

**НОВИЙ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ,
ОБРОБЛЕНОГО УЗ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ КОПОЛІМЕРОМ 5-((4-
НІТРОФЕНІЛ)ДІАЗЕНІЛ)ХІНОЛІН-8-МЕТАКРИЛАТ:МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ: СИНТЕЗ ТА
СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ Cu(II), Cd(II), Pb(II) ТА Fe(III)**

Ірина Савченко¹, Еліна Яновська¹, Ольга Кичирук², Dariuzh Sternik³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна, irassavchenko@gmail.com

²Житомирський державний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 42, Житомир 10008, Україна

³Maria Curie-Skłodowska University, Maria Curie-Skłodowska Sq.3, 20-031 Lublin, Poland

Збільшення обсягів забруднених природних і стічних вод, спричинене діяльністю людини, вимагає пошуку нових безпечних методів їх очищення. Сучасні хімічні та фізико-хімічні способи водоочищення, такі як хлорування, озонування й осмос, ефективно видаляють забруднювачі, проте водночас можуть змінювати фізико-хімічні властивості води й порушувати її природний сольовий баланс. Це вже починає негативно впливати на місцеві водні екосистеми та загальний стан гідросфери планети.

У природі існують безпечні механізми очищення води, які сприяють збереженню сольового балансу. Це відбувається при проходженні води крізь поверхневі та підземні шари мінералів, що мають високі адсорбційні властивості щодо антропогенних токсичних речовин (глини, алюмосилікати, цеоліти тощо).

Імобілізація поліфункціональних полімерів, які можуть виявляти комплексотвірні та йонообмінні властивості, на поверхні поруватих неорганічних матриць підвищує ефективність застосування їх як сорбентів для іонів перехідних токсичних металів. До таких поліфункціональних полімерів можна віднести поліелектроліти з четвертинним атомом Нітрогену в бічному (полікатиони) або в головному ланцюзі (полііонени), зокрема такі як полігексаметиленгуанідін, його похідні, поліанілін, поліакрилову кислоту [1–2]. Але в цих полімерів іонообмінні властивості значно переважають над комплексотвірними, тому сорбенти на їх основі можуть вилучати зі стічних вод переважно аніонні форми багатовалентних металів (молібдати, вольфрамати, хромати, дихромати тощо) або кислотні залишки мінеральних кислот (зокрема нітрати, фосфати, арсенати) і характеризуються низькою сорбційною здатністю щодо катіонів перехідних металів. Тому актуальним залишається пошук композитних матеріалів, до складу яких входять полімери з суто комплексотвірними властивостями, які здатні вилучати катіонні форми токсичних металів шляхом їх комплексоутворення з активними (аміно-, азо-, оксохіноліновими, піридиновими, меркапто- тощо) групами в складі іммобілізованих на твердій поверхні полімерів [3].

Метод фізичної фіксації полімеру на поверхні неорганічного носія полягає в осадженні (адсорбції) заздалегідь синтезованих макромолекул полімеру з розчину. У результаті відбувається закріплення полімеру на твердій поверхні носія за рахунок утворення водневих чи π - π зв'язків, електростатичних сил, дії ван-дер-Вальсових сил тощо. Цим методом доцільно на позитивно зарядженій поверхні кремнеземної матриці фіксувати негативно заряджені полімери. При цьому полімер тримається на твердій поверхні за рахунок електростатичних сил.

Безумовно як неорганічні матриці для подібних композитних матеріалів з економічного й екологічного поглядів найкраще використовувати природні поруваті мінерали з родовищ, які наразі промислово розробляють. Проте для з'ясування питання щодо ефективності їх використання як сорбентів для катіонів перехідних токсичних металів попередньо слід встановити кореляції між хімічною природою іммобілізованого полімеру (хімічною активністю структурних ланок полімеру щодо участі в процесах комплексоутворення), способом закріплення полімеру, геометричною формою його розміщення на твердій поверхні, що суттєво впливає на доступність активних до комплексоутворення центрів іммобілізованого полімеру, та його адсорбційною здатністю щодо певних катіонних форм металів. З цією метою доцільно спочатку закріплювати полімери, здатні до комплексоутворення, на поруватих неорганічних матеріалах з добре вивченими (відомими) параметрами поверхні та мінімальною сорбційною здатністю щодо катіонів перехідних металів. До таких матриць можна віднести зокрема мезопоруваті силікагелі [4–5].

Ультразвук останнім часом успішно застосовується в процесах адсорбції та десорбції завдяки доведеному позитивному впливу, підтвердженому численними науковими дослідженнями. До основних ефектів ультразвуку належать утворення мікротріщин на поверхні твердих матеріалів, підвищення швидкості масоперенесення та збільшення площі поверхні реагентів, а також позитивні механічні ефекти. Ультразвук спричинює кавітацію (формування й колапс мікробульбашок), що генерує високу температуру (~5500 K) й тиск (~1000 атм). Це руйнує мікротріщини на поверхні адсорбентів, очищує їх і підвищує доступність активних центрів.

Робота присвячена синтезу й дослідженню адсорбційних властивостей нових полімерно-неорганічних композитів на основі 8-гідроксихіноліну, а саме 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-метакрилату : ММА (1:3) для подальшого нанесення кополімеру методами фізичної адсорбції та *in situ* кополімеризації на поверхню попередньо обробленого ультразвуком силікагелю для поліпшення сорбційної ємності. Для порівняння впливу цієї обробки на властивості композитів було обрано кополімер, який раніше в поєднанні з необробленим силікагелем виявив хороші сорбційні властивості. Імобілізація кополімеру на оброблені мінерали проводилася двома шляхами: методом фізичної адсорбції попередньо синтезованого кополімеру та методом *in situ* кополімеризації обраних мономерів у присутності силікагелю.

Одержані полімер-неорганічні композити досліджували методами СЕМ, ТГА й адсорбційного аналізу. Факт імобілізації кополімерів на поверхні силікагелю підтверджено методом ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу. За результатами термогравіметричного аналізу встановлено масові частки адсорбованих кополімерів у складі гібридних матеріалів. З використанням методу термогравіметричного аналізу, об'єднаного з ІЧ-спектроскопією, виявлено, що термодеструкція адсорбованих кополімерів відбувається у межах 250–550 °C з утворенням вуглекислого газу, води та N₂O.

За даними ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту встановлено, що в результаті адсорбції обраних кополімерів зменшується питома площа поверхні вихідного носія та глибина пор. Згідно з даними сканувальної електронної мікроскопії кополімери вкривають поверхню силікагелю тонкою плівкою.

Були досліджені адсорбційні властивості щодо іонів важких металів одержаних зразків композитів. У більшості випадків результати показали поліпшення сорбційних властивостей композитів з попередньою ультразвуковою обробкою відносно необроблених модифікованих полімером неорганічних носіїв.

Експериментальні дані дають нам змогу засвідчити збільшення сорбційної ємності щодо іонів міді в 3,71 раза для адсорбованого кополімеру і в разі *in situ* імобілізованого на SiO₂ кополімеру – в 3,14 раза. Також спостерігається збільшення адсорбції іонів заліза в 4,86 раза для адсорбованого кополімеру та в 6 разів для *in situ* імобілізованого кополімеру порівняно з обробленим ультразвуком силікагелем.

1. Simparmin, Br. Ginting, Fika, Rofiek Mufakhir, Ardelia Widya Santi, et al. Inorganic Chemistry Communications. 2023, 157:111273.
2. Wang, Q., Zhang, Y., Zheng, J., Wang, Y., Hu, T., Meng, C. Microporous and Mesoporous Materials. 2017, 246:102-113.
3. Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik, D., Kychkiruk, O. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2021, 719 (1): 103-115.
4. Polonska, Y., Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., Kychkiruk, O., Ol'khovik, L. Applied Nanoscience, 2019, 9(5), 657-664
5. Polonska, Y., Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., Kychkiruk, O., Ol'khovik, L. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2018, 671 (1):164–174.