

УДК 678.5

**Изучение физико-химических особенностей функциональных материалов
из вторичного полиэтилентерефталата и металл-органических каркасов**

Е.А. Курцевич, Д.А Коголев

Научный руководитель: профессор, д.х.н. П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050,

eak123@tpu.ru

**Studying of physico-chemical features of functional materials prepared from recycled
polyethylene terephthalate and metal-organic frameworks**

E.A. Kurtsevich, D.A. Kogolev

Scientific supervisor: Prof., Dr. P.S. Postnikov

Tomsk Polytechnic University, Russia Federation, Tomsk, Lenina str., 30, 634050

eak123@tpu.ru

Abstract. *Functional upcycling of recycled polyethylene terephthalate by laser-induced carbonization of metal-organic frameworks grown on its surface. The laser-induced carbonization promotes the formation of graphene-like structures on the polyethylene terephthalate surface which provide surface conductivity by the formation of metal carbides from metal-organic frameworks. This method produces materials with high added value for catalysis, electronics etc.*

Key words: *metal-organic frameworks, upcycling, polyethylene terephthalate, laser-induced transformations.*

Введение

Повсеместное использование изделий из пластика год от года приводит к увеличению пластиковых отходов. К наиболее распространенным относится полиэтилентерефталат (ПЭТ), являющийся термопластичным полиэфиром, продуктом поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля. Благодаря своим технологическим свойствам, ПЭТ активно используется при изготовлении различных материалов. Это ведет к увеличению нагрузки на экологическую среду, в связи с чем активно создаются новые методы переработки отходов ПЭТ.

На сегодняшний день существует множество методов функционализации поверхности полимерных материалов. Среди них актуальной для изучения является лазер-опосредованная карбонизация МОК с образованием графеноподобных структур (ГПС) на поверхности полимерных материалов [1, 2]. Кроме того, известны способы функционализации полимерной матрицы ПЭТ путем аминолита, в результате которого на поверхности формируются амидные группы, придающие материалу антибактериальные свойства, что успешно применяется в изготовлении одежды, обладающей долговечностью [3]. Перспективным является и метод этерификации, позволяющий получать материалы пригодные для упаковки [4].

Стоит отметить, что химическая структура ПЭТ делает его уникальным для функциональной переработки, поскольку терефталевая кислота является его структурным звеном и одновременно структурным элементом одного из самых распространенных классов металл-органических каркасов (МОК) [5].

В настоящем исследовании были изучены физико-химические особенности карбонизованных материалов на основе МОК UiO-66 и Ni-BDC на поверхности вторичного ПЭТ (рис. 1).

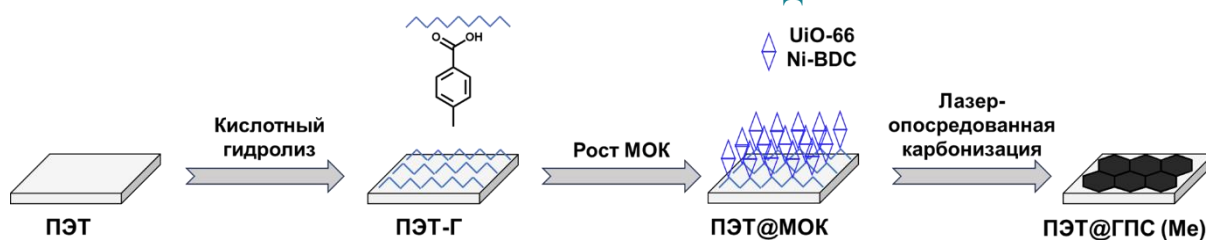


Рис. 1. Схема лазер-опосредованной карбонизации МОК на поверхности вторичного ПЭТ

Экспериментальная часть

Функциональные материалы ПЭТ@ГПС (Me) получены в ходе трёхстадийного процесса: 1) кислотная активация поверхности ПЭТ при 75 °С в среде серной кислоты (98 масс. % в течение 1 минуты или 5 минут; 2) сольвотермальный синтез МОК UiO-66 (хлорид циркония (IV) и терефталевая кислота в соотношении 1:1 по молям, 0,5 мл соляной кислоты (37 масс. %), 10 мл *N,N*-диметилформамида (ДМФА), 80 °С, 15 часов) и Ni-BDC (нитрат никеля (II) гексагидрат и терефталевая кислота в соотношении 1:1 по молям, 0,5 мл 0,4 М раствора гидроксида натрия, 12 мл ДМФА, 100 °С, 5 часов); 3) карбонизация МОК на поверхности ПЭТ с помощью лазерного гравера с длиной волны 405 нм.

Результаты

Полученные функциональные материалы ПЭТ@ГПС (Me) исследовались методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), УФ-видимой спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 2).

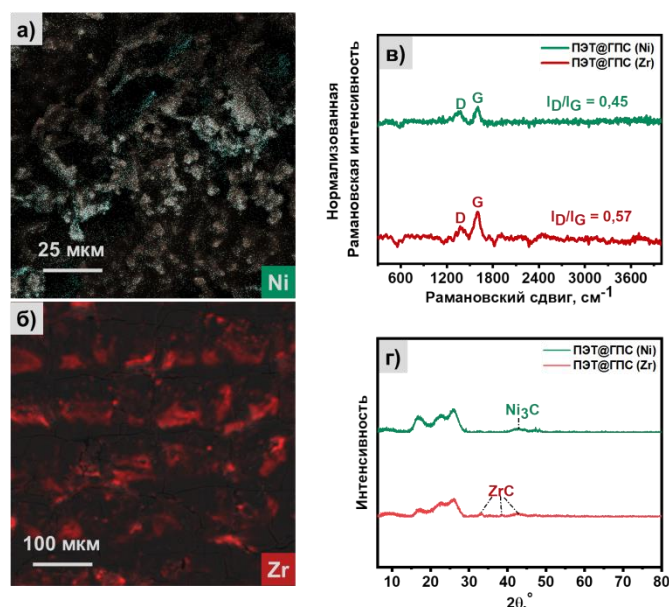


Рис. 2. Исследование гибридных функциональных материалов ПЭТ@ГПС (Me) физико-химическими методами анализа: СЭМ-ЭДС а) ПЭТ@ГПС (Ni), б) ПЭТ@ГПС (Zr); в) СКР; г) РФА

Согласно изображениям СЭМ-ЭДС, поверхность материалов гомогенна с равномерным распределением никеля и циркония, входящих в структуру соответствующих МОК (рис. 2, а, б). Кроме того, методом СКР доказано образование ГПС с низким содержанием дефектов (рис. 2, в), поскольку соотношение интенсивностей D- и G-мод принимает для обоих материалов значение меньше 1. Методом РФА (рис. 2, г) подтверждено образование

карбидов никеля и циркония, при этом отсутствуют сигналы от МОК, что говорит о полном протекании процесса деструкции органической матрицы МОК Ni-BDC и UiO-66 под действием лазерного излучения.

Заключение

Таким образом, предложенный метод функциональной переработки вторичного ПЭТ посредством лазер-опосредованной карбонизации выращенных на поверхности ПЭТ МОК UiO-66 и Ni-BDC позволяет получать гибридные функциональные материалы ПЭТ@ГПС (Me) с импрегнированными в графеноподобную структуру частицами карбидов металлов соответствующих МОК, что делает их перспективными в качестве проводящих материалов в области электроники.

Список литературы

1. Kogolev D., Semyonov O., Metalnikova N. et al. Waste PET upcycling to conductive carbon-based composite through laser-assisted carbonization of UiO-66 // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – Vol. 11, № 3. – P. 1108–1115.
2. Kogolev D., Kurtsevich E., Fatkullin M. et. al. Laser-induced carbonization of Ni-BDC layer on PET: Functional upcycling of polymer wastes towards bend resistive sensor // *Materials Today Communications*. – 2024. – Vol. 39. – P. 108843.
3. Popescu V., Muresan A., Constandache O. et. al. Tinctorial response of recycled PET fibers to chemical modifications during saponification and aminolysis reactions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53, № 43. – P. 16652–16653.
4. Malik N., Kumar P., Shrivastava S. et. al. An overview on PET waste recycling for application in packaging // *International Journal of Plastics Technology*. – 2017. – Vol. 21. – P. 1–24.
5. Guselnikova O., Semyonov O., Sviridova E. et. al. "Functional upcycling" of polymer waste towards the design of new materials // *Chemical Society Review*. – 2023. – Vol. 52, № 14. – P. 4755–4832.