



УДК 502.65:628.3

Ю. В. Бондарь

Синтез новых композитных волокон с осажденным слоем ферригидрита

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. В. Лисиченко)

*Синтезированы новые композитные волокна путем *in situ* осаждения гидроксида железа на поверхность модифицированных полипропиленовых волокон. Представлены результаты электронно-микроскопического, рентгено-дифракционного и ИК-Фурье исследований. Полученные результаты показали, что осажденная фаза, которая образует на поверхности волокон плотный гомогенный слой, является 2-линейчатым ферригидритом.*

Ключевые слова: композитные волокна, полипропилен, гидроксид железа, ферригидрит.

Оксиды и гидроксиды трехвалентного железа широко известны своей сорбционной активностью. Они находят широкое применение в практических технологиях очистки загрязненных вод, в аналитической химии и радиохимии для определения и/или выделения тяжелых металлов и радионуклидов путем поверхностной адсорбции или соосаждения [1–3]. Среди известных оксидов/гидроксидов железа особый интерес представляет ферригидрит ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) — оксигидроксид трехвалентного железа, который существует исключительно в виде плохо окристаллизованных наноразмерных кристаллов (2–6 нм) и агрегатов из них [3–5]. Ферригидрит часто ошибочно называют “аморфным оксидом” или “гидратированным оксидом железа” [3]. Высокая площадь поверхности, превосходная сорбционная способность и низкая стоимость делают его привлекательным адсорбционным материалом для очистки загрязненных вод и почв.

Ферригидрит (Фг) может быть легко синтезирован в лабораторных условиях путем быстрого гидролиза раствора соли трехвалентного железа [3, 5]. Однако в этом случае его можно получить в виде коллоидного раствора или (после низкотемпературной сушки) в виде ультрадисперсных частиц. В таком виде Фг малоприменим в практических сорбционных технологиях в связи с трудностью отделения коллоидных частиц от очищенного раствора.

Группой ученых из университета Лехай (Lehigh University, PE, USA) под руководством проф. А. СенГупта был предложен метод синтеза композитных адсорбентов путем *in situ*

© Ю. В. Бондарь, 2015

осаждения “гидратированного оксида железа” на/в макропористые полимерные гранулы с ионообменными группами [6, 7]. Синтезированные композиты продемонстрировали высокую сорбционную емкость, а также хорошую химическую устойчивость. К сожалению, исследователи не проводили минералогическую диагностику осажденной фазы. Между тем этот вопрос заслуживает внимания в связи с тем, что ферригидрит, например, как метастабильный минерал может трансформироваться в более стабильный гетит и/или гематит, и вопросы, связанные с дальнейшим поведением осажденного загрязнителя [3, 4], вызывают большой научный интерес.

Цель данного исследования — синтез новых композитных волокон путем *in situ* осаждения гидроксида железа на поверхность модифицированных полипропиленовых волокон и исследование структурно-минералогических особенностей осажденной фазы.

Экспериментальная часть. *Синтез композитных волокон.* В качестве полимерной основы для синтеза композитов использовали модифицированные полипропиленовые волокна с привитыми цепями полиакриловой кислоты (ПАК) [8].

Был реализован трехступенчатый метод синтеза композитных волокон, предложенный группой проф. СенГупта [6]. Для этого полипропиленовые волокна с привитыми цепями ПАК помещали в раствор FeCl_3 на 12 ч; затем их опускали в раствор NaOH (pH 8–9) на 10 мин для осаждения коллоидных частиц гидроксида железа (ГОЖ). Волокна с осажденным слоем ГОЖ тщательно промывали в бидистиллированной воде для удаления ионов натрия и хлора и сушили при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток.

Исследование морфологии волокон до и после синтеза проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки JEOL JSM-6490LV.

Инфракрасные спектры детектировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 100 (Perkin Elmer) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 в Cu K_α -излучении. Съемка велась при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 10° до 90° в режиме пошагового сканирования.

Результаты и их обсуждение. Ферригидрит легко может быть синтезирован в лабораторных условиях путем быстрого гидролиза раствора соли трехвалентного железа. Синтез проводится или путем кратковременного прогрева кислого (pH 1–3) раствора соли Fe(III) при $80\text{ }^\circ\text{C}$ или путем быстрого повышения pH раствора соли Fe(III) до pH 7–9 добавлением щелочи [3, 5].

Основными методами диагностики ферригидрита и выделения его среди других оксидов и гидроксидов железа являются рентгеновская дифракция, а также просвечивающая электронная микроскопия, сопровождаемая микродифракцией электронов [3, 9].

Как природный, так и синтетический ферригидрит формируется в виде нанокристаллов с размерами от 2 до 6 нм. По количеству линий (пиков) в рентгеновской дифрактограмме выделяют две модификации Фг — 2-линейчатый и 6-линейчатый. В рентгеновской дифрактограмме 2-линейчатого Фг (two-line ferrihydrite, 2LFh) проявляются два широких пика, а в рентгеновской дифрактограмме 6-линейчатого Фг (six-line ferrihydrite, 6LFh) — шесть широких пиков. Уширенные рентгеновские пики указывают на очень малый размер частиц и/или низкий структурный порядок (“аморфность”). Исследования ферригидрита под просвечивающим электронным микроскопом выявили отдельные сферические частицы с размерами от 2 до 4 нм для 2-линейчатого и от 5 до 6 нм — для 6-линейчатого Фг [3, 9]. Было выяснено, что по структуре две модификации Фг практически идентичны и отличаются лишь по размеру частиц [9, 10].

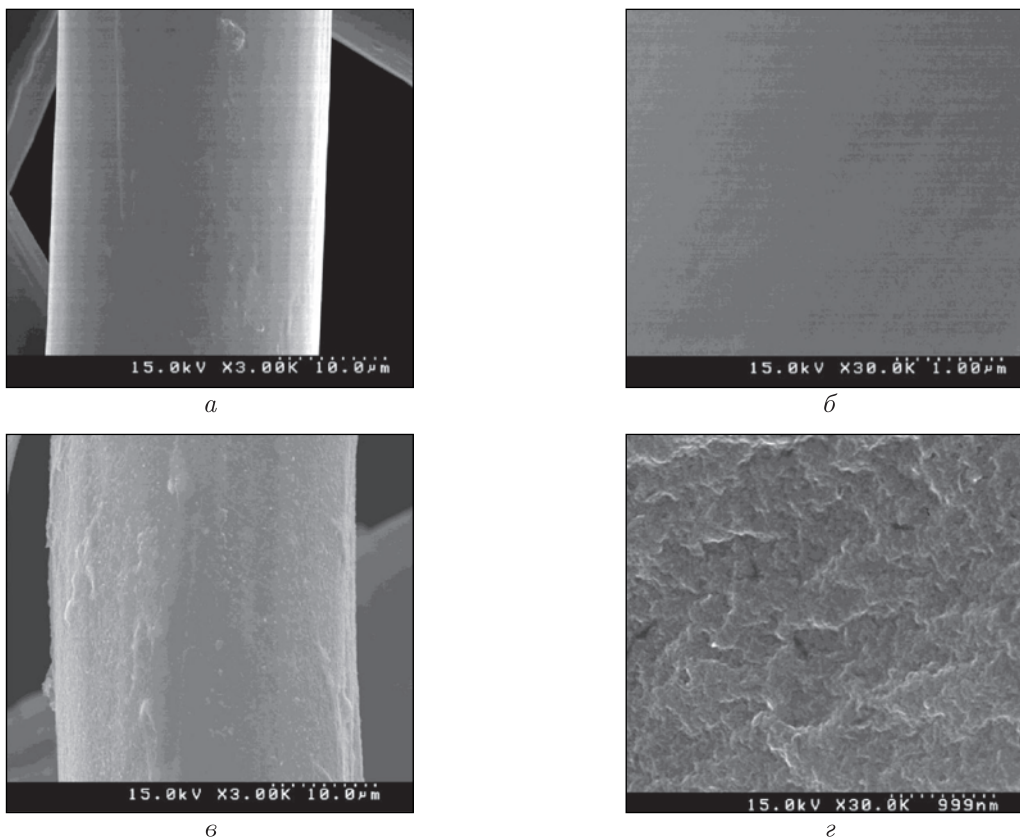


Рис. 1. СЭМ-изображения: *а, б* — ПП волокон с привитыми цепями ПАК (степень прививки 171%); *в, г* — композитных волокон с осажденным слоем ГОЖ

Быстрый гидролиз раствора соли Fe(III) при низком значении pH и повышенной температуре (~ 80 °C) приводит к образованию 6-линейчатого Фг, в то время как добавление щелочи к раствору соли Fe(III) при комнатной температуре приводит к появлению 2-линейчатого Фг [3, 5].

В процессе нашего исследования в качестве основы для синтеза композитного адсорбента были выбраны полипропиленовые волокна с привитыми цепями ПАК (модифицированные волокна). Выбор основы обусловлен тем, что полипропиленовые волокна имеют не только прекрасные физико-химические свойства (низкая плотность 0,91–0,92 г/см³; эластичность; устойчивость к двойным изгибам; высокая стойкость к действию кислот; щелочей; органических растворителей; нетоксичность), но и низкую стоимость. Прививочная полимеризация позволяет ковалентно закрепить на поверхности волокон полиакриловые цепи с катионообменными функциональными группами, которые служат прекурсорами и стабилизаторами коллоидных частиц гидроксида железа, осаждаемых на поверхность волокон. Эксперименты по осаждению гидроксида железа на поверхность волокон были осуществлены нами при условиях, близких к условиям синтеза 2-линейчатого Фг [3, 5].

Исходные и модифицированные полипропиленовые волокна после прививочной полимеризации акриловой кислоты имели белый цвет и гладкую текстуру (рис. 1, *а, б*). После взаимодействия привитых волокон с раствором соли Fe(III) и осаждения ГОЖ их цвет изменился на рыже-коричневый. На СЭМ изображениях композитных волокон (см. рис. 1, *в, г*)

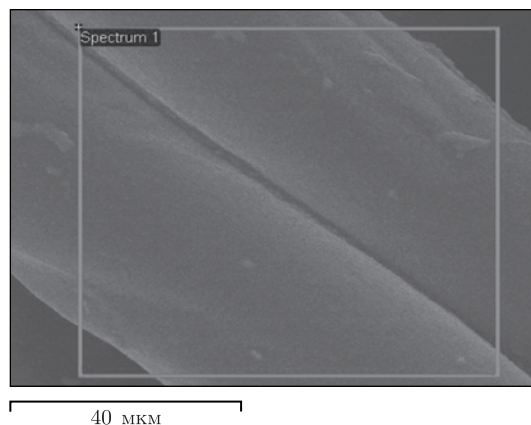


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности композитных волокон с осажденным слоем ГОЖ

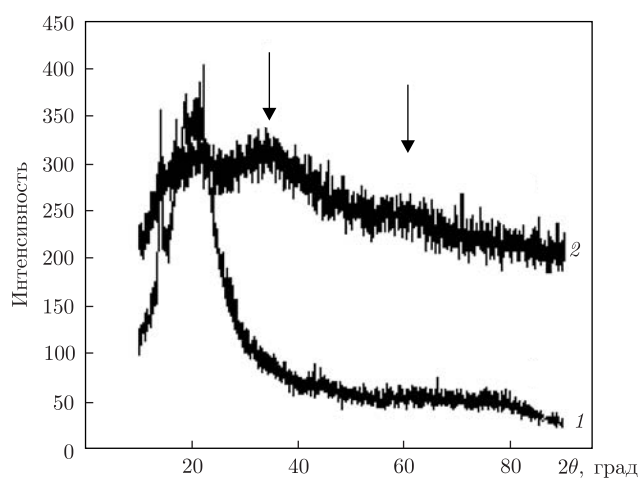


Рис. 3. Дифрактограммы полипропиленовых (1) и композитных волокон с осажденным слоем ГОЖ (2)

видно, что гидроксид железа, осажденный на поверхность волокон, образует равномерный слой, состоящий из плотно прилегающих друг к другу наноагрегатов (30–40 нм).

Результаты микроанализа слоя (табл. 1), осажденного на поверхность композитных волокон (рис. 2), показывают в нем наличие основных элементов гидроксида железа — Fe и O. Электронный зонд не детектирует присутствие элементов матрицы волокна — C и H.

Дифрактограммы полипропиленовых и композитных волокон с осажденным слоем ГОЖ иллюстрирует рис. 3. Полипропилен (ПП) может кристаллизоваться в трех

Таблица 1. Элементный состав поверхности композитных волокон с осажденным слоем ГОЖ (см. рис. 2)

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	0,00	0,00
N	0,00	0,00
O	20,48	47,34
Na	0,00	0,00
Fe	79,52	52,66
Сумма	100,00	—

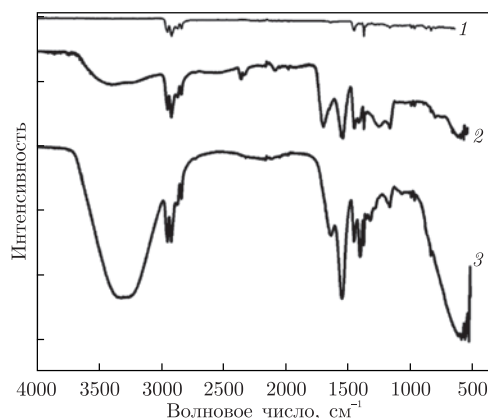


Рис. 4. ИК-спектры исходных ПП волокон (1), ПП волокон с привитыми цепями ПАК (степень прививки 171% (2)) и композитных волокон с осажденным слоем ферригидрита (3)

кристаллических модификациях: моноклинной (α), гексагональной (β) и орторомбической (γ). Рентгеновский спектр исходных полипропиленовых волокон показывает пики при 2θ : 14° , 17° , $18,6^\circ$, $21,5^\circ$, 22° , отвечающие основным рефлексам α -фазы ПП: (110), (040), (130), (111), (041) соответственно. Прививочная полимеризация приводит к уменьшению степени кристалличности полипропиленовой матрицы [11].

На дифрактограмме композитных волокон с осажденным слоем ГОЖ можно видеть появление двух новых широких пиков с центрами при 2θ : $\sim 35^\circ$ и 62° . Распределение интенсивностей и положение максимумов на этих дифрактограммах практически идентичны опубликованным в литературе для природных и синтетических образцов 2-линейчатого Фг [3, 5, 10, 12]. Следовательно, можно констатировать, что в условиях, использованных нами для синтеза композитов, образуется 2-линейчатый Фг в виде плотного гомогенного слоя на поверхности волокон.

ИК-спектры ферригидрита достаточно просты [3, 4]. На них выявлены полосы поглощения адсорбированной или структурной молекулярной воды (3450 и 1620 cm^{-1}). Полосы поглощения, обусловленные валентными или деформационными колебаниями гидроксидов, не входящих в молекулы воды, в ИК-спектрах Фг отсутствуют [4]. Было отмечено, что полосы поглощения в области 500 – 700 cm^{-1} , где проявляются колебания связи Fe–O, для всех Фг занимают одинаковое положение.

ИК-Фурье спектры исходных полипропиленовых волокон и волокон с привитыми цепями ПАК (спектры 1, 2) представлены на рис. 4. В ИК-спектре привитых волокон наблюдаются полосы поглощения при 1710 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям карбонильной группы (C=O), а также полосы поглощения деформационных колебаний связи C–O при 1250 cm^{-1} . Присутствует также полоса поглощения карбоксилат-иона (1550 cm^{-1}). Полоса поглощения при 1410 cm^{-1} принадлежит деформационным колебаниям гидроксильных групп, а широкая полоса при 3700 – 3300 cm^{-1} — валентным колебаниям гидроксильных групп, вовлеченных в водородную связь. В ИК-спектре композитных полипропиленовых волокон с осажденным слоем Фг (спектр 3) присутствуют полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды — в области 3300 – 3400 cm^{-1} и 1630 cm^{-1} соответственно. Полосы поглощения при 1550 и 1320 cm^{-1} относятся к валентным асимметричным и симметричным колебаниям депротонированной карбоксильной группы $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$.

Последние полосы указывают на образование химической связи между ферригидритом и привитыми цепями ПАК. Учитывая то, что привитые цепи химически связаны с полипропиленовой подложкой, можно ожидать высокую химическую устойчивость композитных волокон.

Таким образом, композитные волокна с осажденной фазой ферригидрита были синтезированы путем *in situ* осаждения гидроксида железа в щелочных условиях на поверхность модифицированных полипропиленовых волокон.

Рентгеновские исследования позволили диагностировать слой, осажденный на поверхности волокон, как 2-линейчатый Фг.

Ферригидрит образует равномерный слой на поверхности волокон, состоящий из плотно прилегающих друг к другу наноагрегатов (30–40 нм).

Цитированная литература

1. *Егоров Ю. В.* Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. – Москва: Атомиздат, 1975. – 197 с.
2. *Сухарев Ю. И.* Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. – Москва: Атомиздат, 1987. – 118 с.
3. *Cornell R. M. and Schwertmann U.* The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 664 p.
4. *Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П., Балашова В. В.* О ферригидрите // Изв. АН СССР, Сер. геол. – 1973. – № 4. – С. 23–33.
5. *Schwertmann U., Cornell R. M.* Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. – Weinheim: Wiley-VCH, 2000. – 188 p.
6. *DeMarco M. J., SenGupta A. K., Greenleaf J. E.* Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent // Water Res. – 2003. – **37**, No 1. – P. 164–176.
7. *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. – **166**, No 3. – P. 923–931.
8. *Бондарь Ю. В., Хан Д. Х.* Оптимизация условий радиационно-химического синтеза полипропиленовых волокон с карбоксильными группами // Доп. НАН України. – 2012. – № 9. – С. 111–117.
9. *Michel F. M., Ehm L., Antao S. M., Lee P. L., Chupas P. J., Liu G., Strongin D. R., Schoonen M. A. A., Phillips B. L., Parise J. B.* The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material // Science. – 2007. – **316**, No 6. – P. 1726–1729.
10. *Michel F. M., Ehm L., Liu G., Han W. Q., Antao X. S. M., Chupas P. J., Lee P. L., Knorr K., Eulert H., Kim J., Grey C. P., Celestian A. J., Gillow O. J., Schoonen M. A. A., Strongin D. R., Parise J. B.* Similarities in 2 – and 6-Line Ferrihydrite Based on Pair Distribution Function Analysis of X-ray Total Scattering // Chem. Mater. – 2007. – **19**, No 6. – P. 1489–1496.
11. *Пригожаева Л. М., Круль Л. П., Семенов Е. А., Поликарпов А. П.* Термическое окисление волокнистого карбоксильного катионита на основе полипропилена с привитой акриловой кислотой // Вестн. БГУ. Сер. 2. – 2011. – № 2. – С. 14–20.
12. *Smith S. J., Page K., Kim H.* Novel Synthesis and Structural Analysis of Ferrihydrite // Inorg. Chem. – 2012. – **51**, No 5. – P. 6421–6424.

References

1. *Egorov Yu. V.* Statics of microcomponents' sorption by oxyhydroxides, Moscow: Atomizdat, 1975 (in Russian).
2. *Suharev Yu. I.* Synthesis and application of oxyhydroxide sorbents, Moscow: Atomizdat, 1987 (in Russian).
3. *Cornell R. M., Schwertmann U.* The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
4. *Chukhrov F. V., Zvyagin B. B., Gorshkov A. I., Yermilova L. P., Balashova V. V.* Int. Geol. Rev., 1974, **16**: 1131–1143.

5. Schwertmann U., Cornell R. M. Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
6. DeMarco M. J., SenGupta A. K., Greenleaf J. E. Water Res., 2003, **37**, No 1: 164–176.
7. Sarkar S., Chatterjee P. K., Cumbal L. H., SenGupta A. K. J. Chem. Engineer, 2011, **166**, No 3: 923–931.
8. Bondar Yu. V., Han D. H. Dopov. NAN Ukraine, 2012, No 9: 111–117 (in Ukrainian).
9. Michel F. M., Ehm L., Antao S. M., Lee P. L., Chupas P. J., Liu G., Strongin D. R., Schoonen M. A. A., Phillips B. L., Parise J. B. Science, 2007, **316**, No 6: 1726–1729.
10. Michel F. M., Ehm L., Liu G., Han W. Q., Antao X. S. M., Chupas P. J., Lee P. L., Knorr K., Eulert H., Kim J., Grey C. P., Celestian A. J., Gillow O. J., Schoonen M. A. A., Strongin D. R., Parise J. B. Chem. Mater., 2007, **19**, No 6: 1489–1496.
11. Prigozhayeva L. M.; Krul' L. P., Semenenko E. A. Polikarpov, A. P. Herald of Belorussia State University, Ser. 2, 2011, No 2: 14–20 (in Belorussian).
12. Smith S. J., Page K., Kim H. Inorg. Chem., 2012, **51**, No 5: 6421–6424.

Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 17.04.0215

Ю. В. Бондар

Синтез нових композитних волокон з осаждением шаром ферригидриту

ДУ “Институт геохимии навколишнього середовища НАН України”, Київ

*Синтезовані нові композитні волокна шляхом *in situ* осадження шару гідроксиду заліза на поверхню модифікованих поліпропіленових волокон. Представлені результати електронно-мікроскопічного, рентгено-дифракційного і ІЧ-Фур'є досліджень. Отримані результати показали, що осаджена фаза, яка утворює на поверхні волокон щільний гомогенний шар, є 2-лінійчатим ферригидритом.*

Ключові слова: композитні волокна, поліпропілен, гідроксид заліза, ферригидрит.

Yu. V. Bondar

Synthesis of novel composite fibers coated with ferrihydrite layer

Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

*New composite fibers were synthesized by *in situ* deposition of iron hydroxide layer on the surface of modified polypropylene fibers. Data of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Fourier transform infrared analyses are considered. The obtained results identified the deposited phase as two-line ferrihydrite, which forms a compact layer on fibers' surface.*

Keywords: composite fibers, polypropylene, iron hydroxide, ferrihydrite.