

УДК 54.057:554.723.54:66.067.8.081.3

## СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО АДСОРБЕНТА С ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Ю.В. Бондарь \*, С.В. Кузенко

*Институт геохимии окружающей среды Национальной академии наук Украины  
просп. Академика Палладина, 34-а, Киев, 03142, Украина*

*Представлены результаты синтеза гибридного адсорбента путем in situ формирования наночастиц гидратированного оксида железа (III) на поверхности модифицированных полипропиленовых волокон. Результаты электронно-микроскопического исследования показали, что гидратированный оксид железа образует на поверхности волокон плотный гомогенный слой, состоящий из наноагломератов. Синтезированные волокна были апробированы в качестве адсорбента для уранил-ионов в кислом растворе.*

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка нового класса сорбционных материалов – гибридных органо-неорганических адсорбентов – перспективное направление современной химической технологии, так как гибридные адсорбенты объединяют уникальные сорбционные свойства неорганической фазы (нано(микро)размеры зерен, селективность и эффективность связывания) и технологические преимущества полимерной матрицы (механическая и химическая устойчивость, пористость, хорошая гидравлическая проницаемость) [1–3].

Можно найти немало публикаций по синтезу гибридных адсорбентов на основе макропористых полимерных пленок и гранул [1–5]. Однако перспективным направлением является синтез гибридных адсорбентов на основе полимерных волокон. Полимерные волокна (или нетканые материалы) благодаря высокоразвитой поверхности характеризуются оптимальными кинетическими параметрами, низким сопротивлением фильтрующего слоя, что позволяет их эффективно использовать и в статических, и в динамических режимах сорбции. Удобная форма волокнистых материалов дает возможность упростить стадию отделения сорбента от раствора и возвращать материалы для повторного использования, что обуславливает их преимущества по сравнению с

гранулированными и мелкодисперсными неорганическими сорбентами.

Для синтеза гибридных адсорбентов полимерные волокна должны содержать химически активные функциональные группы, которые служат центрами формирования неорганической фазы. Подбором функциональной группы, плотности распределения групп по поверхности волокна можно создавать условия для формирования неорганических наночастиц, а также контролировать их физико-химические свойства. Мелкодисперсные неорганические частицы в синтезированных таким образом гибридных адсорбентах химически закреплены на поверхности волокна (через функциональные группы) и не подвержены агломерации в условиях эксплуатации адсорбента.

В данной работе представлены результаты синтеза гибридного адсорбента путем in situ формирования наночастиц гидратированного оксида железа на поверхности модифицированных полипропиленовых волокон.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез гибридного адсорбента.** В качестве полимерной основы для синтеза использованы полипропиленовые (ПП) волокна (Toray-Saehan Co. Ltd).

Был разработан двухстадийный метод синтеза, который включал радиационно-

\* контактный автор [juliavad@mail.ru](mailto:juliavad@mail.ru)

индуцированную прививочную полимеризацию мономера «акриловая кислота» (АК) на первой стадии и осаждение коллоидных частиц гидратированного оксида железа (ГОЖ) на поверхность модифицированных ПП волокон – на второй стадии. Для этого ПП волокна с привитыми цепями полиакриловой кислоты (ПАК) помещали в 0.1 М раствор  $\text{FeCl}_3$  на 12 ч, а затем в раствор  $\text{NaOH}$  (pH 9–10). Волокна с осажденными частицами ГОЖ тщательно промывали в дистиллированной воде до нейтральной реакции, затем в 60 % этаноле и сушили при 60 °С в течение суток. Для экспериментальной работы были взяты привитые ПП волокна со средней степенью прививки АК (45–60 %) и плотность карбоксильных групп 3.0–3.5 ммоль/г.

Основная задача первой стадии состояла в формировании и химическом закреплении на поверхности волокон карбоксильных групп – прекурсоров наночастиц, а второй стадии – в формировании самих наночастиц ГОЖ.

**Определение количества железа, осажденного на ПП волокна в виде наночастиц ГОЖ**, проводили путем растворения навески синтезированного адсорбента в растворе Тамма (0.2 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.1$  моль/л  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Концентрацию железа в растворе определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель АА-8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Япония).

**Устойчивость волокон** с наночастицами ГОЖ в воде с разными значениями pH определяли, помещая навеску синтезированных волокон (0.1 г) в колбу с 10 мл раствора. После требуемого времени контакта раствор отфильтровывали и определяли в нем содержание железа с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра.

**Адсорбцию уранил-ионов** проводили в статических условиях при соотношении адсорбента : раствор = 1 : 200. Раствор с начальной концентрацией урана 0.48 г/л и pH 2.5 готовили из нитрата уранила. К серии навесок адсорбента (0.1 г) добавляли по 20 мл раствора нитрата уранила с начальной концентрацией  $C_0$  и выдерживали в течение определенного времени. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием через стеклянный фильтр и определяли в нем концентрацию урана с помощью лазерного флуоресцентного анализатора АУФ-101

(максимальная ошибка определения урана не превышала 15 %).

Количество адсорбированного урана  $A_\tau$  (г/г) рассчитывали по формуле

$$A_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_\tau$  – концентрация урана в растворе до и после адсорбции соответственно, г/л;  $V$  – объем анализируемого раствора, л;  $m$  – масса адсорбента, г.

**В экспериментах по десорбции** волокна с известным количеством адсорбированного урана несколько раз тщательно промывали в дистиллированной воде и высушивали при 100 °С до постоянной массы. Затем волокна помещали в колбу с 20 мл десорбирующего раствора. Десорбированный уран в растворе определяли с помощью анализатора АУФ-101.

Все используемые реагенты были марки «хч» или «осч»; растворы готовили на дистиллированной воде; pH растворов регулировали добавлением нескольких капель  $\text{HNO}_3$ .

Наличие функциональных групп регистрировали на ИК-фурье спектрометре (100 FTIR with ATR system, Perkin-Elmer). Исследование морфологии ПП волокон до и после синтеза проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4100.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

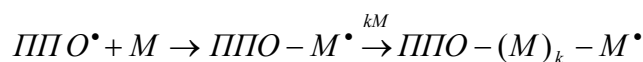
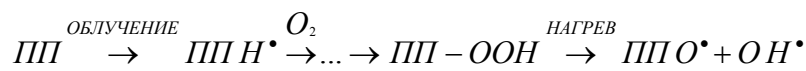
ПП волокна являются перспективной основой для синтеза гибридных адсорбентов. Это обусловлено тем, что они имеют не только прекрасные физико-химические свойства (низкая плотность – 0.91–0.92 г/см<sup>3</sup>, эластичность, устойчивость к двойным изгибам, высокая стойкость к действию кислот, щелочей и органических растворителей, нетоксичность), но и низкую себестоимость.

Широко используемым методом модификации химически инертной основы ПП является радикальная прививочная полимеризация (прививка) [6]. Этот метод позволяет вводить и химически закреплять на поверхности (и в объеме) инертной полимерной матрицы нано(микро)цепи вторичного прививаемого мономера с желаемой функциональной группой, контролируя при этом длину и плотность

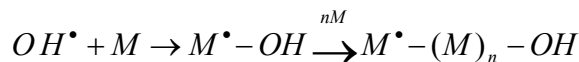
привитых цепей. Прививочная полимеризация может быть инициирована как химическими, так и радиационными методами [7]. В настоящее время радиационно-индуцированная прививочная полимеризация под воздействием потока высокоэнергетических электронов – широкоиспользуемое и интенсивно развиваемое направление модификации полимерных материалов [8–10].

В представленном исследовании для инициации прививочной полимеризации ПП волокна облучали на воздухе потоком ускоренных электронов с энергией 1.0 МэВ (ускоритель конвейерного типа ЭЛВ-04, ИЯФ, Россия). В результате облучения на поверхности ПП матрицы формировались

первичные алкил-радикалы, которые в присутствии кислорода воздуха моментально трансформировались в перекиси и гидроперекиси (в основном). Последние, термически стабильные при комнатной температуре, распадаются при нагревании с образованием макрорадикалов (ППО<sup>•</sup>) и гидроксил-радикалов (ОН<sup>•</sup>). Макрорадикал предоставляет место для прививки мономера (М), в то время как гидроксил-радикал может инициировать нежелательную реакцию гомополимеризации мономера в растворе (образование цепей М<sub>n</sub>). Схематически процесс роста привитых цепей может быть представлен следующим образом:



(реакция прививочной полимеризации, рост цепи на поверхности полимерной матрицы)



(реакция гомополимеризации; рост цепи в растворе)

Многочисленные исследования радиационно-индуцированной прививочной полимеризации виниловых мономеров выявили фронтальный характер распространения зоны прививки, когда процесс, начинаясь на поверхности(ях) полимерной матрицы, постепенно затрагивает более глубокие слои. При невысоких степенях прививочной полимеризации распределение привитого слоя по срезу волокна (пленки или гранулы) имеет М-образный профиль. При высоких степенях прививочной полимеризации происходит соединение фронтов прививки. При этом привитый мономер равномерно распределяется по объему полимерной матрицы и исчезает слой исходного непривитого полимера [6, 10]. Безусловно, при этом изменяются физико-химические свойства модифицированной полимерной матрицы. Огромное преимущество радиационных технологий состоит в том, что степень прививочной модификации полимерной матрицы можно регулировать, используя как

параметры облучения, так и параметры прививочного процесса.

Для получения гибридного адсорбента был реализован двухстадийный синтез. На первой стадии была осуществлена радиационно-индуцированная прививочная полимеризация «акриловой кислоты [11], что позволило ковалентно закрепить на поверхности химически инертных ПП волокон цепи полиакриловой кислоты с химически-активными карбоксильными группами. Для проведения дальнейшей модификации были выбраны образцы с невысокими значениями степени прививочной полимеризации (45–60 %), при которых незначительно ухудшаются прочностные характеристики ПП волокон [12].

В ИК-спектрах привитых ПП волокон (рис. 1) наблюдается полоса поглощения карбонильной группы (–C=O) АК при 1710 см<sup>-1</sup>, интенсивность которой возрастает с увеличением степени прививки.

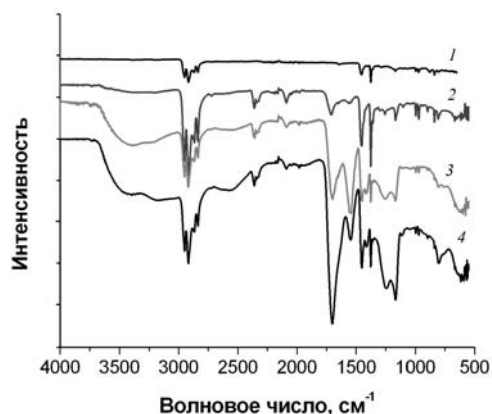


Рис. 1. ИК-спектры исходных ПП волокон (1), ПП волокон с привитыми цепями ПАК (степень прививки 40 % (2), 171 % (3) и 361 % (4))

На второй стадии, после введения ионов железа, модифицированные волокна опускали в щелочной раствор для осаждения коллоидных частиц ГОЖ на поверхность ПП волокон.

Исходные ПП волокна имели диаметр ~ 20 мкм, белый цвет и гладкую текстуру (рис. 2, а, б). После прививочной полимеризации АК диаметр волокон увеличивался в зависимости от степени прививки: 40 % – 22 мкм (рис. 2 в); 171 % – 27 мкм (рис. 2 д). СЭМ исследования волокон со средними значениями степени прививки (40–170 %) показали, что привитые цепи ПАК образуют гомогенный равномерный слой на ПП волокнах (рис. 2 в–е).

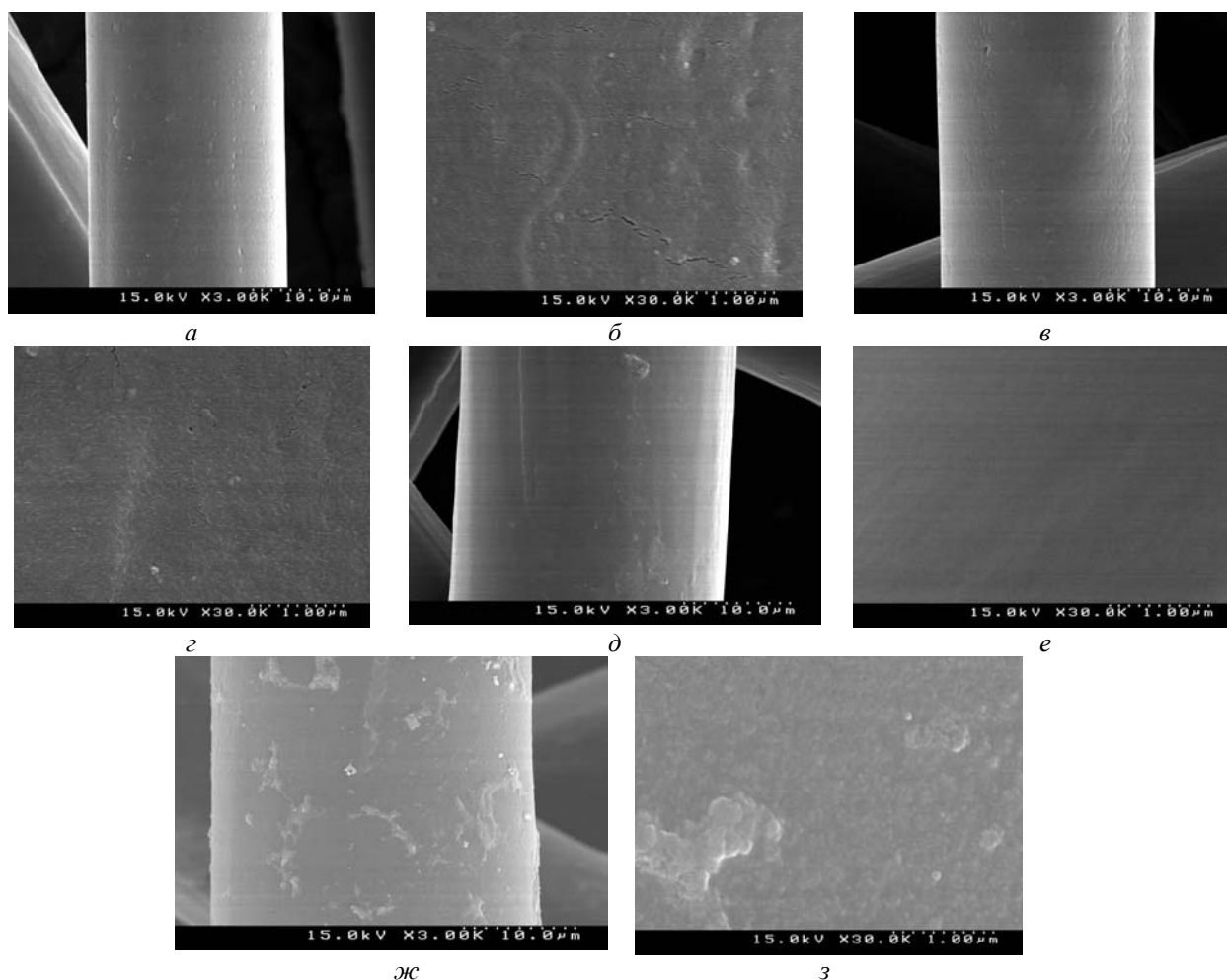


Рис. 2. СЭМ-изображения исходных ПП волокон (а, б), ПП волокон с привитыми цепями ПАК (степень прививки 40 % (в, з), 171 % (д, е)) и привитых ПП волокон (степень прививки 171 %) с осажденным слоем ГОЖ (ж, з)

После осаждения частиц ГОЖ волокна приобрели рыжий цвет. На СЭМ изображении (рис. 2 ж, з) видно, что частицы ГОЖ, осажденные на поверхность привитого волокна, образуют плотный гомогенный слой, состоящий из наноагрегатов ГОЖ.

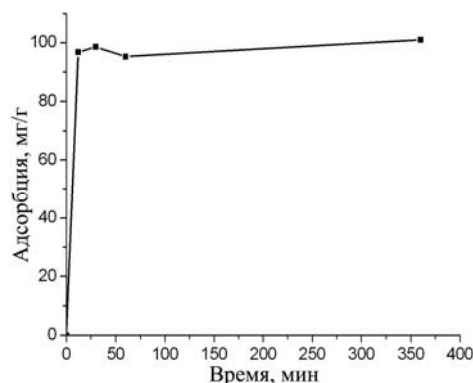
Количество осажденного железа было определено после растворения ГОЖ в растворе Тамма. Оказалось, что содержание железа в модифицированных волокнах с наночастицами ГОЖ составляет 5 мас. %. Это означает, что практически все ионы  $Fe^{3+}$ , введенные в привитые цепи ПАК на второй стадии синтеза, были затем осаждены в виде гидратированного оксида железа. Очевидно, что в ходе синтеза привитые цепи ПАК служили не только прекурсорами для образования наночастиц ГОЖ, но и в качестве стабилизаторов осаждающихся на поверхность волокон наночастиц.

Была исследована устойчивость ПП волокон с наночастицами ГОЖ в воде с разным значением pH. Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют, что ПП волокна с наночастицами ГОЖ устойчивы длительное время как в щелочных, так и кислых средах. Наибольшее растворение ГОЖ происходит в кислой среде. Однако, даже при pH 2 после 42 суток контакта, в воде оказалось менее 2 % железа, осажденного на волокна в виде наночастиц ГОЖ.

**Таблица 1.** Устойчивость полипропиленовых волокон с наночастицами гидратированного оксида железа в воде при различных значениях pH

pH	Время контакта, сутки	Концентрация железа в растворе, мг/л
2.8	1	0.9
2.0	42	9.0
5.1	1	0.6
8.3	1	0.3
10.05	1	0.1
10.2	42	0.3

Синтезированные волокна были апробированы в сорбции уранил-ионов из кислого раствора (pH 2.5) с начальной концентрацией 0.48 г/л. Исследования показали, что равновесие в системе установилось в течение первых 30–60 мин (рис. 3), при этом полная сорбция урана составила 100 мг/г, или 99.99 %.



**Рис. 3.** Кинетическая кривая сорбции уранил-ионов на полипропиленовых волокнах с наночастицами гидратированного оксида железа

В таблице 2 представлены результаты изучения десорбции урана из синтезированных волокон. В качестве десорбирующих растворов использовали дистиллированную воду, ацетат натрия, карбонат натрия и раствор Тамма. Вода и ацетат натрия не обеспечивают эффективную десорбцию, что свидетельствует о высоком сорбционном сродстве (уранил-ионов) к наночастицам ГОЖ. Эффективная десорбция происходит при использовании раствора карбоната натрия. Несмотря на то, что десорбция за 24 ч составляет 68.7 %, при увеличении времени до 36 ч адсорбированный уран полностью переходит в раствор, не разрушая при этом наночастицы ГОЖ. Высокую эффективность десорбции урана раствором карбоната натрия можно объяснить образованием стабильных растворимых карбонатных комплексов урана ( $UO_2CO_3$ ,  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ ,  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ,  $(UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$ ). Раствор Тамма полностью переводит уран в раствор, растворяя при этом наночастицы ГОЖ. Таким образом, с помощью раствора карбоната натрия можно эффективно десорбировать уран без разрушения адсорбента и использовать его повторно.

**Таблица 2.** Десорбция урана из гибридного адсорбента

Десорбирующий раствор	Десорбция, %
вода дистиллированная, 24 ч	0.1
ацетат натрия, 1М, 24 ч	0.1
$Na_2CO_3$ , 0.5 М, 24 ч	68.7
$Na_2CO_3$ , 0.5 М, 36 ч	100
раствор Тамма, 24 ч	100

Проведенные исследования показывают, что синтезированный гибридный адсорбент

может быть эффективным в сорбции уранил-ионов.

### ВЫВОДЫ

Используя двухстадийный метод синтеза, синтезирован гибридный адсорбент на основе ПП волокон с закрепленными на поверхности наночастицами ГОЖ. На первой стадии синтеза цепи ПАК с карбоксильными группами были химически закреплены на поверхности ПП волокон путем проведения радиационно-индуцированной прививочной полимеризации АК. На второй стадии проводили *in situ* формирование наночастиц гидратированного оксида железа. Привитые цепи служили не только нанореакторами формирующихся наночастиц ГОЖ, но и стабилизаторами осаждаемых на поверхность ПП волокон наночастиц за счет химического взаимодействия в системе волокно – привитая цепь – наночастица.

Наночастицы, осажденные на поверхность ПП волокон, химически устойчивы в агрессивных средах.

Синтезированные волокна, апробированные в сорбции уранил-ионов, имеют хорошие кинетические параметры. Адсорбированный уран может быть полностью десорбирован в раствор карбоната натрия без разрушения адсорбента, что дает возможность использовать его повторно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке «Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України» в 2012 г.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gao Y., SenGupta A. K., Simpson D. A new hybrid inorganic sorbent for heavy metals removal // *Water Res.* – 1995. – V. 29, N 9. – P. 2195–2205.
2. Pan B.J., Pan B.C., Zhang W.M. et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters (review) // *J. Chem. Engineer.* – 2009. – V. 151, N 1. – P. 19–29.
3. Sharma Y. C., Srivastava V., Singh V. K. et al. Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater // *Environ. Technol.* – 2009. – V. 30, N 6. – P. 583–609.
4. DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent // *Water Res.* – 2003. – V. 37, N 1. – P. 164–176.
5. Sarkar S., Chatterjee P.K., Cumbal L.H., SenGupta A.K. Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications // *J. Chem. Engineer.* – 2011. – V. 166, N 3. – P. 923–931.
6. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. – New York: Interscience, 1962. – 712 p.
7. Kato K., Uchida E., Kang E. et al. Polymer surface with grafted chains // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – V. 28, N 2. – P. 209–259.
8. Bhattacharya A., Misra B.N. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – V. 29, N 8. – P. 767–814.
9. Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г. и др. Радиационная химия полимеров // *Химия выс. энергий.* – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 5–21.
10. Nasef M.M., Güven O. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions // *Prog. Polym. Sci.* – 2012. – V. 37, N 12. – P. 1597–1656.
11. Бондарь Ю.В., Хан Д.Х. Оптимизация условий радиационно-химического синтеза полипропиленовых волокон с карбоксильными группами // *Доп. НАН України.* – 2012. – № 9. – С. 111–117.
12. Choi S.H., Nho Y.C. Introduction of carboxylic acid group to polypropylene fabric for battery separator // *Korean J. Chem. Eng.* – 1999. – V. 16, N 4. – P. 505–510.

Поступила 04.09.2012, принята 18.01.2013

**Синтез волокнистого поліпропіленового адсорбента  
із закріпленими на поверхні наночастинками гідратованого оксиду заліза**

**Ю.В. Бондар, С.В. Кузенко**

*Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України  
просп. Академіка Палладіна, 34-а, Київ, 03142, Україна, juliavad@mail.ru*

*Представлені результати синтезу гібридного адсорбента шляхом in situ формування наночастинок гідратованого оксиду заліза (III) на поверхні модифікованих поліпропіленових волокон. Результати електронно-мікроскопічного дослідження показали, що гідратований оксид заліза утворює на поверхні волокон щільний гомогенний шар, що складається з наноагломератів. Синтезовані волокна були апробовані як адсорбент для ураніл-іонів в кислому розчині.*

**Synthesis of fibrous polypropylene adsorbent  
with surface coated hydrated ferric oxide nanoparticles**

**Yu.V. Bondar, S.V.Kuzenko**

*Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
34-a Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, juliavad@mail.ru*

*Results on synthesis of hybrid adsorbent by the in-situ formation of hydrated ferric (III) oxides nanoparticles on the surface of modified polypropylene are discussed. Scanning electron microscope investigations have revealed that hydrated ferric oxides form a homogeneous compact layer of nanosized agglomerates. Adsorption of uranyl ions onto synthesized fibers from acidic solutions has been carried out.*