

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Карпюк Наталії Олександрівни

**Синтез та сорбційні властивості силікагелю та природних глин,
модифікованих 8-метакрилоїлоксихіноліном
щодо йонів токсичних металів**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

д.х.н., проф. Савченко І.О.

Допустити до захисту:

зав. кафедри, д.х.н., професор

Савченко І.О.

“ ___ ” _____ 2020 р.

Київ – 2020

З М І С Т

Вступ	3
Розділ I. Літературний огляд	5
1.1. Сорбційні методи очистки води.....	5
1.2. Загальна характеристика композитних матеріалів.....	7
1.2.1. Використання 8-оксихіноліну для утворення комплексів з металами..	9
1.3. Методи модифікації полімерів.....	10
Розділ II. Експериментальна частина	15
Розділ III. Результати та їх обговорення	19
Висновки	24
Список використаних джерел	25

Вступ

Забруднення водного середовища іонами важких металів є небезпечним для всієї біосфери, а також свідчить про марнотратне ставлення до ресурсів. Зі стічними водами гальванотехніки втрачається більше 50% металів, призначених для декоративних, захисних та інших покриттів. Крім того, важкі метали мають токсичну дію на живі організми, накопичуються в харчових ланцюжках, що посилює їх небезпеку для людини. У багатьох водних організмів порушується нормальний розвиток, коли концентрація деяких іонів важких металів перевищує 0,01 - 0,1 мг/л. При цьому стоки машинобудівних заводів зазвичай містять такі метали, як Cu і Cr концентрацією до 500 мг/л, а Ni - до 50 мг/л [1]. Якщо мідь в стічній воді міститься при концентрації вище 1,9 мг/л, то це призводить до гальмування зброджування опадів на очисних спорудах. При концентрації понад 1,0 мг/л знижується ефективність очищення на 5%. Це викликає необхідність суворого контролю за їх надходженням в навколишнє середовище.

Промислові стічні води багатьох хімічних, текстильних, машинобудівних, електротехнічних заводів, підприємств кольорової металургії та інших галузей промисловості в більшій чи меншій мірі забруднені солями кольорових і важких металів. Найбільш часто вони забруднені солями цинку, кадмію, міді, хрому, нікелю, ртуті, заліза рідше містять кобальт, марганець. У стічних водах практично ніколи не міститься тільки один вид катіонів, а міститься суміш декількох солей мінеральних кислот. Найчастіше поряд з сіллю кольорового металу містяться солі заліза, а також соляна кислота [2]. Завжди існує необхідність застосування дієвих методів очищення стічної води для різних галузей промисловості, а також впровадження нових методів для найефективнішого очищення промислових стоків. Ефективні та економічні методи вилучення металів успішно розвиваються завдяки застосуванню гібридних іонообмінних і комплексоутворюючих матеріалів. Сорбційна ємність таких композитних матеріалів залежить від вмісту в них

функціональних груп, природи сорбуючого іона, умов сорбції. Дана робота присвячена модифікації поверхні кліноптилоліту, вермікуліту, сапоніту та силікагелю похідними 8-оксихіноліну, вивченню адсорбційних властивостей модифікованого мінералу щодо йонів Pb(II), Mn(II), Cu(II), Fe(III) та як впливає метод отримання органо-неорганічних композитів на основі органічних полімерів і природних глин на сорбційні властивості.

РОЗДІЛ I. Літературний огляд

1.1 Сорбційні методи очистки води

Найбільш ефективний метод глибокого очищення від розчинених речовин в стоках підприємств є сорбція. Поглинання іонів металів сорбційними матеріалами відбувається практично при будь-якій їхній концентрації, внаслідок чого сорбенти відомі своєю високою ефективністю [3]. Залежно від механізму взаємодії сорбенту з сорбатом сорбційні процеси розділяються на наступні види:

1. Адсорбція – концентрування на поверхні хімічного інертного сорбенту шкідливих речовин в результаті міжмолекулярної взаємодії;
2. Абсорбція – поглинання сорбата всім об'ємом сорбенту;
3. Хемосорбція – це хімічна адсорбція, за якої частинки сорбенту і сорбованої речовини хімічно взаємодіють, тобто супроводжується перебудовою електронних оболонок атомів;
4. Екстракція – розчинення домішок в розчиннику, нанесеному на сорбент;
5. Осадження – формування компонентами розчину нерозчинних (малорозчинних) з'єднань при контакті з хімічно активними речовинами, які укладені в порах сорбенту [3].

Для очищення води все більше застосовуються невуглецеві сорбенти природного і штучного походження (глинисті породи, цеоліти та інші матеріали). Використання таких сорбентів обумовлено досить високою їх ємністю, вибірковістю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю. Глинисті породи – найпоширеніші неорганічні сорбенти для очищення стічної води. Вони володіють розвиненою структурою з мікропорами, що мають різні розміри залежно від виду мінералу. Велика частина з них має шарувату жорстку структуру. Механізм сорбції забруднень на глинистих матеріалах досить складний і включає Ван-дер-Ваальсові взаємодії вуглеводневих ланцюжків з розвиненою поверхнею мікрокристалів силікатів і кулонівської взаємодії

заряджених і поляризованих молекул сорбату з позитивно зарядженими ділянками поверхні сорбенту, що містять іони H^+ і Al^{3+} .

Найбільшого поширення глинисті матеріали отримали для знебарвлення води, видалення неорганічних домішок і особливо важких металів. Природні сорбенти здобувають у безпосередній близькості від місця споживання, що постійно розширює масштаб їх застосування для очищення води. Глинисті сорбенти, до яких відносяться цеоліти, характеризуються селективністю по відношенню до важких металів, стійкістю до агресивних середовищ і високих температур [5], відзначаються каталітичною активністю, здатністю до регенерації, активації та модифікації [6]. Цеоліт – різновид алюмосилікатних каркасних матеріалів. Ці матеріали мають негативний тривимірний алюмосилікатний каркас із тетраедричною структурою. У проміжках каркаса перебувають гідратовані позитивні іони лужних і лужноземельних металів, компенсуючих заряд каркаса, і молекули води. В адсорбційні порожнини цеолітів сорбуються лише молекули речовин, критичний розмір яких менше ефективного розміру вхідного вікна, від цього і їх друга назва - молекулярні сита. Відомо близько 50 видів мінеральних природних цеолітів, серед яких найпоширеніші: клиноптилоліт, бентоніт, монтмореллоніт, гейландит, натроліт, філіпсит, ломонтит, морденіт, шабазит, десмін, гармотом, фер'єрит, еріоніт, анальцим тощо. Результати численних хімічних аналізів цеолітів, наведені в різних літературних джерелах, показують, що до їх складу входять практично всі відомі хімічні елементи, включаючи рідкоземельні, а саме 45 природних мінералів з 25 різними структурами і близько 100 синтетичних [7]. Найбільш поширені природні цеоліти :

- шабазіт $(Na_2Ca)O \times Al_2O_3 \times 4SiO_2 \times 6H_2O$ з розміром вікон 0,37-0,50 нм;

- морденіт $(Na_2K_2Ca)O \times Al_2O_3 \times 10SiO_2 \times 6,7H_2O$ з розміром вікон 0,67-0,70 нм;

- кліноптілоліт $(Na_2K_2Ca)O \times Al_2O_3 \times 10SiO_2 \times 8H_2O$.

Для отримання міцних та водостійких фільтруючих матеріалів з природних цеолітів їх так само, як і глини, нагрівають в печах з хлоридом карбонатом натрію при 1000 °С. Обробка поверхні цеолітів кремнієорганічними сполуками робить її гідрофобною, що покращує сорбцію нафти з водою. Природні цеоліти використовуються у вигляді порошків і фільтруючих матеріалів для очищення води від ПАР, ароматичних і канцерогенних органічних сполук, барвників, пестицидів, колоїдних і бактеріальних забруднень.

Крім цеолітів і природних глин перспективними є неорганічні іоніти. Серед них можна виділити наступні:

- цирконілфосфат є стійким в концентрованих кислотних і сольових розчинах, зберігаючи в них високу іонообмінну ємність і вибірковість до катіонів;
- синтетичні титано- і цирканосілікати, що володіють високою обмінною ємністю і селективністю до багатьох катіонів;
- важкорозчинний кристалічний оксалат цирконію - селективний по відношенню до катіонів свинцю і калію;
- фероціаніди лужних і важких металів (заліза, міді, цинку, молібдену, нікелю, титану, олова, ванадію, урану, вольфраму тощо) здатні до вибіркової сорбції іонів Pb^{+} , поглинання Rb , Cs з розчинів і Tl^{+} з водних розчинів (наприклад, за допомогою фероціаніда лужного металу і нікелю ефективно витягається рубідій з відпрацьованого розчину при переробці карналітових руд).

1.2 Загальна характеристика композитних матеріалів

Полімерний композиційний матеріал (ПКМ) - це композиція з двох і більше компонентів, які мають різні хімічний склад і структуру. У складі композиції полімер називається матрицею, а відповідні добавки наповнювачами. Відомо, що глинополімерні композити являють собою об'ємні сітки з полімерних ланцюжків, між якими розміщуються глинисті частинки (агрегати). Отримують глинополімерні композити або шляхом

змішування водних розчинів полімерів з водними глинистими суспензіями (КАВЕЛАСТ, НАТЛЕН та ін.), або шляхом розподілу у глинистих суспензіях молекул мономерів з їх наступною полімеризацією. У першому випадку глинополімерні композити водорозчинні, що звужує напрямки їх практичного застосування. Отримані другим способом глинополімерні композити є водостійкими, мають здатність до набухання у воді та водних розчинах солей, сорбують з розчинів важкі метали та радіонукліди. При введенні мономерів у глинисту суспензію вони частково сорбуються на поверхні глинистих частинок. У відповідних умовах мономерні ланцюжки починають поєднуватися у полімерні ланцюжки, які з часом утворюють навкруги глинистих частинок об'ємну полімерну сітку. Велике значення при цьому набувають особливості будови поверхонь глинистих частинок: форма частинок, заряд поверхонь, дисперсність, розподіл і кількість активних центрів на поверхні частинок і т.д.

Полімеризація починається поблизу активних центрів глинистих частинок і поступово розповсюджується по всьому об'єму. При цьому полімерні ланцюжки частково блокують активні центри на поверхні глинистих частинок. Крім того, якщо у початковий момент синтезу полімеризація практично не має обмежень, то надалі виникають просторові обмеження, які деформують ланцюжки так як останні вимушені утворюватися у все більш ускладнених умовах. Якщо після синтезу і часткового підсушування дати композитам можливість контакту з водою, то ланцюжки полімеру будуть змінювати конформацію і утворювати енергетично вигідну просторову сітку. Частина полімерних ланцюжків відокремиться від активних центрів, деблокуючи останні. Із зразків у рідину перейдуть мономерні, що не брали участі у полімеризації. При повторному підсушуванні внаслідок зменшення об'єму зразка полімерні ланцюжки зближуються і набувають здатності при наступному набуханні значно збільшувати ступінь набухання. Одночасно збільшується сорбція композитами радіонуклідів та важких металів [30].

У роботі [46] досліджено нові органо-неорганічні гібридні композиційні частинки та можливе їх застосування в якості адсорбенту для видалення різних неорганічних важких металів з водної фази. Гібридні органо-неорганічні наночастинки вперше отримали шляхом кополімеризації 3-амінопропілу триетоксисилану (APTES) та алкоксисиланефункціоналізованих амфіфільних полімерів (APAS), які мають гідрофобний сегмент поліпропіленоксиду та сегмент гідрофільного поліетиленоксиду в ті ж основі, де триетоксисиланові групи хімічно пов'язані з гідрофобним сегментом. Отримані органо-неорганічні композитні матеріали досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії, ЯМР (ядерно-магнітний резонанс) спектроскопії, елементного аналізу, термогравіметричного аналізу, SEM скануючою електронною мікроскопією та методом криогенної трансмісійної електронної мікроскопії. Композитні органо-неорганічні частинки показали хорошу здатність до видалення катіонів (Ni, Cu, Zn, Cd і Pb) з водних розчинів зі значно вищою сорбційною здатністю для Pb, ніж для інших катіонів. Видалення важких металів відбулося миттєво з підвищенням рН. Тести на цитотоксичність показали, що розроблений адсорбент має слабку цитотоксичну дію на чотири різних типи людських клітин.

1.2.1. Використання 8-оксихіноліну для утворення комплексів з металами

Високу сорбційну ємність до металів мають комплексоутворюючі поліфункціональні матеріали, що містять різні азотовмісні групи: аліфатичні і ароматичні аміни, піридинові, піразольні, та інші азотовмісні гетероциклічні фрагменти. Здатність таких композитів до вилучення металів пов'язана з утворенням міцних комплексів за рахунок наявності азоту в гетероциклі. 8-оксихінолін – один з найвідоміших хелатотвірних реагентів, він взаємодіє приблизно з 40 металами з утворенням важкорозчинних гідроксидів або розчинних гідроксо- й амінокомплексів. Здатність 8-

оксихіноліну утворювати з багатьма катіонами металів малорозчинні у водних розчинах (оцтової кислоти, аміаку та ін.) кристалічні хелати, наприклад $Mg(C_9H_6ON)_2$, $Al(C_9H_6ON)_3$, використовується на практиці для визначення і розділення ряду металів (Al, Zn, Cd, Mg та ін.). В літературі описано застосування 8-оксихіноліна і його похідних для сорбційного концентрування йонів металів з розчинів. Так у роботах [32-45] описані сорбенти з іммобілізованим 8-оксихіноліном для вилучення мікрокількостей йонів Fe(III) з водних розчинів, ванадію, для предконцентрування залишкових кількостей йонів Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd і Pb з морської водирідкісно-земельних елементів (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb і Lu) з морської води [9] та їх для розділення у воді. Предконцентрування Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} і Pb^{2+} здійснювали на поруватому склі з іммобілізованим 5-хлоро-8-оксихіноліном, Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II) and Co(II) – з закріпленням на поверхні 5-форміл-8-оксихіноліном, урану – з іммобілізованим 5,7-дихлор-8-оксихіноліном.

1.3 Методи модифікації полімерів

У даний час модифікація існуючих полімерів і отримання нових матеріалів на їх основі, є одним з актуальних напрямків промисловості. Перетворення, видозміну чого-небудь із набуттям нових властивостей, називають модифікацією. У першу чергу при модифікації потрібно зберегти корисні властивості матеріалу, одночасно додаючи нові або усуваючи небажані. За допомогою модифікації можна направлено регулювати структуру полімерних зв'язувальних і усувати властиві їм недоліки, покращувати властивості міцності матеріалів і т. д. [8]. Спрямована зміна фізичних властивостей полімерів, що здійснюється перетворенням їх надмолекулярної структури під впливом фізичних впливів, називається фізичною модифікацією. При фізичній модифікації зберігається хімічна будова макромолекул. Хімічна модифікація полімерів це вплив на полімер хімічних агентів, що

супроводжується зміною хімічного складу полімеру і молекулярної маси, а також введення на стадії синтезу невеликої кількості речовини, що вступає з основним мономером в кополімеризацію або кополіконденсацію. Даний спосіб значно допомагає розширити сферу застосування існуючих полімерних композиційних матеріалів, що в багатьох випадках простіше і економічніше, ніж синтез нових полімерів [9]. Виділяють наступні методи модифікації полімерів: хімічні, фізико-хімічні і фізичні. При фізико-хімічній модифікації змінюється молекулярна будова полімерів, а це також призводить до необхідності повторної оцінки всього комплексу величин. І тільки при фізичній модифікації залишаються сталими хімічний склад і молекулярна будова, а змінюється лише надмолекулярна структура матеріалів. Тобто, полімер залишився тим же, але він має лише інші властивості, що визначаються його молекулярної впорядкованістю [29]. Отже, модифікація дозволяє значно покращити сорбційні властивості матеріалів. Так одним з перспективних шляхів створення органо-мінеральних композитних матеріалів з цінними адсорбційними властивостями є *in situ* іммобілізація, яка полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок неорганічного носія. Принципова схема отримання глинополімерного композита наведена на рисунку 1

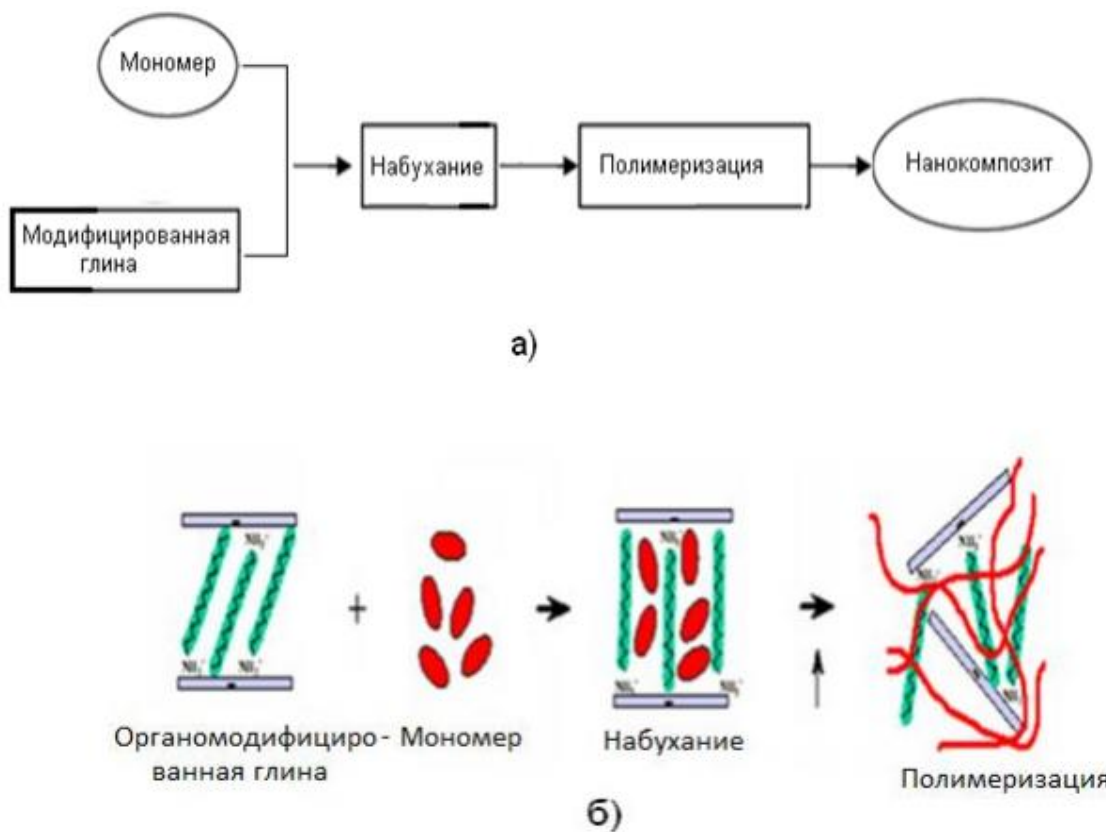


Рисунок 1. Стадії полімеризації (а) загальний вид (б) *in situ* [31]

Її перевагами у порівнянні з фізичною адсорбцією полімеру на поверхні неорганічного носія попередньо синтезованих полімерів є: оптимальне розташування макромолекул полімеру на твердій поверхні, яке зміцнює закріплення полімеру на неорганічному носії і цим створює додаткові можливості для процесів регенерації при багаторазовому застосуванні такого композитного матеріалу у якості адсорбента; можливість самоорганізації полімерних ланцюгів у надмолекулярні структури на поверхні неорганічного носія, наявність якої підвищує адсорбційну ємність композиту; у випадку закріплення кополімерів - можливість синтезу на твердій поверхні кополімерів з таким співвідношенням компонентів, якого не можна досягти шляхом синтезу у гомогенному середовищі [25]. *In situ* полімеризація включає в себе два взаємопов'язані процеси: хімічний – це зростання макромолекул та фізичний

– самозбірку зростаючих ланцюгів в складні надмолекулярні структури. У результаті формується певним чином упорядкований шар полімеру, який міцно адсорбований на поверхні носія [26]. У порівнянні з хімічним закріпленням заздалегідь синтезованих полімерів *in situ* іммобілізація характеризується відсутністю на твердій поверхні носія залишків низькомолекулярних сполук, що використовувались у якості місткових груп між неорганічним носієм та полімером [27, 28]. Можливість варіювання параметрів реакції для отримання продукту із заданими властивостями, простота синтезу та здатність масштабування для застосування в промисловості відносяться до основних переваг даного методу. Метод *in situ* полімеризації може бути успішно застосований для носіїв різної форми і жорсткості. Крім того, він часто є єдиним способом отримання шарів полімеру на пористих і порошкоподібних нанорозмірних носіях. У роботі Скітер Н. А. “Природні модифіковані сорбенти для деманганзації і знезалізнення підземних вод” показана можливість використання термічно модифікованого (400-600 °С) бруситу при очищенні вод від іонів важких металів на прикладі Mn, Fe [10]. Проводилися дослідження впливу термообробки на сорбційні властивості природних карбонатних і силікатних мінералів. Отримані дані свідчать, що сорбційна ємність знижується при використанні високотемпературної (близько 500-800 °С) обробки таких силікатних мінералів як діопсид і волластоніт по відношенню до катіонів даних металів. Однак, якщо проводити модифікування при температурах 350-400 °С відбувається збільшення сорбційної ємності відносно не модифікованих зразків [11]. Як перспективному природному сорбенту в статтях приділяється велика увага цеоліту. Це пов'язано з тим, що цеоліти широко поширені в природі, що робить їх економічно привабливими. Модифікування природних цеолітів шляхом нагрівання до 700 °С збільшує питому поверхню, внаслідок чого покращує їх сорбційні властивості [12]. Для того, щоб цеоліти були водостійкими і міцними їх нагрівають в печах з карбонатом і хлоридом натрію при 1000 °С при швидкому нагрівання

вихідних матеріалів. При цьому піниться, що сприяє збільшення пористості і обсяг в 5-20 разів [13]. Відомо кілька способів модифікування поверхні глинистих матеріалів неорганічними хімікатами: 1 М розчином хлориду натрію [14], розчином ферроціанида калію [15], розчинами кислот [16-18], 2 М розчином гідроксиду натрію [19]. Після таких модифікацій ефективно втечуть іони одного або декількох металів. Однак найчастіше при збільшенні сорбції на 5-12% підготовка поверхні глин займає тривалий час і велику кількість реактивів, що незрівнянно впливає на їх вартість. Модифікування каолініту сульфатами і фосфатами натрію дозволяє поліпшити сорбцію важких металів [20]. При обробці оксидом марганцю діятиме поліпшення сорбції іонів свинцю [21] і барвників зі стоків текстильного виробництва [22]. Є численні дані по використанню органічних речовин в якості модифікаторів природних матеріалів. Змінюється мікроструктура монтмориллоніту під дією ПАР [23]. Для поліпшення поглинання нафтопродуктів алюмосилікатними сорбентами і додання їм форми гранул їх обробляли кремній-органічними сполуками, такими як алкілсиліконати натрію, поліетилгідроксилсилоксаном та ін. При обробці даними сполуками цеолітів виходить гідрофобна поверхня, що покращує сорбцію нафти з водою. Обробка цеолітів амінами дозволяє успішно витягувати з розчинів іони свинцю і кадмію [24].

РОЗДІЛ II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як носії для модифікації полімером було використано: вихідний силікагель виробництва компанії Merck (фракція з діаметром частинок 0.1–0.2 мм, питома поверхня 447 м²/г), кліноптилоліт Тушинського родовища, сапоніт Ташківського родовища, вермикуліт виробництва фірми Sigma Aldrich.

Синтез хлорангідриду метакрилової кислоти здійснили за такою методикою:

У півлітрову круглодонну колбу додали 44,35 мл (0,5 моль) метакрилової кислоти та 116 мл (1 моль) хлористого бензоїлу і додали на кінчику шпателя інгібітор гідрохінон. Система складається із колби, холодильника та насадки «павук». При змішуванні суміш починає димитись, потім при нагріванні починає капати в перший прийомник, потім при температурі 80-90 °С починає капати в другий прийомник, а при температурі 95 °С – у третій. Отримана речовина знаходиться у третьому прийомнику. В результаті реакції виділяються дві речовини: хлорангідрид метакрилової кислоти та бензойна кислота.

Синтез мономеру метакрил-8-оксихіноліну здійснили за такою методикою:

У плоскодонну колбу ємністю 250 мл внесли 18,15 г (0.125 моль) 8-оксихіноліну, розчиняли у 200 мл сухого тетрагідрофурану (далі ТГФ), перемішували і доливали через 10 хвилин 25,25 г (34,78 мл, 0,25 моль) триетиламіну (ТЕА). Потім суміш інтенсивно перемішували при охолодженні до 0-5 °С. При постійному охолодженні прикапували 24,41 мл (26,125 г або 0,25 моль) розчину хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) у 100 мл сухого ТГФ, перемішуючи протягом години при

охолодженні. Після закінчення прикапування залишали синтез на добу. Наступного дня реакційну суміш вилили у воду для очищення методом екстрагування та отримали маслянисту суміш, яка з часом закристалізувалась та перетворилась в осад, отриманий осад відфільтрували, перекристалізували з етанолу та висушили.

Практичний вихід продукту реакції – 26,52 г.

Синтез мономеру метакрил-4-амінохінальдіна за методикою:

У плоскодонну колбу ємністю 100 мл внесли 1,94 г 4-амінохінальдіна (0,0123 моль), розчиняли у 40 мл сухого ТГФ, перемішували і доливали через 10 хвилин 2,4846 г (3,42 мл, 0,025 моль) триетиламіну (ТЕА). Потім суміш інтенсивно перемішували при охолодженні до 0-5 °С. При постійному охолодженні прикапували 2,4 мл (2,5707 г, 0,025 моль) розчину хлорангідриду метакрилової кислоти (ХММА) (2,5707 г, 0,025 моль) у 30 мл сухого ТГФ, перемішували протягом години при охолодженні. Після закінчення прикапування залишали синтез на добу. Наступного дня реакційну суміш вилили в воду і отримали маслянисту суміш, яку екстрагували холодною водою. Масло з часом закристалізувалось в осад, який відфільтрували, висушили, перекристалізували та знову висушили.

Вихід продукту реакції - 0,441 г.

Полімеризацію 8-метакрилоксихіноліна провели за такою методикою: в плоскодонну колбу на 250 мл додали 13,46 г 8- метакрилоксихіноліна, 0,1346 г динітрилу азобісізомаляної кислоти (ДИНІЗ) та 150 мл сухого, перегнаного ТГФ. Після цього суміш перемішували на магнітній мішалці та пропускали аргон. Перемішували при нагріванні до 62-65°C протягом 5 годин. Мономер повністю розчинний в ТГФ, при подальшій полімеризації

розчин мутніє. Готовий розчин полімера залишили на добу і після цього відфільтрували та висушили.

Вихід продукту реакції – 9,83 г.

В якості носіїв для модифікації полімером було використано: вихідний силікагель компанії Merck (фракція з діаметром частинок 0.1–0.2 мм, питома поверхня 447 м²/г), кліноптилоліт Тушинського родовища, сапоніт Ташківського родовища, вермикуліт виробництва фірми Sigma Aldrich. кліноптилоліт, сапоніт, вермикуліт.

Методика модифікації на поверхні силікагелю:

В плоскодонну колбу ємністю 250 мл додаємо 3,65 г полімера, 10,95 г силікагеля та як розчинник 35 мл сухого, перегнаного ТГФ. Після цього починаємо перемішувати на магнітній мішалці. Перемішували при нагріванні до 70°C протягом 5 години. Через добу відфільтрували, висушили.

Практичний вихід продукту реакції – 13,79 г.

На поверхні кліноптилоліту:

В плоскодонну колбу на 250 мл додаємо 3,25 г полімера, 9,75 г кліноптиліту та 50 мл сухого, перегнаного ТГФ. Після цього починаємо перемішувати на магнітній мішалці. Перемішували при нагріванні до 70°C протягом 5 години. Через добу відфільтрували, висушили.

Практичний вихід продукту реакції – 12,14 г.

На поверхні сапоніту:

В плоскодонну колбу на 250 мл додаємо 3,25 г полімера та 9,75 г сапоніту та 50 мл сухого, перегнаного ТГФ. Після цього починаємо перемішувати на

магнітній мішалці. Перемішували при нагріванні до 70° С протягом 5 години.
Через добу відфільтрували, висушили.

Практичний вихід продукту реакції – 12,61 г.

На поверхні вермікуліту:

В плоскодонну колбу на 250 мл додаємо 3,25 г полімера та 9,75 г вермікуліту та 50 мл сухого, перегнаного ТГФ. Після цього починаємо перемішувати на магнітній мішалці. Перемішували при нагріванні до 70° С протягом 5 години.
Через добу відфільтрували, висушили.

Практичний вихід продукту реакції – 12,46 г.

РОЗДІЛ III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У попередній роботі на кафедрі було проведено *in situ* іммобілізацію метакрил-8-оксихіноліна на поверхнях неорганічних носіїв. Сорбційні характеристики синтезованих матеріалів щодо йонів Cu(II), Mn(II), Pb(II), та Fe(II) досліджували в статичному режимі. Результати досліджень були отримані для модифікованого силікагелю. Факт іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхнях носіїв встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного та модифікованого полімером носія.

Отримані результати свідчать, що сорбційна ємність силікагелю після модифікації полі[8-оксихінолінметакрилатом] щодо йонів Pb(II) зростає у понад 36 разів, щодо йонів Fe(III) – у понад 30 разів, щодо йонів Cu(II) у 11 разів, але щодо йонів Mn(II) тільки у 2,5 рази. Це є результатом іммобілізації на поверхні полімеру, здатного до комплексоутворення.

Сорбційна ємність усіх обраних мінералів після модифікації полі[8-оксихінолінметакрилатом],

- суттєво зростає щодо йонів Cu(II): для композиту на основі кліноптілоліту у 7,4 рази, а для композиту на основі сапоніту – 3,8 разів;
- зростає щодо йонів Pb(II): для композиту на основі кліноптілоліту у 2,4 рази, а для композиту на основі сапоніту – на 30%;

Відповідно, нашою метою було отримати органо-неорганічні композити на основі природних глин та силікагелю шляхом фізичної адсорбції синтезованих мономерів, дослідити їх адсорбційну здатність щодо йонів важких металів (Cu(II), Mn(II), Pb(II), та Fe(II)) та як метод модифікації поверхні неорганічних носіїв впливає на їх сорбційну здатність.

Як мономери були обрані похідні хіноліну, оскільки відомо, що 8-оксихінолін є ефективним сорбентом за рахунок... Крім того, із попередніх досліджень відомо, що іммобілізовані на поверхні неорганічних носіїв нітрогенвмісні полімери є ефективними сорбентами для йонів важких металів.

Синтез мономеру **метакрил-8-оксихіноліну** здійснили за реакцією ацилювання 8-оксихіноліну хлорангідридом метакрилової кислоти в присутності триетиламіну, як акцептора хлороводню у тетрагідрофурані.

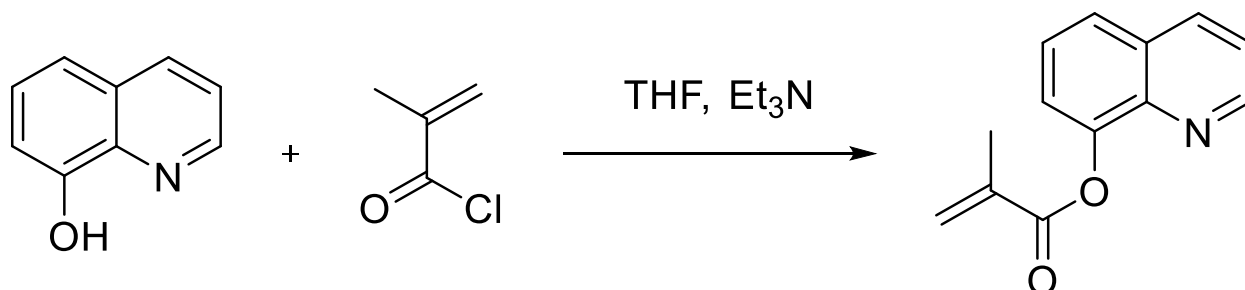


Схема 3.2 Синтез метакрил-8-оксихіноліну

Провели аналіз отриманого мономеру за допомогою ПМР спектроскопії та отримали такі результати: ¹H NMR (DMSO): δ 7.483-7.593(т, 3H), 8.850 – 7.849 (с, 2H), 2.110(с, 3H), 3.136-2.490 (д, 2H), 5.85 (с, 1H), 6,4 (с, 1H). На основі цих даних можна зробити висновок, що утворився чистий продукт – метакрил-8-оксихінолін.

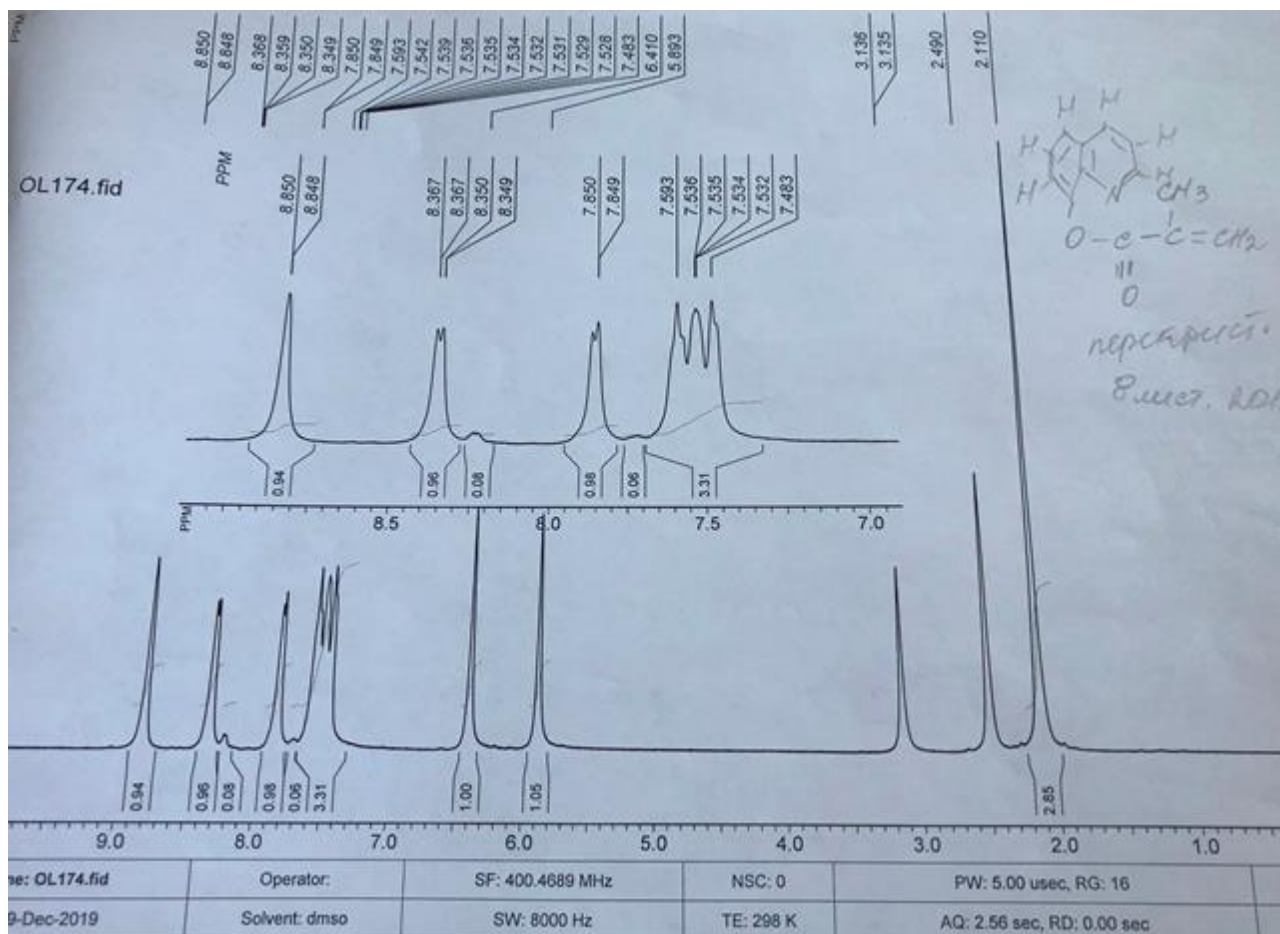


Рисунок 3.1 Спектр ПМР метакрил-8-оксихіноліна

Синтез мономеру **метакрил-4-амінохінальдіна** здійснили шляхом ацилювання 4-амінохінальдіна хлорангідридом метакрилової кислоти в присутності триетиламіну, як акцептора хлороводню у тетрагідрофурані за такою схемою:

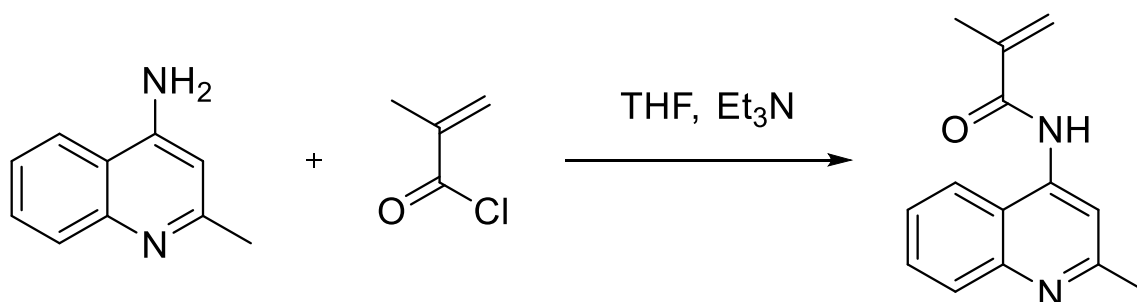


Схема 3.3 Синтез метакрил-4-амінохінальдіна

Отриманий мономер також досліджували за допомогою ПМР спектроскопії та отримали такі результати:

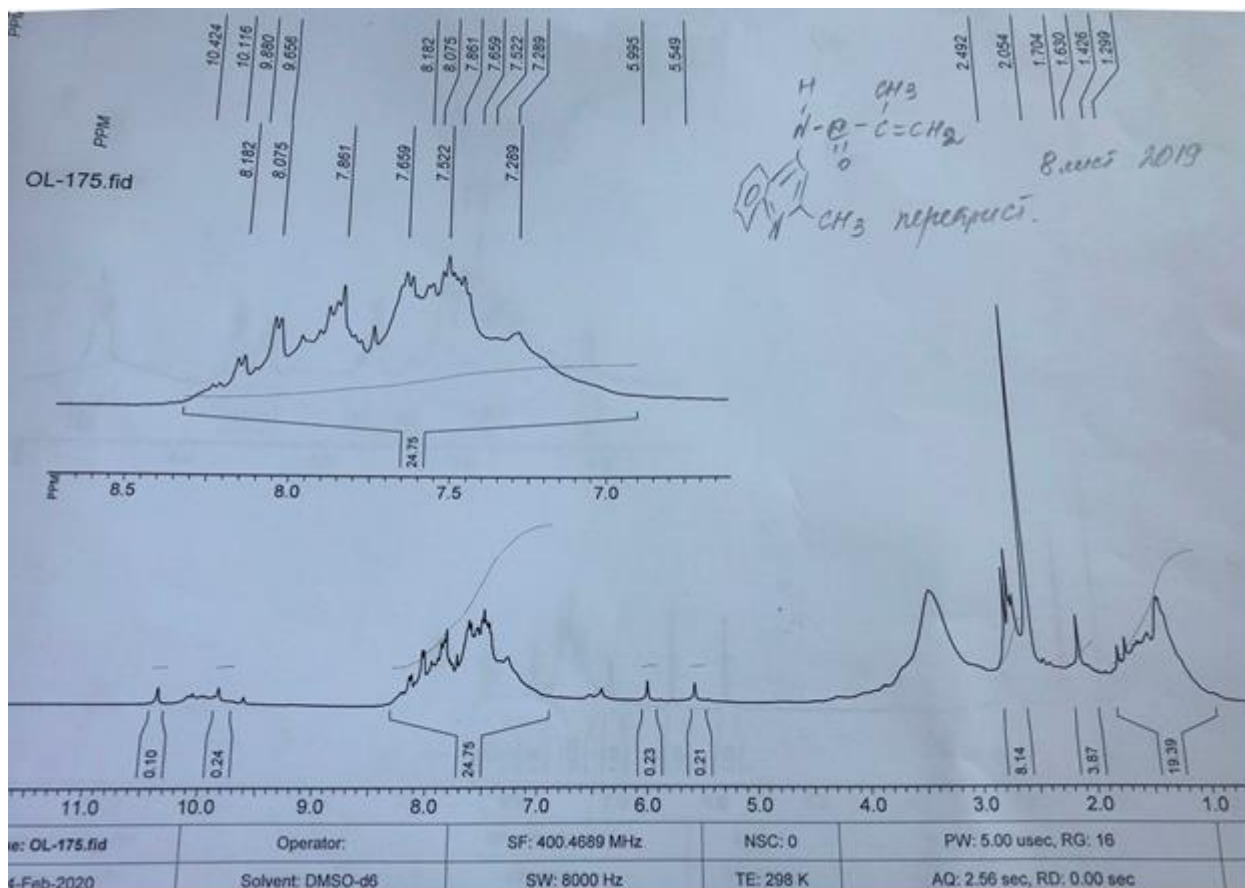


Рисунок 3.2 Спектр ПМР метакрил-4-амінохінальдіна

Як бачимо зі спектру, утворилась суміш продукту і вихідної речовини. ¹H NMR (DMSO): δ 0,21 (с, 1H), 0,23 (с, 1H), які відносяться до метакрильної групи. На спектрі помітно накладання піків, тому можна зробити висновок, що реакція пройшла не повністю і в суміші дуже багато домішок, вихідної речовини.

Оскільки, метакрил-4-амінохінальдін не вдалось достатньо очистити та вихід продукту дуже малий, то для подальшої полімеризації та модифікації поверхонь неорганічних носіїв ми використовуємо метакрил-8-оксихінолін.

Синтез полімеру провели за радикальною полімеризацією метакрил-8-оксихіноліна, як ініціатор використали динітрил азобісізомаєляної кислоти, а ТГФ у якості розчинника в атмосфері аргону.



Схема 3.4 Синтез поліметакрил-8-оксихіноліна

Модифікацію поверхонь силікагелю та природних глин зокрема, сапоніту, вермикуліту та кліноптилоліту провели за методом фізичної адсорбції шляхом змішування попередньо отриманого поліметакрил-8-оксихіноліна та неорганічної основи в ТГФ протягом 5 годин при нагріванні. Через добу відфільтрували, висушили та отримали 4 органо-неорганічні композити.

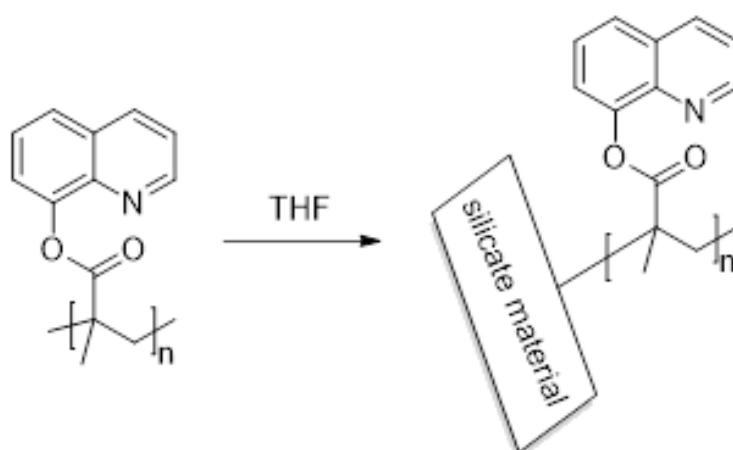


Схема 3.5 Синтез органо-неорганічних композитів

Отримані зразки були передані на дослідження сорбційних властивостей щодо йонів токсичних металів.

ВИСНОВКИ

1. В роботі одержано два мономери: метакрил-8-оксихінолін, метакрил-4-амінохінальдін.
2. Шляхом радикальної полімеризації отримано поліметакрил-8-оксихінолін.
3. Модифіковано поверхню неорганічних носіїв: силікагелю, сапоніту, вермикуліту, клиноптилоліту поліметакрил-8-оксихіноліном та отримано 4 органо-неорганічні композити.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Смирнов Д. Н., Генкин В. Є. Очищення стічних вод в процесах обробки металів. М. : Metallurgiya, 1980. 195 з.
2. Пимнева Л.А. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТОКСИЧНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 2. – С. 99-101
3. Алыков Н. М. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов. Безопасность жизнедеятельности, 2010. № 4. С. 17-20.
4. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л. : Химия, 1982. 168 с.
5. Кердиваренко, М. А. Молдавские природные адсорбенты и технология их применения [Текст] / М. А. Кердиваренко. – Кишинева: Картия молдовеняскэ, 1975. – 190 с.
6. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники [Текст] / Н. В. Кельцев; 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
7. Таран, Н. Г. Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности [Текст] / Н. Г. Таран. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. – 248 с.
8. Назаров В. Г. Поверхностная модификация полимеров / В. Г. Назаров. – М.: МГУП, 2008. – 474 с.
9. Зеленов Ю. В. Прогнозирование изменения физических свойств полимерных материалов при разных способах их модификации /Ю. В. Зеленов, В. И. Хромов // Пластические массы. –2002. - № 11. –С. 13 – 17.
10. Azizian S. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon : Equilibrium, kinetics and modeling. Chemical Engineering, 2009. V. 146. P. 36-41.

11. Скитер Н. А. Природные модифицированные сорбенты для деманганации и обезжелезивания подземных вод : Автореф. дис... канд. техн. наук. Новосибирск, 2004. С. 24.
12. Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites. *Hazardous materials*, 2009. V. 162. P. 204-211.
13. Keheyani E. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*, 2003. V. 28. P. 79-91.
14. Olszewska D. Application of XPS method in the research into Ni ionmodified montmorillonite as a SO₂ sorbent. *Fuel Processing Technology*, 2012. № 95. P. 90-95.
15. Voronina A. V. Approaches to rehabilitation of radioactive contaminated territories. *J Chem Technol Biotechnol*, 2013. № 88. P. 1606-1611.
16. Zhang L. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012. V. 406. P. 84-90.
17. Auta M. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering*, 2012. №198(199). P. 219-227.
18. A. M. Khan, C. S. Ahmad, U. Farooq, K. Mahmood, M. Sarfraz, K. S. Balkhair, M. A. Ashraf (2016) : Removal of metallic elements from industrial waste water through biomass and clay, *Frontiers in Life Science*, DOI : 10.1080/21553769.2015.1041187.
19. Bel'chinskaya L. I. The Influence of Alkaline Treatment on the Chemical Composition and Adsorption–Structural Characteristics of Mineral Nanoporous Sorbent M45K20. *Nanoscale and nanostructured materials and coatings*, 2012. V. 48. № 3. P. 274–279.

20. Adebowale K. O. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin. *Applied Clay Science*, 2005. V. 30. P. 145-148.
21. Al-Degs Y. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research*, 2001. V. 35. № 15. P. 3724-3728.
22. Khraisheh M. A. The Effect of pH, Temperature, and Molecular Size on the Removal of Dyes from Textile Effluent Using Manganese Oxides-Modified Diatomite. *Water Environment Research*, 2004. V. 76. № 7. P. 2655–2663.
23. Lee S. Y., Cho W. J., Hahn P. S., Lee Y. B. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants. *Applied Clay Science*, 2005. V. 30. P. 174–180.
24. Wingenfelder U. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water Research*, 2005. 39. P. 3287-3297.
25. Ryabchenko K., Yanovska E., Melnyk M., Sternik D, Kichkiruk O., Tertykh V. Adsorption properties of bentonite with in situ immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) // *Materials Science (Medžiagotyra)*. – 2016. – V. 2. – P. 249-255.
26. Сапурина И.Ю. Наноструктурированный полианилин и композиционные материалы на его основе: автореф. дисс. докт. хим. наук: 02.00.06. – С.-П.: 2015. – С. 37.
27. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures // *Polymer International*. – 2008. – V. 57. – P. 295–1325.
28. Sowa I., Pizoń M., Świeboda R., Kocjana R., Zajdel D. Properties of chelating sorbent prepared by modification of silica gel with polyaniline and acid alizarin violet N // *Sep. Sci. Technol.* – 2012. – V.8. – P. 1194–1198.

29. Cardone F. Influence of polymer modification on asphalt binder dynamic and steady flow viscosities / F. Cardone, G. Ferrotti, F. Frigio // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 71. – P. 435 – 443.
30. Федоренко Ю. Г., Розко А. М. Спосіб підвищення ступеня набухання та сорбційної здатності глинополімерних композитів.
31. Esmizadeh, E. Effect of Mixing Conditions on Mechanical and Physical Properties of Nanocomposites based on NBR/PVC/Nanoclay/ E. Esmizadeh, G. Naderi, M.H.R. Ghoreishy, and G.R. Bakhshandeh // *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (In Persian). -2010. -V.23. -pp.293-304.
32. Nondek L. Liquid chromatography on chemically bonded electron donors and acceptors / L. Nondek // *J. Chromatogr.* – 1986. – V. 373. – P. 61–80.
33. Lan Chi-Ren, Yang Mo-Hsiung. On-line column preconcentration of copper, nickel and cadmium from sea water and determination by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 2. Synthesis, properties and applications of silica-immobilized 8-quinolinol / Chi-Ren Lan, Mo-Hsiung. Yang // *Anal. Chim. Acta.* – 1994. – V. 287. – P. 111–117.
34. Elmahadi H. A. M. Immobilized chloroxine as a preconcentration reagent for atomic absorption spectrometry / H. A. M. Elmahadi, G. M. Greenway // *Microchem J.* – 1996. – V. 53. – P. 188–194.
35. Willie S. N. Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for the determination of trace-elements in seawater using flow-injection ICP-MS / S. N. Willie, H. Tekgul, R. E. Sturgeon // *Talanta.* – 1998. – V. 47, № 2. – P. 439–445.
36. Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline: Determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry / A. O. Martins, E. L. da Silva, M. C. M. Laranjeira [et al.] // *Microchim. Acta.* – 2005. – V. 150, № 1. – P. 27–33.

37. Azeredo L. C. Determination of trace metals in sea water by graphite-furnace atomic-absorption following online separation and pre-concentration / L.C. Azeredo, R.E. Stureon, A.J. Curtius // *Spectrochimica Acta*. – 1993. – V. 48 B, № 1. – P. 91–98.
38. Solid phase extraction of some metal ions on Diaion-20 resin prior to flame atomic absorption spectrometric analysis / F. Armagan, M. Soylak, L. Elci [et at.] // *J. Trace Microprobe T.* – 2002. – V. 20, № 1. – P. 15–27.
39. Kajiya T. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column pre-concentration using 8-quinolinole-immobilized fluorinated metal alkoxide glass / T. Kajiya, M. Aihara, S. Hirata // *Spectrochim. Acta. Part B - Atomic spectr.* – 2004. – V. 59, № 4. – P. 543–550.
40. Halicz L. On line method for inductively coupled plasma mass spectrometric determination of rare earth elements in highly saline brines / L. Halicz, I. Gavrieli, E. Dorfman // *J. Anal. Atom. Spectr.* – 1996. – V. 11, № 9. – P. 811–814.
41. Speciation of aluminum in drink samples by 8-hydroxyquinoline loaded silylanization silica gel microcolumn separation with off-line ICP-MS detection / J. Chen, C. Z. Huang, B. Hu [et at.] // *J. Agricult. Food Chem.* – 2004. – V. 52, № 23. – P. 6843–6847.
42. Sharma R. K. Analysis of trace amounts of metal ions using silica-based chelating resins: a green analytical method / R. K. Sharma, S. Mittal, M. Koel // *Critical Rev. Anal. Chem.* – 2003. – V. 33, № 3. – P. 183–197.
43. Goswami A. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination / A. Goswami, A. K. Singh, B. Venkataramani // *Talanta*. – 2003. – V. 60, № 6. – P. 1141–1154.

44. Gurnani V. Cellulose functionalized with 8 hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry / V. Gurnani, A. K. Singh, B. Venkataramani // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – V. 485, № 2. – P. 221–232.
45. Gladis J. M. Solid phase extractive preconcentration of uranium on to 5,7 dichloroquinoline-8-ol modified naphthalene / J. M. Gladis, T. P. Rao // *Anal. Lett.* – 2002. – V. 35, № 3. – P. 501–515.
46. Lee, S., Kim, N., Cho, S., Ryu, J.-C., Cho, Y., Park, J.-A., ... Choi, J.-W. (2017). Application of organic-inorganic hybrid composite particle for removal of heavy metal ions from aqueous solution and its toxicity evaluation. *European Polymer Journal*, 95, 335–347.