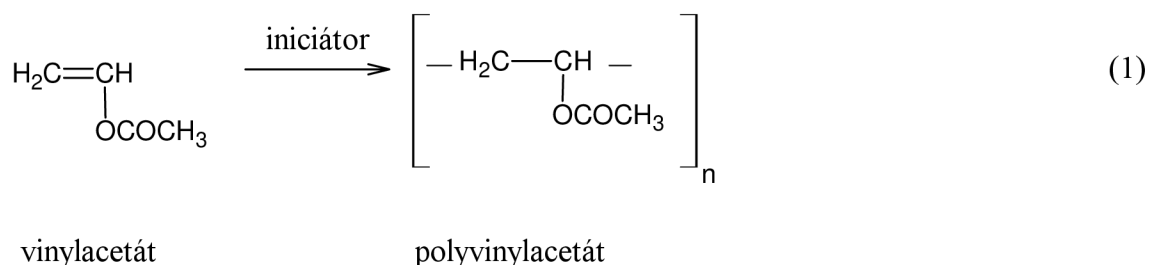
2.1 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVA) je bílá práškovitá látka krystalického charakteru, která má široké průmyslové využití. Polyvinylalkohol byl objeven panem Haehnelem a Herrmannem, kteří prostřednictvím přidání zásady do čistého alkoholového roztoku polyvinylacetátu byli schopni dostat slonovinově zbarvený PVA. První vědecký článek o PVA byl publikován v roce 1927.¹

Označení jednotlivých stupňů polyvinylalkoholu je pomocí dvou čísel (PVA X-Y). První číslo (X) je viskozita 4% vodného roztoku při 20 °C jako relativní indikátor molární hmotnosti. Druhé číslo (Y) je stupeň hydrolýzy (saponifikace).²

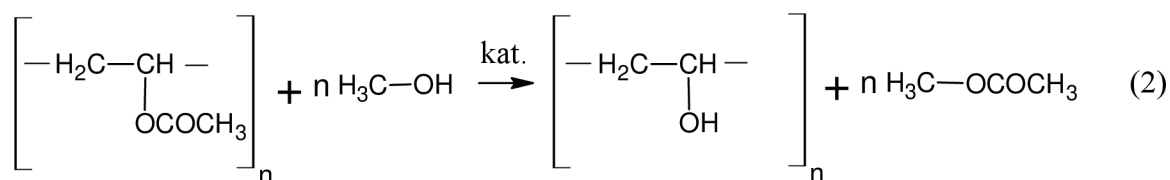
2.1.1 Výroba

Polyvinylalkohol je polymerem vinylalkoholu, který ale není stabilní. Proto se vyrábí polymerizací vinylacetátu (1), která probíhá jako radikálová řetězová polymerizace v organickém rozpouštědle, obvykle metanolu.



Nezbytné radikály jsou poskytovány iniciátory s peroxy- nebo azo- skupinami jako výsledek dekompozice v reakční směsi. Metanol v této reakci plní více funkcí. Během polymerizace funguje jako činidlo pro přenos řetězce a společně s typem a množstvím iniciátoru umožňuje nastavit molární hmotnost na požadovanou hodnotu. Vypařováním je schopen odvádět teplo tvořící se během reakce a konečně se používá při hydrolýze polyvinylacetátu. V současnosti je možné využít k polymeraci vinylacetátu jak kontinuální, tak dávkový způsob výroby, přesto pouze kontinuální způsob získává produkty o jednotné kvalitě a má tedy komerční využití.

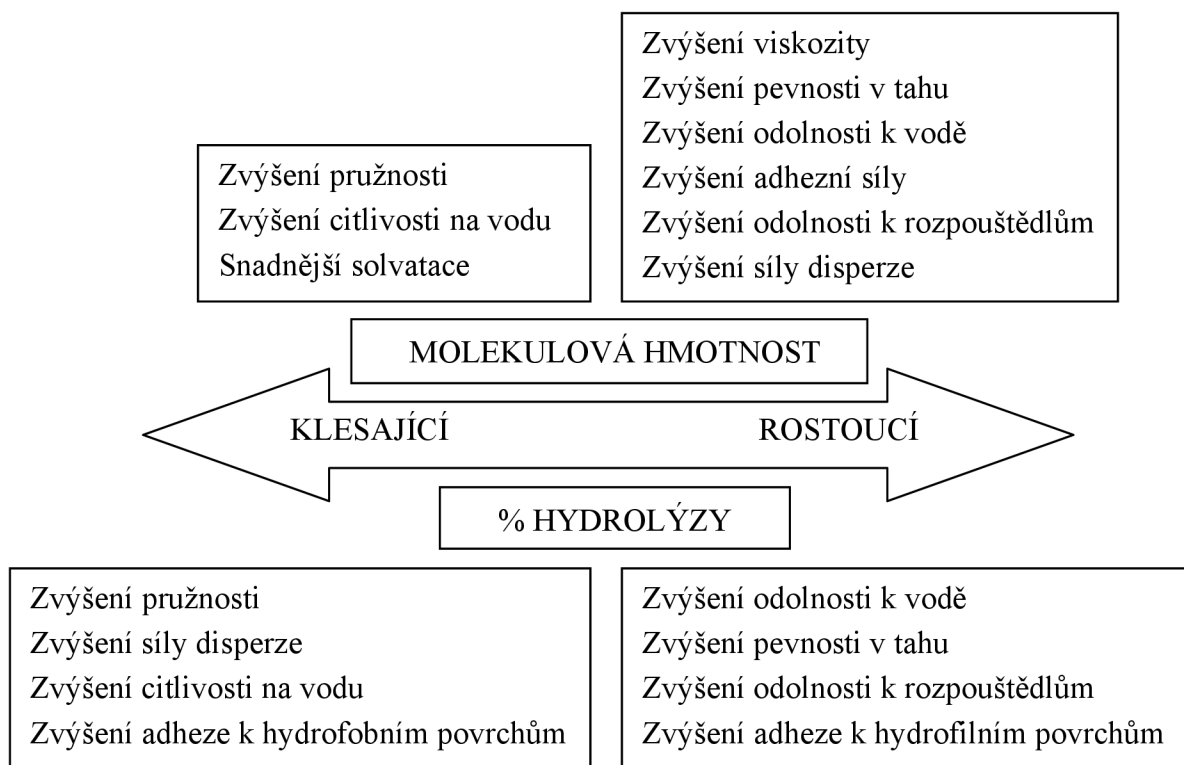
Polyvinylacetát rozpuštěný v metanolu je přeměněn na polyvinylalkohol hydrolýzou (2). Katalyzátorem je hydroxid sodný.



Změnou koncentrace katalyzátoru, reakční teploty a reakčního času je možné ovlivnit výsledné množství zbylých acetátových skupin. Distribuce zbytkových acetátových skupin je ovlivněna výběrem katalyzátoru a povahou rozpouštědla. V případě alkalické alkoholýzy je rozložení zbytkových acetátových skupin blokové, u kyselých reakce převážně statistické.²

2.1.2 Fyzikální vlastnosti PVA

Fyzikální vlastnosti PVA jsou velmi závislé na metodě přípravy. Výsledné vlastnosti jsou ovlivněny polymerizačními podmínkami výchozího polyvinylacetátu, podmínkami hydrolýzy, sušením a mletím. Vliv hydrolýzy a molekulové hmotnosti je uveden na obrázku. Změny vlastností s molekulovou hmotností jsou pro konstantní stupeň hydrolýzy (mol %), a vliv hydrolýzy je při konstantní molekulové hmotnosti.



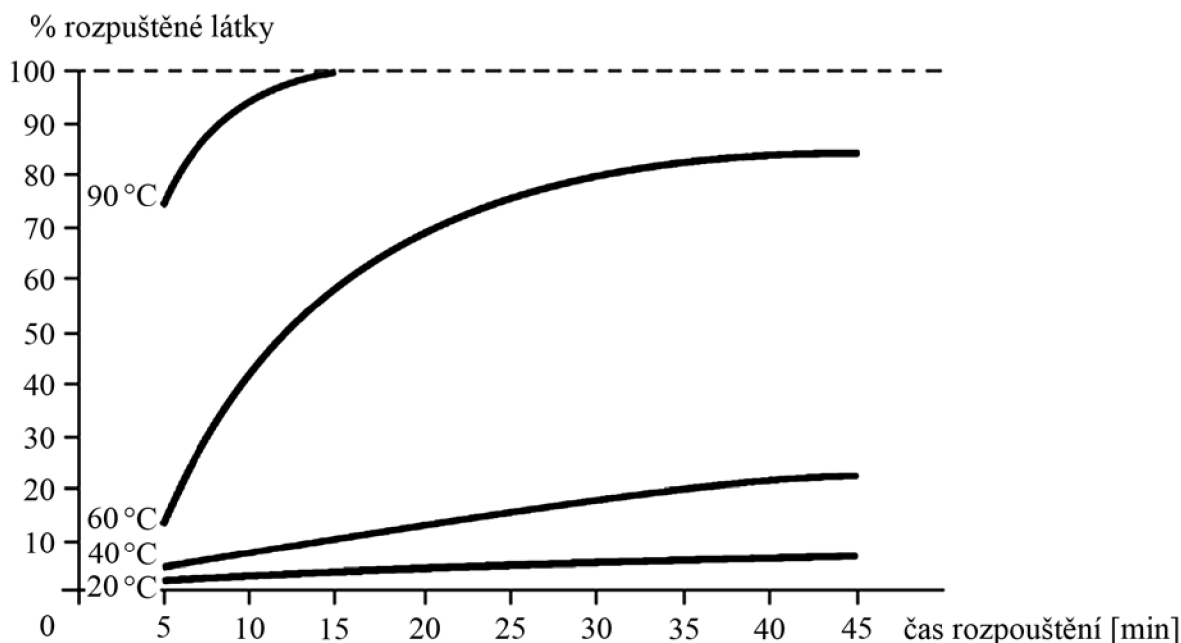
Obr. 1 Vliv hydrolýzy a molekulové hmotnosti

Schopnost PVA krystalovat je nejdůležitější fyzikální vlastnost PVA, protože ovlivňuje rozpustnost ve vodě, citlivost na vodu, pevnost v tahu, ochranné bariérní vlastnosti pro kyslík a termoplastické vlastnosti. Stupeň krystalinity klesá s rostoucím počtem acetátových skupin. Velikost krystalů určuje bod tání. Uváděné hodnoty pro bod tání PVA jsou v rozmezí od 220 do 267 °C pro plně hydrolyzovaný PVA .

Teplota skelného přechodu plně hydrolyzovaného PVA byla určena jako 85 °C pro materiály s vysokou molekulovou hmotností. Skelný přechod se v případě 87–89% hydrolýzy PVA mění podle vzorce:

$$T_g = 58 - (2 \cdot 10^{-3} / DP) [^{\circ}C]$$

PVA je pouze rozpustný ve vysoce polárních rozpouštědlech, jako je např. voda, dimetylsulfoxid, acetamid, glykoly a dimetylformamid. Rozpustnost ve vodě je funkcí stupně polymerizace a hydrolýzy.



Obr. 2 Graf závislosti rozpustnosti PVA 10-98 na teplotě

Plně hydrolyzovaný PVA je zcela rozpustný jen v horké až vařící vodě. Částečně hydrolyzované stupně jsou rozpustné při pokojové teplotě, ačkoliv stupně s hydrolyzou 70–80 % jsou rozpustné pouze ve vodě o teplotě 10–40 °C. Nad 40 °C dojde nejprve k zakalení (bod zákalu), následuje srážení PVA. Hydroxylové skupiny v PVA přispívají k tvorbě inter a intra molekulárních vodíkových můstků, které snižují rozpustnost ve vodě. Přítomnost zbytkových acetátových skupin v částečně hydrolyzovaných PVA oslabuje vodíkové můstky a umožňuje rozpustnost při nízkých teplotách.

Ošetření teplem nebo sušení pár minut zvyšuje krystalinitu a značně redukuje rozpustnost a citlivost na vodu. Dlouhodobé působení teplem nepodporuje zvyšování krystalinity. Přítomnost acetátových skupin snižuje stupeň krystalinity; a tak, teplotní ošetření má malý nebo žádný vliv na málo hydrolyzované stupně.

Viskozita PVA roztoků je hlavně závislá na molekulové hmotnosti a koncentraci roztoku. Viskozita roste s rostoucím stupněm hydrolyzy a klesá s rostoucí teplotou. Materiály s vysokým stupněm hydrolyzy mají sklon vykazovat nárůst viskozity při stání a mohou gelovat. Rychlost nárůstu závisí na teplotě rozpouštění, koncentraci a teplotě skladování. Nižší skladovací a rozpouštěcí teploty a vyšší koncentrace znamenají vyšší rychlost nárůstu viskozity. Viskozita může být stabilizována na určitý stupeň přidáním malého množství nízkomolekulárního alifatického alkoholu, močoviny, nebo solí jako thiokyanatanů. Viskozita roztoku částečně hydrolyzovaného PVA stupně vyazuje větší stupeň stability.¹

Tabulka 1 Přehled fyzikálních vlastností PVA

Vlastnost	Hodnota
Vzhled	bílý až slonovinově bílý granulovaný prášek
Specifická hmotnost	1,27–1,31
Pevnost v tahu, MPa (98–99% hydrolyzovaný)	67–100
Pevnost v tahu, MPa (87–89% hydrolyzovaný)	24–79
Prodloužení, %	0–300
Specifické teplo, J/gK	1,67
Tepelná vodivost, W/mK	0,2
Teplota skelného přechodu, K	358 (98–99% hydrolyzovaný) 331 (87–89% hydrolyzovaný)
Teplota tání, K	503 (98–99% hydrolyzovaný) 453 (87–89% hydrolyzovaný)
Měrný odpor, $\Omega \cdot \text{cm}$	$(3,1–3,8) \cdot 10^7$
Index lomu (n_D 20°C)	1,55
Stupeň krystality	0–0,54
Hořlavost	hoří podobně jako papír
Stabilita na slunečním světle	vynikající

2.1.3 Mechanické vlastnosti

Pevnost v tahu neplastifikovaného PVA závisí na stupni hydrolyzy, molekulové hmotnosti a relativní vlhkosti. Tepelné ošetření a molekulové uspořádání zvyšuje pevnost v tahu; plastifikátory snižují pevnost v tahu neúměrně v důsledku rostoucí citlivosti k vodě.

Tažné prodloužení PVA je extrémně citlivé na vlhkost a je v rozmezí od < 10 % pro zcela sucho do 300–400 % při 80% relativní vlhkosti. Přídavek plastifikátoru může zdvojnásobit tyto hodnoty. Prodloužení je závislé na stupni hydrolyzy, ale úměrné molekulové váze.

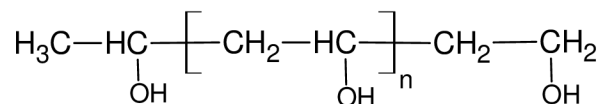
Pevnost v roztržení roste s rostoucí relativní vlhkostí nebo s přídavkem malého množství plastifikátoru.

Bariérní vlastnosti PVA pro kyslík při nízké vlhkosti jsou vynikající. Avšak výkon bariéry se zhoršuje při relativní vlhkosti nad 60 %. Výkonnost plynové bariéry je ovlivněna stupněm hydrolyzy a rychle klesá při poklesu hydrolyzy pod 98 %.

Povrchové napětí vodných roztoků PVA se mění s koncentrací, teplotou, stupněm hydrolyzy a distribucí acetátů na kostře PVA. Náhodné rozmístění acetylových skupin v polymeru má za následek větší povrchové napětí roztoku ve srovnání s těmi polymery, ve kterých jsou přítomny bloky acetylových skupin. Povrchové napětí klesá mírně s klesající molekulovou hmotností.¹

2.1.4 Struktura

Ideální molekula PVA je tvořena lineárním řetězcem uhlíkových atomů vázaných jednoduchou vazbou, přičemž na každém druhém atomu uhlíku je navázána hydroxylová skupina.



Obr. 3 Ideální řetězec PVA

Při výrobě jsou však získávány molekuly PVA, které se od ideální struktury mohou lišit. Mezi nejvýznamnější deviace PVA patří:

- 1,2-glykolová struktura – v ideálním případě reagují základní jednotky řetězce v pořadí „hlava – ocas – hlava – ocas“ a molekula tedy obsahuje pouze 1,3-glykolovou strukturu. Při polymerizaci občas dochází k seřazení jednotek v poloze „hlava – ocas – ocas – hlava“ a dochází ke vzniku 1,2-glykolových struktur
- větvení – větvení PVA se objevuje při polymerizaci vinylacetátu a ovlivňuje reologii vodných roztoků PVA. Vyskytují se 2 typy větvení:
 - primární větvení řetězce
 - větvení přes acetátové skupiny
- přítomnost karbonylových skupin – podle množství acetátových skupin neboli stupně hydrolyzy dělíme PVA na plně a částečně hydrolyzovaný. Přesto i plně hydrolyzovaný PVA obsahuje 1–2 mol. % zbytkových acetátových skupin.
- prostorová struktura (takticita) – PVA s různou takticitou má odlišné vlastnosti. PVA řetězec se vyskytuje ve 3 prostorových strukturách v závislosti na umístění hydroxylových skupin:
 - isotaktická – skupiny jsou uspořádány pouze na jedné straně řetězce
 - syndiotaktická – skupiny se střídají pravidelně na jedné a na druhé straně řetězce
 - ataktická – skupiny jsou uspořádány nepravidelně²

2.1.5 Chemické vlastnosti

Molekula polymeru může být považována za lineární řetězec s postranními řetězci sekundárních alkoholových skupin. Dvě hlavní reakce sekundárních alkoholových skupin jsou etherifikace a esterifikace.

2.1.5.1 Etherifikace

Ethery polyvinylalkoholu jsou vytvářeny snadno. Interní ethery jsou vytvářeny eliminací vody, často za katalýzy minerální kyselinou nebo zásadou, mající za následek nerozpustnost. Pravděpodobně nejdůležitější skupinou etherů jsou ty vytvořené z alkylen oxidů. Ethylen oxid reaguje s PVA za normálních podmínek ethoxylace. Výsledný produkt má vlastnosti, které umožňují jeho využití jako film rozpustný ve studené vodě.

2.1.5.2 Esterifikace

Esterifikační reakce polyvinylalkoholu mohou být rozděleny do několika skupin.

Anorganické estery

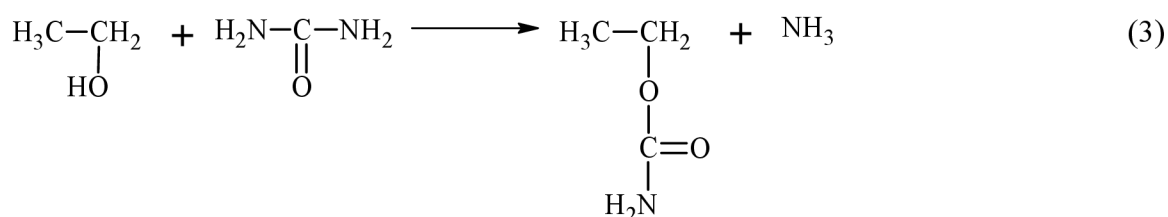
Polyvinylalkohol reaguje s anorganickými sloučeninami za vzniku polyvinyl sulfátů, sulfonátů, nitrátů a fosfátů, které byly studovány jako modelové sloučeniny pro deoxyribonukleovou kyselinu. Polyvinyl sulfáty vykazují poměrně vysokou schopnost emulgate, která roste s rostoucím sírným obsahem v molekule. Reakce PVA s izokyanovou kyselinou (získanou ze sodné nebo draselné soli a kyseliny chlorovodíkové) byla studována s cílem získat polymer obsahující dusík.

Reakce s kyselinou boritou byla zkoumána v mnoha detailech; struktura představuje nejjednodušší formu intramolekulárního vázání, ale intermolekulární estery kyseliny borité jsou taky pravděpodobně vytvářeny. Formování takových esterů je značně citlivé na pH. Kritické rozmezí je 4,5–5. Podobné struktury byly navrženy pro odpovídající titanové sloučeniny.

Organické estery

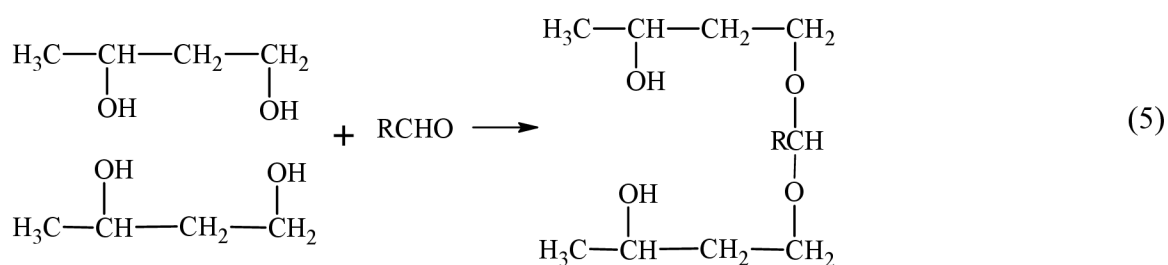
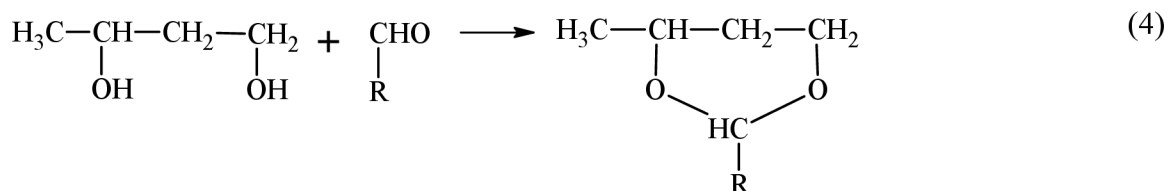
Jednodušší formáty, acetáty a příbuzné estery byly mezi prvními deriváty PVA, které byly připraveny. V poslední době byly substituované estery používány pro fotografické účely. Reakce chloridů kyselin s dlouhými řetězci a jiných derivátů s PVA byly studovány, hlavně za účelem získání materiálů pro povrchové natírání a fotografické systémy.

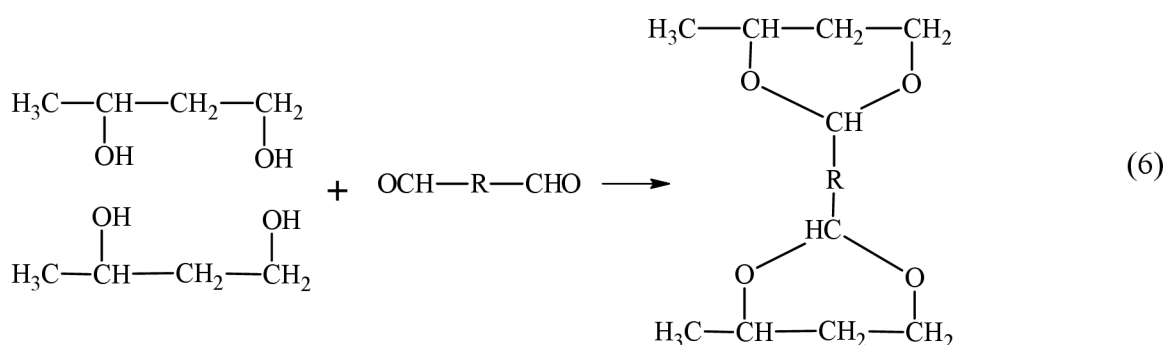
Močovina a PVA tvoří polymerní karbaminové estery (3).³



2.1.5.3 Tvorba acetalů

Polyvinylacetal jsou kondenzační produkty polyvinylalkoholu s aldehydy. Existuje několik druhů acetalizace: intramolekulární acetalizace (4) a intermolekulární acetalizace (5). Dále může PVA reagovat s dialdehydy (6).





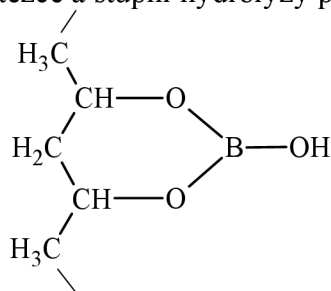
Konečný produkt obsahuje hydroxylové, acetátové a acetalové skupiny v různých poměrech. Převažují acetalové skupiny.⁴

PVA a aldehydy tvoří sloučeniny průmyslově významné. Polyvinylbutyral připravený reakcí PVA s n-butyraldehydem nachází široké uplatnění jako mezivrstva v bezpečnostním skle a jako lepidlo pro hydrofobní povrchy. Dalším příkladem je reakce PVA s formaldehydem za vzniku polyvinylformalu, užívaného v produkci syntetických vláken a hub. Reakcí s dialdehydy s nízkou molekulovou hmotností jako je glutaraldehyd nebo glyoxal dochází k síťování polyvinylalkoholu.¹

2.1.6 Další příklady síťování PVA

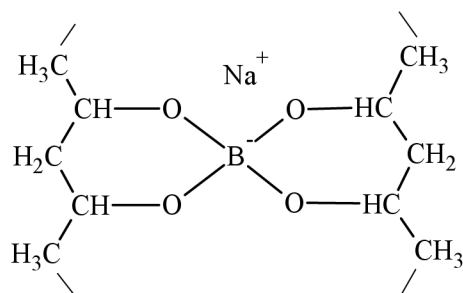
PVA může být snadno síťován užitím multifunkčních sloučenin, které reagují s hydroxylovými skupinami. Tyto typy reakcí jsou průmyslově významné, protože poskytují vodě odolný PVA nebo zvýšení viskozity PVA. Nejběžněji používaná síťovací činidla jsou glyoxal, glutaraldehyd, močovina-formaldehyd, melamin-formaldehyd, boritany, kyselina boritá a izokyanáty. Většina reakcí je buď kysele, nebo zásaditě katalyzovaná. Polyvinylalkohol, i když je nerozpustný díky síťování, bobtná ve vodě a ztrácí pevnost. Kompletní necitlivosti k vodě nemůže být dosaženo.¹

Při reakci PVA s kyselinou boritou vzniká monodiol komplex. Viskozita roztoku tohoto komplexu závisí hlavně na délce řetězce a stupni hydrolyzy použitého PVA.



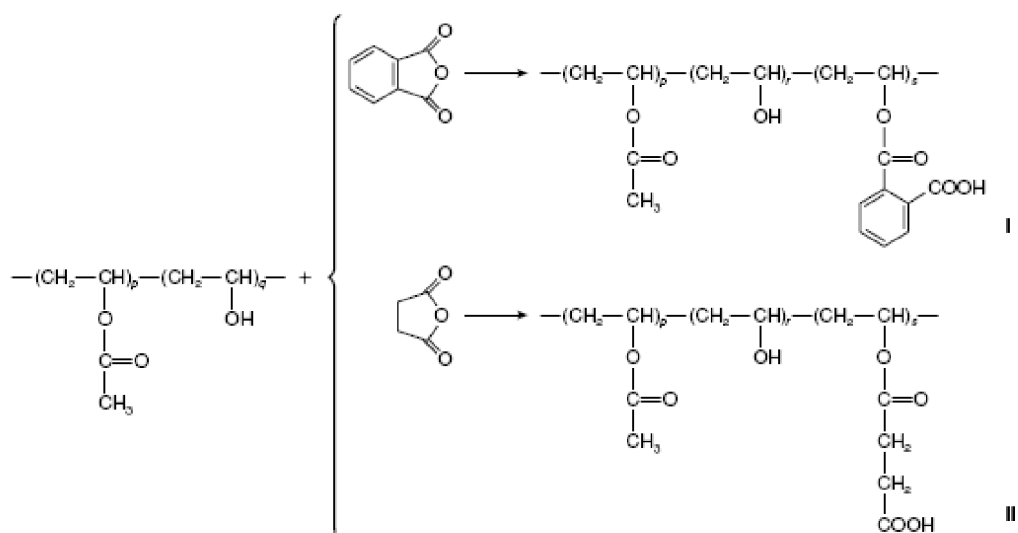
Obr. 4 Monodiol komplex vytvářený reakcí PVA s kyselinou boritou

Rozdílné chování bylo zjištěno pro roztok PVA při působení borátů nebo pro roztok PVA obsahující kyselinu boritou, kde je pH posunuto do alkalické oblasti. Polyvinylalkohol/kyselina boritá monodiol komplex vytváří, jako polyelektrolyt, polyvinylalkohol/ kyselina boritá didiol komplex, ve kterém jsou 2 řetězce polyvinylalkoholu spojeny prostřednictvím kyseliny borité.²

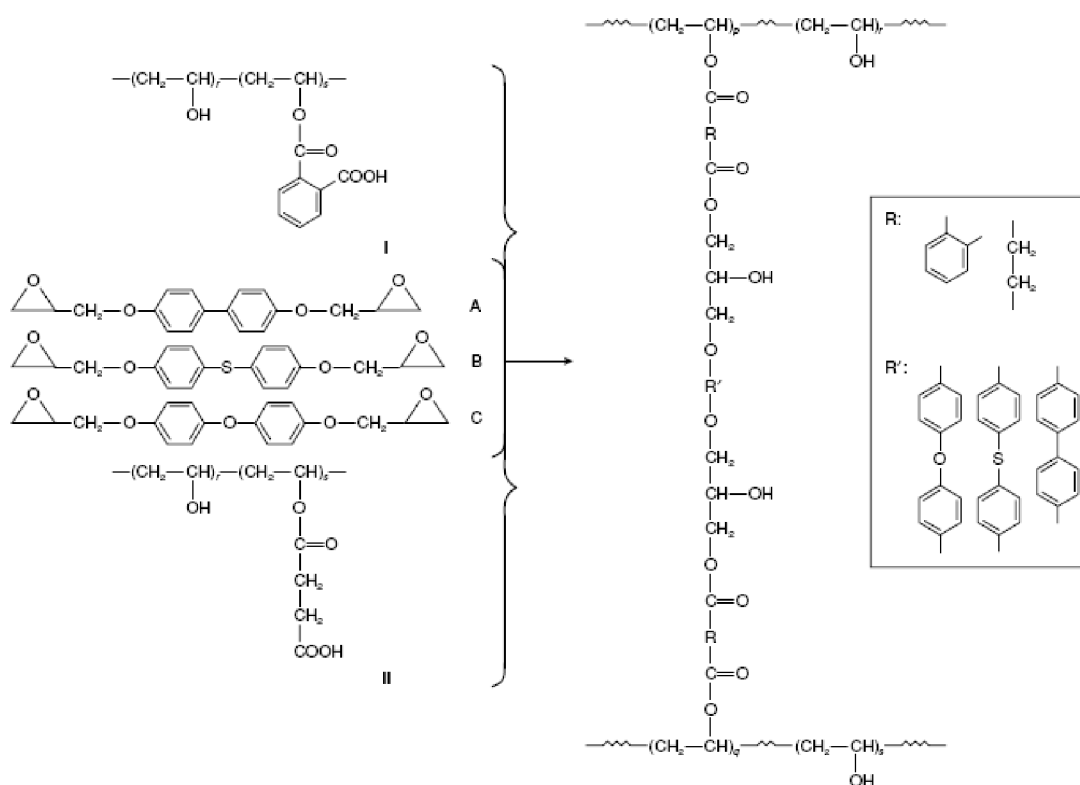


Obr. 5 Polyvinylalkohol / kyselina boritá didiol komplex

Cílem práce V. Giméneze a spol. bylo získat síťovaný PVA s delšími řetězci mezi místy síťování. PVA nejprve reagoval se 2 cyklickými anhydridy (anhydridy kyseliny ftalové a jantarové), což umožnilo zavedení karboxylové skupiny do bočního řetězce. Vzniklé poloviční estery reagovaly v druhém kroku s aromatickými diglycidyl ethery za vzniku trojrozměrné sítě.⁵



Obr. 6 Esterifikační reakce PVA s anhydridem kyseliny ftalové (I) a anhydridem kyseliny jantarové (II)



Obr. 7 Síťovací reakce kopolymerů (I) a (II) s diglycidily A, B a C

2.1.7 PVA film

Filmy produkované z polyvinylalkoholu jsou rozpustné ve studené i horké vodě a mají extrémně nízkou propustnost pro plyny jako kyslík, dusík a oxid uhličitý; dobrou odolnost proti rozpouštědlům a oleji a dobré antistatické vlastnosti.

Film plně hydrolyzovaného polyvinylalkoholu může být odolný vůči vodě zvýšením krystalinity pomocí tepelného ošetření. V Japonsku je pozornost zaměřena na průhlednost, ohebnost, antistatické a nerosící se vlastnosti. Ve vodě rozpustné filmy mají lepší mechanické vlastnosti ve srovnání s jinými ve vodě rozpustnými filmy. Jejich hlavní použití je jako ve studené vodě rozpustné jednotky obalující detergenty a různé chemikálie. Dalším využitím je výroba ve vodě rozpustných pytlů na praní pro nemocnice jako ochrana před rozšířením infekcí.⁶

2.1.8 Manipulace s PVA

Polyvinylalkohol není toxický, nedráždí sliznice ani kůži. Manipulace s polyvinylalkoholem nezpůsobuje zdravotní rizika. Při práci s PVA by se mělo vyhnout elektrickým výbojům a prachovým explozím.²

2.1.9 Užití PVA

PVA se používá hlavně jako ochranný koloid zajišťující stabilitu polymerních disperzí, zahušňovač při výrobě tuší, inkoustů a razítkových barev, k přípravě lepidel, pro impregnaci papíru proti tukům a rozpouštědlům, v textilním průmyslu a pro výrobu ochranných prostředků. Z polyvinylalkoholu se připravují také fólie rozpustné ve vodě a odolávající rozpouštědlům. Používají se pro různé speciální účely, např. jako obalovací materiál, který se

současně s obsahem rozpouští ve vodě. V Japonsku se z PVA připravují syntetická vlákna pro textilní průmysl.⁴

2.2 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je jedním z nejužívanějších polovodičů pro heterogenní fotokatalýzu. A to hlavně díky jeho aktivitě, fotostabilitě, netoxicitě a komerční dostupnosti. TiO_2 je nerozpustný ve vodě a zředěných kyselinách, má vysokou povrchovou aktivitu a korozní stabilitu. Fotokatalytická aktivita oxidu titaničitého je silně ovlivněna jeho krystalinitou a velikostí částic.⁷

Oxid titaničitý může mít jednu z 3 následujících krystalických struktur: rutil, který má sklon být stabilní při vyšších teplotách a tak je někdy nacházen ve vyvřelých horninách, anatas, který má sklon být stabilní při nižších teplotách a brookit, který se nachází pouze v nerostech. Anatas a rutil mají tetragonální (čtverečnou) krystalovou soustavu, brookit patří do ortorombické (kosočtverečné) krystalové soustavy.⁸ Kompozice oxidu titaničitého je závislá na teplotě. Při teplotě kalcinace nad 900 K je anatasová modifikace transformována na rutil.⁷

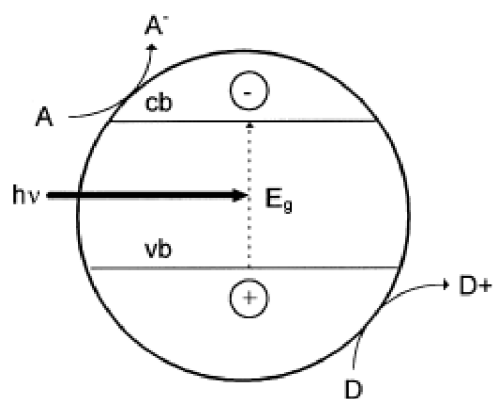
Anatasová forma oxidu titaničitého obecně vykazuje vyšší fotoaktivitu než ostatní typy oxidu titaničitého. Jedním z důvodů, že je anatasová fáze více fotoaktivní než rutil může být rozdílná struktura energetických pásů. Vzdálenost energetických pásů polovodičů je minimální energie světla vyžadovaná pro vytvoření elektricky vodivého materiálu nebo pro získání excitovaných elektronů. Pro anatasový typ TiO_2 je tato energie 3,2 eV, což odpovídá UV světlu (388 nm), zatímco šířka zakázaného pásu rutilu je 3,0 eV, odpovídající fialovému světlu (413 nm).

2.2.1 Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů

Fotochemické procesy probíhající na povrchu polovodičů se nazývají fotokatalytické reakce. Název fotokatalýza vznikl kombinací slov fotochemie a katalýza a zahrnuje světlo a katalyzátor, které jsou nezbytné pro průběh nebo zrychlení chemické transformace.

V polovodiči jsou energetické hladiny elektronů seskupené do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás se nazývá valenční a nejnižší prázdný je vodivostní. Energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu udává nejdůležitější parametr polovodičů – šířku zakázaného pásu (E_{bg}). Jestliže má látka zakázaný pás menší než 3 eV, jedná se o polovodič. Polovodiče mohou účinkovat jako senzibilizátory pro světlem indukované redoxní procesy díky jejich elektronové struktuře sestávající ze zaplněného valenčního pásu a prázdného vodivostního pásu. Absorpce fotonu s energií větší než zakázaný pás vede k tvorbě páru elektron-díra.⁹

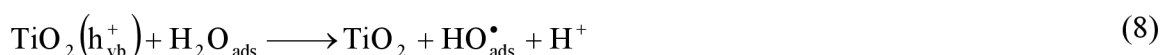
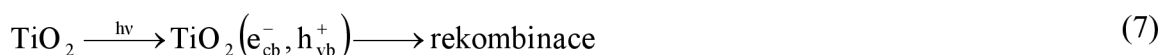
Když je foton s energií vyšší nebo stejnou jako je energie zakázaného pásu absorbován částicí polovodiče, dochází k přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu za současného vytvoření díry (h^+) ve valenčním pásu. Vzniklý e^-_{cb} a h^+_{vb} se mohou rekombinovat na povrchu částice během několika nanosekund (a energie se uvolní jako teplo) nebo mohou být zachyceny na povrchu, kde mohou reagovat s donorem (D) nebo akceptorem (A) absorbovaným nebo vyskytujícím se blízko u povrchu částice. Tímto mohou být zahájeny anodické a katodické redoxní reakce.



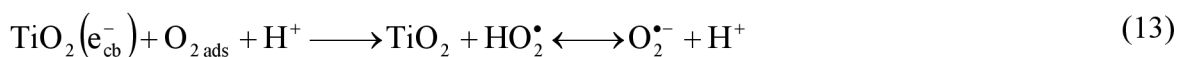
Obr. 8 Zjednodušený diagram heterogenního fotokatalytického procesu probíhajícího na ozářeném polovodiči

Poloha dolního okraje vodivostního pásu určuje redukční potenciál fotoelektronů a energetická úroveň horního okraje valenčního pásu určuje oxidační schopnost fotogenerovaných děr. Aby nedocházelo ke zbytečné rekombinaci, rychlost redukce a oxidace by měla být srovnatelná.

Proces heterogenní fotokatalýzy je sled reakcí, který může být vyjádřený následující sadou zjednodušených rovnic:



V současnosti probíhá diskuze týkající se oxidační cesty, která je zatím prezentována jako přímý atak díry nebo mediátu OH^\bullet v jejich volné nebo adsorbované formě. Oxidační cesta vede v mnoha případech až k úplné mineralizaci organického substrátu na CO_2 a vodu. Obecně akceptor elektronů A představuje rozpuštěný O_2 , který je transformován na superoxidový anion radikál $\text{O}_2^{\bullet-}$, jenž může způsobovat další tvorbu radikálu HO^\bullet .





Akceptor elektronů (A) může představovat také kovový iont s vhodným redoxním potenciálem pro transformaci do jiného oxidačního stavu:¹⁰



2.2.2 Imobilizace TiO₂

Součástí vývoje výrobků s fotokatalytickými vlastnostmi je vývoj postupů pro uchycení prášku nebo solu TiO₂ k povrchu nosiče. Tyto postupy se mohou značně měnit v závislosti na nosiči, kterým může být např. sklo, keramika nebo umělá hmota a též na tom, zda má být povlak nanesen před nebo po výrobě celého předmětu. Jsou tedy zapotřebí povlaky použitelné pro rozličné materiály. Tyto povlaky mohou být rozděleny do dvou kategorií. První představuje povlaky, které vyžadují vysokoteplotní tepelné zpracování vytvořeného filmu, jež je založeno na existujících metodách přípravy tenkého filmu. Druhá kategorie reprezentuje povlaky, které využívají naopak nízkoteplotní sušící stupeň, založený na smíchání polymerů a anorganických sloučenin.⁸

Existují 2 základní druhy imobilizace oxidu titaničitého. Prvním z nich je imobilizace vrstvy oxidu titaničitého na nosič a druhým je imobilizace oxidu do polymerní matrice. Výhodou tohoto způsobu je snadnost nanášení na různé povrchy, nevýhodou je pak možnost obrácení fotokatalytického účinku oxidu titaničitého proti matrici, čímž může docházet k její fotokatalýze.

P. K. Khanna, Narendra Singh a Shobhit Charan popsali metodu syntézy nanočástic anatasu TiO₂ a přípravu opticky transparentního filmu v PVA. Nanočástice TiO₂ byly připraveny metodou sol-gel hydrolyzou chloridu titaničitého deionizovanou vodou. TiCl₄ byl zředěn deionizovanou vodou za vzniku TiOCl₂, který byl poté smíchán s kyselinou myristovou. Vzniklá suspenze byla zahřívána 30 minut při 100 °C za vzniku jemné bílé usazeniny, která byla sušena při 100 °C a kalcinována při 500 °C po dobu 2 hodin. Nanočástice v PVA byly připraveny stejnou cestou. PVA byl přidán s kyselinou myristovou a metanol byl přidán k bílé sraženině. Průhledný film byl připraven rozdispergováním připraveného TiO₂ ve vodě následovaným pomalým odpařováním.¹¹

Nová metoda pro imobilizaci nanočástic TiO₂ na polymerní substráty užitím elektrostatické interakce ve vodní fázi byla popsána S. Matsuzawou a spol. Polymerní substrát byl nejprve ponořen do ovrstvovací SiO₂ kapaliny a po usušení byl dále ponořen do roztoku polyvinylchlorid-polyvinylacetátového kopolymeru. Po usušení byl vzorek namočen do suspenze TiO₂ ve vodě, čímž došlo k navázání nanočástic TiO₂ na polymerní substrát. Vzorek byl poté sušen při pokojové teplotě přes noc nebo při 80 °C. Tato metoda není použitelná pro PVA. Jako polymerní substrát byl použit polyester (PES), který poté vykazoval vysokou fotokatalytickou aktivitu pro dekompozici toluenu.¹²

Zhang Liuxue a spol. popsali jednoduchou metodu dekompozice tenkého filmu TiO₂ na vlákna PVA. Sol TiO₂ byl připraven hydrolyzou tetrabutyl orthotitanátu s tetrabutylammonium hydroxidem. Krystalizace TiO₂ byla zvýšena mikrovlnným zářením. Získaný roztok byl použit jako sol, do kterého byla ponořena PVA vlákna. Ta byla po vymytí vodou sušena 1 hodinu při 60 °C. Takto připravené tenké filmy TiO₂ vykazují vysokou fotokatalytickou aktivitu na fotodegradaci methylenové modře. Kvantitativní zkoumání antibakteriální aktivity ukazuje, že takto připravená TiO₂/PVA vlákna mají vysokou

baktericidní aktivitu pro *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Staphylococcus aureus* při UV záření.¹³

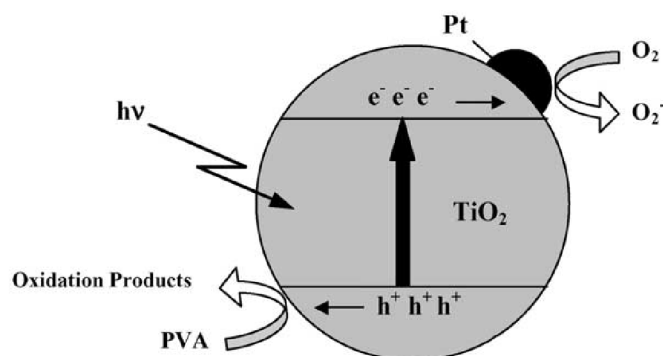
Polymerní kompozit oxidu titaničitého s PVA připravil Sanjay R. Thakare a N.S. Bhave na základě možné interakce mezi oxidem titaničitým a PVA. Byl připraven roztok PVA a kaše oxidu titaničitého v destilované vodě, který byl míchán 15 minut. Požadované pH výsledného roztoku bylo upraveno kyselinou sírovou. Směs byla vařena 6 hodin a poté bylo přidáno požadované množství koncentrovaného roztoku amoniaku za vzniku polymerního kompozitu. Ten byl odfiltrován a promyt vodou. Připravený kompozit byl zcela nerozpustný ve vodě a vykazoval absorpci ve viditelné oblasti spektra. Dále byla zjištěna značná degradační aktivita kompozitního polymeru v přítomnosti UV i VIS záření na fenolu jako modelové sloučenině. Bylo zjištěno, že polymerní kompozit podléhá degradaci až po delší době ozařování (50 hodin).¹⁴

Chong-Heng He a Jian Gong připravili PVA-Pt/TiO₂ nanovlákna metodou elektrospinning. Práškový oxid titaničitý byl rozdispergován v destilované vodě a ošetřen ultrazvukem. Poté byl přidán hydrogenhexachloroplatičitý hydrát a kyselina octová a směs byla míchána 12 hodin při 50 °C. Získaná suspenze byla dále 45 minut ozařována 450W vysokotlakou rtuťovou výbojkou. Dále byl přidán roztok PVA ve vodě a směs byla míchána 10 hodin při 80 °C. Z takto získaného solu byla připravena vlákna pomocí elektrospinningu a film nanosením solu na skleněnou misku s následným sušením ve tmě po dobu 3 dnů.

Studie zjistila, že fotokatalytická metoda může být účinná pro degradaci pevné fáze PVA. Rychlost degradace při UV-C záření (260 nm) je dvakrát větší než při UV-A záření (360 nm). Byl zjištěn úbytek hmotnosti kompozitních vláken 78,5 % po 16 hodinách UV-C záření a pouze 6,8 % pro čistá PVA vlákna. Účinnost fotokatalytické degradace kompozitních nanovláken je lépe srovnatelná s účinností kompozitního filmu při stejných podmínkách. Úbytek hmotnosti pro kompozitní film byl 10,5 % po 16 hodinách UV-C záření. Na základě vztahu mezi ztrátou hmotnosti a reakčními podmínkami, je předpokládáno, že přímá oxidační cesta přenosem elektronu z reakčních substrátů na díru na fotokatalytickém povrchu, je nejpravděpodobnější mechanismus destrukce pevné fáze PVA v PVA-Pt/TiO₂ kompozitních vláknech při UV záření.¹⁵

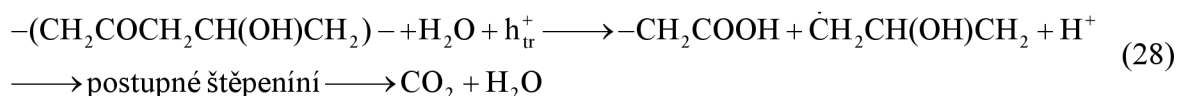
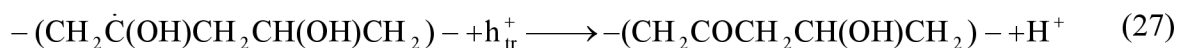
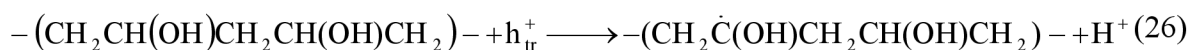
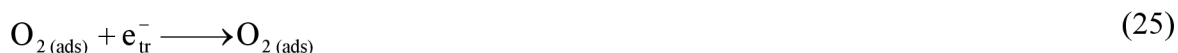
2.2.3 Mechanismus fotokatalytické degradace PVA

Předchozí výzkumy ukázaly, že platina může značně urychlit fotokatalytickou dekompozici organických znečišťujících látek na oxidu titaničitém účinným spotřebováním fotoprodukovaných elektronů na redukci kyslíku. Během reakčního času jsou fotogenerované elektrony převedeny z vodivostního pásu TiO₂ do vodivostního pásu platiny a díry se hromadí ve valenčním pásu oxidu titaničitého.



Obr. 9 Schematický diagram hladin energetických pásů Pt/TiO₂ fotokatalyzátoru pro oxidaci PVA v provzdušněném systému.

Možné reakční schéma fotokatalytické degradace PVA začíná absorpcí UV světla s energií vyšší než je energie zakázaného pásu TiO₂ částicemi oxidu titaničitého za vzniku páru elektron (e⁻) - díra (h⁺) ve vodivostním a valenčním pásu polovodiče. Následuje zachycení na povrchu TiO₂, další excitace a zachycování nábojů. Na povrchu adsorbovaná platina odklízí pryč zachycené elektrony na rozhraní a elektrony reagují s kyslíkem za vzniku O₂⁻ a O₂²⁻ iontů. Mezitím má adsorbovaný kyslík tendenci reagovat s elektrony a H⁺ ionty za vzniku vody. Během oxidace organických sloučenin v provzdušněných systémech je kyslík reaktivní v katodické oblasti katalyzátoru, a to díky jeho vyššímu pozitivnímu oxidačnímu potenciálu (E⁰ (O₂/OH⁻) = 1,23 V) ve srovnání s H⁺ (E⁰ (H⁺/H₂) = 0 V). Speciálně v přítomnosti platinovaného oxidu titaničitého je kyslík snadno redukován na hydroxidové ionty nebo vodu. Současně zachycené díry oxidují PVA matrix za vzniku karbonylových skupin a rozštěpení vazby uhlík-uhlík. Postupné reakce mají za následek štěpení řetězce a tvorbu minerálního produktu – CO₂ a H₂O.¹⁵



2.3 Použité analytické metody

2.3.1 Ultrafialová a viditelná spektrometrie (UV-VIS)

Podstatou ultrafialové a viditelné spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření (200 až 800 nm) zředěnými roztoky molekul. Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů. Měření zářivého toku neboli fotometrie je podstatou přístrojů pro tuto metodu.

Na kyvetu obsahující roztok vzorku dopadá zářivý tok Φ_0 . Prošlý zářivý tok je ochuzen o odražené, rozptýlené a absorbované záření. Předpokládejme, že rozhodující část úbytku záření připadá na jeho absorpci. Odraz a rozptyl zanedbejme.

Transmitance T je relativní část prošlého záření. Často se uvádí v procentech.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

Φ prošlý zářivý tok

Φ_0 dopadající zářivý tok

Absorbance je záporný dekadický logaritmus transmitance. Je-li absorpce záření nulová, je nulová i absorbance.

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

Lambert-Beerův zákon – absorpce je přímo úměrná koncentraci absorbující látky a tloušťce absorbující vrstvy.

$$A = \varepsilon_{\lambda} c l$$

ε_{λ} molární absorpční koeficient [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c látková koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

l tloušťka absorbující vrstvy [cm]

Ultrafialová a viditelná spektra se doplňkově využívají k identifikaci neznámé organické látky. Měření absorbance se hojně využívá k určení koncentrace sloučenin s chromofory. Pracuje se obvykle metodou kalibrační křivky. Měření je prováděno buď při vhodné vlnové délce, nebo jsou snímána celá spektra v krátkých časových intervalech.¹⁶

2.3.2 Termogravimetrie

Termogravimetrická analýza TGA měří změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Pokud se složení vzorků nemění, je závislost vodorovná přímka. Jakmile začne nastávat úbytek hmotnosti, dochází ke změnám složení. Na křivce se objeví sestupný schod. Teploty, při kterých se tyto změny dějí, souvisí se složením, velikost těchto změn s obsahem složky zodpovědné za úbytek hmotnosti. Celá křivka lze vynášet také jako derivační, a potom má tvar píků.

Zařízení pro TGA vyžaduje píčku, ve které je kelímek na vzorek napojený na citlivé váhy. Atmosféra okolí vzorku je inertní nebo oxidační. Přístroj se říká termováha. Na rozlišovací schopnost zařízení má vliv velikost vzorku, rychlost zahřívání nebo chlazení a inertní plyn. Obecně platí, že čím menší je velikost vzorku, nižší rychlost ohřevu (chlazení) a vyšší tepelná vodivost inertní atmosféry, tím je rozlišovací schopnost lepší.¹⁷

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a použítá zařízení

3.1.1 Chemikálie

- Polyvinylalkohol 8-88, Fluka
- Kyselina sírová čistá, Penta
- Glutaraldehyd, Fluka (50% roztok ve vodě, 5,6 M)
- Oxid titaničitý Degussa P-25
- 2,6-dichlorindofenol, Aldrich

3.1.2 Přístroje a vybavení

- UV-VIS spektrofotometr Spektronik Hélios α
- Lampa Osram HQL (MBF-U) 125 W, E 27
- Lampa Sylvania LYNX 11W
- Centrifuga EBA 30, Hettich Zentrifugen
- Ultrasonic compact cleaner PS 02000 A Powersonic
- TA Instruments TGA 5000 IR
- Radiometer X 97 with Radiometric Detector Head, Gigahertz-Optic
- Digitální váhy
- Elektromagnetické míchadlo
- Odměrné baňky
- Plastové Petriho misky
- Plastové zkumavky

3.1.3 Software

- Microsoft Excel 2007
- Microsoft Word 2007
- Vision Scan, version 3.5

3.2 Výroba PVA gelů

PVA gely byly připraveny síťovací reakcí s alkyldialdehydem. Nejprve byl jako síťovací činidlo použit glyoxal. Ten se ale neosvědčil, protože nedocházelo k dostatečnému síťování. Proto byl pro další pokusy použit glutaraldehyd.

Používané síťovací činidlo je roztok glutaraldehydu, kyseliny sírové a vody. Na začátku byl řešen problém s nestabilitou tvrdícího činidla. Docházelo ke ztmavnutí roztoku a vzniku sraženiny, což bylo pravděpodobně způsobeno vysokou koncentrací kyseliny sírové.

Na přípravu gelů byl použit 20% hm. roztok PVA 8-88 ve vodě, který byl připraven rozpuštěním 40 g PVA ve 160 ml vody. Rozpuštění probíhalo v sušárně při 60 °C. Síťovací činidlo bylo připraveno z 5 ml kyseliny sírové, 85 ml vody a 10 ml glutaraldehydu.

PVA gely byly připraveny v plastových Petriho miskách. Do plastových nádobek bylo naváženo 10 g 20% hm. vodného roztoku PVA a poté byla přidána tvrdící směs obsahující X g síťovacího činidla a Y g vody. Po řádném promíchání směsi byla část nalita do Petriho misky a zvážena. Síťování probíhalo za laboratorní teploty do druhého dne. Po promytí byly vzorky zváženy (m_{vzorku}). Složení směsi a hmotnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 2 Složení vzorků PVA gelů

Vzorek č.	m _{PVA} [g]	X m _{síř.č.} [g]	Y m _{voda} [g]	m _{vzorku} [g]
1	9,998	6,0064	0	11,5102
2	10,053	5,0051	1,0127	12,2157
3	9,9932	4,0015	2,0075	12,3658
4	10,0461	3,0045	3,0109	10,6446
5	10,0577	2,0046	4,0074	10,9199
6	10,0386	1,0102	5,0101	11,5386
7	9,9906	0,5133	5,5017	11,1587

3.2.1 Příprava gelů PVA s oxidem titaničitým

PVA gely s obsahem oxidu titaničitého byly připraveny podobně jako vzorky čistých PVA gelů. Po navážení 10 g 20% hm. vodného roztoku PVA byl přidán 1 g oxidu titaničitého Degussa P-25 a směs byla ošetřena ultrazvukem. Poté bylo přidáno tvrdící činidlo, jehož složení i navážky jsou uvedeny v tabulce 3. Část vzorku byla odlita do Petriho misky a zvážena.

Tabulka 3 Složení PVA gelů obsahujících oxid titaničitý

Vzorek	m _{PVA} [g]	m _{oxid titaničitý} [g]	m _{síř.č.} [g]	m _{voda} [g]	m _{vzorku} [g]
A	9,9972	0,999	1,0028	5,0059	14,1066
B	10,0038	1,0053	1,006	5,0027	12,3161
C	10,0081	1,0057	1,0009	5,0106	13,7298

3.2.2 Příprava vzorků k měření

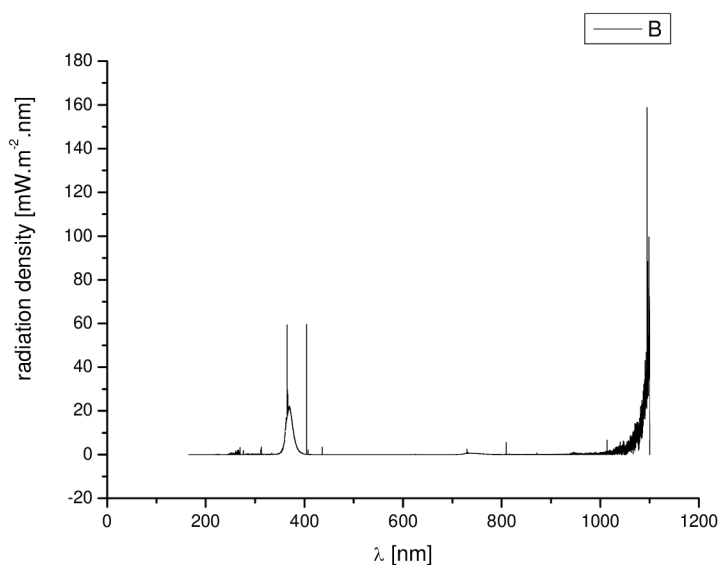
Všechny vzorky PVA gelů byly po proběhnutí síťovací reakce promývány teplou vodou, aby byl odstraněn zbytek síťovacího činidla a kyseliny. Vzorky A, B, C byly nakrájeny na malé kostičky, které byly promývány nejméně 1 hodinu teplou vodou. Po usušení bylo z promytých kostiček odebíráno množství podle potřeby.

3.3 Fotokatalytická degradace 2,6-dichlorindofenolu (DCIP)

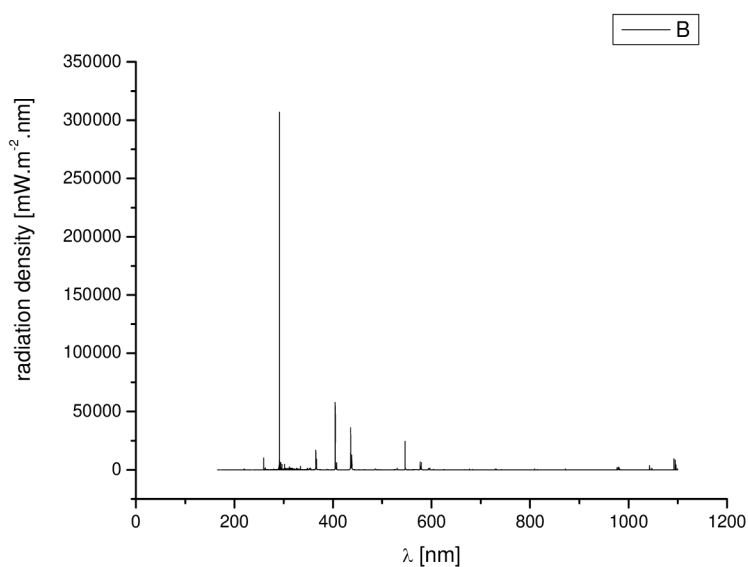
Studium fotokatalytických vlastností PVA/TiO₂ gelů bylo uskutečněno na modelové sloučenině 2,6-dichlorindofenol (DCIP). Byl připraven zásobní roztok DCIP o koncentraci $2 \cdot 10^{-5}$ mol·dm⁻³ a to rozpuštěním 0,0058 g DCIP v 1 l vody. Ze zásobního roztoku bylo odebráno 100 ml, které byly nality do 400ml kádinky s míchadlem. Dále bylo naváženo 0,928 g PVA/TiO₂ gelu, který byl přidán k barvivu do kádinky. Ta byla umístěna na magnetické míchadlo pod lampu Sylvania v digestoři. Výška lampy byla 18 cm, intenzita dopadajícího záření v rovině vzorku $3,8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Z roztoku byly každé 4 minuty odebírány vzorky, které byly měřeny na spektrofotometru při nastavení rozsahu vlnových délek 190–700 nm. Stejný pokus byl proveden s navážkou 0,9254 g čistého PVA gelu a barvivem jako slepými vzorky.

Pro tento pokus byla nejdříve použita Osram lampa. Ta má ale větší zářivý tok a dává tvrdší UV-B záření při 300 nm, takže docházelo k přímé fotolýze barviva. Proto byla pro další

experimenty použita lampa Sylvania, která září v oblasti 360–400 nm. Nezpůsobuje tedy přímou fotolýzu.



Obr. 10 Emisní spektrum lampy Sylvania LYNX 11W



Obr. 11 Emisní spektrum lampy Osram HQL 125 W

3.4 Fotokatalytická stabilita PVA/TiO₂ gelů

Studium stability PVA/TiO₂ gelů bylo provedeno pod Osram lampou. 2,5 g PVA/TiO₂ gelu bylo nasypáno do 400ml kádinky se 100 ml vody. Kádinka byla umístěna na magnetické

míchadlo pod lampu. Během ozařování byly odebírány vzorky vody, které byly měřeny na spektrofotometru a vzorky gelu určené pro termogravimetrickou analýzu. Pokus probíhal 2 dny.

Dále byl tento pokus zopakován pod stejnou lampou. Navážka 1 g PVA/TiO₂ gelu byla umístěna do 400ml kádinky se 100 ml vody. V průběhu byly odebírány vzorky vody v kratších časových úsecích (20 min), které byly měřeny na spektrofotometru a dále bylo měřeno pH roztoku.

3.5 Metody analýzy

3.5.1 Ultrafialová a viditelná spektrometrie

Tato metoda byla použita pro stanovení koncentrace DCIP používaného pro studium fotokatalytických vlastností PVA/TiO₂ gelu. Nejprve byl připraven zásobní roztok DCIP o koncentraci $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Navážka 0,0058 g DCIP byla rozpuštěna v 1 litru vody. Ze zásobního roztoku byla připravena kalibrační řada roztoků, u kterých byla naměřena absorbance v rozmezí vlnových délek 190–700 nm. Z naměřených hodnot pak byla získána rovnice pro výpočet koncentrace barviva.

Při studiu fotokatalytické degradace DCIP byly odebírány vzorky, u nichž pak byly měřeny absorbance v rozmezí vlnových délek 190–700 nm. Dále byla tato metoda použita při studiu fotokatalytické stability PVA/TiO₂ gelu, kde byla u odebíraných vzorků měřena absorbance při 190–700 nm.

3.5.2 Termogravimetrická analýza

Vzorek PVA/TiO₂ gelu byl umístěn na pánvičku a vložen do přístroje TA Instruments TGA 5000 IR. Měření probíhalo v atmosféře vzduchu s průtokem 25 ml za minutu. Ohřev probíhal rychlostí 5 °C za minutu, horní hranice ohřevu byla nastavena na 650 °C. Byl snímán úbytek hmotnosti jako funkce teploty.

3.5.3 Pyknometrické stanovení hustoty gelu

Nejdříve byl zvážen suchý pyknometr, poté pyknometr se vzorkem gelu. Pyknometr se vzorkem byl naplněn vodou a zvážen. Poté byl pyknometr vyprázdněn, naplněn vodou a opět zvážen. Postup byl zopakován 5x pro každý gel.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 PVA gely

Síťovací reakcí byly připraveny gely polyvinylalkoholu s různým stupněm zesíťování. Na reakci byly použity tvrdící směsi s různou koncentrací síťovacího činidla. Získané gely byly nafoceny a dále u nich byla pyknometricky stanovena hustota. Jako nejpoužitelnější byl vybrán gel č. 6, který byl připraven reakcí 10 g 20% hm. roztoku PVA s 6 g tvrdící směsí (5 g vody a 1 g síťovacího činidla).



Obr. 12 Polyvinylalkoholové gely

Tabulka 4 Tabulka hustot gelů

ζ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	gel č. 1	gel č. 2	gel č. 3	gel č. 4	gel č. 5	gel č. 6	gel č. 7
měření č.							
1	1,2368	1,1163	1,2699	1,1795	1,2449	1,5759	1,1815
2	1,2609	1,0216	1,272	1,2943	1,1581	1,2582	1,1649
3	1,1474	1,3121	1,3134	1,2837	1,2868	1,4258	1,1335
4	1,1485	1,4297	1,3177	1,2561	1,5064		1,1309
5	1,2252	1,2220	1,2788	1,2469	1,1231		1,1528
průměr	1,2038	1,2203	1,2904	1,2521	1,2639	1,4199	1,1527

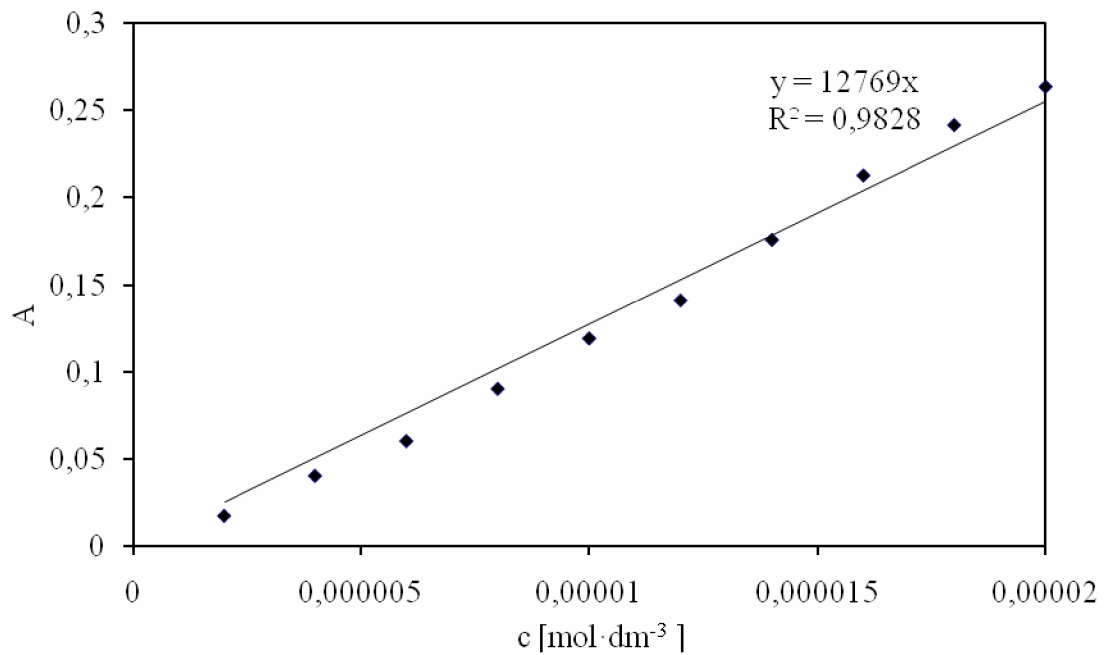
Při měření hustot gelu nebyla ve studovaném rozsahu koncentrací zjištěna přímá závislost hustoty gelu na množství použitého síťovacího činidla, což je pravděpodobně způsobeno nehomogenitou připravených gelů.

Dále byl připraven PVA gel s oxidem titaničitým o koncentraci 1 g oxidu na 2 g PVA. Síťovací reakce byla provedena pomocí tvrdícího činidla, které mělo stejné složení jako činidlo použité pro přípravu PVA gelu č. 6.

4.2 Fotokatalytická degradace DCIP

4.2.1 Kalibrační křivka

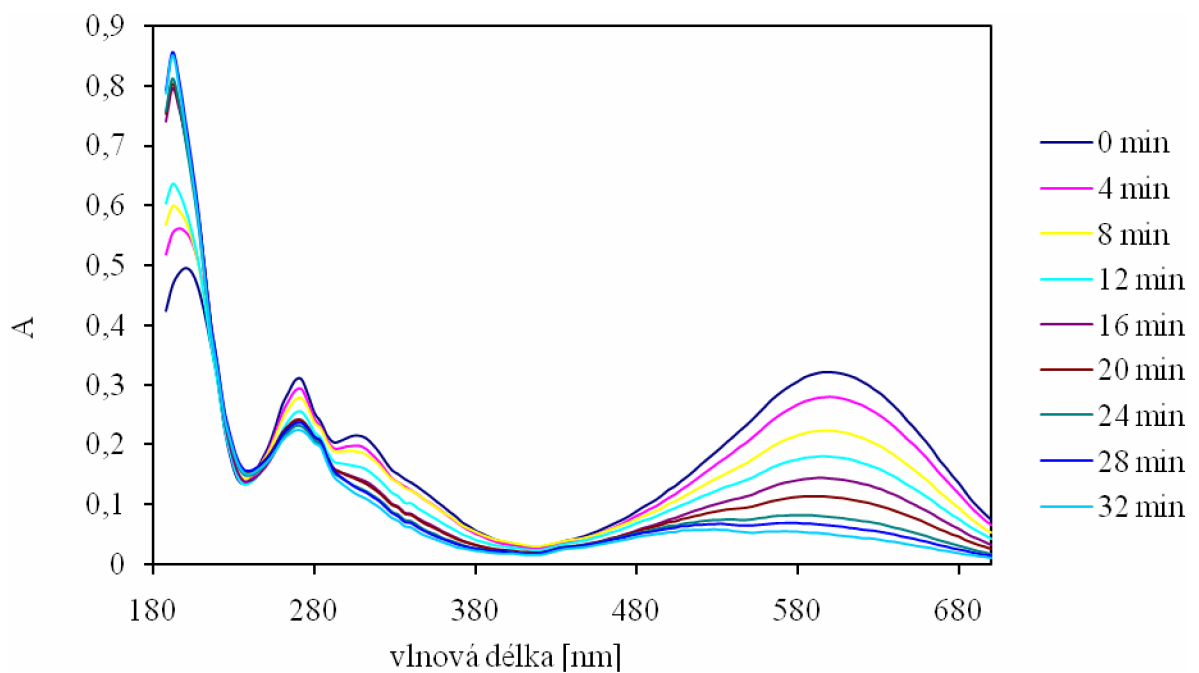
Na UV-VIS spektrometru byla naměřena absorpční spektra 10 roztoků pro kalibraci. Z naměřených spekter byla zjištěna maximální absorpce při 600 nm. Pro tuto vlnovou délku byly odečteny hodnoty absorbancí pro jednotlivé roztoky, ze kterých byl vytvořen graf funkce $A = f(c)$. Body byly proloženy lineární regresí, ze které byla získána rovnice pro výpočet koncentrace barviva: $c = A / 12769$



Obr. 13 Graf kalibrační křivky

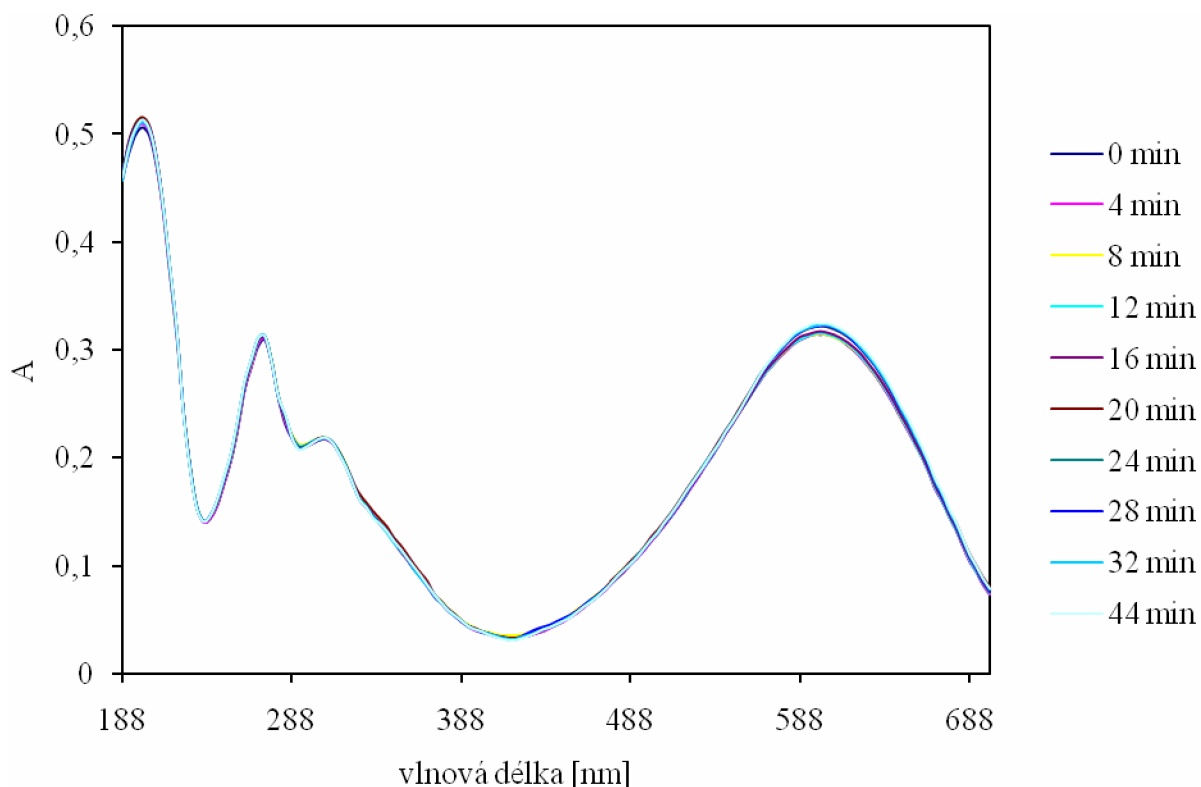
4.2.2 Kinetika degradace DCIP

Pro zjišťování koncentrace DCIP v roztoku odebíraného v časových intervalech při studii fotokatalytické degradace byla použita UV-VIS spektrometrie. Při měření byla naměřena celá spektra DCIP v rozsahu vlnových délek 190–700 nm.

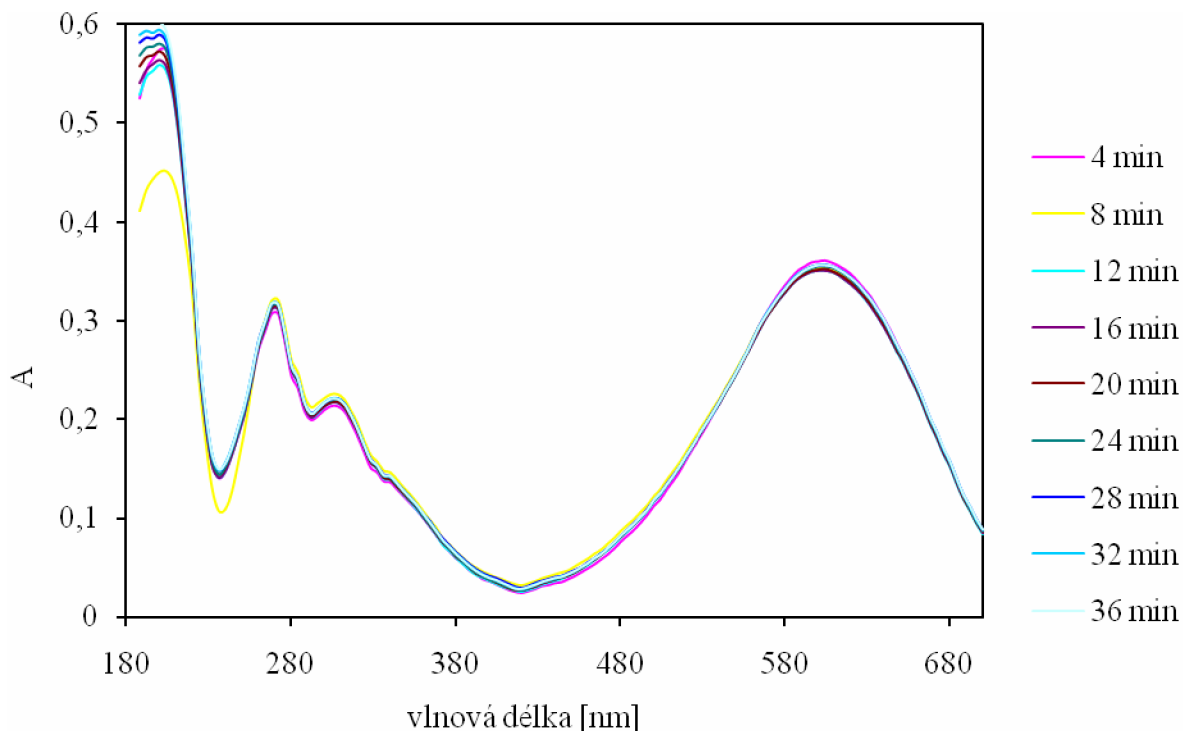


Obr. 14 Absorpční spektra DCIP s PVA/TiO₂ pro různé časy ozařování

Pro porovnání byla stejným způsobem naměřena spektra samotného DCIP bez PVA/TiO₂ gelu a DCIP s čistým PVA gelem. Bylo potvrzeno, že použitý 2,6-dichlorindofenol je pod černou lampou stabilní, takže nedochází k jeho samovolné fotolýze. Při měření absorpční DCIP s čistým PVA gelem také nedocházelo k poklesu, takže bylo potvrzeno, že naměřený pokles koncentrací při fotodegradaci barviva je způsoben přítomností oxidu titaničitého v systému.



Obr. 15 Absorpční spektra DCIP pro různé časy ozařování



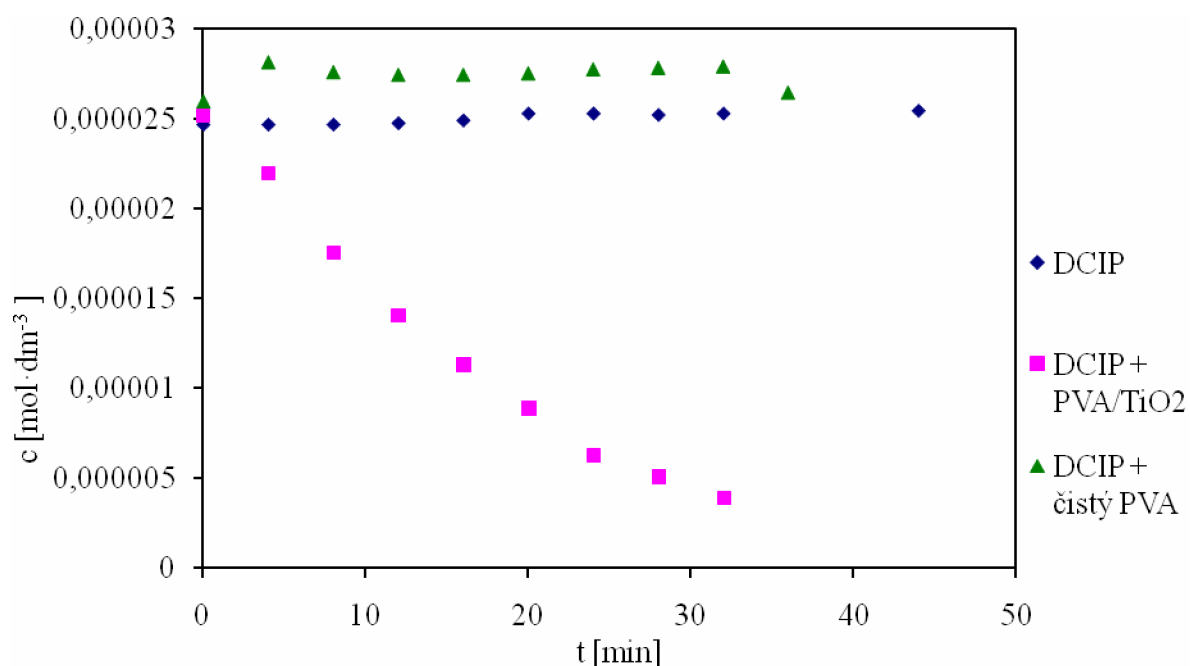
Obr. 16 Absorpční spektra DCIP a čistého PVA gelu pro různé časy ozařování

Z naměřených spekter vzorků odebíraných při fotokatalytické degradaci byly odečteny hodnoty absorpce při 600 nm, ze kterých byla vypočtena koncentrace DCIP pomocí rovnice získané metodou kalibrační křivky $c = A / 12769$. Hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 5 Tabulka naměřených absorpencí a vypočtených koncentrací barviva v čase

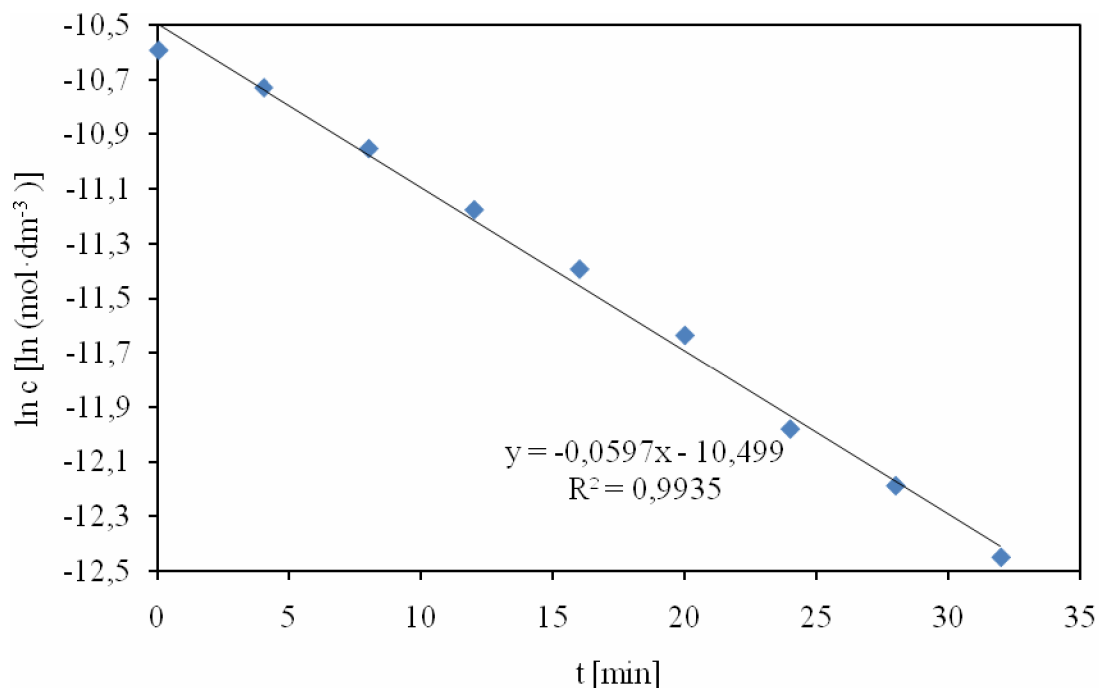
t [min]	$A_{600 \text{ nm}}$	c [mol/dm ³]
0	0,321	0,00002514
4	0,28	0,00002193
8	0,224	0,00001754
12	0,179	0,00001402
16	0,144	0,00001128
20	0,113	0,00000885
24	0,08	0,00000627
28	0,065	0,00000509
32	0,05	0,00000392

Tímto pokusem byly potvrzeny fotokatalytické vlastnosti PVA/TiO₂ gelu, vyplývající z klesající koncentrace 2,6-dichlorindofenolu s dobou ozařování. Získané hodnoty byly vyneseny do grafu $c = f(t)$, ze kterého bylo odvozeno, že se jedná o reakci prvního řádu.



Obr. 17 Graf závislosti koncentrace DCIP na čase

Pro výpočet rychlostní konstanty k bylo využito grafické řešení. Pro reakci prvního řádu platí rovnice $\ln c = \ln c_0 - kt$. Rychlostní konstanta byla získána z grafu závislosti $\ln c = f(t)$, kde je konstanta rovna směrnici přímky. Byla zjištěna hodnota $0,0597 \text{ min}^{-1}$.

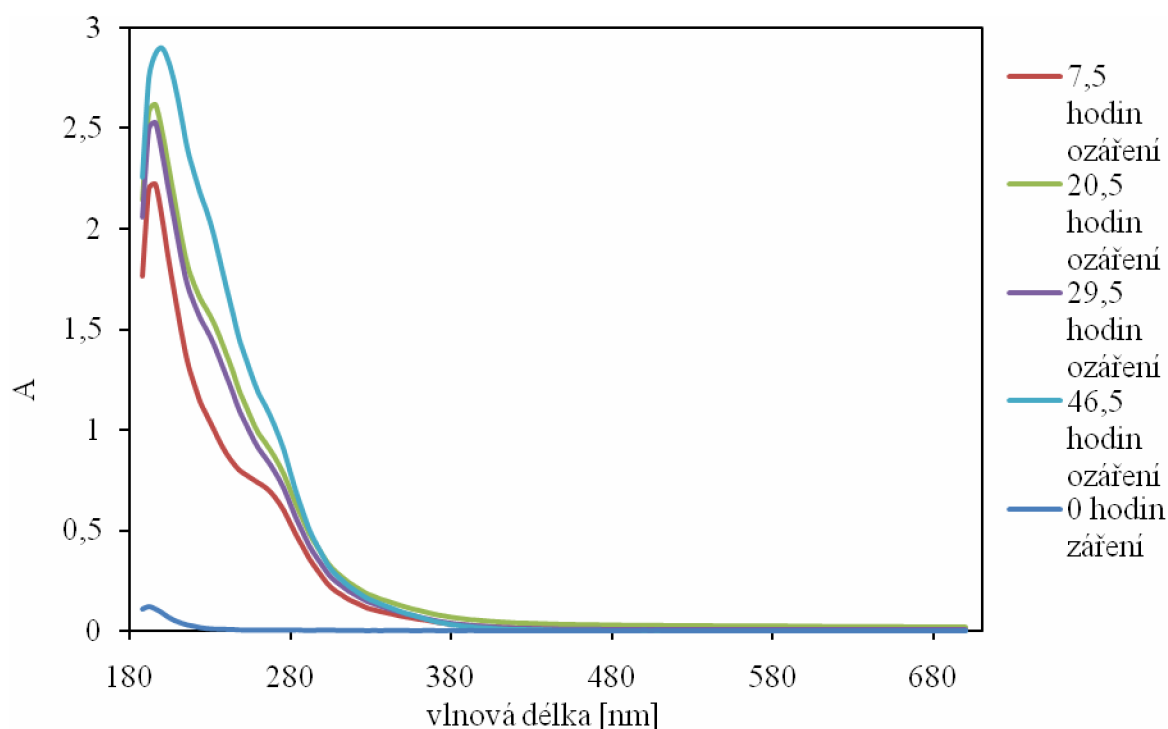


Obr. 18 Graf závislosti $\ln c$ na čase

4.3 Fotokatalytická stabilita PVA/TiO₂ gelu

4.3.1 Degradace gelu pod Osram lampou

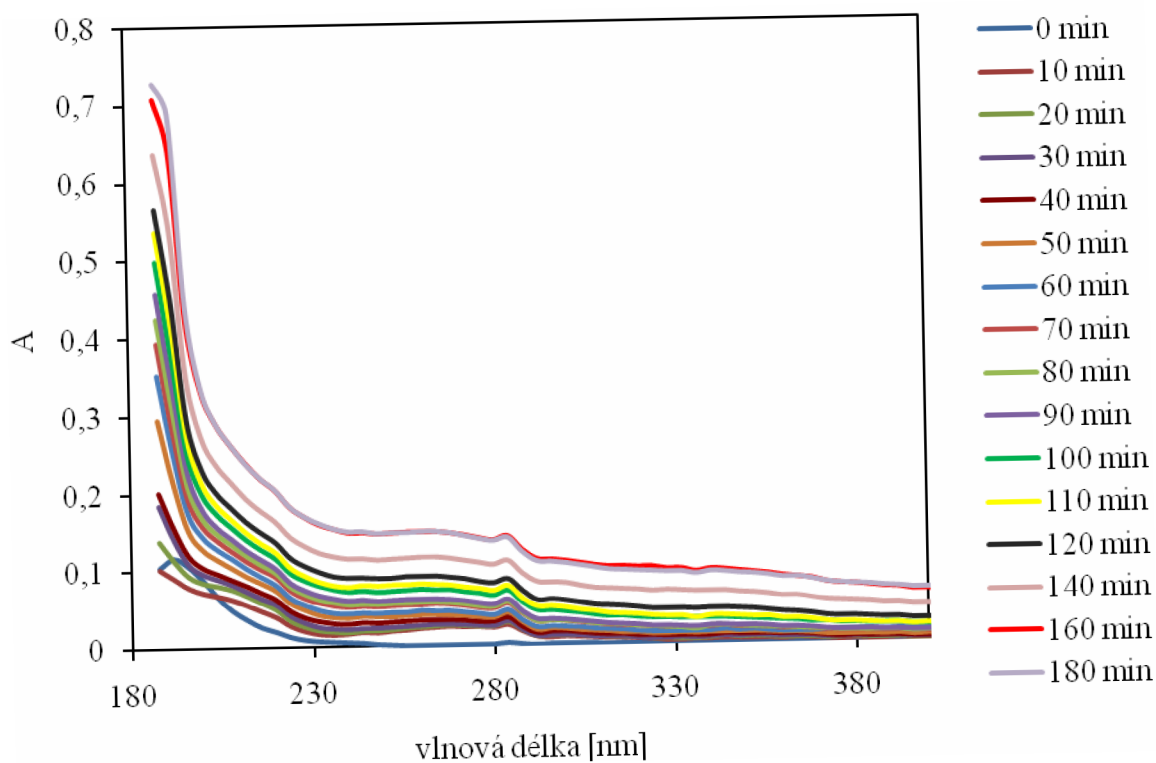
Při studiu stability PVA/TiO₂ gelu byl nejprve proveden test probíhající 2 dny. V jeho průběhu byly odebrány vzorky reakční směsi, u nichž byla na spektrometru naměřena celá spektra v rozmezí vlnových délek 190–700 nm.



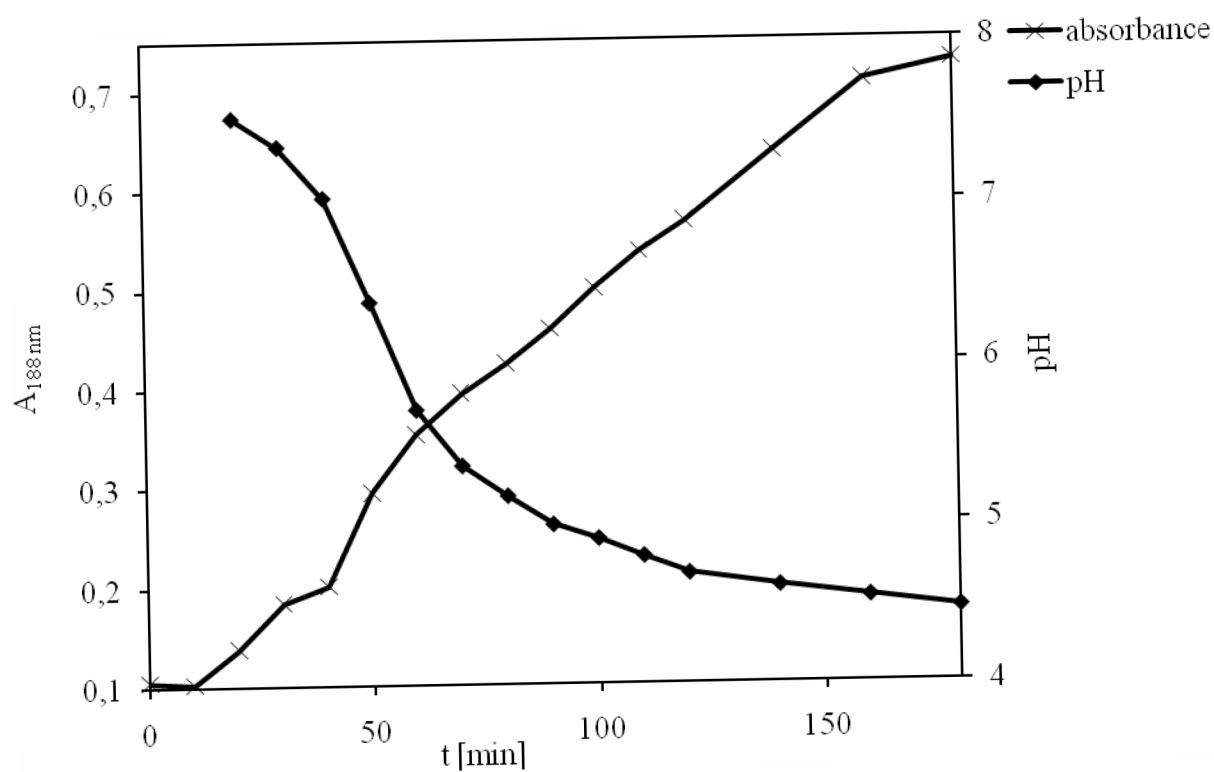
Obr. 19 Absorpční spektra reakční směsi při studiu stability gelu

K největším změnám ve spektrech dochází v rozmezí vlnových délek 190–380 nm. Při degradaci gelu nedochází ke vzniku žádných barevných produktů, tedy žádné změny spekter v rozmezí vlnových délek 400–700 nm. V průběhu ozařování gelu dochází k dekarboxylaci, při níž vznikají organické produkty, kyseliny a ketokyseliny. Nárůst koncentrace těchto kyselin se projevuje změnou absorpce v rozmezí 190–380 nm.

Na základě prvního pokusu byl proveden další experiment, ve kterém byly podrobně prostudovány první 3 hodiny degradace. V průběhu byly odebrány vzorky roztoku a současně bylo měřeno i pH. Do grafu byly vyneseny absorbance při 188 nm v závislosti na čase a pH v závislosti na čase.



Obr. 20 Absorpční spektra reakční směsi pro různé časy ozáření

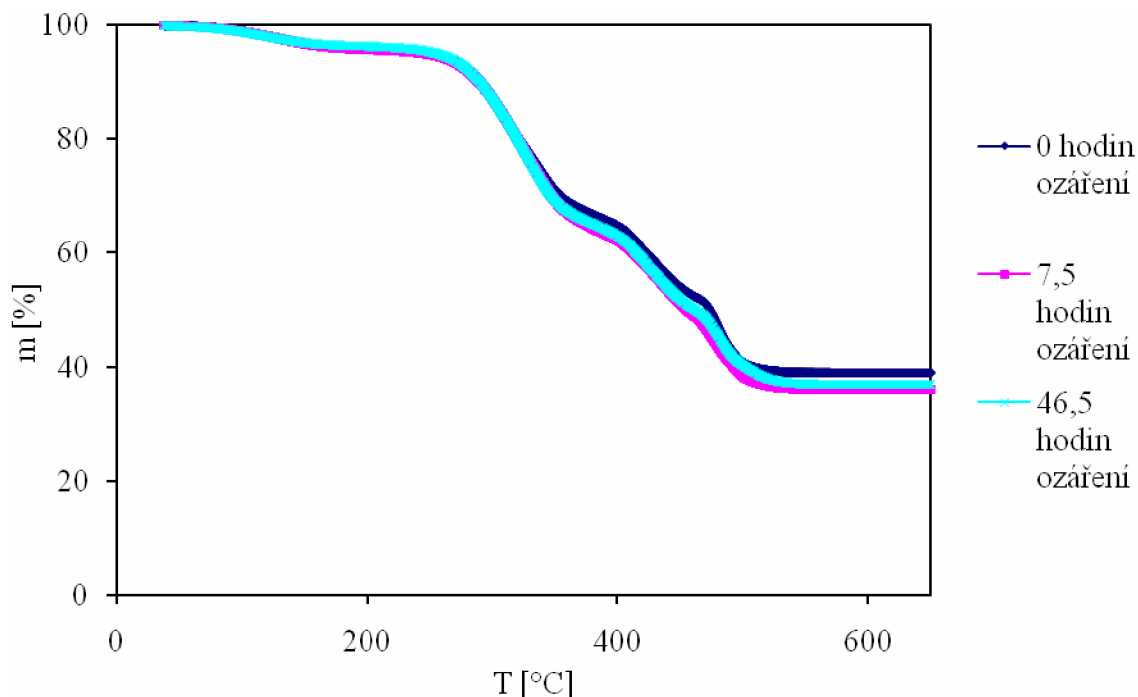


Obr. 21 Graf závislosti pH a absorbance při 188 nm na čase

Z grafu je zřejmé, že dochází k degradaci PVA, dochází k nárůstu absorpance v oblasti 190–380 nm (UV oblast). Vznik kyselin v průběhu degradace byl potvrzen měřením pH roztoku. V průběhu ozařování dochází k poklesu pH do kyselé oblasti na hodnotu 4,46.

4.3.2 Termogravimetrická analýza

Při studiu fotokatalytické stability PVA/TiO₂ gelu byla použita také termogravimetrická analýza pro stanovení úbytku organické frakce. Při ozařování gelu dochází k degradaci PVA za vzniku karboxylových kyselin, zatímco obsah oxidu titaničitého se nemění. Do grafu byla vynesena závislost % hmotnosti vzorku na čase.



Obr. 22 TGA - graf závislosti % hmotnosti na teplotě

Obsah vody ve vzorku je roven rozdílu m [%] pro teploty 38 °C a 250 °C. Rozdílu m [%] pro teploty 250 °C a 500 °C odpovídá množství organické frakce ve vzorku. Obsah oxidu titaničitého potom nabývá hodnoty m [%] odečtené pro konstantní část závislosti. Za předpokladu, že se obsah oxidu titaničitého s dobou ozařování nemění a obsah PVA s dobou ozařování klesá, by měla hmotnost oxidu titaničitého v % s dobou ozařování narůstat. Tato závislost nebyla zjištěna, při TGA nedochází téměř k žádným změnám. Úbytek hmotnosti PVA je malý a je pravděpodobně překryt nehomogenitou vzorku. Pro naměření úbytku hmotnosti organické frakce PVA/TiO₂ gelu je třeba delší doba ozařování.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo připravit hydrogely polyvinylalkoholu s obsahem oxidu titaničitého a prostudovat jejich fotokatalytickou stabilitu a fotokatalytické degradační vlastnosti na modelové sloučenině DCIP. Získané poznatky jsou shrnuty dále:

- PVA gely byly připraveny síťovací reakcí, ve které byl jako síťovací činidlo použit glutaraldehyd. Byly získány gely s různým stupněm síťování.
- Jako nejvhodnější byl vybrán gel číslo 6 připravený smícháním 10 g 20% hm. roztoku PVA 8-88 a tvrdícího činidla, které bylo připraveno smícháním 5 g vody a 1 g roztoku glutaraldehydu. Do tohoto gelu byl v průběhu přípravy zabudován oxid titaničitý.
- U gelů byly pyknometricky naměřeny hustoty. Ve sledovaném rozsahu koncentrací nebyla zjištěna přímá závislost hustoty gelu na množství použitého síťovacího činidla, což je pravděpodobně způsobeno nehomogenitou připravených vzorků gelů.
- Studium fotokatalytické degradace bylo provedeno na modelové sloučenině DCIP pod lampou Osram a Sylvania. Jako nevhodná se ukázala být lampa Osram, pod kterou docházelo k přímé fotolýze barviva DCIP. Proto byla následná měření provedena pouze pod lampou Sylvania.
- Měřením roztoku barviva na spektrometru byl zjištěn pokles koncentrace s dobou ozařování. Z naměřených dat pak byla vypočtena rychlostní konstanta této reakce $k = 0,0597 \text{ min}^{-1}$.
- Následně byla studována fotokatalytická stabilita PVA/TiO₂ gelu pod Osram lampou. Z naměřených spekter byl zjištěn nárůst koncentrace degradačních produktů. Předpoklad, že při degradaci PVA dochází k dekarboxylaci za vzniku kyselin a ketokyselin, byl potvrzen měřením pH, jehož hodnota klesla na 4,46.
- Úbytek organické frakce se nepodařilo sledovat pomocí TGA. Pravděpodobně proto, že je úbytek malý a je překryt nehomogenitou vzorku. Pro naměření úbytku hmotnosti organické frakce PVA/TiO₂ gelu je třeba delší doba ozařování.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 MARK, Herman F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* : Semicrystalline Polymers to Ziegler-Natta Catalysts. 3rd edition. Vol. 8. New Jersey : John Wiley & sons, Inc. , 2003. ISBN 0-471-28781-4. Vinyl Alcohol Polymers, s. 399-436.
- 2 Mowiol Polyvinyl Alcohol. Sulzbach / Hessen: Clariant GmbH, 1999, 105 s.
- 3 FINCH, C. A. *Polyvinyl Alcohol : Properties and Applications*. [s.l.] : John Wiley & sons, Inc. , c1973. ISBN 0-471-25892-X. Chemical Properties of Polyvinyl Alcohol, s. 183-193.
- 4 MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7. Polyvinylestery a odvozené polymery, s. 121-126.
- 5 GIMÉNEZ, V., et al. Poly(vinyl alcohol) modified with carboxylic acid anhydrides: crosslinking through carboxylic groups. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, vol. 65, is. 8, s. 1643-1651.
- 6 FINCH, C. A. *Polyvinyl Alcohol : Developments*. [s.l.] : John Wiley & sons, Inc. , 1992. Recent Advances in Polyvinyl Alcohol Films, s. 403-422.
- 7 OPPENLANDER, Thomas. *Photochemical Purification of Water and Air*. Verlag : WILEY-VCH, 2003. ISBN 3-527-30563-7. Photocatalysts, s. 159.
- 8 FUJISHIMA, Akira, HASHIMOTO, Kazuhito, WATANABE, Toshiya. *TiO₂ photocatalysis : Fundamentals and applications*. 1st reprint edition. Tokyo : BKC, Inc., 2001. ISBN 4-939051-03-X. New Trends in Photocatalyst Materials, s. 124-139.
- 9 LAPČÍK, Lubomír, et al. *Fyzikální chemie II. praktikum*. 2. vyd. Brno : Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická, 2000. ISBN 80-214-1550-9. Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů, s. 63-64.
- 10 LITTER, Marta I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999, vol. 23, is. 2-3, s. 89-114.
- 11 KHANNA, P.K., SINGH, Narendra, CHARAN, Shobhit. Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA. *Materials Letters*. 2007, vol. 61, is. 25, s. 4725-4730.
- 12 MATSUZAWA, S., et al. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, vol. 83, is. 1-2, s. 39-45.
- 13 LIUXUE, Zhang, et al. Low temperature deposition of TiO₂ thin films on polyvinyl alcohol fibers with photocatalytic and antibacterial activities. *Applied Surface Science*. 2008, vol. 254, is. 6, s. 1771-1774.

- 14 THAKARE, Sanjay R., BHAVE, N. S. . Photocatalytic degradation of phenol as a model pollutant by immobilized TiO₂. *Indian Journal of Chemistry*. 2005, vol. 44A, s. 2262-2265.
- 15 HE, Chong-Heng, GONG, Jian. The preparation of PVA–Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol. *Polymer Degradation and Stability*. 2003, vol. 81, is. 1, s. 117-124.
- 16 KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. upravené a doplněné vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2. s. 77-81.
- 17 KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. upravené a doplněné vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2. s. 128-129.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PVA	polyvinylalkohol
PVA/TiO ₂	polyvinylalkohol s obsahem oxidu titaničitého
DCIP	2,6-dichlorindofenol
UV-VIS	ultrafialová–viditelná