

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Пугачової Дарини Іванівни

**Синтез та сорбційні властивості силікагелю і природних глин,
модифікованих полімерами**

на здобуття освітнього ступеня «Магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
д.х.н., професор Ірина САВЧЕНКО

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Ірина САВЧЕНКО

“ ____ ” _____ 2023 р.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Пугачова Д.І. Синтез та сорбційні властивості силікагелю і природних глин, модифікованих полімерами – Магістерська робота на здобуття освітнього ступеню Магістр за спеціальністю 102 «Хімія» (спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук») – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, місто Київ, 2023.

Дипломна робота викладена на 48 сторінці та містить 27 рисунків, 4 таблиці та 57 літературних джерел.

Магістерська робота присвячена синтезу та дослідженню сорбційних властивостей щодо катіонів важких металів модифікованих полімерами неорганічних носіїв, а саме сапоніту, вермикуліту, кліноптилоліту та силікагелю. У роботі отримано композити методом фізичної адсорбції полімеру на відповідні мінерали.

Будову, склад та властивості отриманих поверхонь досліджено за допомогою методів ПМР, ІЧ-спектроскопії, SEM, ASAP, комплексного термічного аналізу.

Будову синтезованих барвника, мономеру 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та його кополімеру з метилметакрилатом підтверджено методом ^1H ЯМР-спектроскопії.

Отримані полімер-неорганічні композити досліджено відносно їх адсорбційної здатності щодо іонів важких металів і встановлено значне їх покращення.

Ключові слова: сапоніт, вермикуліт, кліноптилоліт, силікагель, синтез, сорбція, кополімеризація, мономери.

SUMMARY

Puhachova D. I. Synthesis and sorption properties of silica gel and natural clays modified with polymers - Master's thesis for obtaining an educational degree Master's degree in specialty 102 "Chemistry" (specialization "Chemistry of high molecular compounds") - Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2023.

The thesis is laid out on 48 pages and contains 27 drawings, 4 tables and 57 literary sources.

The master's thesis is devoted to the synthesis and research of the sorption properties of heavy metal cations modified by polymers of inorganic carriers, namely saponite, vermiculite, clinoptilolite and silica gel. In the work, composites were obtained by the method of physical adsorption of the polymer on the corresponding minerals.

The structure, composition, and properties of the obtained surfaces were investigated using the methods of PMR, IR spectroscopy, SEM, ASAP, and complex thermal analysis.

The structure of the dye, 5-(4'-nitro)-phenylazo-8-methacryloxyquinoline monomer and its copolymer with methylmethacrylate was confirmed by ¹H NMR spectroscopy.

The resulting polymer-inorganic composites were investigated in terms of their adsorption capacity for heavy metal ions and their significant improvement was established.

Key words: saponite, vermiculite, clinoptilolite, silica gel, synthesis, sorption, copolymerization, monomers.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	6
1.1. НЕГАТИВНИЙ ВПЛИВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ОРГАНІЗМ ЛЮДИНИ.....	8
1.2. ОГЛЯД ХАРАКТЕРИСТИК НОСІЇВ.....	10
1.2.1. САПОНІТ.....	10
1.2.2. ВЕРМИКУЛІТ.....	13
1.2.3. КЛІНОПТИЛОЛІТ.....	16
1.2.4. СИЛКАГЕЛЬ.....	19
1.3. МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ МІНЕРАЛІВ НАНЕСЕННЯМ НА ЇХ ПОВЕРХНЮ ПОЛІМЕРУ.....	21
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	23
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	26
3.1. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ.....	30
3.2. ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ.....	33
3.3. СКАНУЮЧА ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ.....	36
3.4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОВЕРХНІ НЕОРГАНІЧНИХ НОСІЇВ МОДИФІКОВАНИХ КОПОЛІМЕРОМ.....	38
3.5. СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВЕРМИКУЛІТУ, МОДИФІКОВА- НОГО КОПОЛІМЕРОМ, СТОСОВНО ІОНІВ Cu^{2+} , Pb^{2+} ТА Fe^{3+}	41
ВИСНОВКИ.....	43
ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА.....	44

ВСТУП

Потреба у питній воді, на сьогоднішній день, зростає. Особливо, це стосується тих районів та місцевості, де ведуться бойові дії, або поблизу них. Війна не сприяє у задоволенні цих потреб, а навпаки, ще більше погіршує їх стан. Екоцид – це злочини скоєні проти навколишнього середовища, проти тварин, проти рослинності, проти клімату. Всі ці чинники впливають на воду та її стан, а отже і на її придатність до споживання. Адже від фізико-хімічних та бактеріологічних показників питної води залежить і стан нашого здоров'я.

Негативними факторами впливу на питну воду є забруднювачі, що являють собою синтетичні, природні сполуки та мікроорганізми, перевищення концентрації яких, спричиняє несприятливі наслідки для здоров'я людини та стану навколишнього середовища. Відходи фармацевтичної, хімічної промисловостей потрапляють у навколишнє середовище, де їх виявляють у ґрунтах, стічних водах, водоймах.

Унікальні властивості природних мінералів, які, самі по собі, непогано рекультивують воду, ґрунт, повітря, наповнюють мікроелементами харчовий раціон, було застосовано при ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС (1986 рік), яка є найбільшою техногенною аварією в історії людства. Фізико-хімічні методи модифікації цих мінералів змогли покращити наявні характеристики та збільшити сорбційні властивості, або надавши нових якостей, за допомогою нанесення полімерної поверхні, барвників, модифікації під впливом тиску, високих та низьких температур.

Мною було проаналізовано та вивчено теоретичний матеріал з даної теми та опрацьовано методи дослідження. На базі кафедри Хімії високомолекулярних сполук Хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка було проведено синтез кополімеру з подальшим його нанесенням на мінерали.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Водне середовище піддається впливу промисловості, яка щоденно задовольняє споживчі потреби населення. Антропогенні чинники впливають на якість питної води, стан ґрунтів, зміна характеру складу фауни та флори і їх ланцюжків живлення у природних ареалах. Збільшення одних видів, за рахунок часткового або повного витіснення інших.

Наявність важких металів у довкіллі є приводом для занепокоєння та пошуків рішення цієї проблеми, аналогічна ситуація і з радіоактивними елементами, що потрапили у атмосферу внаслідок техногенних катастроф на ЧАЕС (УРСР, 1986) та Фукусимі (Японія, 2011), а також наявні у контурних водах енергоблоків діючих АЕС.

Сапоніт, вермикуліт, кліноптилоліт – природні глини, які залягають глибоко у надрах Землі. Непримітні за зовнішніми ознаками «камінчики», за своїми фізико-хімічними характеристиками мають перевагу над штучними сорбентами. Для покращення наявних характеристик почалися дослідження та розробки з модифікації мінералів. Першопрохідцями у розробці модифікованих мінералів були представники компанії Toyota на початку 90-х років ХХ століття[1].

Після перших успішних досліджень з мінералами, що були модифіковані полімерами, інтерес та подальші наукові пошуки розширеного використання у побутових сферах не згасає, що і стало поштовхом до розвитку полімерних композитів.

Модифіковані мінерали – це природні глини кристалічної будови з різним катіонним складом, такі як сапоніт, монтморилоніт, бентоніт, цеоліт, вермикуліт, каоліт, шаруваті гідроксиди тощо, з нанесеними на них фізико-хімічними методами полімерами. Ці композити, модифіковані мінерали, володіють покращеними термічними, сорбційними та механічними властивостями, що використовуються у виробничій індустрії, сільському

господарстві, металургії, гірничій промисловості, техніці, адресній доставці ліків; у каталізаторах, нанокompозитах тощо.

Сорбентами є тверді речовини або рідини, які здатні до поглинання (сорбції) великої кількості газів та рідин. Сорбенти також називають адсорбентами. Процес адсорбції являє собою концентрування, ущільнення розчиненої або газоподібної речовини на поверхні сорбенту. Поглинальна дія твердих сорбентів обумовлена їх шаруватою будовою, наявністю великої кількості дрібних пор (пор) та внутрішньою поверхнею цих пор. За певних умов (високі температури, тиск) поглинуті речовини виділяються з сорбентів, відбувається процес десорбції, після чого сорбенти знову здатні до нового циклу сорбції[2].

Сорбенти поділяють на групи: ті, що складаються з активного вуглецю; ті, що складаються з силікагелю, алюмогелю; природні матеріали – глини, діатоміти, боксити, опоки, трепели. Сорбенти, що мають вуглецевий скелет, так зване активоване вугілля, отримують з деревини та деревинного вугілля-сирцю, викопного вугілля, торфу, деревинних відходів (кістянки фруктів, шкаралупа горіхів).

Застосовують сорбенти у техніці, в якості уловлювачів летких розчинників (бензин, ефір, ацетон тощо), у засобах індивідуального захисту (протигази), для очистки розчинів від забруднюючих речовин або для вилучення малих кількостей розчинених речовин.

Якість сорбентів визначається їх сорбуючими властивостями, а також рядом фізичних параметрів: твердість, величина пластівців, розмір пор, набухання. Адсорбенти повинні відповідати вимогам структурних характеристик, однорідності хімічного складу, механічної міцності. Перевагами застосування адсорбції є низька вартість, ефективність та екологічність.

У статті [1] наводяться припущення та теорії, що використовувалися при розробці модифікованих мінералів. Ці теорії дали підґрунтя для розробки методів модифікації, з яких можна виділити два основні: фізична адсорбція

та хімічна модифікація – прищеплення на поверхню носія функціональних груп або катіонний та аніонний обмін. Для включення у полімерну матрицю мінерала, користуються методами полімеризації *in situ*. Подальші розробки та дослідження викликають неабиякий інтерес до відкриття нових модифікацій на основі мінералів.

1.1. НЕГАТИВНИЙ ВПЛИВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ОРГАНІЗМ ЛЮДИНИ

Мідь використовують при виготовленні дротів, провідників, фунгіцидів, інсектицидів; у сплавах, гальванотехніці, піротехніці, для консервації деревини; при виготовленні скла, емалі, мінеральних фарб, штучного шовку; в якості каталізатора.

Сполуки міді при контакті з білками тканин, викликають різке подразнення слизових оболонок дихальних шляхів та кишкового тракту, ураження нервової системи, зубів, відчувається солодкий присмак у ротовій порожнині. При потраплянні у шлунок миттєва реакція – нудота, біль у шлунку, блювота, жовтуха, анемія. При розтині спостерігається крововилив у слизові шлунку та кишківника [3, 4, 5, 6, 7].

Плюмбум застосовується при виробництві акумуляторів, сплавів, у машинобудуванні, гумовій промисловості, пігмент у фарбі, для захисту від γ -випромінювання, інсектицид, боротьба зі шкідниками у сільському господарстві.

Сполуки плюмбуму – це отрута, що діє на все живе, особливий вплив на нервову систему, кров, судини, порушення синтезу білка. Спостерігається порушення синтезу порфіринів та гему на деяких його етапах, пригнічення ферментів; збій менструального циклу; зміна присмаку у ротовій порожнині, пігментація зубів та ясен.

При патологоанатомічному розтині виявлено збільшений об'єм мозку, розпад нервових клітин.

Залізо поширене у мінералах, рудах. Застосовується для виплавлення сталі та чавуну, пігмент у фарбах.

Сполуки *Fe(III)* менш отруйні, але впливають на органи травлення та викликають блювоту, має здатність до накопичення у легенях. Розповсюджені симптоми: утома, пітливість, підвищення температури тіла; запалення ясен, ураження зубів. Внаслідок потрапляння дрібних часточок заліза або їх оксидів можуть з'явитися невеликі ділянки жовтого кольору.

Кадмій широко використовується як каталізатор, відіграє провідну роль у гальванопластиці, металургії, атомній енергетиці, фотоплівці.

Сполуки *Cd* є токсичними та отруйними. Він накопичується у крові, зв'язується з гемоглобіном. Споживання овочів та фруктів, вирощених на забруднених кадмієм полях, призводять до появи тяжких захворювань, у першу чергу це хвороби шлунково-кишкового тракту, порушення роботи органів дихання, ураження центральної нервової системи, серця, печінки, нирок. Механізм дії *Cd* полягає у пригніченні активності ферментних систем внаслідок блокування карбоксильних, амінних білкових молекул. Порушується фосфорно-кальцієвий обмін.

У США було зареєстровано велику кількість виробничих отруєнь, 15% з них летальні. Характерними ознаками отруєння є подразнені слизові оболонки дихальних шляхів, солодкий присмак у ротовій порожнині, слабкість, нудота.

Упродовж тривалої роботи зі сполуками кадмію (зазвичай впродовж 2 років) спостерігається часткова або повна втрата нюху, жовто-зелене забарвлення ясен, порушення апетиту, зміна кісткової тканини, схильність до туберкульозу.

1.2. ОГЛЯД ХАРАКТЕРИСТИК НОСІЇВ

Таблиця 1.

Порівняльна характеристика поверхонь носіїв [8], [9]

Фізико-хімічні властивості	Сапоніт	Вермикуліт	Кліноптилоліт	Силікагель
Твердість	1,5 – 2,5	1,0 – 1,5	3,5 – 4,0	–
Густина (Щільність), г/см ³	2,2 – 2,3	2,4 – 2,7	2,1 – 2,2	0,64 – 0,7
pH	7,6	6,8 – 7,0	–	4 – 6

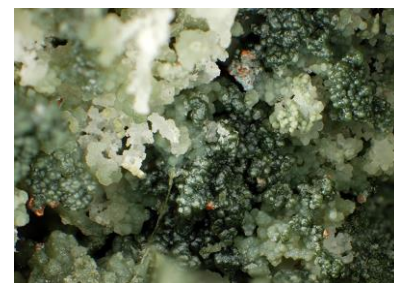
1.2.1. САПОНІТ



Сапоніт [8, 10] (грец. *Saponite*; від лат. *Sapo* – мило) – мінерал, водний алюмосилікат магнію шаруватої будови. Є різновидом поняття «бентоніт».

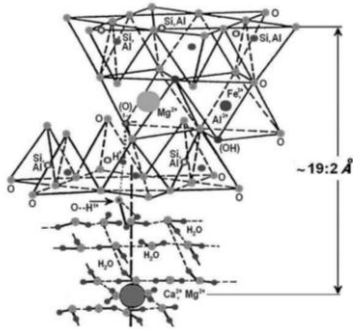


Природна глина монтморилонітової групи, являє собою порошок дрібнозернистих кристалів колоїдного розміру, з палітрою кольорів від білого до кремового та жовтуватого до сірувато-зеленого відтінків, жирний або мильний на дотик, має здатність до внутрішньокристалічного набухання при додаванні води. У сухому стані це компактна пориста маса. За будовою аморфний. Є природним адсорбентом, наділений фільтраційними, каталітичними та іонообмінними властивостями. Може зустрічатися у природі у вигляді землистих, глиноподібних щільних мас, іноді у вигляді сталактитів. Мінерал має наближену емпіричну формулу і це пов'язано з коливанням у катіонному заміщенні, де переважають такі метали: Al, Fe, K, Cu, Ni. Тривіальні назви: мило гірське, мильний камінь, піотин, каткініт, таліт, расуліт[11].



Загальний опис хімічної формули

1. За Є. Лазаренком: $Mg_3[(OH)_2|Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}] \cdot nH_2O$.
2. За К. Фреєм: $(0,5Ca,Na)_{0,33}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$.
3. За «Fleischer's Glossary»(2004): $(Ca,Na_2)_{0,15}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$.



Верхня та нижня межі поверхонь упаковки сапоніту покриті атомами Оксигену, тому щільність зв'язків упаковки слабка там, де діють Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили[12].

Рисунок 1. Ідеалізована структура сапоніту[13].

Фізичні властивості

Мінерал землянистого глиноподібного виду. У сирому стані м'який, жирний на дотик, його легко можна розтерти пальцями, впродовж висихання розпадається на дрібну сипучу масу. Розмір пластинок не перевищує 0,5 мм. Колір мінералу залежить від його складових. Є стійким до динамічних навантажень, впливу високих температур та іонізуючого випромінювання [14], [15].

Слугує молекулярним ситом, придатний до вилучення з різноманітних рідин та газів забрудників у якості катіонів Cs^+ , K^+ , NH_4^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} тощо [16].

Хімічні властивості

Легко розчиняється в теплій соляній кислоті, але стійкий до дії агресивних середовищ. При контакті з плавиковою кислотою сапоніт виділяє велику кількість теплової енергії. Через здатність набухати, сапоніт зберігають у прохолодному сухому місці. Схожі властивості мають: каолін, гекторит, магнезійний алюмосилікат, атапульгіт, тальк, бентоніт, цеоліт, кальцит.

Поширеність

Розповсюджений на теренах вивітрювання магнезійних порід, метасоматичних доломітизованих вапняках, на кислих ґрунтах. Поклади сапоніту виявлено у родовищах: Форерські острови (Данія), штат Монтана

(США), озеро Верхнє (Канада). Сапонітові родовища також виявлено і в Україні на західному схилі Українського щита (алюмосилікатний) у селі Варварівка й Ташки Славутського району Хмельницької області.

Одним з найбільших покладів сапонітових мінералів у світі є Варварівське родовище, що розташоване у Хмельницькій області с.Варварівка та с.Ташки. Державна комісія України по резервам корисних копалин затвердила протоколом № 916 від 13.12.2004 р. балансові запаси сапоніту Варварівського родовища в об'ємі 22 664 тисяч тон [17].

Існує багато різновидів сапонітових глин:

- Алюмосапоніт або сапоніт алюмініїстий (містить понад 10% Al_2O_3);
- Лембергіт, феросапоніт або сапоніт залізний (з незначним вмістом Fe_2O_3 , який заміщує MgO);
- Калійсапоніт або сапоніт калієвий (містить до 6,57% K_2O);
- Купрасапоніт або сапоніт мідний (суміш слюди та хризосоли);
- Нікельсапоніт або сапоніт нікелієвий (з домішками NiO , які заміщують MgO);
- Монтморилоніт цинковистий (містить до 39,33% ZnO);
- Цебедасит (сапоніт з родовища Цебедассі, Італія).

Сфери застосування

Сапоніт застосовують у сільському господарюванні для мінеральної підгодівлі худоби, в якості консерванту зелених кормів, природне мінеральне добриво, під час рекультивації ґрунтів забруднених радіонуклідами. Для підгодівлі худоби чи при внесенні у ґрунт використовують сапонітове борошно[18]. Потреба у сапонітовій сировині на початку 21 століття в Україні склала 4 млн т/рік. Відходи сапонітового виробництва знаходять застосування у отриманні будівельних матеріалів (керамзит, цегла).

Під час досліджень було встановлено відсутність будь-якої токсичної взаємодії сапоніту на птахів та тваринах, а наявні мікроелементи добре засвоюються живими організмами, які сприяють підвищенню рівня гемоглобіну у крові, покращує коефіцієнт використання азоту. М'ясо

піддослідних тварин вивчено для споживання людиною науково-гігієнічному центрі МОЗ України.

Рідше використовують в якості природного миючого засобу та для очищення води. Добавка при виготовленні пластмас для покращення їх механічних властивостей зі зменшенням дифузії (адсорбат).

Подібність сапоніту до монтморилоніту, та його шарувата будова, є важелем застосування його як сорбенту радіоактивного ізотопу водню – тритію. У роботах [19, 20, 21, 22] показано, як мінерали з шаруватою структурою здатні при контакті з тритійованою водою відокремлювати від неї тритій.

У фармацевтиці, у складі препаратів, відіграє роль адсорбента та агента, що підвищує в'язкість. У Національній академії післядипломної освіти імені П. Л. Шупика були проведені випробування та підтверджено використання мінералу у лікувальних цілях та у випадках отруєння лужно-земельними металами.

До методів отримання модифікованого сапоніту відносять: обмін катіонами у міжшаровому просторі з органічними катіонами; прищеплення органічних радикалів або фрагментів на поверхню сапоніту; полімеризація *in situ*. У статті [23] наведено літературний огляд способів модифікації сапоніту, процеси обміну катіонами та їх поява.

1.2.2. ВЕРМИКУЛІТ



Вермикуліт [8, 24] (від лат. *Vermiculus* – «хробак») – лусково-глиняна слюда



класу силікатів, схожа на сипучі пластівці золотисто-коричневого або сріблястого відтінку, подібна до триоктаедричної гідрослюди. Назва походить від здатності мінералу під впливом високих температур

утворювати ниткоподібні, хробакоподібні гранули.

Вперше вермикуліт було виявлено та досліджено у Мілбері, штат Массачусетс у 1824 році Томасом Веббом [25]. Назву отримав за свою здатність при нагріванні до 200–300 °С надуватися у напрямку кристалографічної осі до колоноподібних утворень, які схожі на черв'яків. Довжина цих колонок могла сягати 25 кратному початковому розміру.

Даний мінерал є несприятливим середовищем для існування шкідників типу комах та гризунів.

Загальний опис хімічної формули



Фізичні властивості

Має моноклінну сингонію, досконалу спайність. Забарвлення кольорової гами змінюється від бурого, жовтувато-бурого, золотистого, іноді з зеленкуватим відтінком в залежності від хімічного складу. Блиск жирний або перламутровий. Висока схильність до катіонного обміну. Має структуру лусочок, пластівців, тонкодисперсних агрегатів. Формується шляхом перетворення біотиту й флогопіту. Щільність 2,4-2,7 г/см³. Твердість 1-1,5.

Хімічні властивості

Вермикуліт є хімічно інертним, і тому кислоти та луки з ним не взаємодіють. За хімічним складом містить у собі оксиди Ca, Na, K, Mg, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn, Al, Si та домішки S, Ti та Cl [26]. Має близький до нейтрального рН 6,8-7,0.

Поширеність

Вермикуліт зустрічається у Ковдорському родовищі, на Кольському півострові. Найбагатші світові родовища знаходяться у США, ПАР, Бразилії, Японії, Індії, Танзанії, Аргентині, Канаді, Чилі, Мексиці. В Україні поклади вермикуліту зосереджені у Приазов'ї, Побужжі та на Волині.

Різновиди

Різноманітність залежить від домішок, які присутні у складовій мінералу, – Ti, Ni, Zn, Cu, Na, K.

▸ Магнієвий (тобто звичайний вермикуліт);

- Нікелевий (містить 11,25% NiO);
- Мідний (містить до 7% CuO);
- Вермикуліт-хлорит (мінерал шаруватої будови, у якому чергуються шари хлориту).

Сфери застосування

Мінерал є хорошим поглиначем вологи, обсяг якої може складати 400% своєї ваги, завдяки своїй пористій структурі. При цьому внесення вермикуліту до ґрунту пом'якшує його.

У рослинництві має застосування у таких важливих процесах як зменшення засолення беззмінних ґрунтів теплиць; утримання вологи, що у ґрунті; профілактика захворюваності від кореневої гнилі; збагачення ґрунту елементами Mg, Ca, Na, Mn, K, Si, що, в свою чергу, стимулюють ріст кореневища; захист кімнатних рослин від перепаду температур.

У сільському господарстві використовують як субстрат для пророщування насіння, для розсади. Для мульчування та аерації ґрунту, покращення її поживних властивостей та для декоративних цілей.

При внесенні мінералу до полімерних матеріалів надає їм вогнетривких якостей (бетон, шпалери та фарби); розповсюджений у літакобудуванні, космічних апаратах, у виробництві резини, антифрикційних матеріалів, пластмас. Наповнювачем для пустот у стінах та перекриттях, що виступає теплоізолятором та шумоізолятором, завдяки пористій структурі. У металургійній промисловості для теплоізоляції.

Несподіванкою є галузь атомної енергетики, де вермикуліт є відбивачем γ -випромінювання і поглинає хвилі радіоактивних ізотопів, таких як, Sr, Cs, Co.

В якості сорбенту для очищення стічних вод та водосховищ [27]. Проведено цікаве дослідження [28], у якому з'ясовано поширення вермикуліту на поверхні Марсу, де він відіграє роль індикатора водних змін.

Більшість властивостей, які є перевагою використання вермикуліту, було покращено модифікацією з нанесенням полімеру на поверхню,

детальний опис процесів було викладено у роботах [29]. Для відновлення з комплексних сполук рідкісних металів, такі як церій, було запропоновано [30] біосорбенти – сорбенти, що модифіковано біополімерами, у даній роботі, це спінений вермикуліт з хітозаном. Церій цінний тим, що використовується у виробництві сплавів, каталізаторів, напівпровідників, магнітів, сонячних панелей.

Для вирішення проблеми низької адсорбційної здатності, труднощів, що виникають під час приготування адсорбентів катіонів цезію було створено [31] методом *in situ*: композит вермикуліт/гексаціаноферрат, з подальшим дослідженням за допомогою SEM, TEM, TG. Розроблено спосіб приготування адсорбенту з подальшим застосуванням його при очищенні стічних вод.

1.2.3. КЛІНОПТИЛОЛІТ



Кліноптилоліт [8] (від грец. Κλίνω – похилий; φτερόν – перо; λίθος – камінь)



– продукт перетворення вулканічних порід, мінерал, водний алюмосилікат лужних металів з групи цеолітів. За своєю будовою подібний до гейландиту, але має у своєму складі більше мікропористого кремнезему, глинозему та лужних металів.

Завдяки пластинчастій та голкоподібній структурі, яка може забезпечувати більшу площу поверхні є висока спорідненість до аміаку[32]. Ефективність досягає до 82% .

Фізичні властивості

Являє собою моноклінні тектосилікатні кристали з кольоровою гамою від білих та світло-зелених до червоних відтінків. Має твердість за шкалою Мооса 3,5 – 4. Питома вага від 2,1 до 2,2. Утворюється внаслідок переходу уламків вулканічного скла у туфі до кристалічного стану.

Хімічні властивості

Вмісту натрію у кліноптилоліті, загалом, вище вмісту калію. Але існують винятки, де у зразках може переважати вміст калію над натрієм [33]. Оскільки цеоліти мають аніонний каркас, вони поглинають лужні та лужноземельні іони, для стабілізації електричного заряду.

Поширеність

Загалом зустрічається у базальтових породах, андезитах та ліпаритах. Вперше був знайдений та описаний у 1969 році у пласті Барстоу штату Каліфорнія. Поширений у Болгарії [33].

Різновиди

Може утворювати цілий ряд з гейландитом, такі як кліноптилоліт-Са, кліноптилоліт-К та серія твердих розчинів кліноптилоліт-На.

Сфери застосування

Широкий спектр використання мінералу зумовлено його технічною гнучкістю, стійкістю до дії кислот, лугів, високих температур, агресивних середовищ та іонізуючого опромінення; має селективність до великих катіонів лужноземельних металів.

Широкий науковий інтерес зосереджено на іонообмінній здатності мінералу, добре діє як молекулярне сито, що має високу іонну спорідненість до іону амонію (NH_4^+). Прикладом використання цієї здатності є датчик на сечовину на основі ферментів [34].

Є добавкою до будівельних матеріалів, наповнювач ґрунтів у садівництві, добавка до кормів для рогатої худоби, добавка у продуктах побуту, осушувач, помічник у екологічних девайсах, при охороні навколишнього середовища, водоймищ.

Використовувався під час ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС у якості іонообмінника на очисних спорудах для очищення від радіонуклідів стічних вод та ґрунту [35].

У якості підкорму та іонообмінника у кишковому тракті, рогатої худоби, для виведення з її організму радіоактивних сполук цезію. У Євро

Союзі кліноптилоліт продається як лікарський засіб недоказової медицини, не схвалений як БАД (біологічно активна добавка) із-за Постанову про нові харчові продукти [36].

У статті [37], присвяченій вченому хіміку, члену-кореспонденту НАН України, Тарасевичу Ю.І., описано про реалізацію, для нафтової галузі, технології отримання і застосування нафтопоглинаючого перлітового адсорбенту «Жемчуг», кліноптилоліту для очищення питної води, адсорбентів для очищення промислових стічних вод тощо. Всі дослідження вчений проводив на базі Інституту колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського, у якому він працював. Останні роки своєї роботи присвятив розробці технології очищення підземних вод від іонів двовалентного марганцю та заліза.

Цеоліти є дієвими сорбентами важких металів з водних розчинів, проте сорбційні властивості цих алюмосилікатів у водних розчинах лантаноїдів не достатньо вивчена [38].

У закарпатського кліноптилоліту сорбційно-активним центром для іонів важких металів є, у своїй більшості, ОН-групи. Сорбційні властивості кліноптилоліту залежать від попередньої термічної обробки. У статті [39] було проведено низку досліджень та встановлено оптимальне значення рН як ідеальну умову та посилення природних сорбційних властивостей.

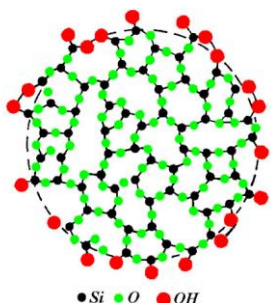
Важкі метали проникають з промислових підприємств у стічні води, де їх наявність є небажаною, бо там поглинаються фітопланктоном, і після чого потрапляють по харчовому ланцюжку до організму людини [40, 41]. Через досить хороший ефект обробки поверхні, низьку вартість, кліноптилоліт придатний для адсорбції іонів важких металів Pb^{2+} і Cd^{2+} , Zn^{2+} і Cu^{2+} [42]. Висока температура впливає на покращення адсорбційної здатності [43]. Може бути хорошою альтернативою активованому вугіллю [44].

У дослідженні [45], що показали максимальну ефективність поглинання, 96,3 %, яка була отримана з дозою кліноптилоліту 0,05 г, здійснено очистку свердловини від іонів Рb.

1.2.4. СИЛІКАГЕЛЬ



Силікагель – це висушений гель метасилікатної (метакремнієвої) кислоти, що має внутрішньорозгалужену будову. За зовнішніми ознаками твердий,



має сферичну, неправильну форму, злегка прозорий, склоподібний, гранульований, добутий синтетичним шляхом з силікату натрію.

Загальний опис хімічної формули

Загальна хімічна формула: $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Поверхня силікагелю вкрита гідроксильними групами, від кількості та концентрації яких залежать адсорбційні властивості. Кремнезем, завдяки наявності силанольних функціональних груп та їх гідрофільному характеру, здатний фізично адсорбувати воду.

Фізичні властивості

Термостійкий, інертний. Напівпрозора тверда речовина, що володіє адсорбційними властивостями відносно газу та рідин. Забарвлення може досягати жовтуватого-коричневого відтінку за наявності оксиду алюмінію або заліза. Його властивості переважають над властивостями глинозему та цеолітів. Ступінь поглинання води від 25 до 30%, а вміст води до 2%. Всі види силікагелю є вибухо- та пожежобезпечними. Відноситься до 3 класу небезпеки [46].

Хімічні властивості

Нерозчинний у воді та інших органічних розчинниках. Добре розчинний у розчинах сильних лугів та у плавиковій кислоті.

Модифікація поверхні силікагелю за допомогою органічних радикалів з характерно вираженими кислотними або основними властивостями веде до отримання специфічних адсорбентів, що здатні до вибіркового поглинання речовин кислотного чи основного характеру, що є для них активними центрами адсорбції.

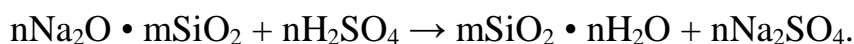
Різновиди

За розміром пор виокремлюють силікагель з дрібними порами (менше 1,5 – 2,0 нм) та з великими порами (більше 4,0 – 5,0 нм). За сферами використання поділяють на силікагель з осушувачем, для аналізу, для сушки в упаковці, з абсорбентом, для носія каталізатора та спеціальний силікагель.

Синтез. Методи отримання

Процес синтезу проходить через стадію отримання золю метакремнієвої кислоти, охолодження, дозрівання та подальша обробка готової сировини.

Промисловим способом добування є дія сульфатної кислоти на розчинне скло з подальшим гелеутворенням, промиванням, амідуванням, сушінням, просіюванням. Отримання відбувається за схемою реакції:



Сфери застосування

Широкий спектр використання силікагелю як у домогосподарствах, так і на підприємствах у якості осушувача та абсорбера газів, дегідратації та очистки органічних сполук, носія каталізаторів, у хроматографічному аналізі, контроль вологи для взуття та електротехніки.

Наявність на поверхні високодисперсного кремнезему структурних гідроксильних груп та сорбованих молекул води визначає його адсорбційні властивості. При модифікації кремнезему гексаметилдисилазаном надає його поверхні часткового або повністю гідрофобного характеру, що таким чином регулюють його властивості [47].

У статті [48] висвітлено вирішення одразу двох глобальних проблем: переробка та утилізація використаної скляної боросилікатної тари та очищення за їх допомогою води від Zn.

У статті [49] описано процес вирощування кристалів (CdMgO) за допомогою силікагелю. Можливо цей досвід буде удосконалено та застосовано для вилучення сполук Cd з питних джерел, де його наявність є небажаною.

Метою наступної роботи [50] було поєднання властивостей ПАР,

наночасток та силікагелю у одній системі для видалення іонів Cu^{2+} з водного розчину.

1.3. МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ МІНЕРАЛІВ НАНЕСЕННЯМ НА ЇХ ПОВЕРХНЮ ПОЛІМЕРУ

Найпоширенішими способами нанесення полімерів на поверхні мінералів є фізична та хімічна фіксація, золь-гель метод та *in situ* іммобілізація, неорганічна модифікація за допомогою кислотної активації та катіонного обміну.

У ролі поверхні виступають природні мінерали або синтетичні полідисперсні матеріали.

Фізична адсорбція — збільшення концентрації речовини на межі поділу двох фаз, зумовлене дією міжмолекулярних сил. Метод фізичної адсорбції полімеру на поверхню мінералу зводиться до адсорбції попередньо синтезованих полімерних плівок з розчину, при цьому закріплення полімеру відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків, дія Ван-дер-Ваальсових сил, диполь-дипольної взаємодії тощо [51]. При цьому цей процес не призводить до зміни структури хімічного зв'язку. Елементарна стадія фізичної адсорбції з газової фази не включає енергію активації.

Перевагами методу є простота проведення методу, недоліками будуть слабкі міжмолекулярні зв'язки, вірогідність переходу полімеру до розчину з поверхні носія, як наслідок неможливість повторного використання композиту.

Метод хімічного прищеплення полімеру на носії (хімічна модифікація поверхні) полягає в утворенні ковалентних зв'язків між поверхнею та неорганічною сполукою. Таким чином, можна впливати та посилювати електричні, сорбційні та каталітичні характеристики. Ці властивості можуть залежати не тільки від природи носія, а й від того, як закріпиться на поверхні полімер.

На прикладі кремнезему застосовують два способи модифікації його поверхні: закріплення на поверхні шляхом послідовних хімічних перетворень та пряма хімічна взаємодія полімеру з гідроксильними групами носія.

Золь-гель метод являє собою процес отримання неорганічних або композитів полімерних матеріалів з колоїдних дисперсій (золів). У результаті, усі продукти реакції набувають властивостей наноматеріалів.

Перевагами даного методу є можливість проведення синтезу за низьких температур, коригування кількості та структуру носія тощо. Недоліками є непередбачуваність перебігу реакції.

In situ [52] (від лат. – на місці) – поняття, яке вживається у багатьох наукових галузях. У хімічній інженерії *in situ* відноситься до промислового підприємства «операції або процедури, які виконуються безпосередньо на місці». Наприклад, каталізatori, що вже вичерпали свої ресурси, в промислових реакторах можна регенерувати на місці (*in situ*), не виймаючи їх із реакторів.

У хімії *in situ* означає «у реакційній суміші». Існує достатня кількість нестабільних молекул, які мають бути синтезовані *in situ* (тобто присутніми у реакційній суміші, але не можуть бути звідти відокремлені) для використання за різними призначеннями.

Метод *in situ* іммобілізації є єдиним методом отримання шарів полімеру на порожнинних носіях [53]. Метод полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару у присутності неорганічного носія.

Перевагами методу є одностадійність, доступність, самоорганізація, простота, альтернатива іншим методам. Недоліком є непередбачуваність будови прошарку на носії [54].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез барвника 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихіноліну

13,81 г (0,1 моль) 4-нітроаніліну розчиняємо при нагріванні у 150 мл H_2O та 40 мл HCl (1:1) і при інтенсивному перемішуванні, за допомогою магнітної мішалки, охолоджують до 0...-5°C кубиками льоду. Поступово при інтенсивному перемішуванні додаємо, за допомогою відрегульованої ділильної лійки, по краплях 6,9 г (0,1 моль) NaNO_2 розчинений у мінімальній кількості води. Перевіряємо пробу на наявність діазосполуки $\text{pH} \leq 7$ (кисле).

За допомогою йодокрохмального паперу визначають закінчення реакції діазотування. Якщо реакція діазотування закінчилась, то в розчині повинен міститися надлишок нітратної кислоти (HNO_3), який викликає забарвлення йодокрохмального паперу (посиніння або почорніння). Якщо забарвлення не виникає, додають ще розчин натрій нітрату і повторюють пробу з йод крохмальним папером.

Поступово діазорозчин додаємо до 14,52 г (0,1 моль) 8-оксихіноліну охолодженого до 0°C → впродовж наступних 24 годин випадає темно-коричневий осад → фільтруємо, висушуємо → отримуємо вихід готового барвника 30 г, що відповідає 100% теоретичного розрахунку.

Примітка: для підтримки низької температури, під час проведення синтезу, додають лід.

Отримання хлорангідриду метакрилової кислоти

У колбу об'ємом 500 мл з розгалуженим дефлегматором заввишки 35 см, відвідна трубка якого з'єднана з низхідним холодильником, вносимо 44,35 мл (0,5 моль) метакрилової кислоти та 116 мл (1 моль) хлористого бензоїлу та гідрохінон як інгібітор на кінчику шпателя. Суміш нагріваємо на масляній бані до слабкого кипіння і відганяємо метакрилат хлорид, що утворився до досягнення у парах 100 °C. Сирий метакрилат хлорид переганяємо з колби з дефлегматором, збираючи фракцію з $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 95...97^{\circ}\text{C}$

Перебіг синтезу здійснили в одну стадію.

Метакрилювання барвника (синтез мономеру)

29,4 г (0,1 моль) барвника 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихіноліну розчиняємо у тетрагідрофурані, охолоджуємо, перемішуємо за допомогою магнітної мішалки, додаємо 20,2 г (0,2 моль) 28 мл триетиламін і після цього повільно, по краплях додаємо 20,9 г (0,2 моль) 19,4 мл хлорангідриду метакрилової кислоти. На 1 годину ставимо перемішуватись, після чого залишаємо це все на ніч. Через добу виливаємо суміш у воду і залишаємо на 24 години. А на наступний день отриманий осад 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату фільтруємо та висушуємо.

Отримали вихід продукту 27,3 г, що відповідає 93% теоретичного розрахунку.

Кополімеризація з метилметакрилатом

18,4 г (0,05 моль) барвника розчиняємо і додаємо 16,02 мл (0,15 моль) 15,02 г метилметакрилату та 0,668 г ДИНІЗу (динітрил азобісізомаєсної кислоти) (2% від ваги кополімеру) та 150 мл тетрагідрофурану. Гріємо при інтенсивному перемішуванні впродовж 10 годин. Охолоджуємо та висаджуємо у ізопропанол та залишаємо на 24 години. Випадає осад кополімеру, *полі-[5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату]*, який фільтруємо та висушуємо. Отримуємо вихід продукту 29,03 г, що відповідає 89% від теоретичного розрахунку.

Модифікація мінералів та силікагелю методом фізичної адсорбції

Кожен зразок мінералів, який попередньо було розтерто у ступі до борошноподібної маси. У 4 колби вносимо окремо кожен зразок носія, додаємо кополімер, *полі-[5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилат]*, який пропорційно складає третину маси (таблиця 2), заливаємо 50 мл тетрагідрофурану і ставимо все це на магнітну мішалку з нагрівом впродовж 5 годин при $t^{\circ} = 60^{\circ}\text{C}$.

У роботі було застосовано силікагель виробництва компанії Merck (з діаметром фракції 0.1–0.2 мм та питомою поверхнею 447 м²/г).

Після 5 годин кополімеризації виливаємо отриману масу на



годинникове скло, залишаємо всі 4 зразки під тягою до повного висихання маси від розчинника. Отриманий композит



легко відстає від скла, дуже пухкий.

Зважуємо кожен зразок та розраховуємо теоретичний вихід продуктів реакції.

Таблиця 2.

Співвідношення носія до кополімеру

Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
1 : 3	1 : 3	1 : 3	1:3
Кополімер (3,0545 г)	Кополімер (4 г)	Кополімер (2,8329 г)	Кополімер (3,4212 г)
+	+	+	+
Сапоніт (9,1635 г)	Вермикуліт (12 г)	Кліноптиноліт (8,5г)	Силікагель (10,26 г)
+	+	+	+
50 мл тетрагідрофурану	50 мл тетрагідрофурану	50 мл тетрагідрофурану	50 мл тетрагідрофурану
Вихід продукту та % від теоретичного розрахунку			
12,035 г (98,5%)	15,825 г (98,9%)	11,06 г (97,59%)	12,956 г (94,69%)

Усі 10 зразків вихідних та модифікованих композитів було досліджено на ІЧ-спектрометрі “Spectrum BX” (Perkin Elmer, Німеччина) в області 500–4000 см⁻¹ у таблетках KBr.

Відсотковий вміст кополімеру у складі синтезованих композитів оцінювали за результатами термогравіметричного аналізу, дані якого були отримані на синхронному TG/DTA аналізаторі “Shimadzu DTG-60 H” (Shimadzu, Японія). в області температур 15–1000°C зі швидкістю нагрівання зразків 10 град/хв.

Термостабільність зазків визначали за допомогою приладу “STA 449

Jupiter F1” (Netzsch, Німеччина). Зразки (маса ~ 7 мг) нагрівали зі швидкістю 10°C/хв. У інтервалі температур 30 – 1000°C у атмосфері синтетичного повітря (50 мл/хв) у глиноземному тиглі. Як еталон використовували порожній тигель з Al₂O₃. Дані збирали та обробляли за допомогою програмного забезпечення NETZSCH Proteus версія 6.1.

Значення питомої поверхні та середній діаметр пор розраховували за даними ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за допомогою програмного забезпечення сорбтометра “ASAP 2420 V1.01” (Micromeritics, США). Перед вимірюванням проводилася дегазація зразків при 60°C протягом 24 годин.

Морфологія поверхонь модифікованих мінералів кополімером було досліджено електронним мікроскопом “SEM LEO 1430 VP” (скануючої електронної мікроскопії).

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

У попередній роботі на кафедрі [55] було здійснено *in situ* іммобілізацію полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту. Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували в статичному режимі. Факт іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного мінералу та синтезованого композиту.

Встановлено сорбційну здатність до іонів металів за рахунок участі атомів кисню, азоту у складі полімеру. У порівнянні, з вихідним вермикулітом спостерігали збільшення у 3 рази сорбційної ємності модифікованого вермикуліту щодо іонів Cu²⁺, та, майже, без особливих змін щодо іонів Pb²⁺.

Метою нашої роботи було одержання полімер-мінеральних композитів методом фізичної адсорбції полімеру на мінерал та порівняльна

характеристика сорбційних властивостей щодо іонів важких металів Cu(II), Pb(II) та Fe(III). У даній роботі для цього було синтезовано кополімер, у складі структурних ланок якого, наявні оксихінолінові, азо- та нітро- групи, в яких атоми Нітрогену є потенційними лігандами, які повинні підвищити сорбційні характеристики модифікованих мінералів.

Спочатку синтезували (рис. 2) азобарвник 5-(4'-нітро-)фенілазо-8-оксихінолін реакцією діазотування та реакцією азосполучення:

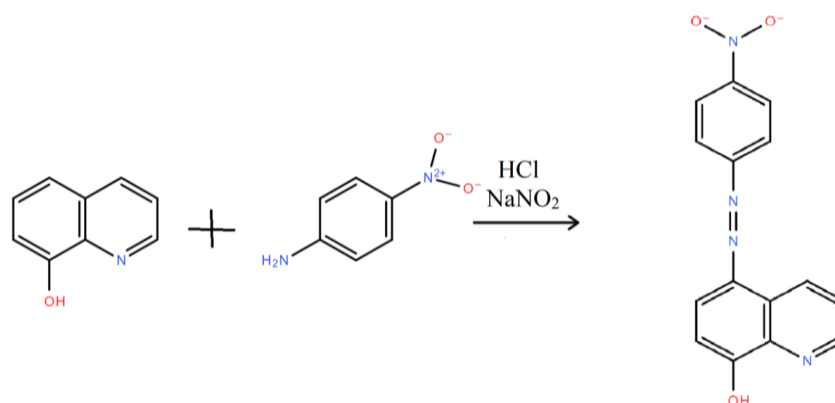


Рисунок 2. Реакція синтезу азобарвника 5-(4'-нітро-)фенілазо-8-оксихінолін

За допомогою ПМР-спектроскопії було підтверджено утворення азобарвника. ¹H NMR (400,5 MHz, DMSO): δ 8.197 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.86 (m, 4H), 7.54 (m, 4H).

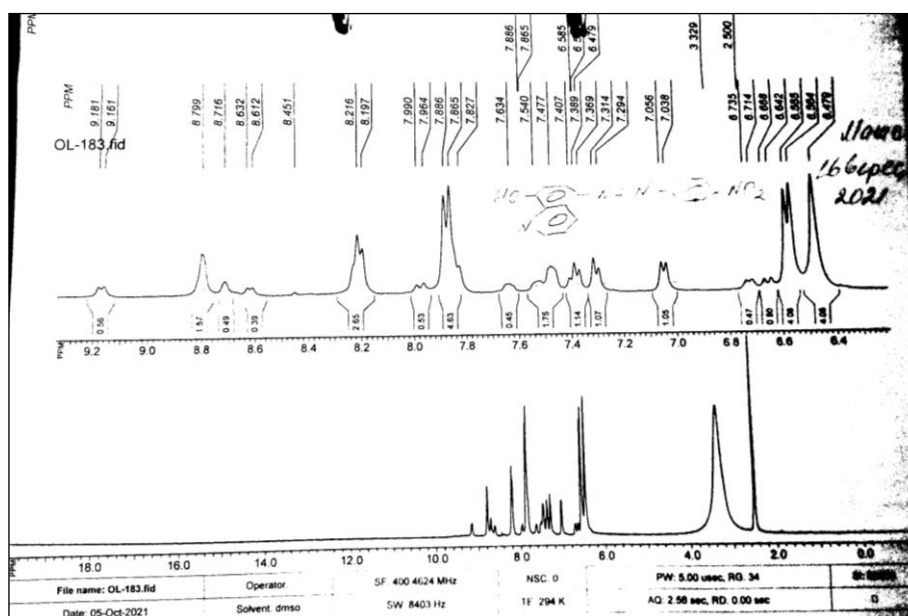


Рисунок 3. ПМР-спектр азобарвника 5-(4'-нітро-)фенілазо-8-оксихінолін

Метакрилюванням 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолін отримано мономер 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилат:

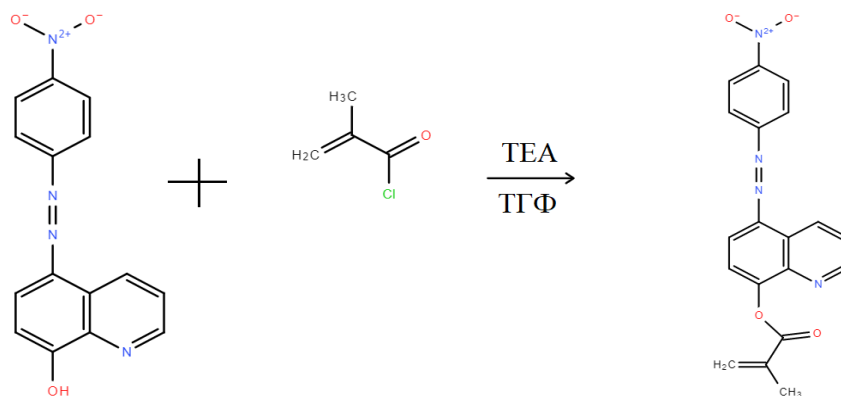


Рисунок 4. Реакція отримання мономеру.

Далі була проведена кополімеризація мономеру з метилметакрилатом (ММА) у співвідношенні 1 : 3 за участі динітрилу азобісізомаєляної кислоти (ДИНІЗ) у тетрагідрофурані (ТГФ):

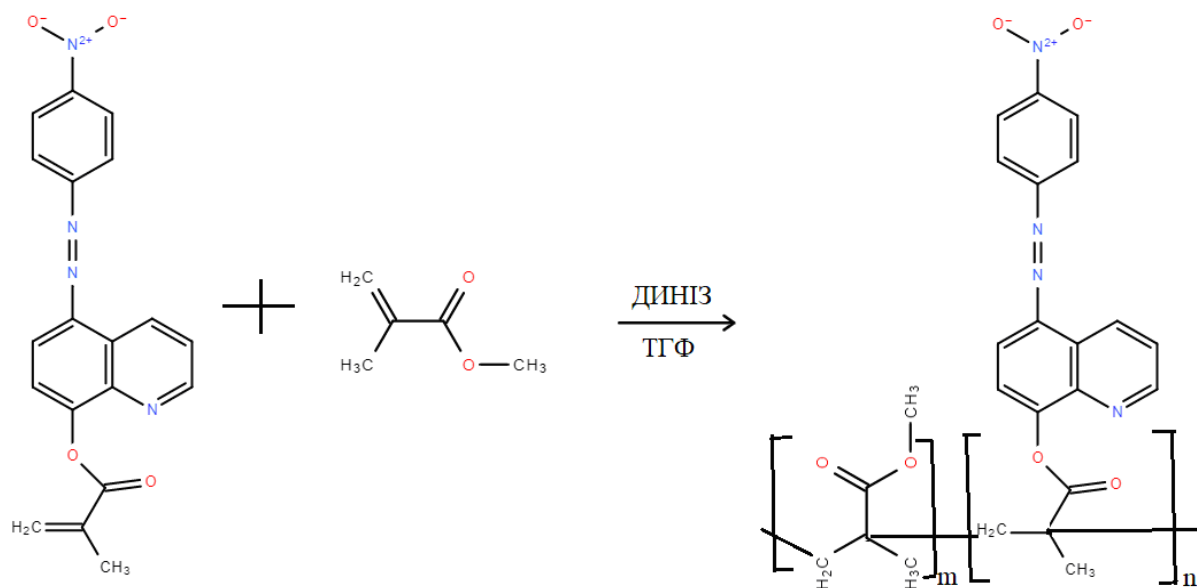


Рисунок 5. Реакція отримання кополімеру.

Синтез мономеру 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату здійснили за реакцією ацилювання 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихіноліну в одну стадію з хлорангідридом метакрилової кислоти (ХМАК) у присутності триетиламіну (ТЕА) як акцептора хлороводню. Структуру отриманої сполуки

було підтверджено ПМР-спектроскопією.

^1H NMR (400,5 MHz, DMSO): δ 8.133 (d, 2H), 8.10 (s, 3H) 7.973 (d, 2H), 5.904 (2H), 1.985 (s, 3H).

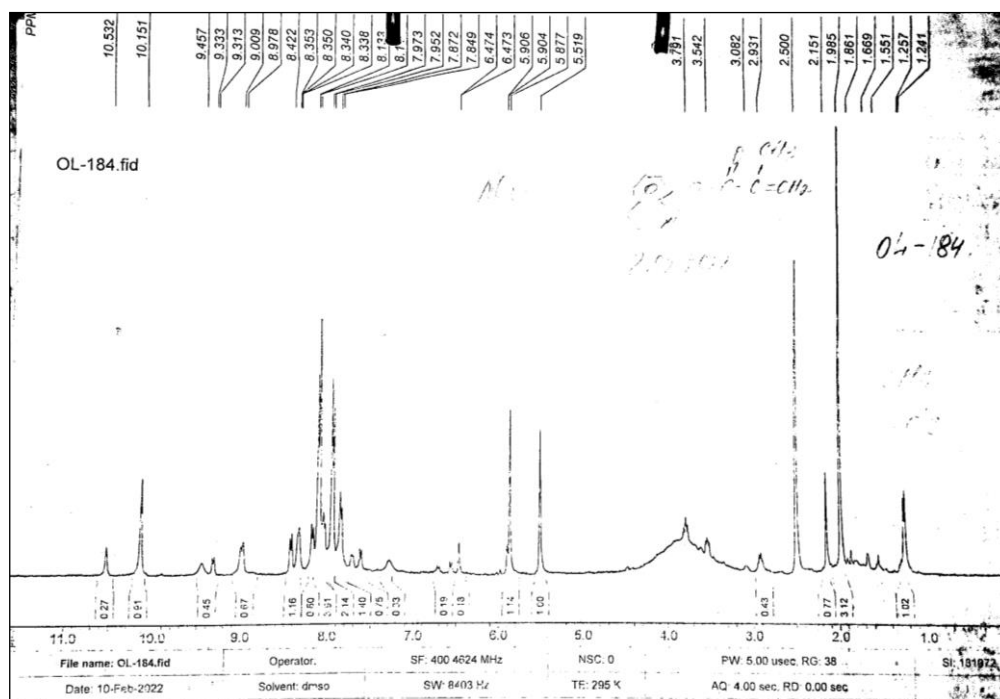


Рисунок 6. ПМР-спектр мономеру 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату

Далі було проведено кополімеризацію мономеру 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату з метилметакрилатом (ММА) у присутності ініціатора динітрил азобісізомаляної кислоти (ДИНІЗ) у тетрагідрофурані.

Структуру отриманого кополімеру було підтверджено ПМР-спектроскопією.

^1H NMR (400,5 MHz, DMSO): δ 8.106 (d, 2H), 7.919 (d, 4H), 1.739 (d, 4H), 0.747 (s, 3H)

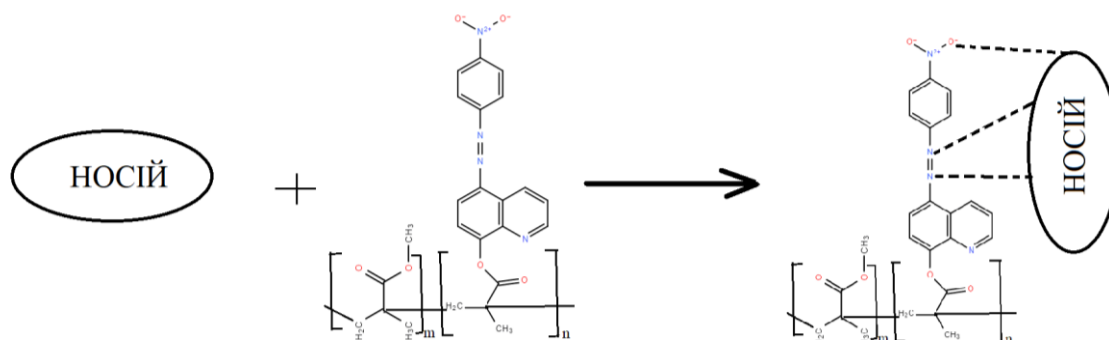


Рисунок 7. Схема нанесення отриманого кополімеру на носії.

Та остання стадія синтезу – це нанесення фізичною адсорбцією отриманого кополімеру на носії (рисунк 7).

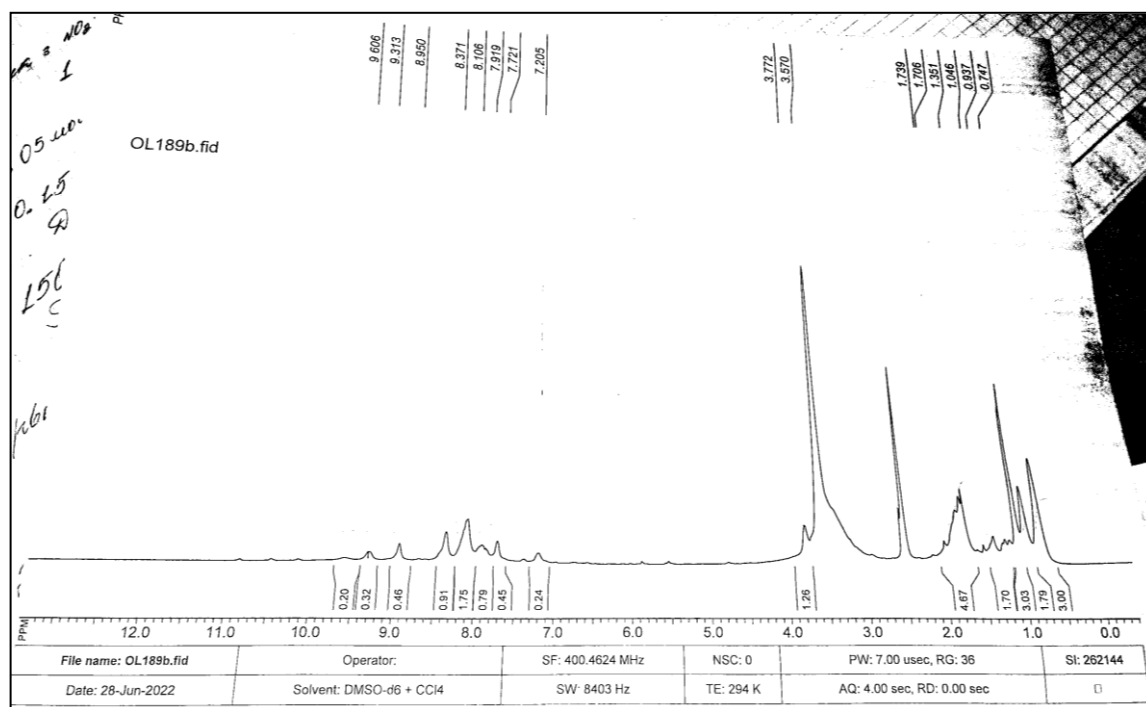


Рисунок 8. ПМР-спектр кополімеру [5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату].

3.1. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ

Процес фізичної адсорбції кополімеру [5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату] з метилметакрилатом на поверхні носіїв підтверджено шляхом порівняльного аналізу отриманих сигналів з даних ІЧ-спектроскопії, на яких видно зміну спектрів отриманих зразків у порівнянні з вихідними мінералами.

На всіх отриманих спектрах модифікованих мінералів (рис. 11-13) чітко видно появу нових смуг поглинання. Є ряд смуг поглинання, які найкраще інформують про наявність кополімеру [5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату] з метилметакрилатом на поверхні носіїв:

- коливання смуг у інтервалі 1730 – 1590 cm^{-1} відповідає валентним смугам С=О-груп;
- коливання у проміжку 1508 – 1340 cm^{-1} відповідають NO_2 – групі;

- інтервал смуг поглинання 1242 – 1152 cm^{-1} відповідає валентним коливанням C–N групи ароматичної системи хіноліну;

- смуги поглинання при 856 cm^{-1} , 752 cm^{-1} відповідають скелетним коливанням =C–H.

Отже, присутність цих смуг поглинання у ІЧ-спектрі модифікованого мінералу може бути доказом наявності у його складі кополімеру [5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату] з метилметакрилатом.

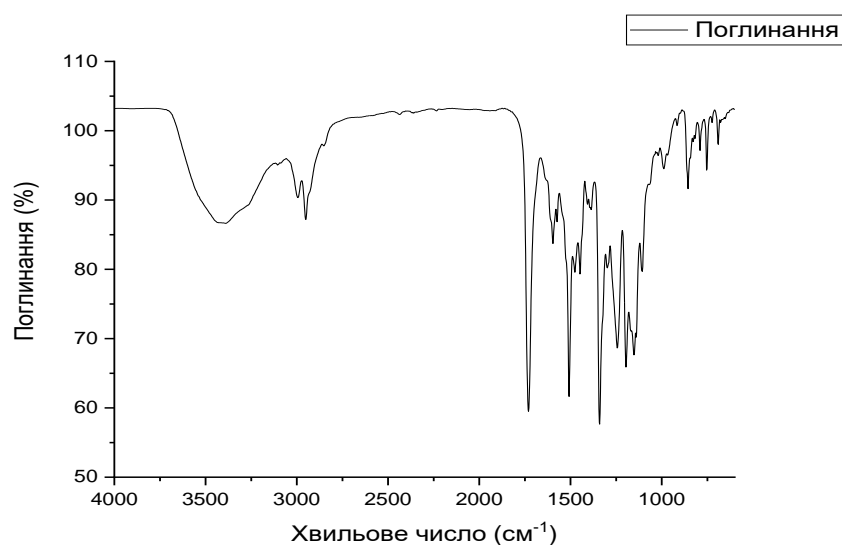


Рисунок 9. ІЧ-спектри мономеру 5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату

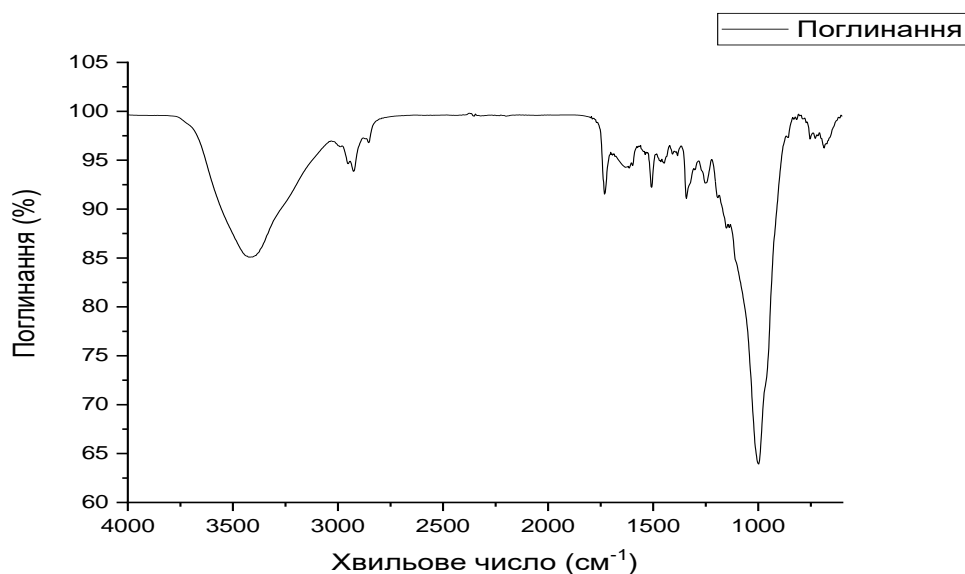


Рисунок 10. ІЧ-спектри кополімеру [5-(4'-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилату] з метилметакрилатом

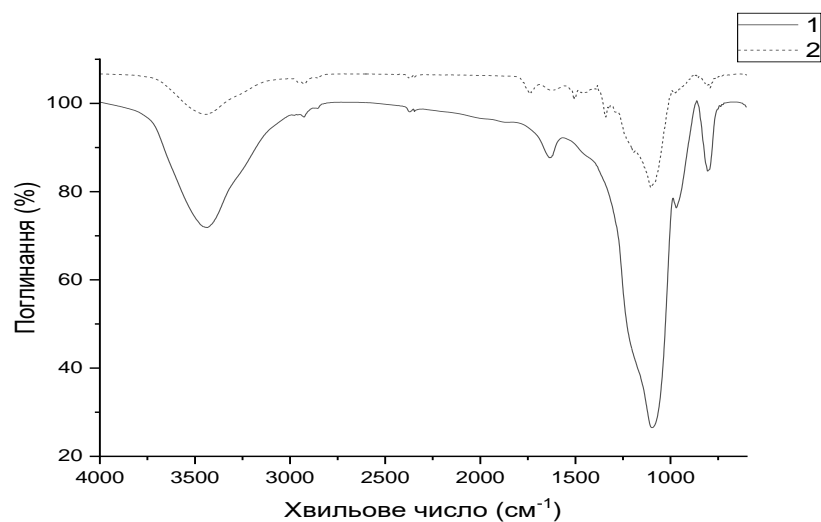


Рисунок 11. ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого (2) силікагелю.

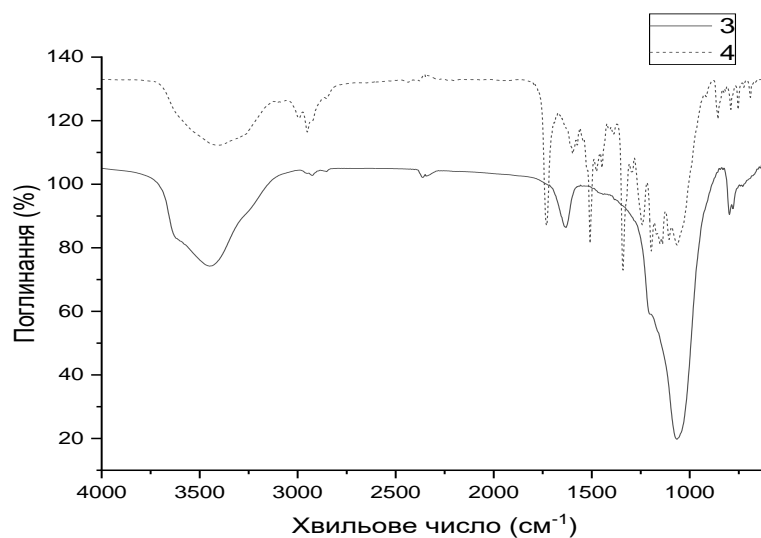


Рисунок 12. ІЧ-спектри вихідного (3) та модифікованого (4) кліноптилоліту.

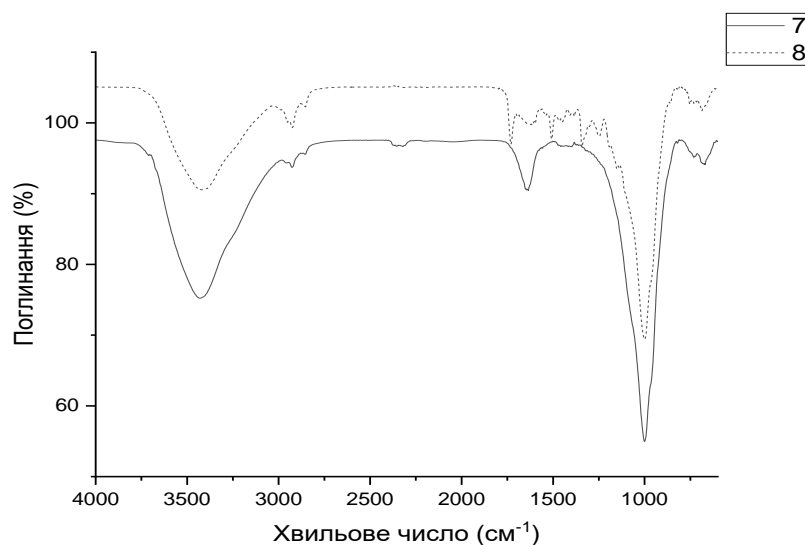


Рисунок 13. ІЧ-спектри вихідного (7) та модифікованого (8) вермикуліту.

3.2. ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Термічний аналіз – один з важливих методів дослідження твердих речовин. Процес термогравіметричного аналізу супроводжується інтенсивною втратою маси зразків (крива DTG) та появою ендотермічного ефекту на кривій DSC. На другій стадії відбувається виділення структурованої води, що супроводжується поступовою втратою маси зразків та зміною характеру кривої DSC, що стрімко починає зростати. На третій стадії відбувається втрата молекулярної води, яка утримується на поверхні мінералу та у порах за рахунок водневих зв'язків з ОН-групами. На четвертій стадії відбувається дегідроксилювання поверхні та відщеплення ОН-груп. Процес завершується руйнацією та аморфізацією кристалічної структури мінералу [56].

За допомогою термогравіметричного аналізу модифікованих мінералів були встановлені концентрації кополімеру, що закріпилися на поруватих носіях. Отримані термограми зображені на рисунках 14-18.

Силікагель

З *рисунку 14* видно, що термодеструкція модифікованого силікагелю відбувається у температурному інтервалі від 65,4°C до 534,6°C, що зумовлено руйнуванням нанесеного кополімеру та втратою структурованої води у складі носію. При цьому втрачається близько 30,37% маси композиту. А найбільші втрати маси спостерігаються у інтервалі при температурах від 230°C до 420°C. Відповідно до *рисунку 15* втрати маси у початковому силікагелі складає 5,39 %. Отже, маса адсорбованого на поверхні силікагелю кополімеру становить 24,98 %.

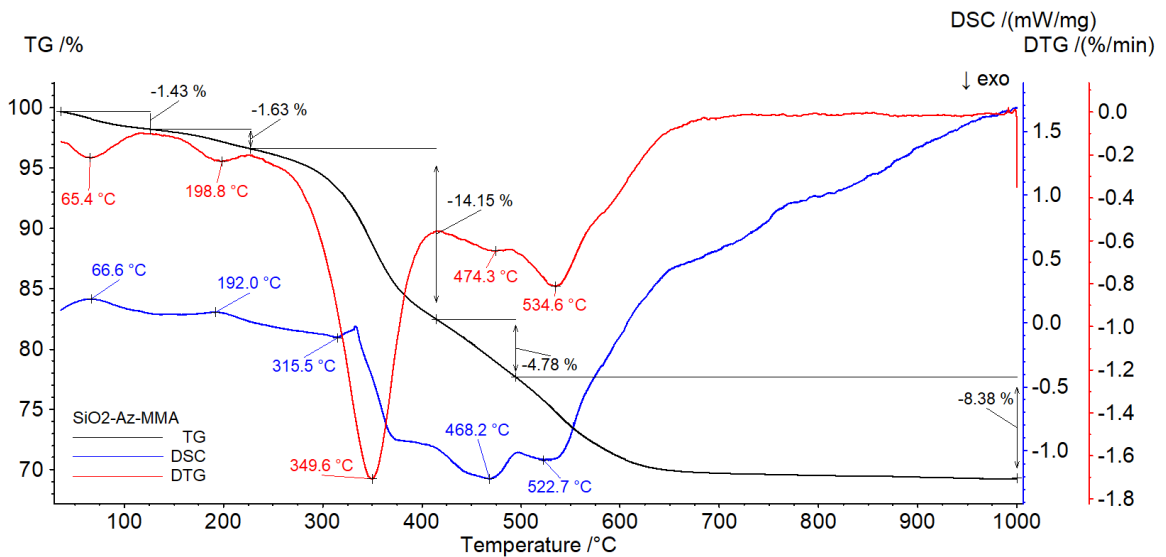


Рисунок 14. Термограма модифікованого силікагелю.

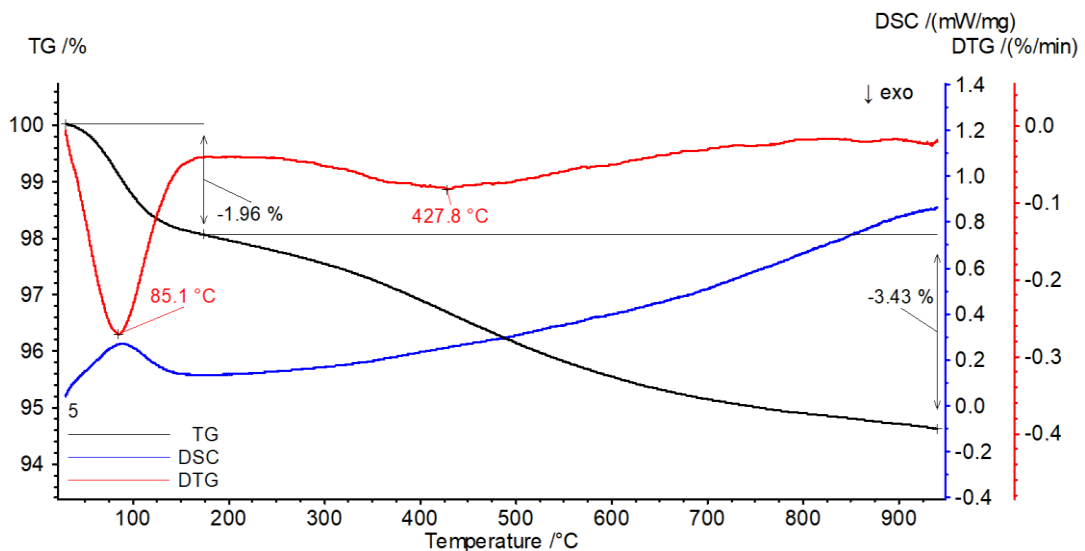


Рисунок 15. Термограма початкового силікагелю.

Кліноптилоліт

З *рисунку 16* видно, що термодеструкція модифікованого кліноптилоліту відбувається у температурному інтервалі від 91,7°C до 496,3°C, що зумовлено руйнуванням нанесеного кополімеру та втратою структурованої води у складі мінералу. При цьому втрачається близько 35,31% маси композиту. А найбільші втрати маси спостерігаються у інтервалі при температурах від 310°C до 410°C. Відповідно до *рисунку 17*

втрати маси у природному кліноптилоліті складає 8,95 %. Отже, маса адсорбованого кополімеру становить 26,36 %.

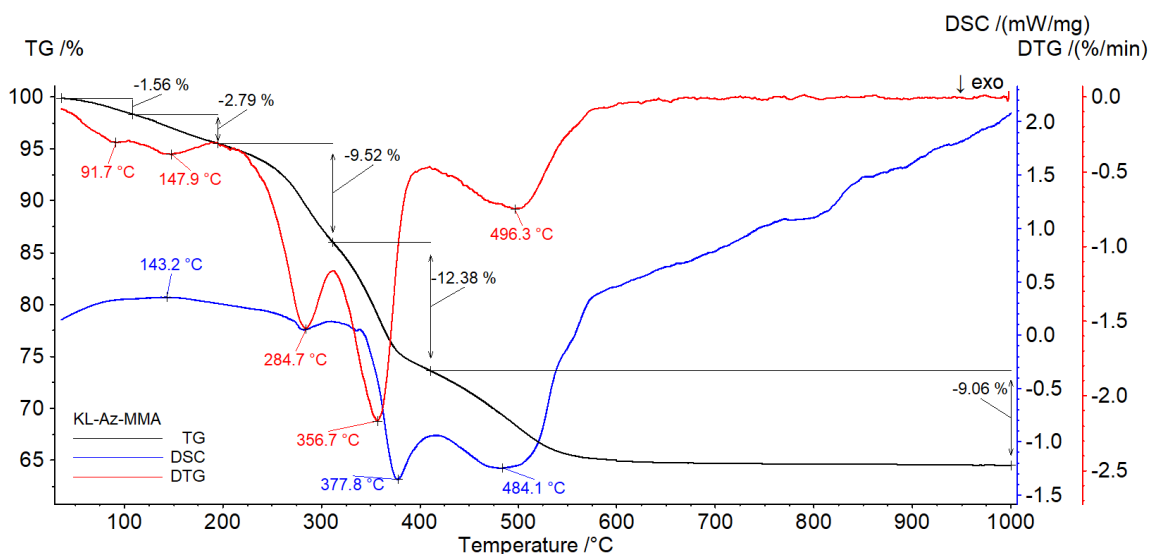


Рисунок 16. Термограма модифікованого кліноптилоліту.

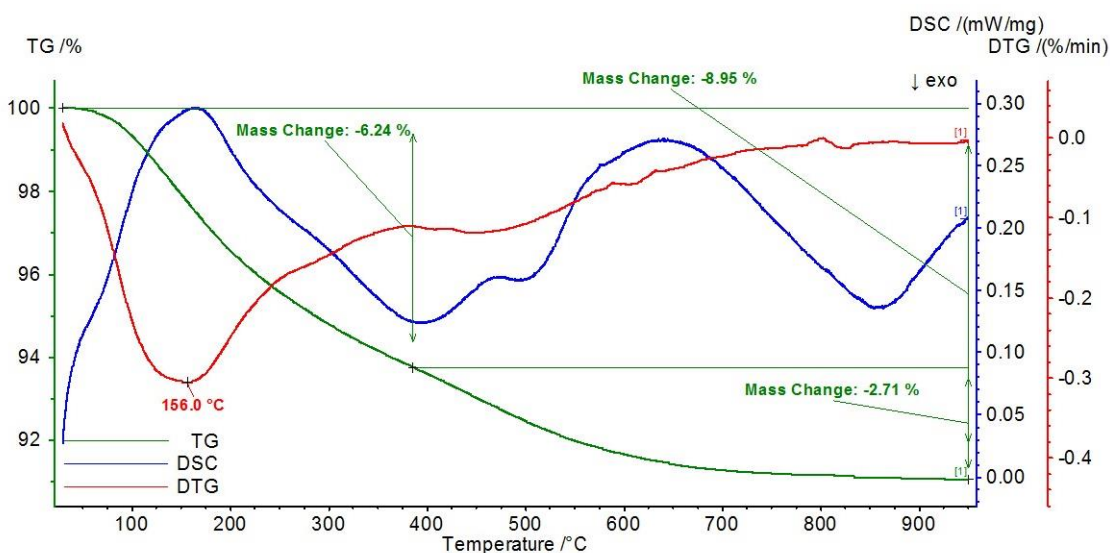


Рисунок 17. Термограма природного кліноптилоліту.

Вермикуліт

З рисунку 18 видно, що термодеструкція модифікованого вермикуліту відбувається у температурному інтервалі від 65,7°C до 444,1°C, що зумовлено руйнуванням нанесеного кополімеру та втратою структурованої води у складі мінералу. При цьому втрачається близько 27,74% маси композиту. А найбільші втрати маси спостерігаються у інтервалі при

температурах від 280°C до 390°C. Втрата маси вермикуліту у аналогічному температурному проміжку складає 18%. Отже, маса полімеру становить 9,74%.

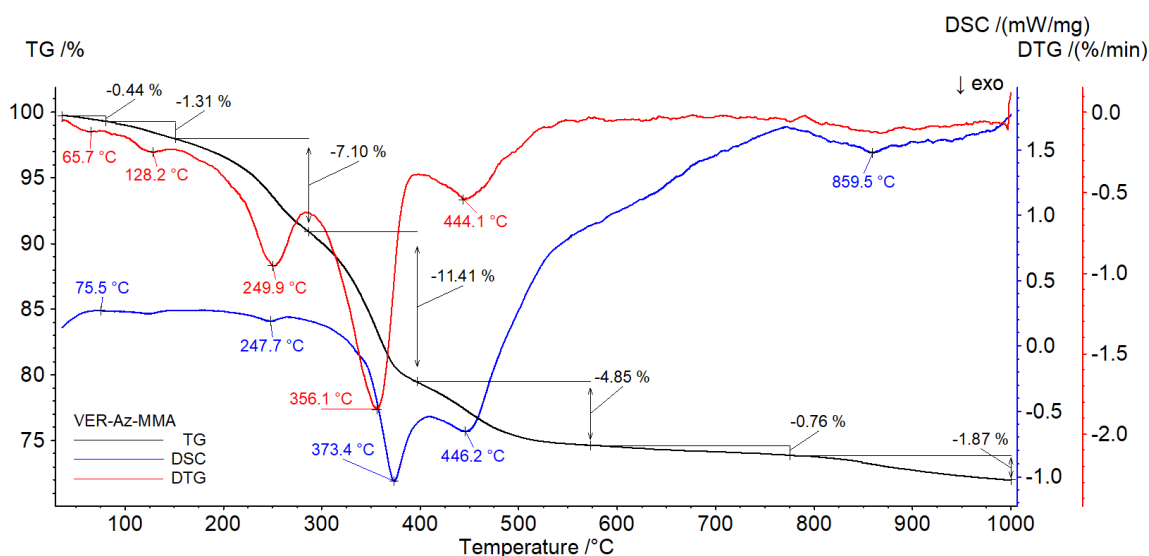


Рисунок 18. Термограма модифікованого вермикуліту.

3.3. СКАНУЮЧА ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ

Як видно з отриманих SEM-фото (рис. 19-24), кополімер на поверхні всіх неорганічних матриць знаходиться острівково, у вигляді білих лусочок та агломератів випуклої форми. При цьому модифікація кополімером в цілому не змінює морфології їх поверхні, а тільки зменшує поруватість.

Силікагель

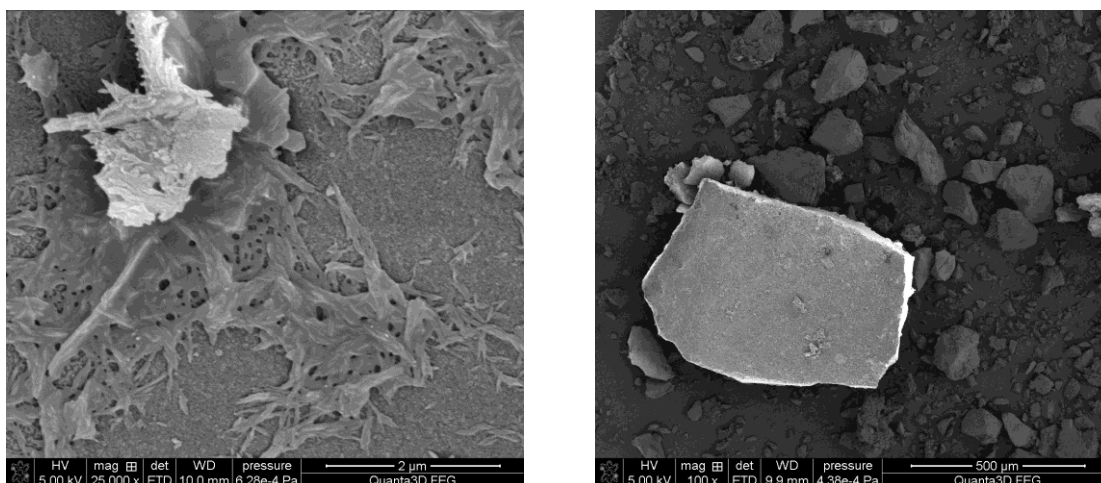
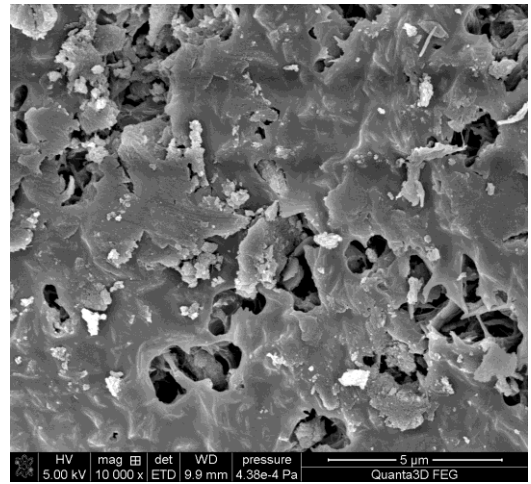
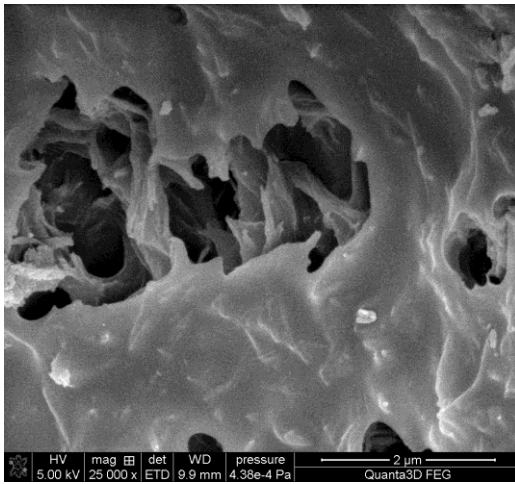


Рисунок 19. SEM-фото поверхні модифікованого силікагелю (збільшення у 25 000 разів (ліворуч) та у 100 разів (праворуч))



*Рисунок 20. SEM-фото поверхні модифікованого силікагелю (збільшення у 25 000 разів (ліворуч) та у 10 000 разів (праворуч))
Вермикуліт*

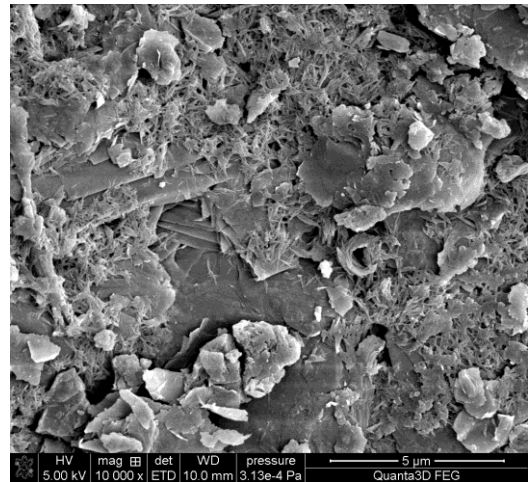
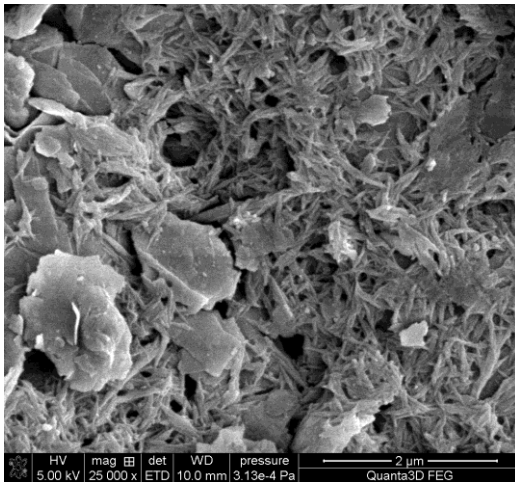


Рисунок 21. SEM-фото поверхні модифікованого вермикуліту (збільшення у 25 000 разів (ліворуч) та у 10 000 разів (праворуч))

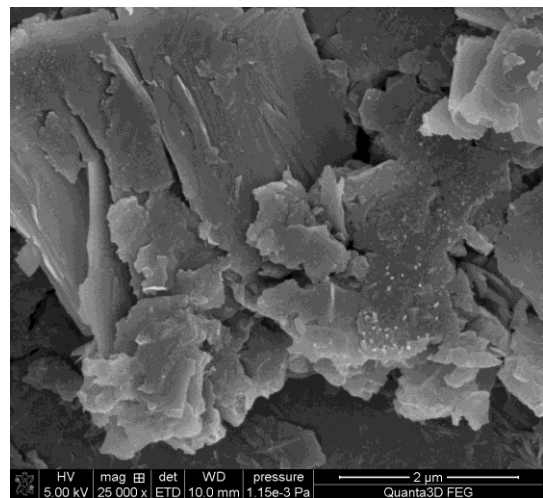
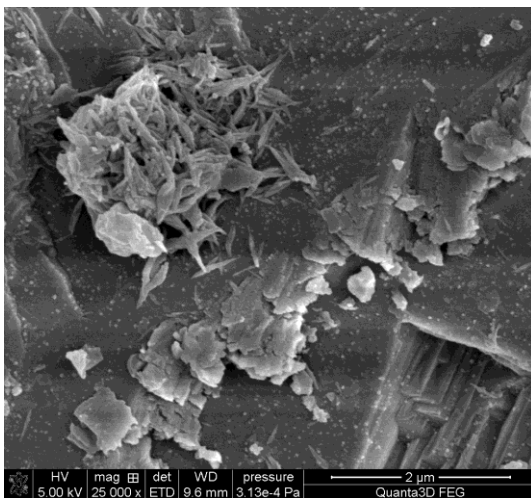


Рисунок 22. SEM-фото поверхні модифікованого вермикуліту (збільшення у 25 000 разів (ліворуч) та у 25 000 разів (праворуч))

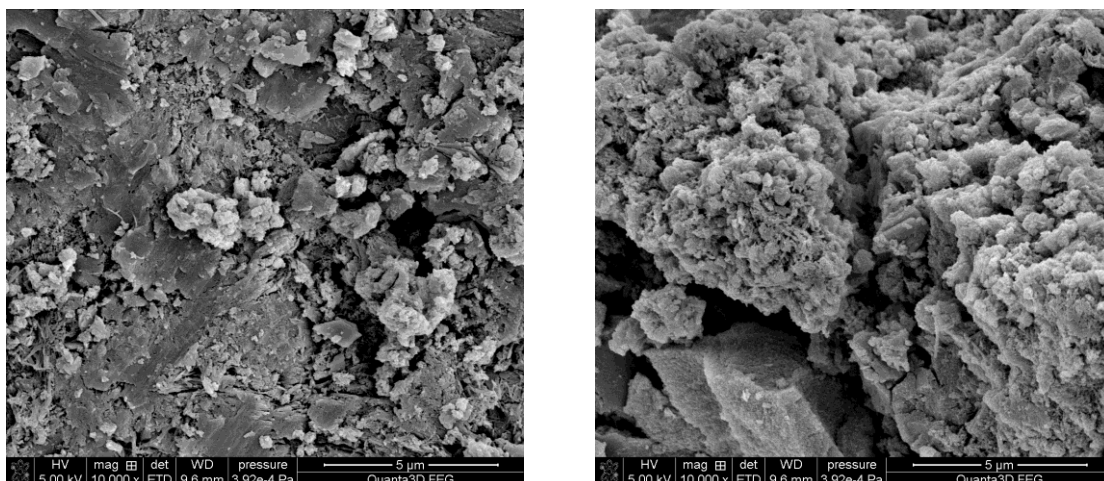


Рисунок 23. SEM-фото поверхні модифікованого кліноптилоліту (збільшення у 10 000 разів (ліворуч) та у 10 000 разів (праворуч))

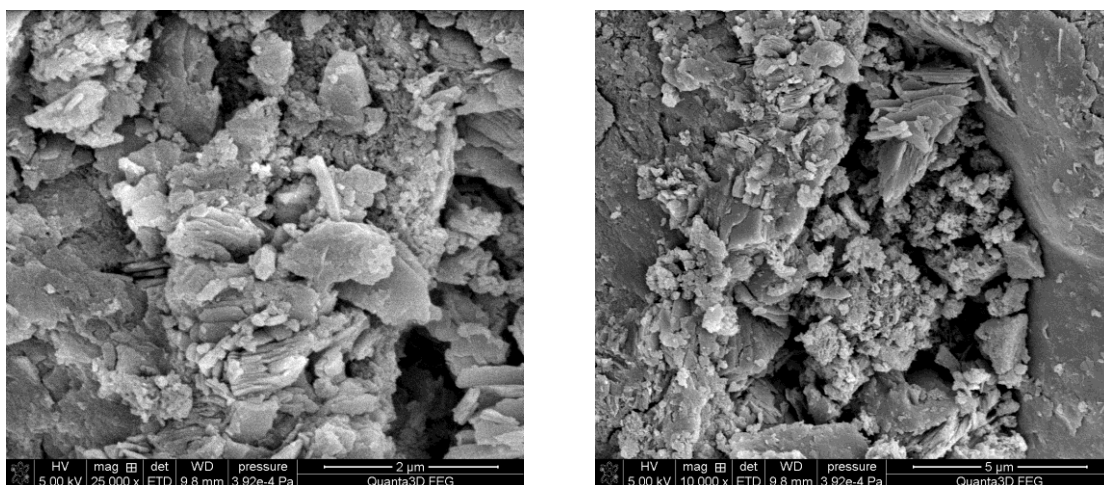


Рисунок 24. SEM-фото поверхні модифікованого кліноптилоліту (збільшення у 25 000 разів (ліворуч) та у 10 000 разів (праворуч))

3.4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОВЕРХНІ НЕОРГАНІЧНИХ НОСІЇВ МОДИФІКОВАНИХ КОПОЛІМЕРОМ.

Для дослідження параметрів поверхні неорганічних матриць після фізичної адсорбції кополімером був застосований метод ВЕТ (низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту). Одержані ізотерми адсорбції-десорбції азоту зображені на *рисунках 25-27*. За даними графіків видно, що ці ізотерми є подібними, що є свідченням того, що структура поверхні мінералів у результаті закріплення кополімеру в цілому не змінюється, і належать до ізотерм IV типу згідно класифікації IUPAC [57].

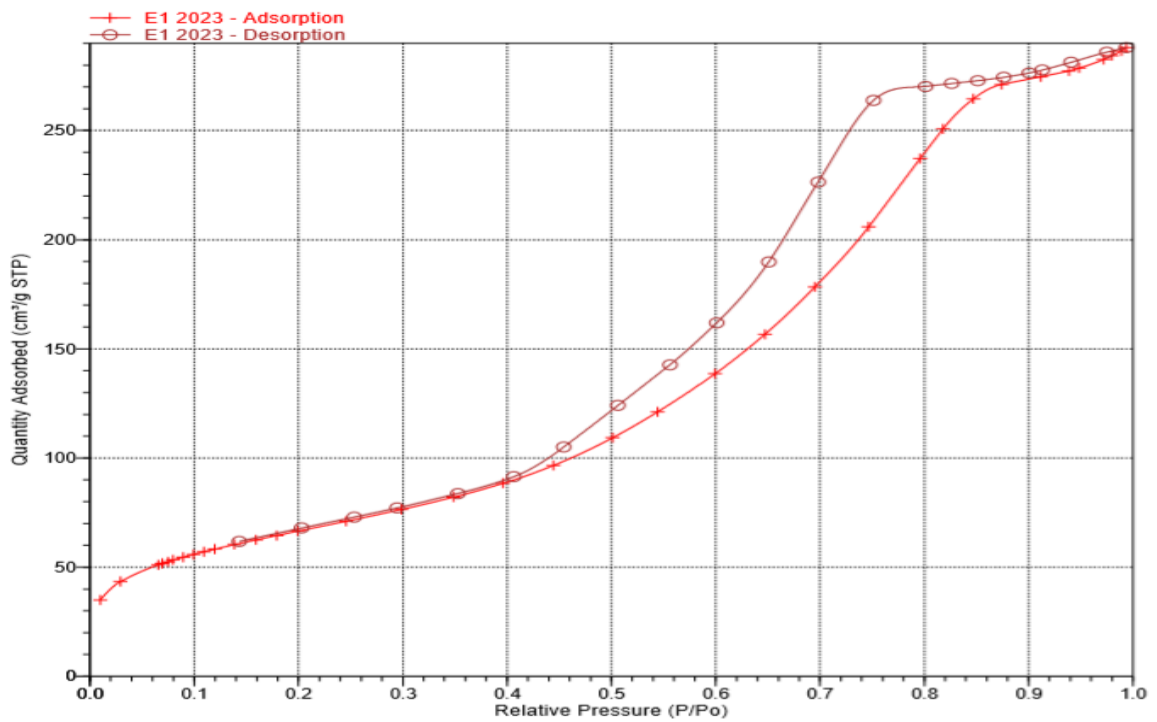


Рисунок 25. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту модифікованого силікагелю.

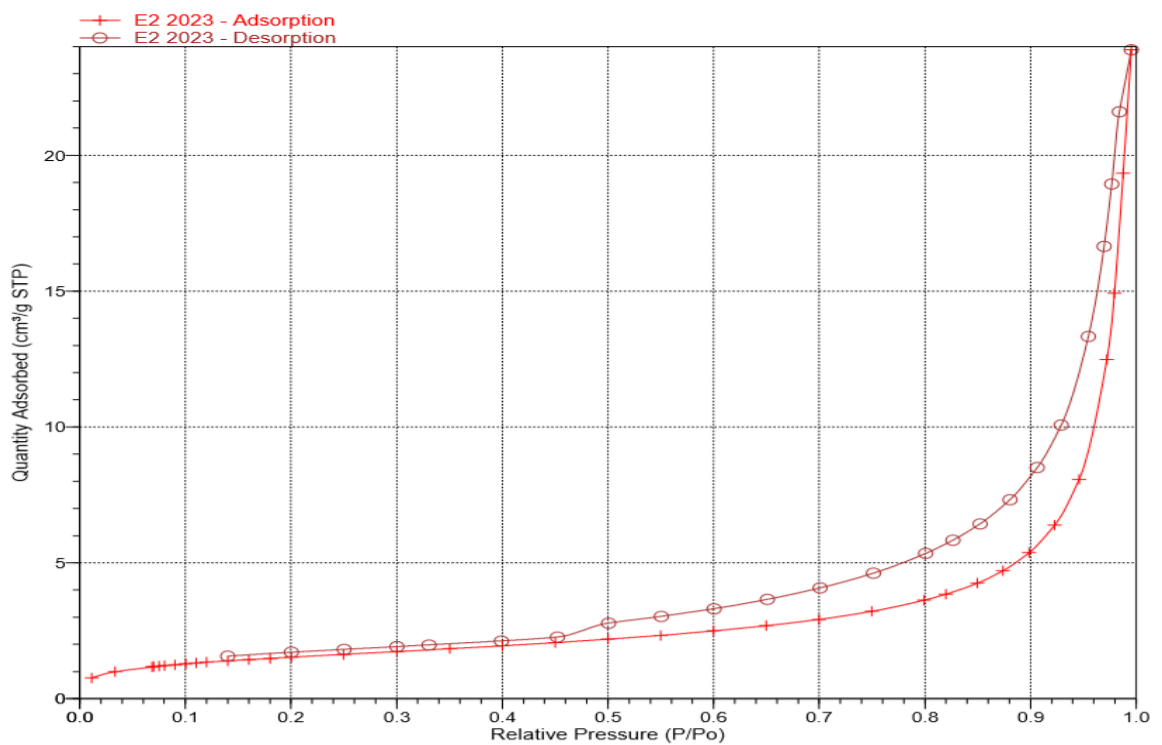


Рисунок 26. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту модифікованого кліноптилоліту.

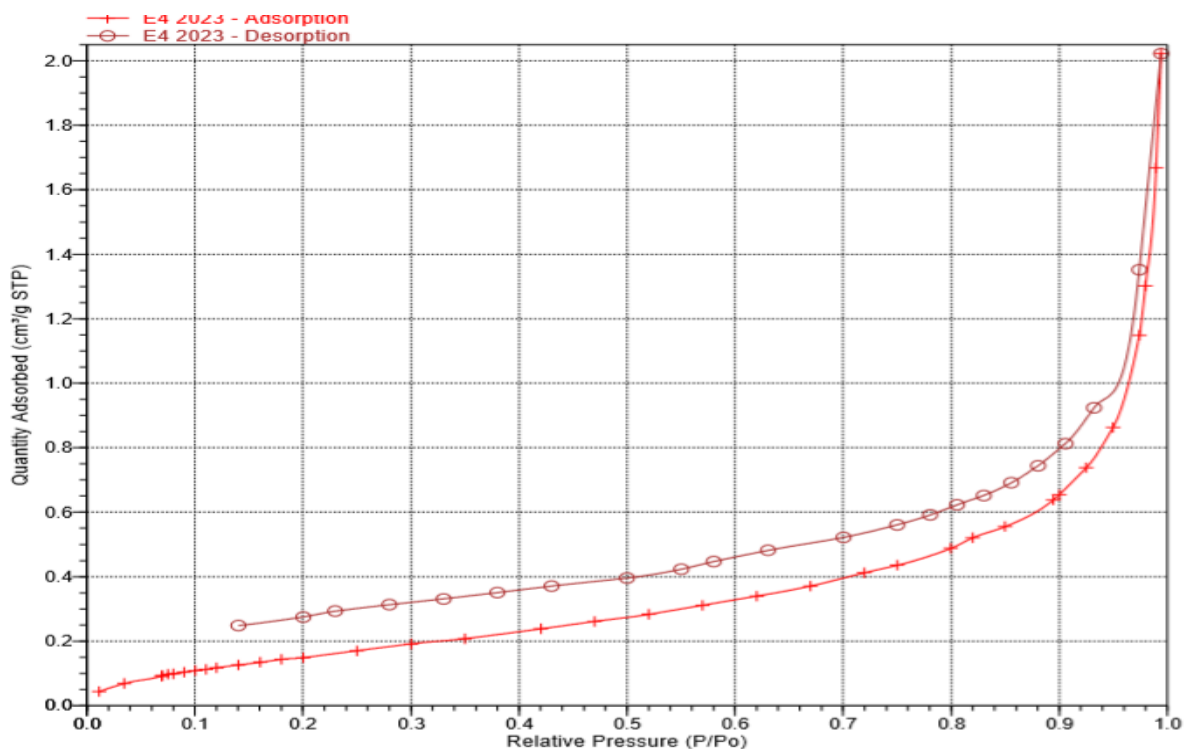


Рисунок 27. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту модифікованого вермикуліту

Таблиця 3.

Зведена порівняльна характеристика параметрів поверхні неорганічних носіїв

Зразок	Площа поверхні, м ² /г			Середнє значення об'єму пор, см ³ /г	Середній значення діаметру пор, нм
	За ізотермою	ВЕТ	Langmuir		
Вихідний силікагель	447,00	463,53	686,91	0,686	5,92
Модифікований силікагель	233,39	242,37	353,68	0,451	6,48
Вихідний кліноптилоліт	13,21	22,61	13,64	0,044	13,41
Модифікований кліноптилоліт	5,32	5,55	8,16	0,037	25,57
Вихідний вермикуліт	-	4,00	-	0,012	10,21
Модифікований вермикуліт	0,56	0,64	1,04	0,003	16,59

Аналізуючи наведені у *таблиці 3* дані можна стверджувати, що після адсорбції кополімеру:

- питома площа поверхні зменшилась 1,9 рази для силікагелю, у 2,7 рази для кліноптилоліту та у 6,25 разів для вермикуліту;
- середній об'єм пор зменшився у 1,5 рази для силікагелю, у 1,2 рази для кліноптилоліту та у 4 рази для вермикуліту;
- середній діаметр пор зростає у 1,1 рази для силікагелю, у 1,9 рази для кліноптилоліту та 1,6 рази для вермикуліту.

Зафіксовані зміни параметрів поверхні та пор твердої поверхні неорганічних носіїв є послідовними наслідками їх модифікації кополімером.

3.5. СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВЕРМИКУЛІТУ, МОДИФІКОВАНОГО КОПОЛІМЕРОМ, СТОСОВНО ІОНІВ Cu^{2+} , Pb^{2+} ТА Fe^{3+}

Оскільки до складу синтезованого кополімеру входять 8-оксихінолінові, азо- та нітрогрупи, то він має виявляти комплексотвірну активність щодо іонів перехідних металів, які утворюють стійкі комплекси з нітрогеновмісними сполуками. Відповідно, вони повинні покращувати сорбційну здатність щодо цих іонів у порівнянні з вихідними мінералами.

Для підтвердження цих міркувань ми дослідили сорбцію іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} та Fe^{3+} , які мають високу спорідненість щодо нітрогеновмісних лігандів. Результати досліджень сорбційної здатності вермикуліту після модифікації його поверхні обраним кополімером показані у *таблиці 4*.

Як видно з цієї таблиці, у результаті фізичної адсорбції кополімеру на поверхні вермикуліту, його сорбційна ємність щодо іонів $Cu(II)$ у порівнянні з вихідним носієм зростає у 1,6 разів, щодо іонів $Fe(III)$ – у 4 рази, що є результатом проходження процесів комплексоутворення цих іонів з оксихіноліновими, азо- та нітрогрупами адсорбованого полімеру.

Таблиця 4.

Порівняльна характеристика сорбційної ємності вермикуліту, модифікованого оксихіноліновмісними гомо- та кополімером, і вихідного мінералу

Катіон металу	Значення сорбційної ємності, ммоль/г		
	Вихідний вермикуліт [55]	Вермикуліт з адсорбованим полі[8-оксихінолін-метакрилатом] [55]	Вермикуліт з адсорбованим кополімером
Cu^{2+}	0,034	0,090	0,055
Pb^{2+}	0,015	0,017	0,121
Fe^{3+}	0,030	0,015	0,018

ВИСНОВКИ

1. Мінерали, що приймали участь у дослідженнях мають широке промислове та екологічне застосування, завдяки своїм фізико-хімічним властивостям.

2. З метою отримання нових композитів для сорбції важких металів з джерел питного водопостачання, стічних вод синтезовано наступні сполуки: азобарвник 5-(4`-нітро)-фенілазо-8-оксихінолін, мономер 5-(4`-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилат, та кополімер [5-(4`-нітро)-фенілазо-8-оксихінолінметакрилат] з метилметакрилатом; полімер-неорганічні композити на основі вермикуліту, кліноптилоліту та силікагелю і синтезованого кополімеру.

3. Структури всіх 3 отриманих сполук було встановлено та підтверджено за допомогою ПМР-спектроскопії.

4. Факт закріплення кополімеру на поверхні мінералів та силікагелю підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.

5. За результатами термогравіметричного аналізу встановлено, що масова частка кополімеру, адсорбованого на поверхні вермикуліту, складає 9,74%, на поверхні кліноптилоліту – 26,36% та на поверхні силікагелю – 24,98%.

6. На основі проведених досліджень можна стверджувати, що у результаті модифікації мінералів вдалось отримати адсорбенти з покращеними адсорбційними характеристиками. Встановлено, що у результаті фізичної адсорбції кополімеру на поверхні вермикуліту його сорбційна ємність щодо іонів Cu(II) у порівнянні з вихідним мінералом зростає у 1,6 разів, щодо іонів Fe(III) – у 4 рази.

ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. *Moumita Kotal, Anil K. Bhowmick* Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges // *Progress in Polymer Science*, – December 2015, Volume 51, Pages 127-187
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001>
2. *Keke Li, Jian Sun, Yuxuan Zhang, Xiaoyu Zhang, Lei Liu, Xianliang Tong, Long Jiang, Zijian Zhou, Chuanwen Zhao* Cigarette butt-assisted combustion synthesis of dolomite-derived sorbents with enhanced cyclic CO₂ capturing capability for direct solar-driven calcium looping // *Separation and Purification Technology* Volume 311, 15 April 2023, 123269
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123269>
3. *Browning E.* Toxic Metals. London, 1962.
4. *Klimmer O.R.* Pflanzschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel. Göttingen, Hunt-Verlag, 1971. 216 S.
5. *Patty F.A.* Industrial Hygiene and Toxicology. V. 2. London – N. Y. – Sydney, 1965. 2377 p.
6. Threshold Limit Values for 1973. American Conference of Governmental Industrial Hygienists 1973. 94 p.
7. *Williams R. F.* Detoxications Mechanisms: the Metabolism and Detoxication of Drugs, Toxic Substances and Other Organic Compounds. London, 1959. 796 p.
8. *Білецький В.С., Суярко В.Г., Іщенко Л.В.* Мінералого-петрографічний словник. Книга перша. Мінералогічний словник /– Харків: НТУ «ХПІ», 2018. – 444 с.
9. *Кулик М.Ф., Засуха Т.В., Луцюк М.Б.* Сапоніт та аеросил у тваринництві та медицині //Вінниця 2012
10. *Лазаренко Є. К., Винар О. М.* Сапоніт // Мінералогічний словник. — К. : Наукова думка, 1975. — 774 с.
11. *Гирін В.М., Бойко І.І., Рудиченко В.Ф.* Використання природного мінералу сапоніту для знезараження води // Лікарська справа. – 1995. -№5.
12. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусманн Дж.* Пороодообразующие минералы. – М. : Мир, 1966. т.3. – 317 с.
13. *Крибари Г. А.* Литогенез и минералогия нефтеносных осадочных пород. Часть I. Казань: Казанский университет, 2010 – 64с.
14. *Пушкарьов О.В., Руденко І.М., Кошелєв М.В., Скрипкін В.В., Долін В. В. (мол), Приймаченко В. М.* Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища, - 2016 випуск 25
15. *Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М.* Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами // Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2010. – випуск 18. С.–149-156.

16. *Гречановська О.Е.* Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття // Дисертація. Київ. – 2011. – 227 с.
17. *Янов В.П.* Сапонитовые глины. Фонд «Новотех» Электронный ресурс http://www.novotech.kiev.ua/?page_id=65
18. *Chanturiya V.A.; Minenko V.G.; Makarov D.V.* Advanced Techniques of Saponite Recovery from Diamond Processing Plant Water and Areas of Saponite Application. (2018) Minerals 8 (12): 549.
19. *Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М., Золкін І.О.* Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2012. – випуск 20. С. 98 -108.
20. *Lopez-Galindo A., Fenoll Nach-Ali P., Pushkarev A.V., et al.* Tritium redistribution between water and clay minerals //Applied Clay Science, 2008, v.39, p. 151–159.
21. *Пушкарьов О.В., Литовченко А.С., Пушкарьова Р.О., Яковлев Е.О.* Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі // Мінеральні ресурси України, 2003, № 3, С. 42-45
22. *Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P. et al.* Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. // Mineralogical Journal. – 2005. N 2. – P. 59-65.
23. *Chun Hui Zhou, Qian Zhou, Qi Qi Wu, Sabine Petit, Xue Chao Jiang, Shu Ting Xia, Chun Sheng Li, Wei Hua Yu.* Modification, hybridization and applications of saponite. // Applied Clay Science, - Volume 168, February 2019, Pages 136-154
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.002>
24. *В. Т. Бусел.* Вермикуліт // Великий тлумачний словник сучасної української мови (з дод. і допов.) / — 5-те вид. — К. ; Ірпінь : Перун, 2005.
25. *Thomas H. Webb:* New localities of tourmalines and talc // American Journal of Science and Arts. Band 7, 1824, S. 55–55
26. <https://tdazovcable.kiev.ua/vermikulit-shho-ce-yak-zastosovuvati-vermikulit-dlya-roslin/>
27. <https://trivita.ua/ru/teploizolyacia/vermikylit-vspychenuy>
28. *Javier Cuadros, Christian Mavris, Joseph R. Michalski* Possible widespread occurrence of vermiculite on Mars. // Applied Clay Science Volume 228, October 2022, 106643
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106643>
29. *Xiaoben Wang, Jinpeng Feng, Jiann Yang Hwang, Tianya Dai, Shuhan Liu, Zhenjiang Wu, Wei Mo, Xiujuan Su* Hydrothermal synthesis of a novel expanded vermiculite/xonotlite composite for thermal insulation. // Construction and Building Materials Volume 367, 27 February 2023, 130254

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130254>

30. *Ana Beatriz Vitorino de Farias, Talles Barcelos da Costa, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira* Development of novel composite adsorbents based on biopolymers/vermiculite using the ionic imprinting technique for cerium biosorption. // *Journal of Environmental Chemical Engineering* Volume 10, Issue 6, December 2022, 108730

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.10873>

31. *Tianya Dai, Jinpeng Feng, JiannYang Hwang, Yangyang Bao, Chenhui Gao, Zeping Wang, Wei Mo, Xiujuan Su, Hongfei Lin.* High-efficiency removal of Cs(I) by vermiculite/zinc hexacyanoferrate (II) composite from aqueous solutions // *Journal of Environmental Chemical Engineering* Volume 11, Issue 2, April 2023, 109575

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109575>

32. *Mohd Ridhwan Adam, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Siti Khadijah Hubadillah, Mohd Haiqal Abd Aziz, Mohd Riduan Jamalludin* Application of natural zeolite clinoptilolite for the removal of ammonia in waste water // Available online 7 January 2023

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.207>

33. *By Richard A., Sheppard and Arthur J. Gude* (1969). [“Geological Survey Professional Paper: Diagenesis of Tuffs in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernardino County, California”](#) USA.

34. *Saiapina, O. Y.; Pyeshkova, V. M.; Soldatkin, O. O.; Melnik, V. G.; Kurç, B. Akata; Walcarius, A.; Dzyadevych, S. V.; Jaffrezic-Renault, N.* “Conductometric enzyme biosensors based on natural zeolite clinoptilolite for urea determination”. *Materials Science and Engineering: C* Volume 31, Issue 7, 10 October 2011, Pages 1490-1497 (2011-10-10). doi:10.1016/j.msec.2011.06.003.

35. Nuclear Remediation with Zeolite

<https://ida-ore.com/uses-for-zeolite/nuclear-remediation-with-zeolite/>

36. [Pharmazeutische Zeitung online: Klinoptilolith. Remedy or humbug?](#)

37. 70-річчя члена-кореспондента НАН України Ю.І. Тарасевича // 1 January 2007 Видавничий дім «Академперіодика» НАН України ISSN 0372-6436. Вісн. НАН України, 2007, № 3

<https://core.ac.uk/download/pdf/38330595.pdf>

38. *Gaydardzhiev, Stoyan* Natural clinoptilolite in contaminated soil and effluent handling 1999 • In *Salatic, D. (Ed.) Proceedings of the 8th Balkan Conference on Mineral Processing, Belgrade, Yugoslavia*

39. *Василечко В.О., Грищук Г.В., Мельник А.М., Каличак Я.М.* Концентрування та визначення Церію з використанням Закарпатського кліноптилоліту // *Наукові записки НаУКМА. Випуск 118. Хімічні науки і технології 2011 рік*

40. *Сидорчук О.В., Гумницький Я.М.* Зовнішньо-дифузійна область адсорбції важких металів зі стічних вод. Національний університет «Львівська

політехніка» Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774 4/10 (64) 2013

41. *Архінова, Г.І., Мудрак Т.О., Завертана Д.В.* Вплив надлишкового вмісту важких металів у питній воді на організм людини // Вісник НАУ. – 2010. – № 1. – С. 232-235.

42. *Smith J. A., Tillman F. D., Bartelt-Hunt S. L., et al.* Evaluation of an organoclay, an organoclay-anthracite blend, clinoptilolite, and hydroxy-apatite as sorbents for heavy metal removal from water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 72(6) 1134-1141.

43. *Mamba B. B., Nyembe D. W., Mulaba-Bafubiandi A. F.* The effect of Si and Fe impurities on the removal of Cu²⁺ and Co²⁺ from Co/Cu aqueous solutions using natural clinoptilolite as an ion-exchanger. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 21(1-3) 335-345.

44. *Chunguang Yua, Xuena Han* Adsorbent Material Used In Water Treatment-A Review // Harbin Commercial University, Harbin 150028, China.

45. *Mohammad Hassan Heidarian, Mohammad Nakhaei, Vahid Vatanpour, Khalil Rezaei* Evaluation of using clinoptilolite as a filter in drinking water wells for removal of lead (small-scale physical sand box model) *Journal of Water Process Engineering* Volume 52, April 2023, 103558
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103558>.

46. Сертифікат якості силікагель КСМГ

47. *Вороніна О.Є.* Модифікування високодисперсного кремнезему гексаметилдисилазаном в умовах псевдо зрідження. № 10 (2004): Хімія, фізика та технологія поверхні.

48. *Yatim Lailun Ni'mah, Ayu Perdana K. Subandi,* The application of silica gel synthesized from chemical bottle waste for zinc(II) adsorption using Response Surface Methodology (RSM) // Volume 8, Issue 12, December 2022, e11997 *Journal for Heliyon*
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11997>.

49. *Mangala M Sanjeevannanavar, N. Jagannatha, P.S. Rohith, P.S. Patil, Neelamma Gummagol* Third order non-linear optical properties of cadmium magnesium oxalate crystals grown by silica gel technique // 4 April 2023 *Journal for Materials Today: Proceedings*
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.604>.

50. *Eid.M.S. Azzam, Walaa I. Elsofany, Ghanimah K. Alrashdi, Khalaf M. Alenezi, Abdulmohsen K.D. Alsukaibi, Salman Latif, Fahad Abdulaziz, Ayman M. Atta* New route for removal of Cu(II) using fabricated nanocomposite based on cationic surfactant/Ag-nanoparticles/silica gel // *Arabian Journal of Chemistry* Volume 15, Issue 7, July 2022, 103897
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103897>.

51. Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 3559–3592.
52. Й.Онейда, О.Швайка Глосарій термінів з хімії // Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Донецький національний університет — Донецьк: «Вебер», 2008. — 758 с.
53. Ryabchenko K.V., Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Sternik D. Adsorption properties of vermiculite with in situ immobilized polyaniline with respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) anions // *Adsorption Science & Technology*. – 2014, – V. 1. – P. 88–99;
54. Peng C., Zhang S., Jewell D., Chen G.Z. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors // *Prog. Nat. Sci.* – 2008. – V. 18. – № 7. – P. 777–788.
55. Е. Яновська, І. Савченко, О. Кичкирук Порівняння сорбційних властивостей щодо йонів токсичних металів органо-мінеральних композитів на основі вермикуліту з *in situ* іммобілізованим та адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2022, 13 (3), 289-300
56. В. В. Кочубей, С. Г. Ягольник, Я. В. Яремчук, А. І. Фізико-хімічні дослідження адсорбційної здатності Закарпатського кліноптилоліту // *Chemistry, Technology and Application of Substances* Vol. 4, No. 1, 2021 <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.019>.
57. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC recommendations 2005. - International Union of Pure and Applied Chemistry, 2005.