

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічно хімії

Кваліфікаційна робота

Олійник Надії Тарасівни

**«Синтез та сорбційні властивості щодо йонів токсичних металів
композитів на основі силікагелю з адсорбованими кополімерами
4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату»**

на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Екологічна хімія»

галузь знань 10 «Природничі науки»

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:
кандидат хімічних наук
доцент
ЯНОВСЬКА Е.С.

Допустити до захисту:

Проф. Слободяник М.С.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

З М І С Т

ЗМІСТ	Помилка! Закладку не визначено.
СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	3
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Властивості та застосування мономерних складових кополімерів	6
1.2. Полівінілпіридини та їх кополімери: методи синтезу у гомогенному середовищі та сорбційні властивості	7
1.3. Методи синтезу органо-мінеральних композитів на основі полівінілпіридинів та їх кополімерів.....	11
1.4. Сорбційні властивості органо-мінеральних композитів за участю полівінілпіридинів та їх кополімерів	17
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	26
2.1. Вихідні речовини та прилади	26
2.2. Методики синтезу кополімерів 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату	27
2.3. Методики синтезу композитів шляхом адсорбції кополімерів 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату на поверхні силікагелів.....	29
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	30
3.1. Синтез та докази іммобілізації кополімерів 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату на поверхні силікагелю.....	30
3.2. Дослідження та порівняння сорбційних властивостей синтезованих органо-мінеральних композитів щодо йонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III).....	39
ВИСНОВКИ	54
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	55

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ТГА – термогравіметричний аналіз

ЯМР – спектроскопія ядерно-магнітного резонансу

ПМР – протонний магнітний резонанс

МТБЕ – метил-трет-бутиловий етер

4-VPy – 4-вінілпіридин

ТВМА – трет-бутилметакрилат

АІБН – азо-ізо-бутіронітрил.

ВСТУП

За останні роки антропогенне забруднення навколишнього середовища важкими металами набуло величезних масштабів. Не піддаючись процесам розкладання, вони накопичуються у ґрунтах та водах і завдають непоправної шкоди довкіллю. Тому пріоритетним завданням для хіміків на сьогоднішній день є створення нових способів та матеріалів для вилучення і подальшої регенерації важких металів з наступною можливістю повторного використання.

Одним із таких сучасних методів є створення органо-мінеральних композитних матеріалів, які дозволяють посилювати адсорбційні властивості поруватих неорганічних матеріалів і отримувати ефективні сорбенти для вилучення йонів токсичних металів антропогенного походження із стічних вод. Такі матеріали повинні характеризуватись високою сорбційною ємністю та високою швидкістю сорбції щодо йонів металів, екологічністю та дешевизною.

Піридин та його похідні є загальновідомими лігандами, здатними до комплексоутворення з йонами перехідних металів. Піридиновмісні полімери теж характеризуються комплексотвірною активністю щодо йонів перехідних металів, утворюючи з ними міцні комплекси. Завдяки цьому можна отримувати нові композитні піридиновмісні матеріали і використовувати їх у ролі сорбентів щодо металойонів за рахунок комплексоутворення.

Дана робота присвячена вирішенню актуальної екологічної проблеми завдання сьогодення: пошуку сорбентів, за допомогою яких можна ефективно вилучати йони токсичних металів із стічних вод.

Основними завданнями даної роботи є:

- Синтез кополімерів на основі 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними молярними співвідношеннями шляхом радикальної полімеризації з ініціатором;
- Створення нових органо-мінеральних композитних матеріалів з цінними сорбційними властивостями шляхом адсорбції синтезованих кополімерів 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату на поверхні силікагелів;

- Дослідження та порівняння сорбційних властивостей синтезованих органо-мінеральних композитів щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III).

РОЗДІЛ I. Літературний огляд

1.1. Властивості та застосування мономерних складових кополімеру.

4-вінілпіридин (4-VPy) – похідна піридину з вінільною групою у 4-му положенні – є безбарвною рідиною. Брутто-формула – C_7H_7N . Молекулярна маса: 105,15 г/моль. Температура кипіння: 79-82°C. Густина: 0,999 г/см³ (при 20°C). Добре розчиняється в органічних розчинниках, розбавлених кислотах, спиртах, кетонах, ефірах; погано – у воді. (1)

4-вінілпіридин – надзвичайно реакційноздатна органічна сполука, при кімнатній температурі самополімеризується, тому його зберігають при температурі -10°C в присутності інгібіторів (гідрохінон тощо). (2)

Піридин і алкілпіридини містяться у великій кількості в кам'яновугільних смолах, звідки їх довгий час добували. Проте останнім часом для їхнього отримання використовують синтетичні процеси. У промисловості 4-вінілпіридин отримують конденсацією 4-метилпіридину та формальдегіду, з наступною дегідратацією спирту.

Вихідною сполукою для отримання 4-вінілпіридину методом Ладенбурга є 4-метилпіридин. Його отримують конденсацією ацетальдегіду з аміаком. Дану реакцію проводять при високих температурах (375-450°C) над оксидними каталізаторами (частіше алюмосилікатом). У кінцевому результаті отримують суміш 2- і 4-метилпіридини з виходом 50-60%. Із реакційної суміші 4-метилпіридин виділяють ректифікацією.

Синтез 4-вінілпіридину складається із двох стадій. Перша стадія – гідроксиметилювання 4-метилпіридину під тиском інертного газу 2,0-17,0 МПа, при температурі 140-320°C з формаліном або параформом. Друга стадія – дегідратація піридилетанолів. Цю стадію проводять у присутності лужних каталізаторів або у газовій фазі при температурі 400 °C над оксидом алюмінію. (3).

Похідні 4-вінілпіридину є відносно стабільними рідинами з різким запахом. Незаміщені піридини використовуються як розчинники і в якості основ в реакціях N- і O-тозилування і N- і O-ацилювання.

4-вінілпіридин у промисловому виробництві використовується як проміжний продукт у хімічній, фармацевтичній і фототехнічній галузях для синтезу спеціальних полімерів. (4)

4-вінілпіридин викликає подразнення та сильні опіки шкіри, може викликати алергічні реакції або астми, утруднене дихання. Викликає серйозне пошкодження очей. Може спричинити летальний результат при вдиханні, пероральному прийомі або всмоктуванні через шкіру. Особливу токсичність притаманна його газовій фракції, так як рідина є легкозаймистою. (5)

Трет-бутилметакрилат (ТВМА) – ефір метакрилової кислоти – є безбарвною рідиною. Брутто-формула – $C_8H_{14}O_2$. Молекулярна маса: 142,2 г/моль. Температура кипіння: 163°C. Густина: 0,889 г/см³. Добре розчиняється в органічних розчинниках, спиртах, ефірах; погано – у воді. (6)

Трет-бутилметакрилат достатньо універсальний реагент, оскільки він легко вступає в реакції приєднання не тільки з органічними, але й неорганічними сполуками. У своїй структурі даний реагент містить метакрилатну групу з характерною високою реакційною здатністю. З цієї причини він широко використовується як сировина для синтезу полімерів.

Трет-бутилметакрилат утворює гомополімери і кополімери. Відомі кополімери трет-бутилметакрилату з акриловою кислотою і її солями, амідами і складними ефірами, а також з акрилатами, акрилонітрилом, естерами малеїнової кислоти, вінілацетату, вінілхлориду, стирену, бутадієну і ненасиченими поліефірами.

Для запобігання полімеризації трет-бутилметакрилат повинен містити стабілізатор і зберігатися при температурі не вище +35°C. Щоб мінімізувати ризик полімеризації через тривалий проміжок часу, бажано зберігати мономер у холодильнику (+4°C). (7)

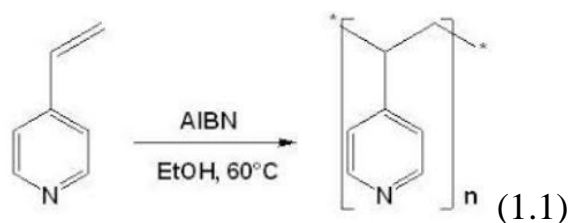
1.2 Полівінілпіридини та їх кополімери: методи синтезу у гомогенному середовищі та сорбційні властивості

Синтезують полівінілпіридини радикальною або аніонною полімеризацією відповідних вінілпіридинів.

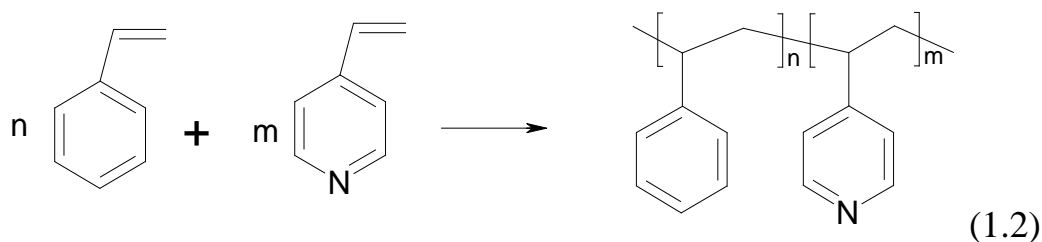
Найпоширеніше застосування отримали полі-2-вінілпіридин, полі-4-вінілпіридин та полі-2-метил-5-вінілпіридин. Твердий аморфний полі-2-вінілпіридин застосовується в текстильній галузі для обробки матеріалів. Полі-4-вінілпіридин використовується у хімічній промисловості у якості одного із реагентів для комплексоутворення різних сполук.

Синтез гомополімерів вінілпіридинів методом радикальної полімеризації

Радикальну полімеризацію вінілпіридинів проводять у вигляді розчину, емульсії або суспензії у присутності ініціаторів при температурі 50-80 °С.



Кополімеризуються вінілпіридини за радикальним механізмом. Схема кополімеризації вінілпіридину зі стиреном:



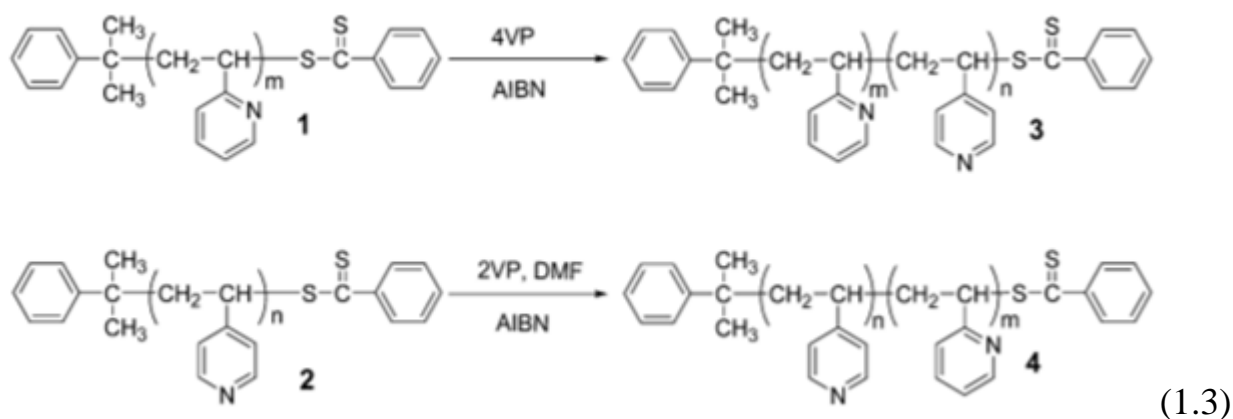
Таким же чином можна отримувати потрібні кополімери.

У роботах (8, 9) синтезовано серію кополімерів 4-вінілпіридину з стиреном. На їх основі розроблені рН чутливі гідрофобні наночастинки.

Синтез блоккополімерів 2- та 4-вінілпіридину

Одним із методом контрольованої радикальної полімеризації (CRP) є полімеризація із зворотною передачею ланцюга додаванням-фрагментацією (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT).

Авторам роботи (10) вдалося досягти оптимальних умов для контрольованого синтезу блоккополімерів 2-VPy-4-VPy та 4-VPy-2-VPy. Синтез проводили в інертній атмосфері при 60 °С у запаяних ампулах при молярних співвідношеннях ініціаторів 1:4,75.



Робота (11) присвячена синтезу диблоккополімерів методом RAFT. Полімеризацію вінілпіридину із стиреном проводили за участі AIBN в якості ініціатора, а також RAFT-агента при температурі 110 °С. Перебіг реакції контролювали за допомогою ¹H-ЯМР спектроскопії. На рисунку 1.1 зображені ЯМР-спектри продуктів реакції.

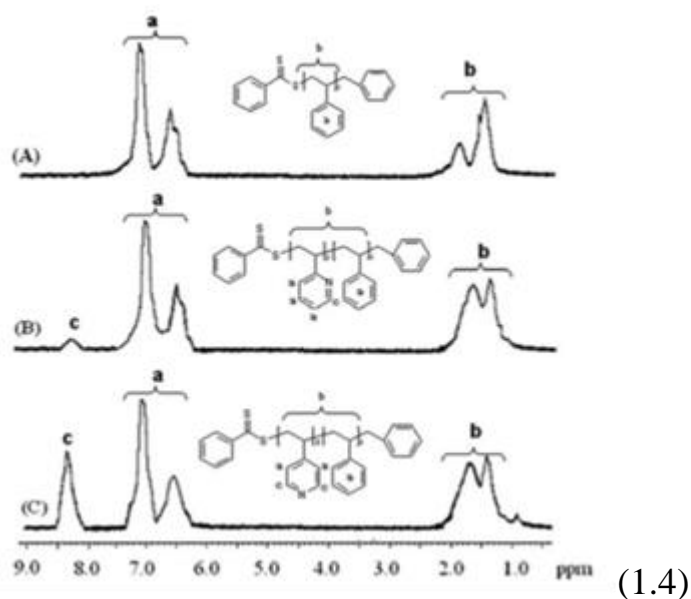
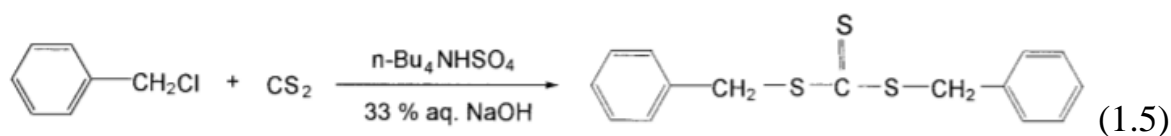


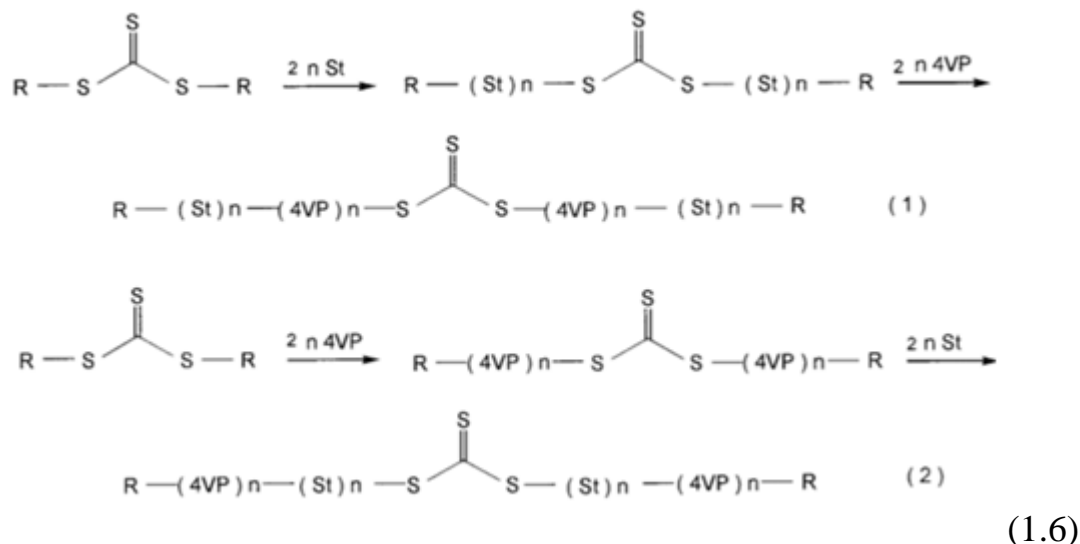
Рис. 1.1. (11)

¹H-ЯМР спектри блоккополімерів 2-VPy та 4-VPy, одержаних методом RAFT.

Дані дослідження дали можливість для синтезу триблоккополімерів. У роботі (12) були оптимізовані умови для керованого синтезу триблоккополімерів полістирену та полі(4-вінілпіридину) методом RAFT-полімеризації. Для приготування гомополімерів poly-St та poly-St-4-VPy у якості агента передачі ланцюга (АПЛ) використовували дибензилтрітіокарбонат:

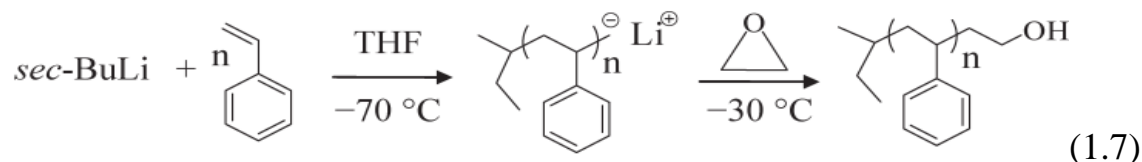


Результатами дослідження стали оптимізовані методики триблочних кополімерів polySt-b- poly4-VPy-b-polySt та polySt-4-VPy-b- polySt-b- poly4-VPy у відповідності до схеми (1.6).



За допомогою одночасної дії аніонної та RAFT-полімеризації був отриманий високомолекулярний амфіфільний диблокполімер на основі стирену та 2-вінілпіридину або 4-вінілпіридину.

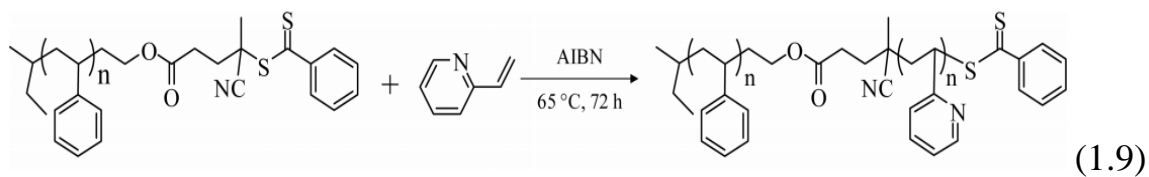
Перша стадія – аніонна полімеризація стирену. Синтез проводили у тетрагідрофурані при 70 °С, у якості ініціатора використовували бутил-літій. Для отримання ОН-функціоналізованого гомополімеру та припинення процесу додавали оксид етилену:



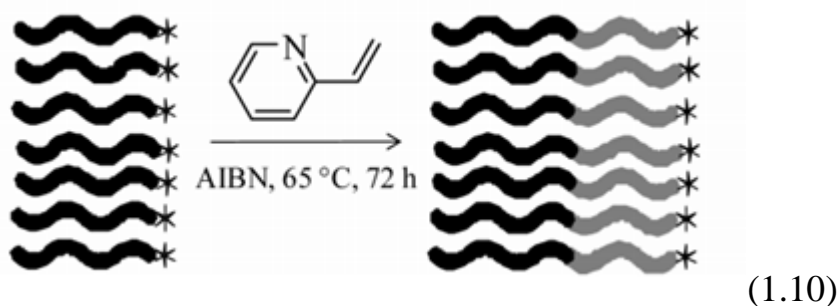
Наступним кроком за допомогою дітіобензоату 4-ціанопентанової кислоти проводили естерифікацію гідроксильних груп і отримували макро-RAFT-агент:



Завершальним етапом стала RAFT-полімеризація 2-вінілпіридину із застосуванням макро-RAFT-агенту:



Одержані кополімери можна зобразити схематично (чорним кольором зображений полістиреновий ланцюг, сірим кольором – 2-вінілпіридин, зірочками зображено активні центри):



1.3 Методи синтезу органо-мінеральних композитів на основі полівінілпіридинів та їх кополімерів

Полімери закріплюються на неорганічних носіях за допомогою фізичної та хімічної фіксації, золь-гель методом, а також шляхом *in situ* іммобілізації, що дозволяє безпосередньо формувати полімери на твердій поверхні. В якості неорганічних носіїв використовують штучні кремнеземи, оксиди елементів IV групи (SnO_2 , TiO_2), активоване вугілля, фулерени, графіт, цеоліти.

Поверхня кремнеземів є хімічно реакційноздатною за рахунок наявності у їх структурі силанольних груп. Поверхня кремнеземів характеризується гідрофільністю, тому після дегідратації, стає надзвичайно реакційною, що дозволяє її модифікувати взаємодією з полімерами різної хімічної природи. Кремнеземи переважно застосовують для іммобілізації нітрогеновмісних полімерів.

Метод фізичної фіксації полімеру на поверхні неорганічного носія полягає у осадженні попередньо синтезованих полімерів з розчину та подальшого примусового видалення розчинника з фази. Таким чином полімер закріплюється на

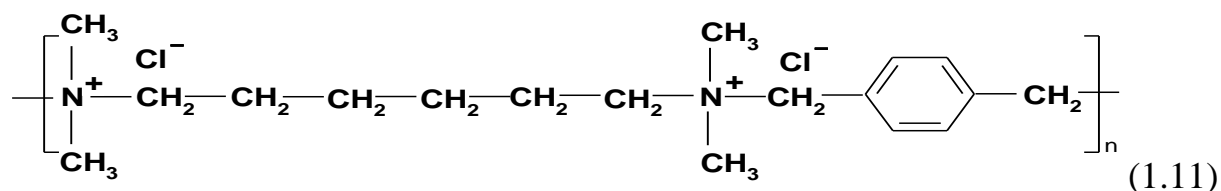
поверхні носія за рахунок утворення водневих чи π - π зв'язків, електростатичних сил, диполь-дипольної взаємодії, дії Ван-дер-вальсових сил тощо.

Робота (13) присвячена модифікуванню високодисперсного кремнезему та високодисперсних змішаних оксидів ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) полісахаридом хітозаном природного походження та дослідженню отриманих композитів. Зокрема було вивчено як на біоактивні молекули йоду та рутозиду венорутону впливає модифікування поверхні кремнезему хітозаном. За даними дослідження було виявлено, що сорбційна здатність модифікованого високодисперсного кремнезему щодо йоду зросла на порядок. На поверхні сорбенту було зафіксовано утворення комплексів йод-хітозан з міжмолекулярними водневими зв'язками.

Результатами даної роботи стало створення нових матеріалів для застосування в біології та медицині.

Метою робіт (14, 15) було дослідження адсорбційних властивостей кремнеземних матриць з іммобілізованим полііоном відносно металовмісних аніонів, таких як Mo(VI) , Cr(VI) , W(VI) і V(V) .

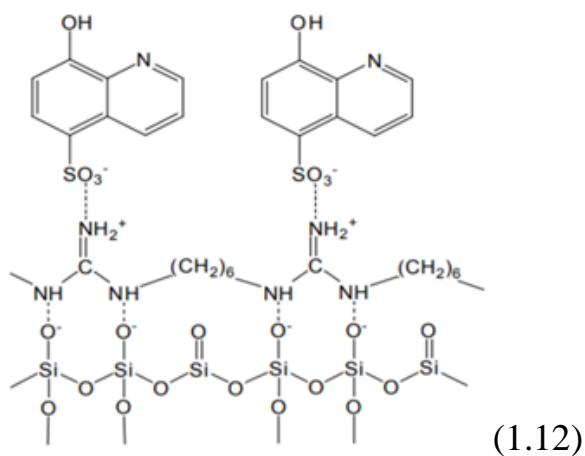
Композит на основі силікагелю, на поверхні якого здійснена адсорбція 1,4- MePh -полііоноену:



ефективно витягує із водних розчинів металовмісні аніони MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_3^- . При цьому полімолібдат (VI)- і поліхромат (VI)- іони краще адсорбують при $\text{pH}=2-4$, а полівольфрамат (VI)- і поліванадат (V)- йони при $\text{pH}>4$. Показано, що силікагель з адсорбованим 1,4- MePh -полііононом поб'єднав кращі властивості неорганічних адсорбентів і аніонообмінних смол, зокрема має хороші кінетичні характеристики: не набухає, містить досить високу адсорбційну ємність по відношенню до металовмісних аніонів і може бути використаний для їх вилучення і очистки забруднених вод.

У роботі (16) описана модифікація полігексаметиленгуанідину, адсорбованого на поверхні силікагелю, шляхом подальшої адсорбції 8-оксихінолін-5-

сульфо кислоти. Синтез проводили у дві стадії, а результатом модифікування є утворення супрамолекулярних з'єднань, які між собою пов'язані міжмолекулярними електростатичними силами.



Перевагою методу фізичної фіксації є його простота, а недоліком вважається слабкість утворених зв'язків і подальша можливість переходу полімеру з поверхні носія у розчин. Такі композити у якості сорбентів неможливо багаторазово використовувати.

У методі хімічної фіксації полімер на поверхні неорганічного носія утворює ковалентні та інші види хімічних зв'язків. Таким методом були отримані хітозанові та поліанілінвмісні композити на поверхні деревних стружок та силікагелю, а також здійснене закріплення полігексаметиленгуанідинхлориду та його похідних на поверхні кремнеземів тощо.

Можна виділити два основні підходи для хімічного модифікування поверхні кремнезему:

- 1) безпосередня хімічна взаємодія готового полімеру з поверхнею неорганічного носія;
- 2) проведення послідовних хімічних перетворень у поверхневому шарі.

При одностадійному синтезі, полімерний шар на поверхні неорганічної матриці є більш однорідним та містить більшу концентрацію полімеру, ніж при багатостадійному. Проте багатостадійне хімічне модифікування дає можливість закріпити на поверхні неорганічного носія сполук, які не мають аналогів. Мінусом такого підходу є те, що можуть залишатися вихідні сполуки з усіх стадій синтезу. В подальшому це може негативно вплинути на властивості композиту. (17)

Хітозанові композити на поверхні носіїв різної хімічної природи можна отримати за рахунок зшивання хітозану і бути здійсненим за допомогою проведення реакцій з наступними реагентами: дигліциловий ефір етиленгліколю, (18) глутаровий альдегід, (19, 20) окиснений циклодекстрин, (21) 1,1,3,3-тетраметоксипропан (22), гліцеролполігліцидилетер або гексаметилендіізоціанат (23). У якості зшиваючих агентів при синтезі хітозановмісних композитів добре себе зарекомендували епіхлоргідрин (24) та триполіфосфат (25, 26).

У роботі (27) одержаний кремнезем із хімічно закріпленим на його поверхні карбоксиметильованим полігексаметиленгуанідином (ПГМГ-КМ) та досліджені адсорбційні властивості синтезованого композиту щодо металовмісних аніонів V(V), Cr(VI), Mo(VI) і W(VI). У результаті роботи доведено, що отриманий композит кількісно вилучає аніони Cr(VI) і W(VI) у кислому та слабколужному середовищах, а також до 90% аніонів V(V) і Mo(VI) у нейтральному середовищі. Знайдену здатність кількісно вилучати аніони V(V), Cr(VI), Mo(VI) і W(VI) використали для розробки нового гібридного методу аналізу для детектування цих металів у фазі сорбента методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії.

Дослідження (28) присвячено синтезу поліанілінвмісних композитів на поверхні деревних стружок. Поліанілін був хімічно закріплений на деревних стружках за допомогою мурашиної кислоти, а далі його поверхню модифкували шляхом прищеплення нейлону та поліуретану.

Тристадійним синтезом було здійснене хімічне закріплення полігексаметиленгуанідинхлориду. (29, 30) На першій стадії отримували аміновмісний силікагель, на другій – здійснювати його активацію ціанурхлоридом. Останнім етапом хімічно закріплювали ПГМГ на поверхні активованого кремнезему. Схему синтезу можна представити наступним чином:

фазових розділень з багаторазовим виділенням, що призводить до слабо прогнозованої будови органо-мінерального композиту.

В основу методу *in situ* полімеризації покладене безпосереднє формування полімерного прошарку шляхом проходження реакції полімеризації у присутності неорганічної матриці.

Автором (36) запропонована реакція полімеризації аніліну на поверхні силікагелю у присутності амоній пероксодисульфату. Дану полімеризацію варто віднести до гетерогенної каталітичної реакції. На швидкість процесу впливає розмір пор, а також загальна площа поверхні та питома поверхня. Чим більша площа, тим швидше протікає реакція. У роботі (37) описана взаємодія аніліну з амоній пероксодисульфатом на поверхні неорганічного носія. Отримані результати свідчать про закріплення поліаніліну на поверхні силікагелю, а також часткове проникнення у пори адсорбенту.

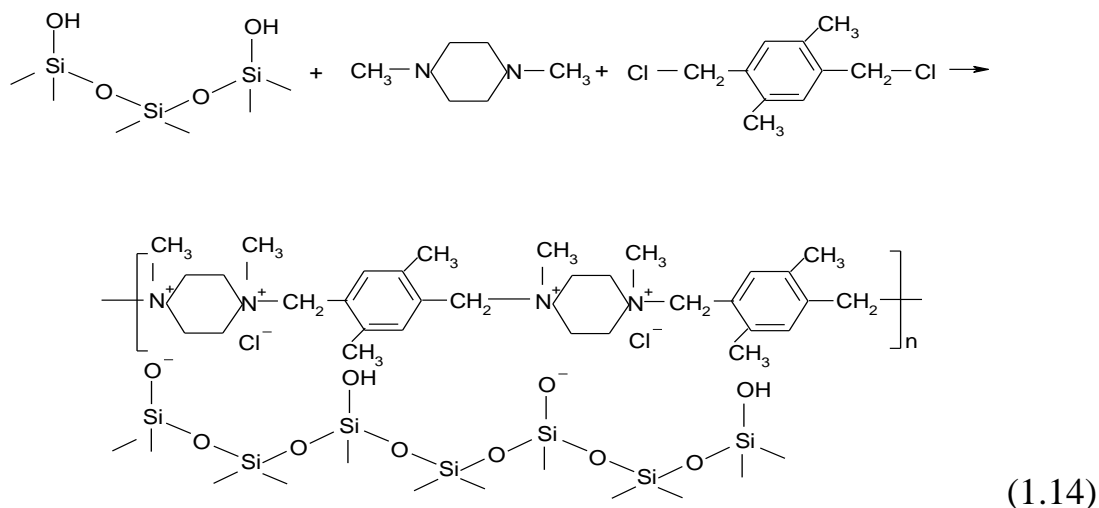
In situ полімеризація може протікати в одну або дві стадії, в залежності від умов.

Як зазначається в роботах (38-40), *in situ* полімеризація є чутливою до рН середовища і повинна підтримуватися на рівні рН=1-5. Варто також зазначити, що олігомери, які є нерозчинними у полімеризаційному середовищі, схильні до утворення різних типів агрегатів, адсорбції та агломерації. Утворення та ріст агрегатів, що неодмінно ведуть до поділу фаз шляхом осідання частинок, більших за колоїдні є головною причиною самоорганізації у надмолекулярні структури полімерних ланцюгів. Надмолекулярні структури зростають за допомогою утворення водневих зв'язків між ланцюгами, які знаходяться в безпосередній близькості одні від одних. Саме через неструктуроване закріплення неможливо суттєво вплинути на упаковку макромолекул, яка у свою чергу визначає щільність, проникливість, поверхневі властивості та рівень електропровідності.

Шляхом окиснювальної полімеризації аніліну пероксодисульфатом амонію у кислому середовищі, автори роботи (41) здійснили *in situ* іммобілізацію поліаніліну на поверхні силікагелю, бентоніту, вермикуліту, кліноптилоліту, сапоніту, шунгіту та деревних стружок.

Композити поліаніліну, закріпленому на неорганічному носії шляхом *in situ* полімеризації, характеризується високою стабільністю, не розчиняються і не руйнується при термообробці. Такі фізичні властивості притаманні через утворення великої кількості одно-, дво- та тривимірних надмолекулярних структур.

У дослідженні (15) представлена *in situ* іммобілізація 1,4-МеPh полііонену на поверхні аеросилу та силікагелю. Дану *in situ* іммобілізацію проводили в одну стадію за реакцією Меншуткіна згідно схеми:



Було показано, що силікагель з *in situ* іммобілізованим полііоненом втрачає полімер повільніше за силікагель з адсорбованим полііоненом.

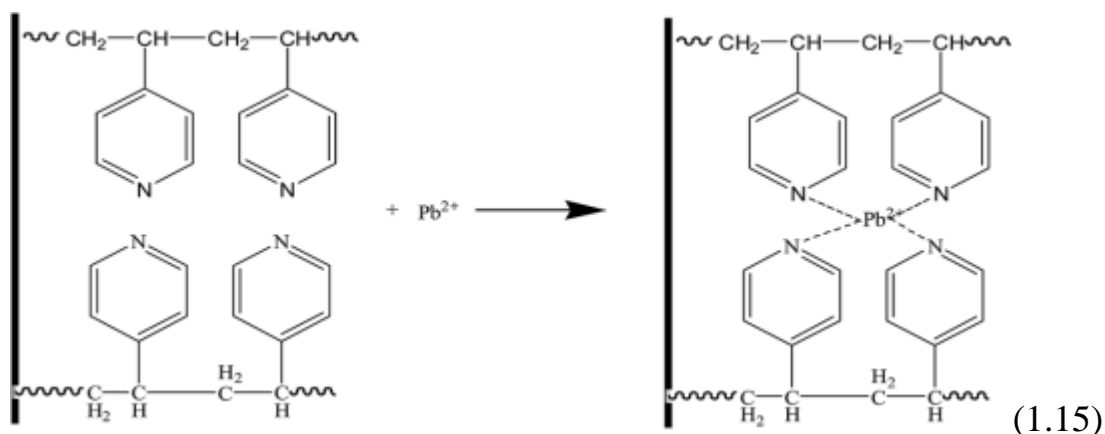
Перевагами *in situ* іммобілізації полімерів на поверхні поруватих неорганічних носіїв є простота синтезу, можливість створення нових композитних матеріалів, коли інші методи фіксації полімеру є проблематичними, а також можливість формувати полімерний прошарок у вигляді стійкої надмолекулярної структури. До недоліків методу слід віднести неструктуроване закріплення полімерного прошарку на твердій поверхні.

1.4 Сорбційні властивості органо-мінеральних композитів за участю полівінілпіридинів та їх кополімерів

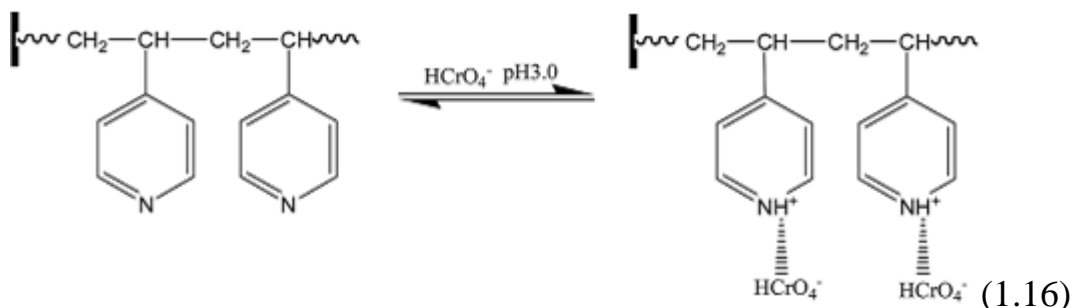
У роботі (42) було встановлено, що максимальна сорбційна здатність блоккополімерів стирен-блок-4-вінілпіридин, хімічно зв'язаних з поверхнею силікагелю, щодо оксидонів Cr(VI) складає 4,56 ммоль/г, щодо йонів Pb(II) – 2,83 ммоль/г, щодо йонів Cr(III) – 1,94 ммоль/г, щодо йонів Zn(II) – 1,76 ммоль/г та

щодо йонів Cd(II) – 1,01 ммоль/г. При значеннях $pH > 5,0$ цей композит може сорбувати йони Cd(II), Cr(III), Zn(II) та Pb(II), а при значеннях $pH < 3,0$ може вибірково вилучати йони Cr(VI). По даним цього дослідження можна спрогнозувати можливий варіант застосування для очищення стічних вод.

На схемі реакції (1.15) зображено механізм сорбції йонів Pb(II) за рахунок комплексоутворення атомами нітрогену, які входять до складу іммобілізованого піридину. (42)



За рахунок електростатичних сил з протонними молекулами піридину, оксоаніони Cr(VI), які існують при $pH = 3,0$, сорбуються за йонообмінним механізмом (42), який зображено на схемі (1.16):



У роботі (43) описано синтез ряду нових композитів на основі силікагелів з *in situ* іммобілізованими кополімерами 4-вінілпіридину та стирену, досліджено їх будову та сорбційні властивості. Синтез здійснювали шляхом радикальної полімеризації 4-вінілпіридину та стирену з різними вихідними молярними співвідношеннями (див. таблицю 1.1) у присутності силікагелю з додаванням азобісізобутилонітрилу (АІБН) у якості ініціатора.

Таблиця 1.1. (43)

Вихідні молярні співвідношення мономерних складових кополімерів
у зразках синтезованих композитів

№ зразка композиту	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вихідні молярні співвідношення St : 4-VPy	1:2	1:3 (I)	1:3 (II)	1:4	1:6	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1

Факт іммобілізації кополімерів на поверхні силікагелів підтверджували методом ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу, об'єднаного з мас-спектрометрією. В ІЧ-спектрах усіх синтезованих композитів були знайдені характеристичні смуги поглинання ароматичних систем піридину, стирену та головного карбонового ланцюга. З аналізу даних ІЧ-спектроскопії з'ясовано, що із збільшенням кількості стирену у складі кополімеру, інтенсивність поглинання смуг в області від 1420 см^{-1} до 1622 см^{-1} зменшується, що свідчить про зменшення кількості іммобілізованих кополімерів.

Аналіз термограм синтезованих композитів показав, що усі іммобілізовані кополімери розкладаються у температурному проміжку від 100 до 542°C . З використанням даних термогравіметричного аналізу були розраховані масові частки іммобілізованих полімерів у складі синтезованих композитів. Знайдено, що зі збільшенням кількості стирену у складі іммобілізованих кополімерів, масова частка іммобілізованого кополімеру у складі композиту зменшується з $30,6$ до $15,7\%$.

Аналіз СЕМ-фото синтезованих композитів показав, що іммобілізовані кополімери на поверхні силікагелю розміщуються у вигляді петель макроланцюгів та адсорбованих клубків. При переважанні стирену у складі іммобілізованих кополімерів зростає їх гідрофобність і, як результат, погіршується їх адгезія до поверхні силікагелю. Навпаки, зі збільшенням кількості 4-вінілпіридину у складі кополімеру зростає їх гідрофільність, у результаті покращується адгезія, тому

сильніше змінюється морфологія поверхні композитів, що призводить до більших змін у значеннях параметрів поверхні.

Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували у статичному режимі. При цьому 0,1 г композиту контактував з 25-100 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів при постійному перемішування на механічному вібраторі за кімнатної температури. Зафіксовано, що усі синтезовані композити виявляють сорбційну активність щодо мікрокількостей йонів Cu(II), Pb(II) і Fe(III) у нейтральному водному середовищі (без додавання будь-яких буферних розчинів). У залежності від часу контакту у статичному режимі понад 90% від максимальної кількості йонів Pb(II) сорбується протягом перших 10 хвилин контакту на поверхні усіх синтезованих композитів.

З

н

а З

й

д

в За результатами обробки даних ізотерм сорбції йонів Cu(II), Pb(II) і Fe(III) для усіх синтезованих композитів були розраховані значення сорбційної ємності, що зображені у вигляді діаграм на рисунку 1.2. Знайдено, що усі синтезовані композити мають меншу сорбційну ємність щодо йонів плюмбуму (II) у порівнянні з такими для Cu(II) та Fe(III). Імобілізовані кополімери з вищим вмістом 4-вінілпіридину краще сорбують йони Fe(III), ніж кополімери з переважанням кількості стирену.

л Встановлено, що серед усіх синтезованих композитів найкращі сорбційні властивості притаманні композиту на основі силікагелю, *in situ* модифікований кополімером стирену та 4-вінілпіридину з початковим молярним співвідношенням

н

к

:

б

в

г

и

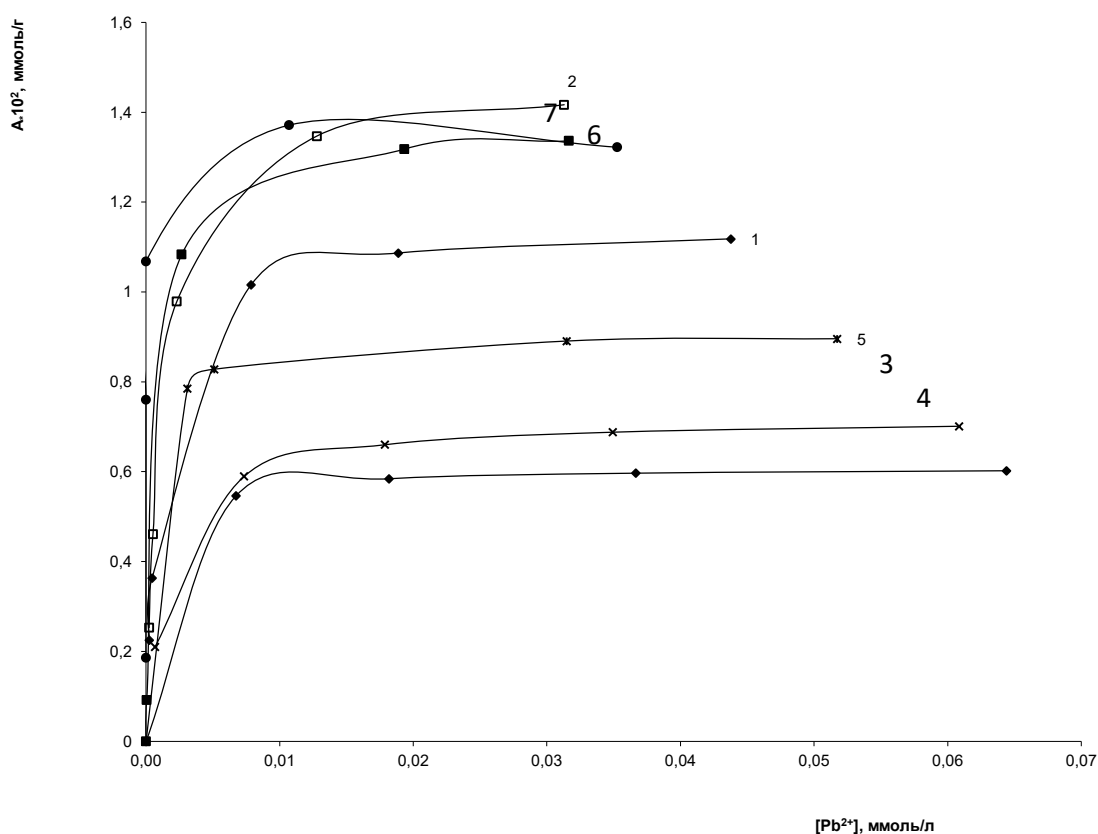


Рис. 1.1. (43)

Ізотерми сорбції йонів Pb(II) на поверхні композитів на основі силікагелів, *in situ* модифікованих кополімерами 4-вінілпіридину та стирену, у статичному режимі з водних розчинів нітратів п्लомбуму (II) без додавання буферів. (Умови досліді: маса сорбенту – 0,1 г, час контакту – 1 доба). Номери кривих відповідають номерам синтезованих композитів.

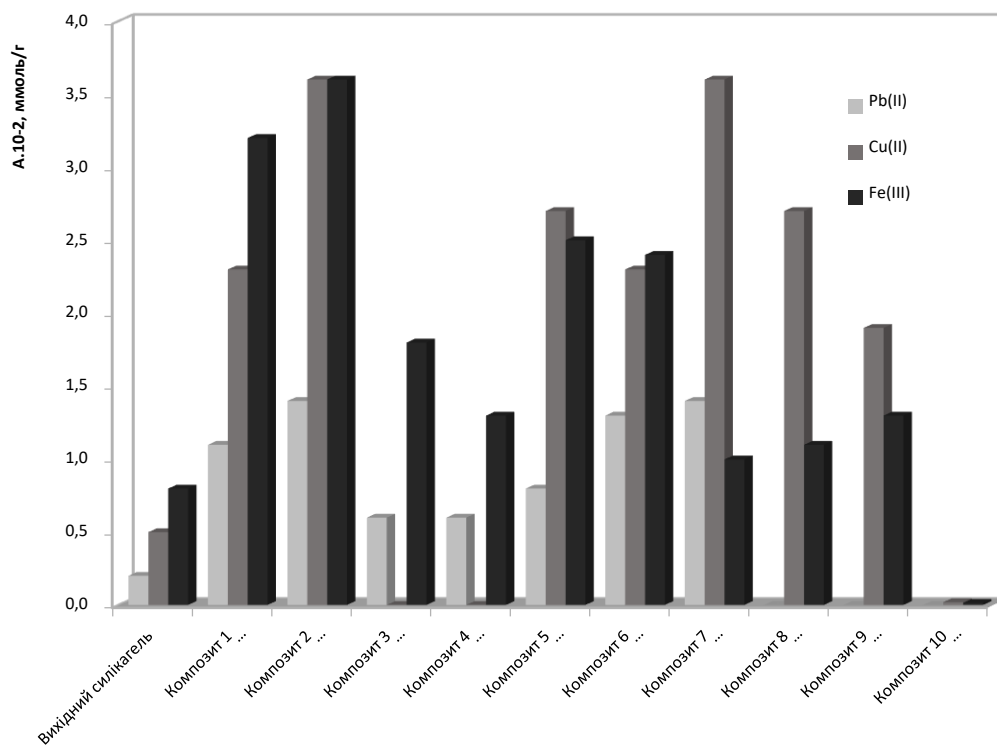


Рис. 1.2. (43)

Сорбційна ємність композитів на основі силікагелів, *in situ* модифікованих кополімерами стирену та 4-вінілпіридину, щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) у статичному режимі сорбції.

У роботах (44, 45) описані будова та сорбційні властивості композитів на основі силікагелів з кополімерами 4-вінілпіридину та стирену, одержаних шляхом адсорбції попередньо синтезованих кополімерів на поверхні силікагелів. Оскільки оптимальним умовам адсорбції кополімерів на поверхні силікагелю задовольняв тільки кополімер з вихідним молярним співвідношенням St:4-VPy = 1:4, він і був використаний у якості органічної складової даних композитів. Вихідні масові співвідношення органічної (St-4VPy) та неорганічної (SiO₂) складових у зразках синтезованих композитів становили: у композиті 1 – 1:10; у композиті 2 – 1:4; у композиті 3 – 1:3. З'ясовано, що адсорбовані кополімери у складі синтезованих композитів не змиваються з поверхні силікагелю і не розчиняються у воді.

Шляхом порівняння ІЧ-спектрів вихідного силікагелю та синтезованих композитів доведена іммобілізація кополімеру 4-вінілпіридину та стирену на

поверхні силікагелів, оскільки у ІЧ-спектрах усіх синтезованих композитів були ідентифіковані характеристичні смуги поглинання ароматичних систем піридину, стирену та головного карбонового ланцюга.

Концентрацію адсорбованого кополімеру розраховували з даних термогравіметричного аналізу шляхом порівняння термограм синтезованих композитів та вихідного силікагелю. Знайдено, що масові частки кополімеру у складі синтезованих композитів становлять: для композиту 1 – 6,04%, для композиту 2 – 11,6%, для композиту 3 – 15,3%. На поверхні силікагелів у результаті синтезу композиту 1 було адсорбовано 66,5% від вихідної маси кополімеру, композиту 2 – 58,00%, композиту 3 – 61,04%.

За результатами термогравіметричного аналізу, об'єднаного з мас-спектрометрією встановлено, що адсорбовані кополімери розкладаються переважно у температурному інтервалі 350-550°C. Мас-спектри композитів 1 і 3 мають схожий вигляд: у них присутні інтенсивні масові піки при 44 та 18, які відповідають утворенню CO₂, N₂O та води. У мас-спектрі синтезованого композиту 2 присутні інтенсивні масові піки при 28, які відповідають N₂ та CO, а піки при 18 та 44, які відповідають утворенню води та CO₂, N₂O, є мало інтенсивними.

За результатами комп'ютерної обробки даних ізотерм низькотемпературної сорбції-десорбції азоту встановлено, що зі збільшенням відносної кількості органічної складової у складі композиту зменшуються площа поверхні (з 447 м²/г у вихідного силікагелю до 297 м²/г у композиту 3) та середній об'єм пор (з 0,68 до 0,49 см³/г).

За допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджені зміни у морфології поверхні силікагелю у результаті адсорбції кополімеру. Як показали СЕМ-фото поверхні синтезованих композитів, кополімери на поверхні неорганічного носія розміщені нерівномірно у вигляді петель макроланцюгів, адсорбованих клубків та адсорбованих агрегатів клубків.

Сорбційні властивості отриманих шляхом адсорбції готового полімеру композитів щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували за умов, аналогічних розділу IV. Зафіксовано, що усі синтезовані композити виявляють сорбційну

активність щодо мікрокількостей йонів Cu(II), Pb(II) і Fe(III) у нейтральному водному середовищі, яку можна пояснити процесами комплексоутворення з молекулами адсорбованого кополімеру. Значення сорбційної ємності усіх синтезованих композитів щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III), знайдені з кривих ізотерм сорбції, зображені у вигляді діаграм на рис. 5.

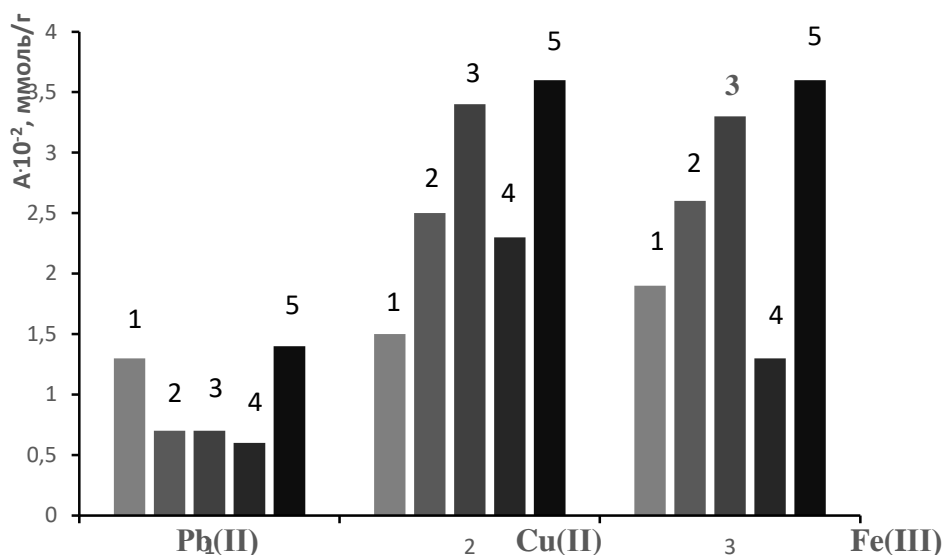


Рис. 1.3. (45)

Сорбційна ємність щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) у статичному режимі, де
1 – композит 1, 2 – композит 2, 3 – композит 3, 4 – силікагель з *in situ*

і

м

У (44) зроблено висновки, що закономірності змін сорбційних властивостей синтезованих композитів щодо йонів Cu(II) та Fe(III) є подібними, а саме сорбційна ємність щодо обох цих йонів зростає із збільшенням масової частки кополімеру у складі композиту (від композиту 1 до композиту 3) і значення сорбційної ємності синтезованих композитів щодо йонів Cu(II) та Fe(III) є практично однаковими. Але закономірності сорбції йонів Pb(II) на поверхні синтезованих композитів відрізняються від таких для йонів Cu(II) та Fe(III), а саме: сорбційна ємність композиту 1 є удвічі більшою (0,013 ммоль/г) за таку для композитів 2 і 3 (0,007 ммоль/г).

в

л

а

ь

н

и

Порівняння результатів робіт (43, 44) свідчить про те, що сорбційна ємність синтезованих композитів більша, ніж у силікагелю з *in situ* іммобілізованим за таку для силікагелю з *in situ* іммобілізованим кополімером з вихідним молярним

с

п
і У роботі (46) досліджено будову та сорбційні властивості нового органічно-мінерального композиту на основі силікагелю, *in situ* модифікованого кополімером 4-вінілпіридину, стирену і малеїнового ангідриду. Синтез здійснювали шляхом радикальної полімеризації 4-вінілпіридину, стирену і малеїнового ангідриду з вихідним молярним співвідношенням комономерів 4-вінілпіридин : стирен : малеїновий ангідрид = 7 : 1 : 2 у присутності силікагелю з додаванням АІБН у якості ініціатора. Результати дослідження сорбційних властивостей синтезованого композиту щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) засвідчили, уведення у кополімер третього мономеру – малеїнового ангідриду – у якості додаткового оксигеновмісного ліганду для можливого підвищення сорбційної ємності щодо йонів Pb(II) не дали очікуваного результату. Частково це можна пояснити, великою масовою часткою іммобілізованого кополімеру, яка призвела до нерівномірного розташування кополімеру на поверхні силікагелю, що зробило більшість здатних до участі у комплексоутворенні активних центрів іммобілізованого кополімеру стерично недоступними для входження у початкові координаційні сфери йонів металів.

РОЗДІЛ II

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Вихідні речовини та прилади

Для дослідження був використаний вихідний силікагель виробництва компанії Merck (фракція з діаметром частинок 0,1–0,2 мм, питома поверхня 447 м²/г, середній розмір пор 5,92 нм та середній об'єм пор 0,68 см³/г).

Для синтезу кополімерів використовували 4-вінілпіридин з чистотою 97,4%, виробництва Acros Organics та трет-бутилметакрилат з чистотою 98,5%, виробництва Acros Organics.

У якості ініціатора радикальної полімеризації використовували азобісізобутиронітрил (АІБН) з чистотою 99,3%, виробництва Daming Changda Co, Ltd.

¹H ЯМР-спектри синтезованих кополімерів були записані на двох ЯМР спектрометрах. ПМР спектри для першого синтезованого кополімеру знімали на ЯМР спектрометрі при 500 МГц для протонів, а для кополімерів 2 та 3 – на ЯМР спектрометрі при 400 МГц. Хімічні зсуви наведено у мільйонних частках відносно тетраметилсилану, який використовували як внутрішній еталон.

ІЧ-спектри вихідного та модифікованого силікагелю реєстрували на ІЧ-спектрометрі “Spectrum BX” (Perkin Elmer, Німеччина) в області 500–4000 см⁻¹ в таблетках KBr.

Масову частку адсорбованого полімеру у складі синтезованих композитів розраховували за результатами термогравіметричного аналізу вихідного та модифікованих силікагелів. Термограми були отримані на синхронному TG/DTA аналізаторі “Shimadzu DTG-60 H” (Shimadzu, Японія) в області температур 15–650°C. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв.

Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо йонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували у статичному режимі проведення сорбції. При цьому 0,1 г композиту контактував з 25 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів протягом однієї доби при періодичному ручному перемішуванні.

Рівноважні концентрації йонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом із застосуванням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра "Сатурн" (Україна) у полум'ї суміші „повітря – пропан – бутан” при ширині щілини 0,5 см. Довжини хвиль вимірів становили: для купруму – 324,7 нм, кадмію – 228,8 нм, плюмбуму – 283,3 нм, феруму – 248,3 нм.

Рівноважні концентрації йонів металів знаходили методом порівняння інтенсивностей їх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів. Стандартні розчини використовували з концентраціями металів 0,1 – 1,5 мкг/мл.

Ступінь сорбції (R) розраховували згідно з рівнянням (2.1.):

$$R = (m_{ads}/m_o) \cdot 100\% = (m_o - [m])/m_o \cdot 100 \quad (2.1.)$$

де m_o – маса металу у вихідному розчині (мкг), m_{ads} – маса сорбованого металу, $[m]$ – маса металу у рівноважному розчині, яку знаходили за формулою $[m] = C \cdot V$, де C – концентрація металу у рівноважному розчині (мкг/мл) і V – об'єм рівноважного розчину (мл).

Сорбційну ємність синтезованих композитів (A) розраховували за формулою (2.2):

$$A = (c_o - [M]) V / m \quad (2.2):$$

де c_o – початкова молярна концентрація металу, $[M]$ – рівноважна концентрація металу, V – об'єм робочого розчину, m – маса сорбента (г).

2.2. Методики синтезу кополімерів 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату

Кополімеризацію 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з **молярним співвідношенням 1:4** здійснювали за наступною методикою:

Через двохгорлий реактор на 50 мл пропустили аргон, внесли 4,22 г 4-вінілпіридину та 23,08 г трет-бутилметакрилату, додали 0,33г ініціатора азо-ізо-бутіронітрилу (АІБН). Синтез проводили без розчинника при температурі 75°C 8 годин (весь час через реакційну суміш пропускали аргон).

Зовнішній вигляд реакційної суміші після закінчення реакції представляв собою гомогенну тверду речовину жовтого кольору.

Охолоджений кополімер розчинили в мінімальному об'ємі ДМФА (≈ 120 мл).

Осадження кополімеру проводили наступним чином:

У стакан з 1200 мл води повільно влили розчин кополімеру у ДМФА, інтенсивно перемішуючи. При цьому на дні утворюється білий пластинчастий осад – продукт. Усе ретельно перемішали, накрили і у такому вигляді залишили на добу. Потім кополімер перенесли на фільтр Шотта і відфільтрували. Тричі промили водою для видалення мономерних реагентів. Віджатий кополімер висушили в сушильній шафі при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 год.

Кополімеризацію 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з молярним співвідношенням 1:1 здійснювали за наступною методикою:

Через двохгорлий реактор на 25 мл пропустили аргон, внесли 4,22 г 4-вінілпіридину, 2,86 г трет-бутилметакрилату та 0,33г ініціатора азо-ізо-бутіронітрилу (АІБН). Синтез проводили без розчинника при температурі 75°C 18 годин (весь час через реакційну суміш пропускали аргон).

Зовнішній вигляд реакційної суміші після закінчення реакції представляв собою гомогенну тверду речовину оранжевого кольору.

Охолоджений кополімер розчинили у мінімальному об'ємі ДМФА (≈ 40 мл).

Осадження кополімеру проводили наступним чином:

У стакан з 500 мл води повільно влили розчин кополімеру у ДМФА. При цьому у воді білою плівкою висаджувався продукт. Усе ретельно перемішали, накрили і у такому вигляді залишили на добу. Далі перенесли на фільтр Шотта і відфільтрували. Двічі промили водою і тричі МТБЕ для видалення мономерних реагентів. Віджатий кополімер сушили в сушильній шафі при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 год.

Кополімеризацію 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з молярним співвідношенням 4:1 здійснювали за наступною методикою:

Через двохгорлий реактор на 50 мл пропустили аргон, додали 16,9 г 4-вінілпіридину, 5,72 г трет-бутилметакрилату та 0,33г ініціатора азо-ізо-бутіронітрилу (АІБН). Синтез проводили без розчинника при температурі 75°C 8 годин (весь час через реакційну суміш пропускали аргон).

Зовнішній вигляд реакційної суміші після закінчення реакції представляв собою гомогенну тверду речовину червоного кольору.

Охолоджений кополімер розчинили в мінімальному об'ємі ДМФА (≈ 120 мл).

Осадження кополімеру проводили наступним чином:

У стакан з 1200 мл води, повільно влили розчин кополімеру у ДМФА. При цьому на дні утворився білий пластичний продукт. Усе ретельно перемішали, накрили і у такому вигляді залишили на тиждень. За цей період даний кополімер став крихким, що дозволило в подальшому працювати із ним. Далі його перенесли на фільтр Шотта, подрібнили шпателем і відфільтрували. Двічі промили водою і тричі МТБЕ для видалення мономерних реагентів. Віджати кополімер сушили у сушильній шафі при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 год.

2.3. Методика синтезу органо-мінеральних композитів шляхом адсорбції кополімерів 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату на поверхні силікагелю.

Синтез органо-мінеральних композитів відбувався шляхом адсорбції синтезованих на першій стадії кополімерів 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату на поверхню силікагелю. Для цього було вибрано масове співвідношення органічної (синтезовані кополімери) та неорганічної складової (силікагель) композитів як 2г : 8г. Методика другої стадії синтезу органо-мінеральних композитів є наступною:

2г кожного синтезованого кополімеру розчиняли у 25 мл метил-трет-бутилового етеру (МТБЕ) протягом 15 хв. Потім до отриманих розчинів додавали 8г силікагелю і за допомогою роторного випаровувача протягом 1 години вилучали розчинник з утворених сумішей.

РОЗДІЛ III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Синтез та докази іммобілізації кополімерів 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату на поверхні силікагелю

На першій стадії синтезу композитів отримували кополімери 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними масовими співвідношеннями мономерів (див. таблицю 3.1.1.)

Кополімеризацію 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату здійснювали шляхом радикальної полімеризації з використанням у якості ініціатора азо-ізо-бутіронітрилу (АІБН) згідно з наступною схемою реакції та за методиками, наведеними у підрозділі 2.2:

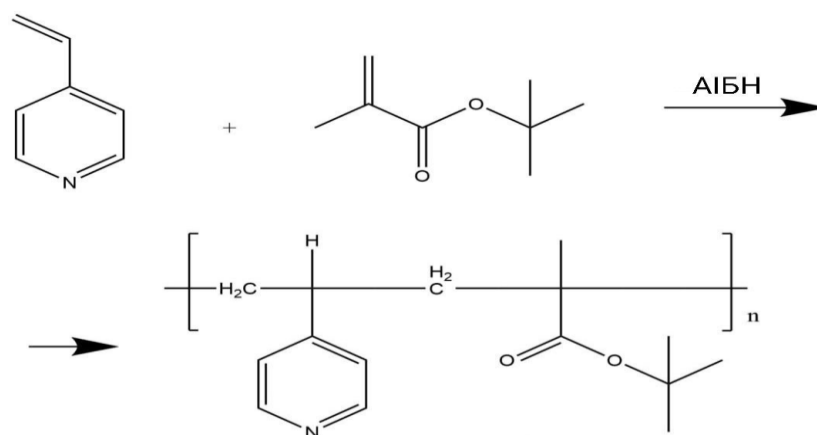


Рис 3.1.1. Схема кополімеризації 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату

Синтезовані композитні матеріали мали наступний зовнішній вигляд: композит на основі 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з масовими співвідношеннями 1:1 – білі кристали, а композити із масовими співвідношеннями 1:4 та 4:1 – білі порошки.

Факт проходження реакції кополімеризації, увесь процес синтезу і очистки кополімеру контролювали за допомогою ПМР-спектрів. На рис. 3.1.2 наведений ПМР-спектр зразку 1 кополімеру 4-вінілпіридину з трет-бутилметакрилатом (з вихідним масовим співвідношенням 1 : 4).

Як видно з рисунка 3.1.2 у ^1H -ЯМР спектрі отриманого кополімеру спостерігаються сигнали при 8,41 та 6,99 мільйонних часток, які вказують на наявність протонів піридинового кільця. Мультиплет в області 3,06-0,74 мільйонних часток свідчить про наявність протонів вінільних груп 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату, а також трет-бутильної групи. У спектрі можна окремо виділити протони метильної групи (пік в області 0,5 мільйонних часток). Співставивши інтегральні інтенсивності сигналів протонів піридинового кільця 4-вінілпіридину та протонів метильної групи трет-бутилметакрилату, можна визначити приблизне молярне співвідношення та оцінити молярну частку комономерів у складі синтезованого кополімеру. Дане співвідношення може мати певну невелику похибку за рахунок того, що сигнал метильної групи частково перекривається іншими.

^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.41 (m, 2H_a), 6.99 (m, 2H_b), 3.06 – 0.74 (m, 1H_c, 2H_d, 2H_f, 9H_g), 0.50 (m, 3H_e).

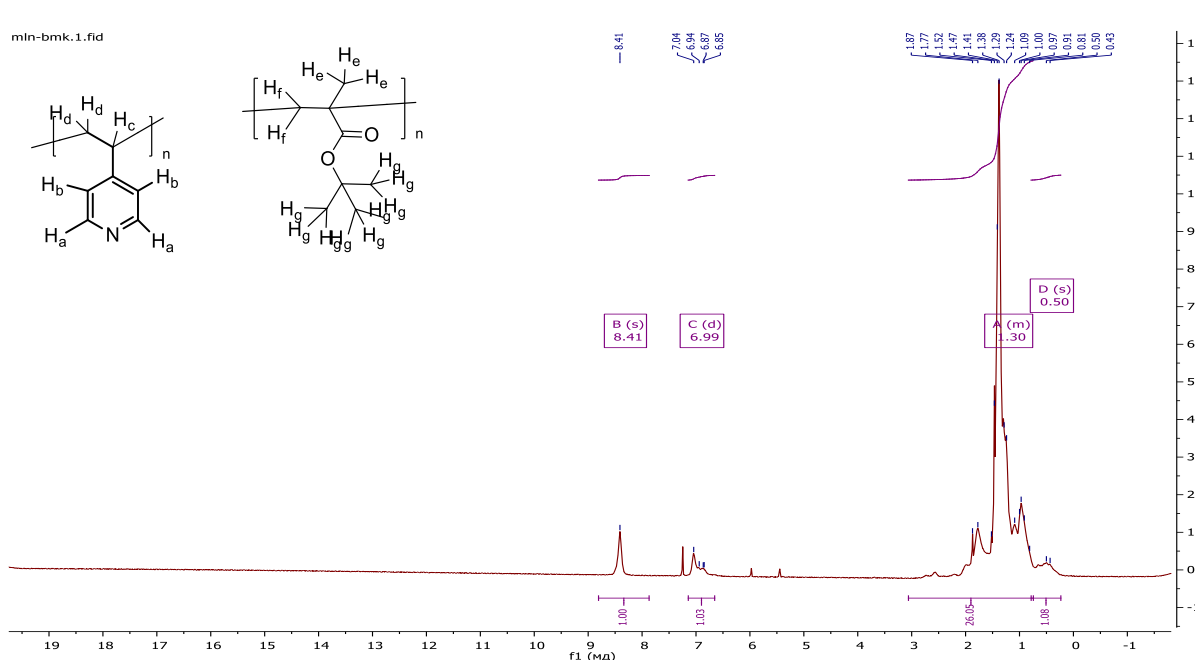


Рис 3.1.2.

^1H -ЯМР спектр кополімеру 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з вихідним масовим співвідношенням 1 : 4.

На рис. 3.1.3 наведений ПМР-спектр зразку 2 кополімеру 4-вінілпіридину з трет-бутилметакрилатом (з вихідним масовим співвідношенням 1 : 1).

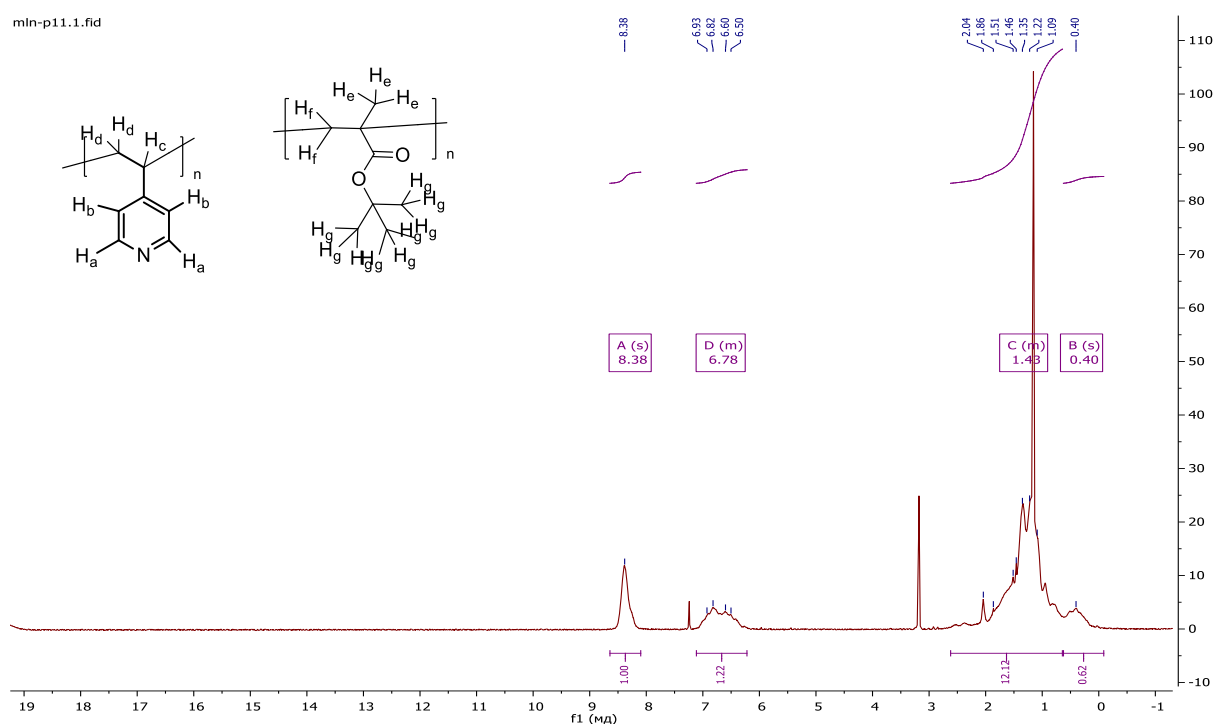


Рис 3.1.3.

^1H -ЯМР спектр кополімеру 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з вихідним масовим співвідношенням 1 : 1.

^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.38 (m, 2H_a), 7.11 – 6.22 (m, 2H_b), 2.62 – 0.64 (m, 1H_c, 2H_d, 2H_f, 9H_g), 0.40 (m, 3H_e).

Як видно з рисунка 3.1.3 у ЯМР спектрі отриманого кополімеру спостерігаються зсуви при 8,38 та 7,11-6,22 мільйонних часток, які вказують на наявність протонів піридинового кільця. В області 2,62-0,64 мільйонних часток знаходяться протони вінільних груп 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату, а також трет-бутильної групи. У спектрі можна окремо виділити протони метильної групи в області 0,4 мільйонної частки. Співставлення інтегральні інтенсивності сигналів протонів піридинового кільця 4-вінілпіридину та метильної групи трет-бутилметакрилату також дозволяє визначити з невеликою похибкою молярне співвідношення та оцінити молярну частку комономерів у складі синтезованого кополімеру.

На рис. 3.1.4 наведений ПМР-спектр зразку 3 кополімеру 4-вінілпіридину з трет-бутилметакрилатом (з вихідним масовим співвідношенням 4 : 1).

^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.40 (m, 2H_a), 6.50 (m, 2H_b), 2.82 – 0.90 (m, 1H_c, 2H_d, 2H_f, 9H_g), 0.38 (m, 3H_e).

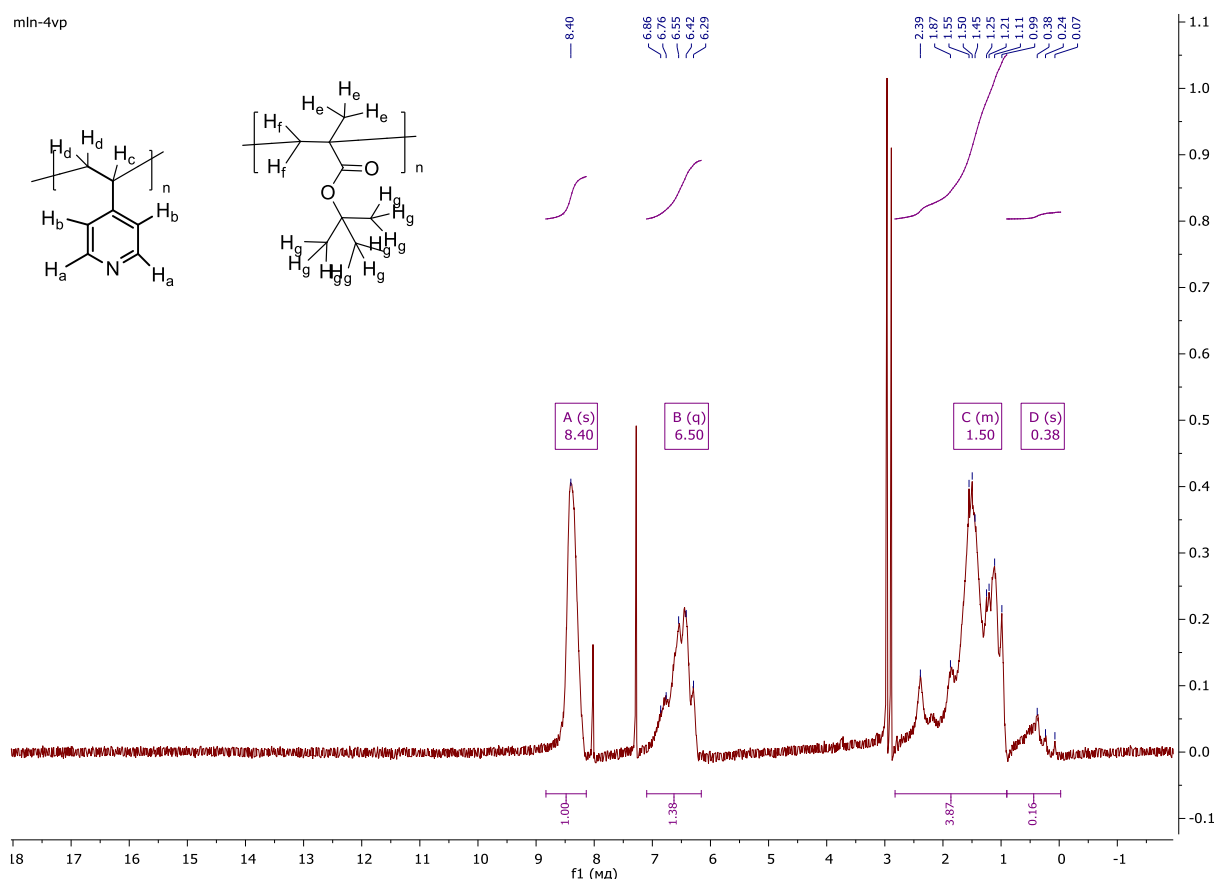


Рис 3.1.4.

^1H -ЯМР спектр кополімеру 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з вихідним масовим співвідношенням 4 : 1.

Як видно з рисунка 3.1.4 у ЯМР спектрі отриманого кополімеру спостерігаються протони при 8,40 та 6,50 мільйонних часток, які вказують на наявність піридинового кільця. В області 2,82 – 0,90 мільйонних часток знаходиться мультиплет із протонами вінільних груп 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату, а також трет-бутильної групи. У спектрі можна окремо виділити протони метильної групи в області 0,38 мільйонної частки. Співставлення інтегральної інтенсивності сигналів протонів піридинового кільця 4-вінілпіридину

та метильної групи трет-бутилметакрилату також дозволяє визначити з невеликою похибкою молярне співвідношення та оцінити молярну частку комономерів у складі синтезованого кополімеру.

Результати проведених розрахунків молярних часток 4-вінілпіридину у складі синтезованих кополімерів наведені у таблиці 3.1.1, а вихід кополімерів – у таблиці 3.1.2.

Таблиця 3.1.1.

Значення мольних частки часток 4-вінілпіридину у складі синтезованих кополімерів, розраховані за результатами ПМР-спектроскопії

№ зразка композиту	Вихідні молярні співвідношення 4-VPy : ТВМА	Вихідна мольна частка 4-VPy	Експериментально визначена (за результатами ¹ H-ЯМР спектроскопії) мольна частка 4-VPy у складі синтезованих кополімерів
1	1:4	0,2	0,58
2	1:1	0,5	0,71
3	4:1	0,8	0,90

Таблиця 3.1.2.

Практичний вихід синтезованих кополімерів 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату

№ зразка композиту	Вихідні масові співвідношення 4-VPy : ТВМА у зразках синтезованих кополімерів	Практичний вихід кополімеру, мас. %
1	1:4	72,9
2	1:1	64,8
3	4:1	71,4

Друга стадія синтезу композитів полягала у здійсненні адсорбції отриманих кополімерів 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату на поверхні силікагелю.

Цей процес здійснювали за методикою, описаною у підрозділі 2.3. Для цього було вибране однакове масове співвідношення органічної (синтезовані кополімери) та неорганічної складової (силікагель) композитів як 1:9.

Для підтвердження іммобілізації кополімерів 4-VPr та ТВМА на поверхні силікагелю був використаний метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри вихідного та модифікованого полімером силікагелю наведені на рис. 3.1.5.

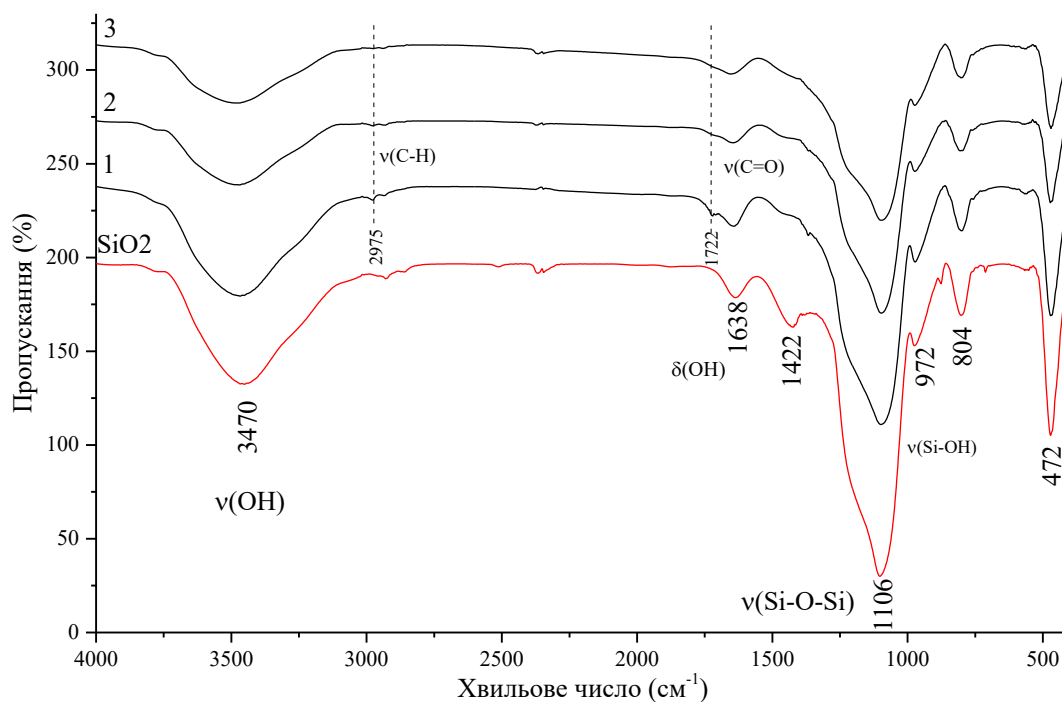


Рис 3.1.5.

ІЧ-спектри вихідного силікагелю та синтезованих композитів (криві 1-3). *Номер кривої співпадає з номером композиту.*

Наявність смуг коливань С-Н зв'язків свідчить про присутність органічної речовини, тобто за їх наявності можна судити про адсорбцію кополімеру. Вони є помітними лише для першого зразку, для зразків 2 та 3 інтенсивність дуже слабка. Також у першому спектрі спостерігаються коливання С=О групи метакрилату на 1722 см^{-1} . Малу інтенсивність для зразків 2 та 3 можна пояснити невеликою масою полімеру в композиті, що не дозволяє побачити чітких піків на графіку.

З метою визначення масової частки кополімерів у складі синтезованих композитів був проведений їх термогравіметричний аналіз та вихідного силікагелю. Одержані термограми зображені на рисунках 3.1.6.- 3.1.9.

З рисунку 3.1.7. (композит 1) слідує, що термодеструкція адсорбованого кополімеру з вихідним молярним співвідношенням 4-вінілпіридин : трет-бутилметакрилат = 1:4 відбувається у переважно температурному інтервалі від 250 до 650°C і супроводжується втратою маси 14,6 мас. %. З урахуванням того, що у цьому температурному проміжку вихідний силікагель втрачає близько 3,0%, можна стверджувати, що масова частка адсорбованого кополімеру у складі композиту 1 становить **13,6 мас. %**.

З рисунку 3.1.8. (композит 2) слідує, що термодеструкція адсорбованого кополімеру з вихідним молярним співвідношенням 4-вінілпіридин : трет-бутилметакрилат = 1:1 відбувається в інтервалі від 250 до 600°C і характеризується трьома піками втрати маси:

- 1) розклад полімеру починається при температурі близько 252,3°C і супроводжується ендотермічним ефектом;
- 2) в області 315,2°C відбувається його часткове окиснення з екзотермічним ефектом;
- 3) остаточна термодеструкція адсорбованого кополімеру спостерігається в області 505,3°C і теж супроводжується виділенням тепла.

Сумарна втрата маси при цьому становить 18,7 мас. %. З урахуванням того, що у цьому температурному проміжку вихідний силікагель втрачає близько 3,0%, можна стверджувати, що масова частка адсорбованого кополімеру у складі композиту 2 становить **15,7 мас. %**.

З рисунку 3.1.9. (композит 3) слідує, що термодеструкція адсорбованого кополімеру з вихідним молярним співвідношенням 4-вінілпіридин : трет-бутилметакрилат = 4:1 відбувається в інтервалі від 250 до 600°C і характеризується трьома піками втрати маси:

- 1) розклад полімеру починається при температурі близько 320,3°C і супроводжується сильним екзотермічним ефектом;
- 2) в області 506,4°C спостерігається другий пік його термічного розкладу з екзотермічним ефектом;

3) остаточна термодеструкція адсорбованого кополімеру відбувається вище 506,4°C і продовжується десь до 700°C з виділенням тепла.

Сумарна втрата маси при цьому становить 19,0 мас. %. З урахуванням того, що у цьому температурному проміжку вихідний силікагель втрачає близько 3,0%, можна стверджувати, що масова частка адсорбованого кополімеру у складі композиту 3 становить **16,0 мас. %**.

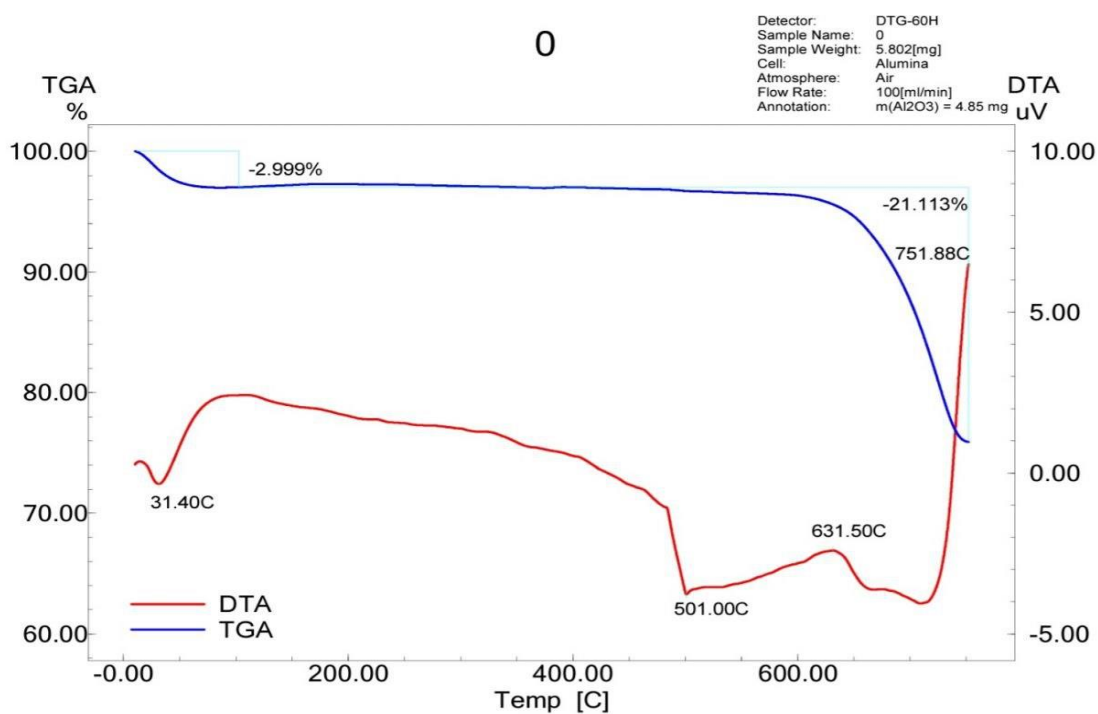


Рис. 3.1.6. Термограма вихідного силікагелю

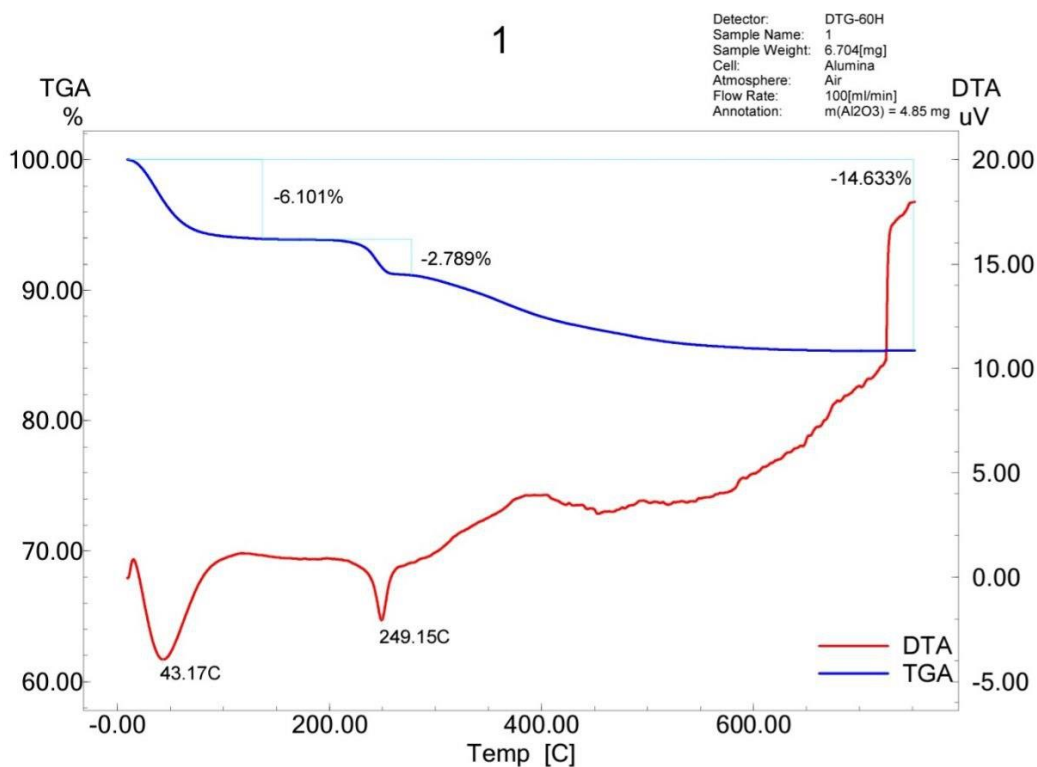


Рис 3.1.7. Термограма синтезованого композиту 1(з вихідним молярним співвідношенням 4-вінілпіридин : трет-бутилметакрилат = 1:4).

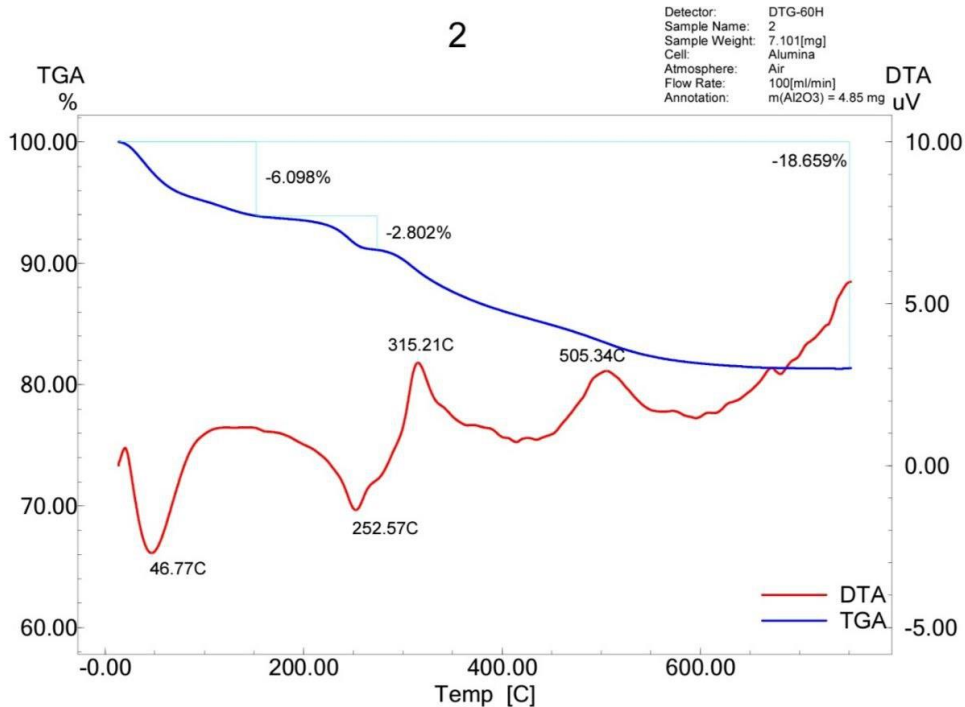


Рис 3.1.8. Термограма синтезованого композиту 2 (з вихідним молярним співвідношенням 4-вінілпіридин : трет-бутилметакрилат = 1:1).

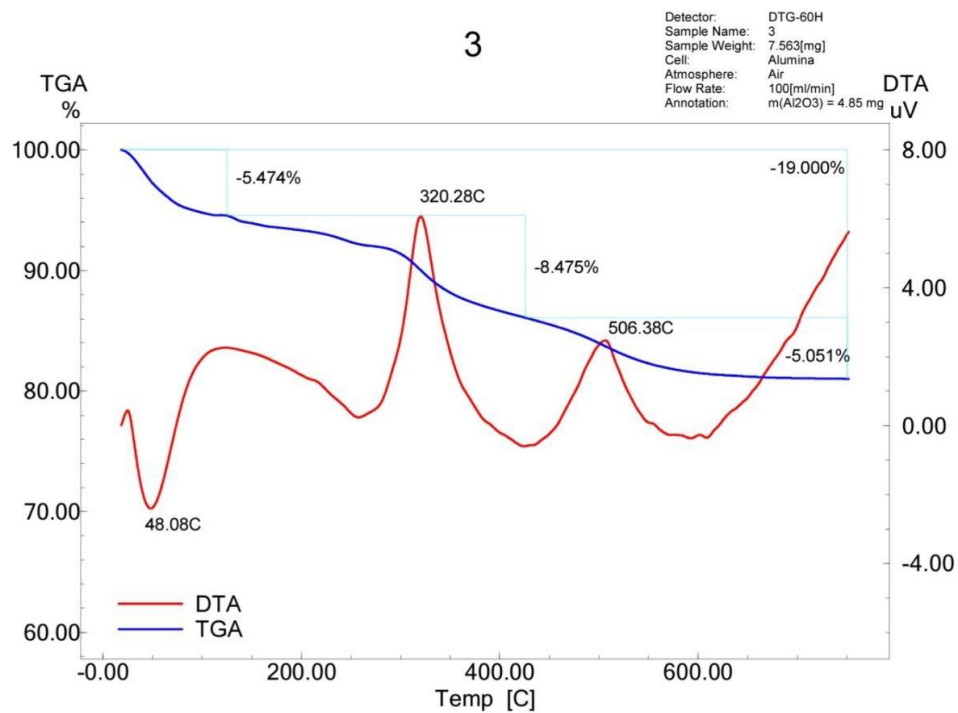


Рис 3.1.9. Термограма синтезованого композиту 3 (з вихідним молярним співвідношенням 4-вінілпіридин : трет-бутилметакрилат = 4:1)

3.2. Дослідження та порівняння сорбційних властивостей синтезованих органо-мінеральних композитів щодо йонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III).

З літературних джерел відомо, що силікагелі практично не сорбують йони Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} , а піридиновмісні полімери та органо-мінеральні композити, до складу яких входить піридиновмісні полімери, відомі своєю сорбційною активністю щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III). Очевидно, що сорбція обраних металойонів поверхнею синтезованих композитів повинна відбуватись тільки за рахунок процесів комплексоутворення адсорбованих кополімерів з йонами металів.

Попередні дослідження показали, що сорбція йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} поверхнею усіх синтезованих композитів найкраще відбувається з водних розчинів нітратів цих металів без додаванням будь-які буферів у вихідні розчини.

Результати сорбції різних міліграмових кількостей йонів Pb(II) на поверхні силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-

бутилметакрилату з різними вихідними молярними співвідношеннями комономерів наведені у таблицях 3.2.1-3.2.3. А ізотерми сорбції міліграмових кількостей йонів Pb(II) на поверхні силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними вихідними молярними співвідношеннями комономерів зображені на рисунках 3.2.1-3.2.3.

Результати сорбції різних міліграмових кількостей йонів Fe(III) на поверхні силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними вихідними молярними співвідношеннями комономерів наведені у таблицях 3.2.4-3.2.6. А ізотерми сорбції міліграмових кількостей йонів Fe(III) на поверхні силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними вихідними молярними співвідношеннями комономерів зображені на рисунках 3.2.4-3.2.6.

Результати сорбції різних міліграмових кількостей йонів Cu(II) на поверхні силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними вихідними молярними співвідношеннями комономерів наведені у таблицях 3.2.7-3.2.9. А ізотерми сорбції міліграмових кількостей йонів Cu(II) на поверхні силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними вихідними молярними співвідношеннями комономерів зображені на рисунках 3.2.7-3.2.9.

Результати сорбції різних міліграмових кількостей йонів Cd(II) на поверхні силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними вихідними молярними співвідношеннями комономерів наведені у таблицях 3.2.10-3.2.12. А ізотерми сорбції міліграмових кількостей йонів Pb(II) на поверхні силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з різними вихідними молярними співвідношеннями комономерів зображені на рисунках 3.2.10.-3.2.12.

Порівняння сорбційної ємності синтезованих композитів та вихідного силікагелю щодо усіх досліджених йонів наведено у таблиці 3.2.13.

Таблиця 3.2.1.

Результати сорбції різних кількостей йонів Рb(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:4

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Pb^{2+}]$, мг/л	$[Pb^{2+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
2,2	0,011	0,00	0,00	100,0	0,548	0,003
3,9	0,019	0,05	0,00	98,7	0,963	0,005
8,9	0,043	6,28	0,03	29,7	0,665	0,003
19,5	0,094	17,50	0,08	10,3	0,50	0,002
30,6	0,148	28,64	0,14	6,4	0,49	0,002

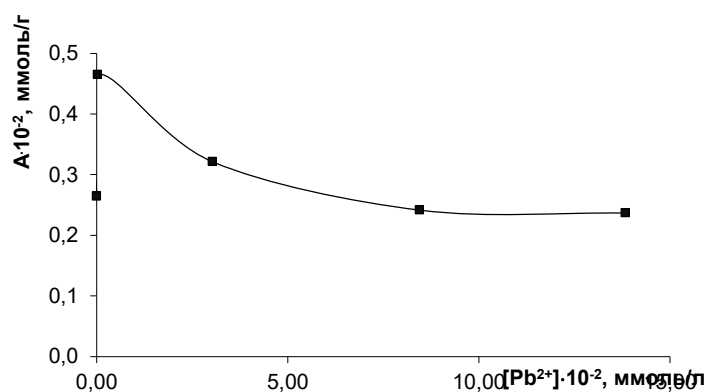


Рис 3.2.1.

Ізотерма сорбції йонів Рb(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилатом з вихідним молярним співвідношенням 1:4

Таблиця 3.2.2.

Результати сорбції різних кількостей йонів Pb(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:1

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Pb^{2+}]$, мг/л	$[Pb^{2+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
2,19	0,011	0,00	0,00	100,0	0,548	0,003
3,90	0,019	0,66	0,002	83,1	0,810	0,004
8,94	0,043	5,91	0,024	33,9	0,758	0,004
19,5	0,094	16,57	0,072	15,0	0,733	0,004
30,6	0,148	28,33	0,126	7,42	0,568	0,003

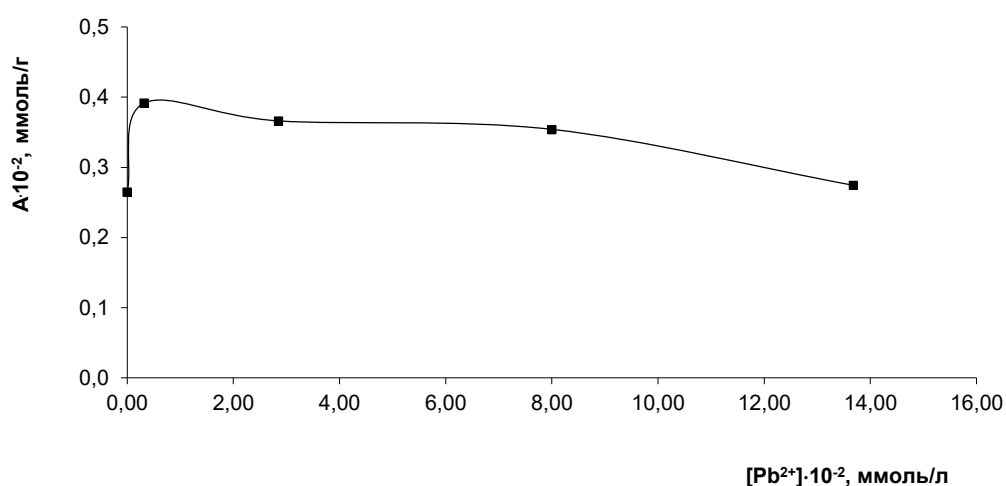


Рис. 3.2.2.

Ізотерма сорбції йонів Pb(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:1

Таблиця 3.2.3.

Результати сорбції різних кількостей йонів Pb(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4:1

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Pb^{2+}]$, мг/л	$[Pb^{2+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
2,190	0,011	0,00	0,000	100,0	0,548	0,003
3,900	0,019	0,51	0,002	86,9	0,848	0,004
8,940	0,043	4,96	0,024	44,5	0,995	0,005
19,500	0,094	14,85	0,072	23,8	1,163	0,006
30,600	0,148	26,14	0,126	14,6	1,115	0,005

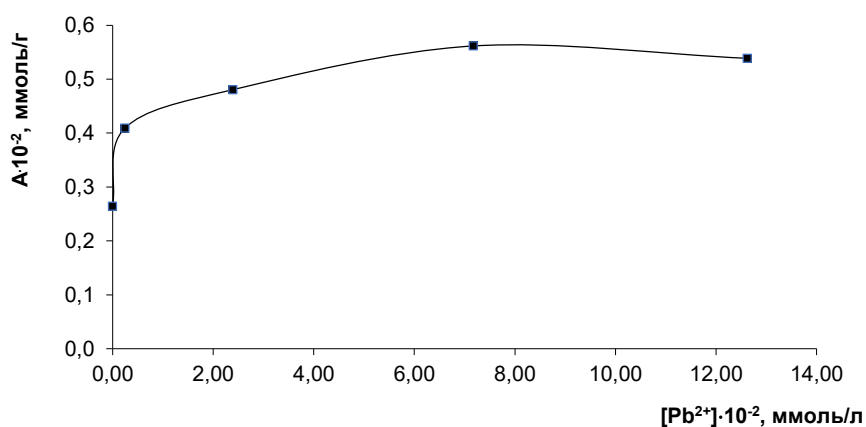


Рис 3.2.3.

Ізотерма сорбції йонів Pb(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4:1

Таблиця 3.2.4.

Результати сорбції різних кількостей йонів Fe(III) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:4

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Fe^{3+}]$, мг/л	$[Fe^{3+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
1,66	0,03	0,50	0,03	69,9	0,29	0,005
3,87	0,07	1,79	0,07	53,8	0,52	0,009
10,20	0,18	4,14	0,18	59,4	1,51	0,027
19,25	0,34	16,00	0,34	16,9	0,81	0,015
30,40	0,54	27,20	0,54	10,5	0,80	0,014

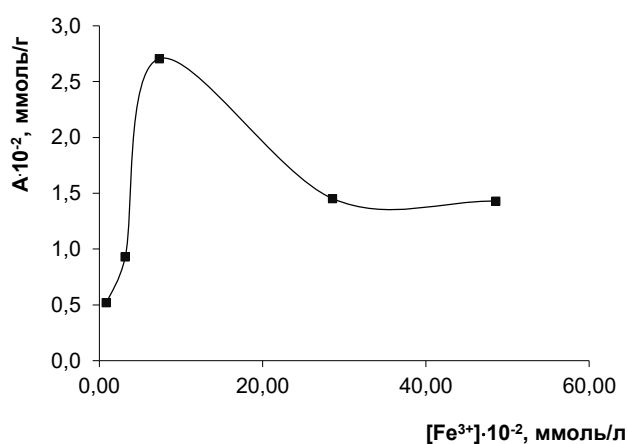


Рис 3.2.4.

Ізотерма сорбції йонів Fe(III) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:4.

Таблиця 3.2.5.

Результати сорбції різних кількостей йонів Fe(III) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:1

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Fe^{3+}]$, мг/л	$[Fe^{3+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
1,66	0,03	0,08	0,001	95,18	0,395	0,007
3,87	0,07	1,2	0,021	68,99	0,668	0,012
10,20	0,18	4,0	0,071	60,78	1,550	0,028
19,25	0,34	17,1	0,305	11,17	0,538	0,010
30,40	0,54	28,5	0,509	6,25	0,475	0,008

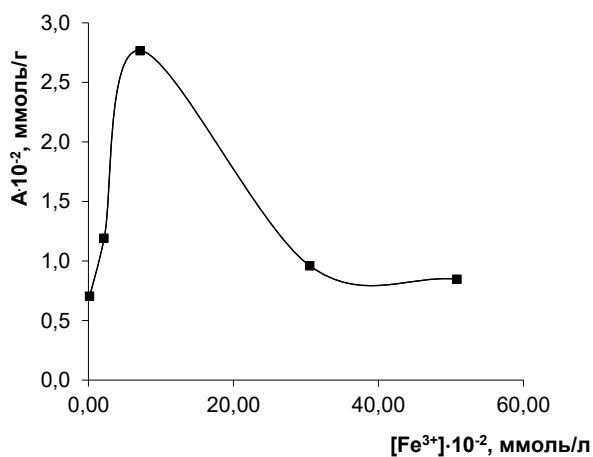


Рис 3.2.5.

Ізотерма сорбції йонів Fe(III) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:1.

Таблиця 3.2.6.

Результати сорбції різних кількостей йонів Fe(III) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4:1

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Fe^{3+}]$, мг/л	$[Fe^{3+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
1,66	0,03	0,10	0,002	93,97	0,39	0,007
3,87	0,07	0,77	0,014	80,10	0,78	0,014
10,20	0,18	3,80	0,068	62,74	1,60	0,029
19,25	0,34	16,60	0,296	13,77	0,66	0,012
30,40	0,54	27,90	0,498	8,22	0,63	0,011

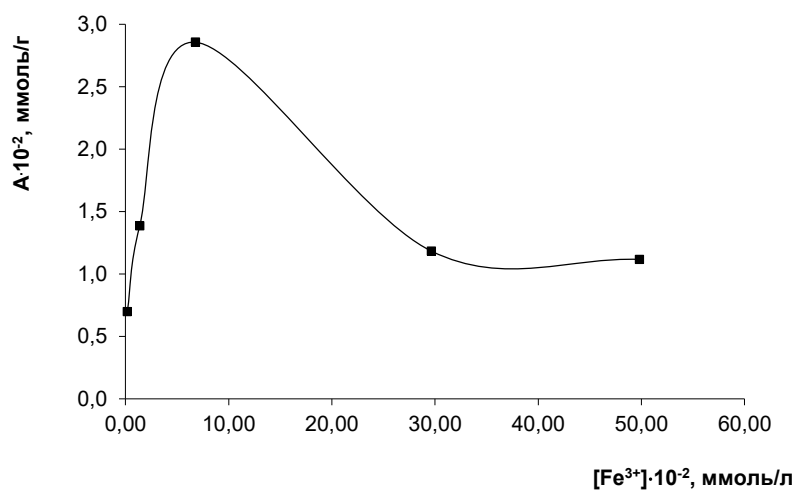


Рис. 3.2.6.

Ізотерма сорбції йонів Fe(III) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4:1

Таблиця 3.2.7.

Результати сорбції різних кількостей йонів $\text{Cu}(\text{II})$ на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:4

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, мг/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
1,84	0,03	0,14	0,002	92,4	0,43	0,007
3,77	0,06	1,14	0,018	69,8	0,66	0,010
8,24	0,13	6,0	0,094	27,2	0,56	0,009
17,32	0,27	15,2	0,238	12,2	0,53	0,008
23,5	0,37	21,6	0,338	8,08	0,48	0,007

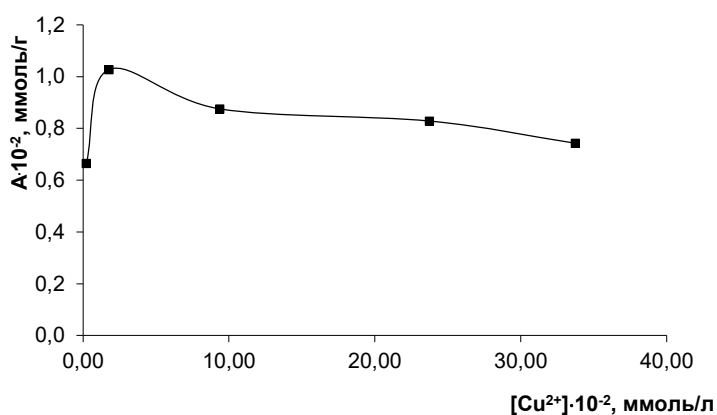


Рис. 3.2.7.

Ізотерма сорбції кількостей йонів $\text{Cu}(\text{II})$ на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:4

Таблиця 3.2.8.

Результати сорбції різних кількостей йонів $\text{Cu}(\text{II})$ на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:1

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, мг/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
1,84	0,03	0,09	0,001	95,1	0,44	0,007
3,77	0,06	1,5	0,023	60,2	0,56	0,009
8,24	0,13	6,0	0,094	27,2	0,56	0,009
17,32	0,27	15,1	0,236	12,8	0,56	0,009
23,5	0,37	21,9	0,342	6,8	0,40	0,006

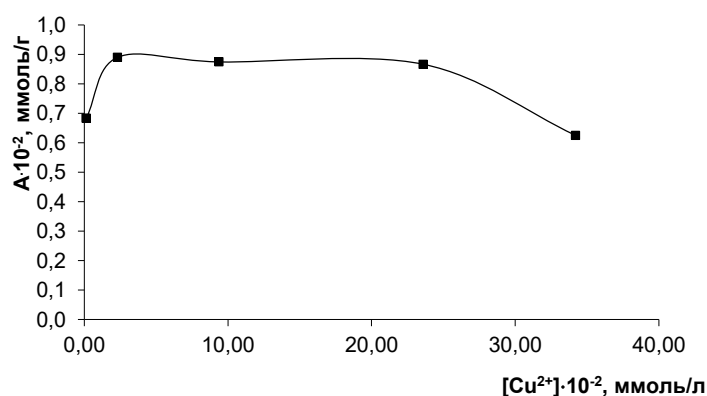


Рис. 3.2.8.

Ізотерма сорбції йонів $\text{Cu}(\text{II})$ на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням

1:1

Таблиця 3.2.9.

Результати сорбції різних кількостей йонів $\text{Cu}(\text{II})$ на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4:1

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, мг/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л	R, %	A, мг/г	A, ммоль/г
1,84	0,03	0,17	0,003	90,8	0,42	0,007
3,77	0,06	0,65	0,010	82,8	0,78	0,012
8,24	0,13	5,0	0,078	39,3	0,81	0,013
17,32	0,27	13,3	0,208	23,2	1,01	0,016
23,5	0,37	19,6	0,306	16,6	0,98	0,015

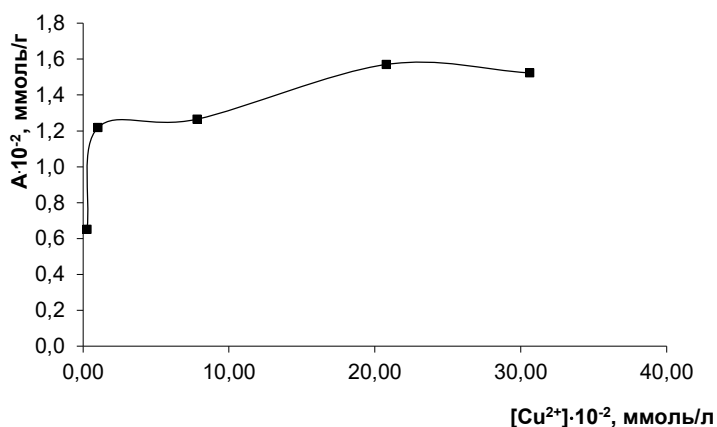


Рис. 3.2.9.

Ізотерма сорбції йонів $\text{Cu}(\text{II})$ на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням

4:1

Таблиця 3.2.10.

Результати сорбції різних кількостей йонів Cd(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:4

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 МГ/Л	C_0 , ММОЛЬ/Л	$[Cd^{2+}]$, МГ/Л	$[Cd^{2+}]$, ММОЛЬ/Л	R, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
1,56	0,014	0,20	0,002	87,2	0,34	0,003
3,8	0,034	1,86	0,017	51,1	0,48	0,004
15,7	0,14	10,1	0,09	35,7	1,40	0,013
20,0	0,18	14,7	0,13	26,5	1,33	0,012
30,0	0,27	29,0	0,26	3,3	0,25	0,002

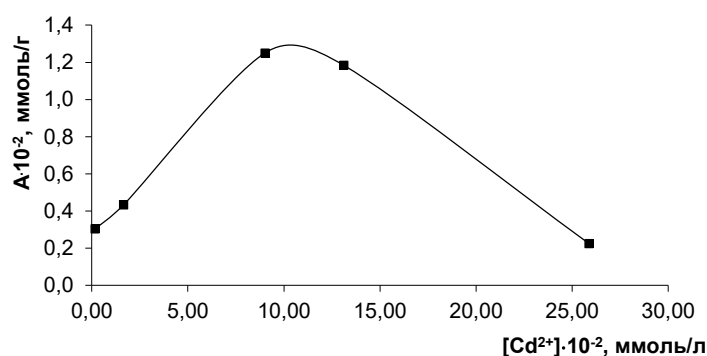


Рис. 3.2.10.

Ізотерма сорбції йонів Cd(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням

1:4

Таблиця 3.2.11.

Результати сорбції різних кількостей йонів Cd(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:1

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 МГ/Л	C_0 , ММОЛЬ/Л	$[Cd^{2+}]$, МГ/Л	$[Cd^{2+}]$, ММОЛЬ/Л	R, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
1,56	0,014	0,13	0,001	91,7	0,36	0,003
3,8	0,034	1,06	0,009	72,1	0,68	0,006
15,7	0,14	9,3	0,083	40,8	1,60	0,014
20,0	0,18	16,3	0,146	18,5	0,92	0,008
30,0	0,27	28,0	0,250	6,7	0,50	0,004

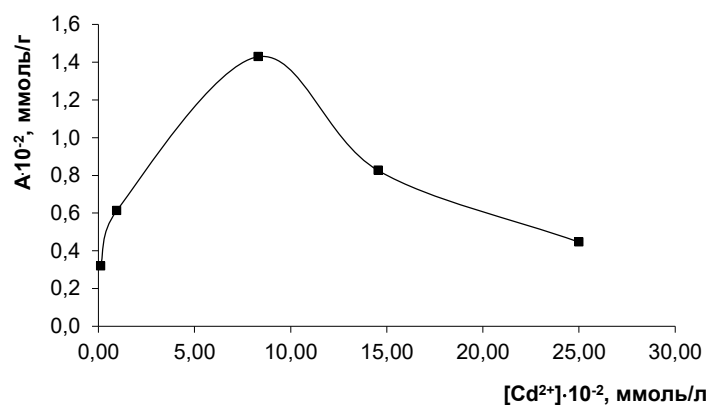


Рис. 3.2.11.

Ізотерма сорбції йонів Cd(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням

1:1

Таблиця 3.2.12.

Результати сорбції різних кількостей йонів Cd(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4:1

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1 г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 25 мл

C_0 МГ/Л	C_0 , ММОЛЬ/Л	$[Cd^{2+}]$, МГ/Л	$[Cd^{2+}]$, ММОЛЬ/Л	R, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
1,56	0,014	0,2	0,002	87,2	0,34	0,003
3,8	0,034	1,1	0,009	72,1	0,69	0,006
15,7	0,14	9,6	0,086	38,8	1,53	0,014
20,0	0,18	14,3	0,128	28,5	1,43	0,013
30,0	0,27	29,0	0,259	3,3	0,25	0,002

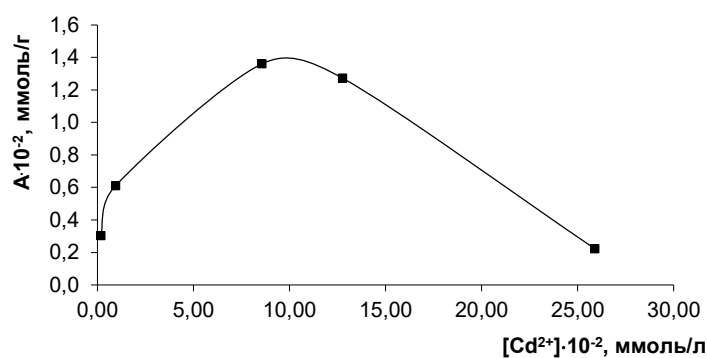


Рис. 3.2.12.

Ізотерма сорбції йонів Cd(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4:1

Таблиця 3.2.13.

Сорбційна ємність синтезованих композитів та вихідного силікагелю щодо йонів Pb(II), Cu(II), Fe(III), Cd(II)

№ зразка композит у	Вихідні молярні співвідношення 4-VPy : ТВМА	Сорбційна ємність							
		Pb(II)		Cu(II)		Fe(III)		Cd	
		ММОЛ Ь/Г	МГ/Г	ММОЛ Ь/Г	МГ/Г	ММОЛ Ь/Г	МГ/Г	ММОЛ Ь/Г	МГ/Г
1	1:4	0,005	0,95	0		0,027			
2	1:1	0,004	0,81			0,028	1		
3	4:1	0,006	1,16			0,029			
Вихідний силікагель*		0,002	0,41	0,005	0,32	0,008	0,45		0,34

*- літературні дані

З даних таблиці 3.2.13 слідує:

- сорбційна ємність усіх синтезованих композитів щодо йонів Cu(II), Pb(II), Cd(II) і Fe(III) у 2-3 рази вища за таку для вихідного силікагелю;
- серед трьох синтезованих композитів найкращі сорбційні властивості щодо йонів Cu(II), Pb(II), Cd(II) і Fe(III) притаманні композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4 : 1, що можна пояснити найбільшою масовою часткою кополімеру у його складі.

При цьому механізм сорбції йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} поверхнею силікагелю з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату найвірогідніше є наступним:

У вихідних розчинах дані металойони знаходяться у вигляді аквакомплексів. При взаємодії цих аквакомплексів з піридиновими групами адсорбованого полімеру відбувається заміщення однієї молекули води на піридинову групу з утворенням на твердій поверхні різнолігандних комплексів.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою радикальної кополімеризації молярних співвідношень 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату 1:4, 1:1 та 4:1 синтезовано три кополімери.
2. Факт проходження реакції кополімеризації підтверджено за допомогою ПМР-спектроскопії.
3. Експериментально визначені за результатами ^1H -ЯМР спектроскопії фактичні мольні частки 4-вінілпіридину у складі синтезованих кополімерів становлять 0,58, 0,71 та 0,90.
4. Шляхом адсорбції синтезованих кополімерів на поверхні силікагелю синтезовано три нові органо-мінеральні композити.
5. З використанням термогравіметричного аналізу знайдено, що масова частка адсорбованого кополімеру у складі композиту 1 становить $13,6 \pm 0,1$ мас.%, композиту 2 - $15,7 \pm 0,1$ мас. %, композиту 3 - $16,0 \pm 0,1$ мас. %.
6. У результаті дослідження сорбційних властивостей синтезованих композитів щодо йонів Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) і Fe(III) встановлено, їхня сорбційна ємність щодо усіх досліджених йонів у 2-3 рази вища за таку для вихідного силікагелю.
7. Знайдено, що серед усіх синтезованих композитів найкращі сорбційні властивості щодо йонів Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) і Fe(III) притаманні композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером трет-бутилметакрилату та 4-вінілпіридину з вихідним молярним співвідношенням 1 : 4, що можна пояснити найбільшою масовою часткою кополімеру у його складі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Справочник химика т.2, Л.-М.: Химия. –1964. – с. 885
2. <https://xumuk.ru/encyklopedia/743.html>
3. Fundamentals of Chemistry and Technology of Monomers: Manual. N.A. Plate, E.V. Slivinskii.- М.: Nauka: МАИК “ Nauka/Interperiodika”, 2002. – р. 218-223
4. Nobuyuki A. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / A. Nobuyuki, I. Hisao, K. Toshiaki, et al. // – 2007. – р. 10-11.
5. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Vinylpyridine#section=Dissociation-Constants>
6. Bauer, W. (2000). Methacrylic Acid and Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a16_441 p.2
7. <https://jamorin.com/ru/products/tret-butylmetakrilat-tbma/>
8. Helen F. Lee. Multitechnique surface analysis of poly(N-vinylpyridine-co-styrene) and poly(N-vinylimidazole-co-styrene) random copolymers / F. Lee Helen , A. Joseph, Jr Gardella // Polymer. – 1992 – V.33, № 20. – P. 4250-4259.
9. Guo Peide. Self-assembly of pH-sensitive random copolymers: Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) / Peide Guo, Wenyan Guan, Li Liang et al. // Journal of Polymer Chemistry. – 2012. – V.50. – P. 1636–1644.
10. Thomas Anthony J. Synthesis of Block Copolymers of 2- and 4-Vinylpyridine by RAFT Polymerization / Anthony J. Thomas, Brent S. Sumerlin, David B. Thomas // Macromolecules. – 2003. – V.36. – P. 4679-4681.
11. Zamfir Mirela. Styrene–Vinyl Pyridine Diblock Copolymers: Synthesis by RAFT Polymerization and Self-Assembly in Solution and in the Bulk / Mirela Zamfir, Costas S. Patrickios, Franck Montagne et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – V.323. – P. 229–234.
12. Yuan J-J. Synthesis and characterization of polystyrene-poly(4-vinylpyridine) triblock copolymers by reversible addition fragmentation chain transfer

- polymerization and their self-assembled aggregates in water / J-J Yuan, R Ma, Q.Gao et al. // *J Appl Polym Sci.* –2003. – V. 89. – P. 1017–1025.
13. Бородавка Т.В. Адсорбція та хімічні перетворення на поверхні кремнеземів, модифікованих хітозаном: Автореферат дис. канд. хім. наук. - Київ, 2011. – 17-18 с.
 14. Полищук Л. Н. Силикагель с иммобилизованным полииононом в адсорбции Mo(VI), Cr(VI), W(VI) и V(V)-содержащих анионов. / Л. Н. Полищук, Э. С. Яновская, В. В Янишпольский и др. // *Журнал прикладной химии.* – 2007. – Т. 80, № 9. – С. 1558–1561.
 15. Поліщук Л.М. Визначення аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As (V), V(V) та P(V) з використанням силікагелю з *in situ* іммобілізованим полііононом. / Л. Н. Полищук, Э. С. Яновская, В. В Янишпольский и др. // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2007. – № 6. – С. 119–123.
 16. Лосев В.Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах. / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Е.В. Буйко и др. // *Аналитика и контроль,* – 2009. – Т. 13, № 1. – С. 33–39.
 17. Тёртых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А. Тёртых, Л.А. Белякова // – К.: Наук. думка, 1991. – 264 с.
 18. Kawamura Y. Adsorption of metal – ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin / Y. Kawamura, M. Mitsuhashi, H. Tanibe. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – V. 32. – P. 386–391.
 19. Roberts G. A. Chitin Chemistry. / G.A. Roberts // London, UK: MacMillan. – 1992. – P.350.
 20. Cao Z. Studies on synthesis and adsorption properties of chitosan cross-linked by glutaraldehyde and Cu(II) as template under microwave irradiation / Z. Cao, H. Ge, S. Lai. // *Eur. Polym. J.* – 2001. – V. 37. – P. 2141–2143.

21. Paradossi G. ¹H NMR relaxation study of a chitosan – cyclodextrin network / G. Paradossi, F. Cavalieri, V. Crescenzi // *Carbohydr. Res.* – 1997. – V. 300. – P. 77–84.
22. Capitani D. NMR study, of a novel chitosan – based hydrogel / D. Capitani, A. De Angelis, V. Crescenzi et al. // *Carbohydr. Polym.* – 2001. – V. 45, № 3. – P. 245–252.
23. Alam M.S. Ion exchangeradsorption of rhodium III from chloride media on some anion exchangers / M.S. Alam, K. Inoue, K. Yoshizuka // *Hydrometallurgy* – 1998. – V. 49. – P. 213– 227.
24. Ohga K. Adsorption of Cu²⁺ or Hg²⁺ ions on resins prepared by crosslinking metal – complexed chitosans / K. Ohga, Y. Kurauchi, H. Yanase // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – V. 60 – P. 444–446.
25. Mi L. Kinetic study of chitosan – tripolyphosphate complex reaction and acid–resistive properties of chitosan – tripolyphosphate gel beads prepared by in-liquid curing method / L. Mi, S.S. Shyu, S.T. Lee et al. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* – 1999. – V. 37. – P. 1551–1564.
26. Li C. B. Biosorption of chitin and chitosan / C.B. Li, S. Hein, K. Wang // *Mater. Sci. Technol.* – 2008. – V. 24. – N 9. – P. 1088–1097.
27. А.Д. Дадашев. Адсорбция анионов V(V), Cr(VI), Mo(VI) и W(VI) силикагелем с закрепленным карбоксиметилированным полигексаметиленгуанидином А.Д. Дадашев, В.А. Тертых, Э.С. Яновская, А.А. Гиль, К.В. Янова, В.С. Кутянина // *Химия, физика та технология поверхности.* – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 320–324.
28. Sapurina I. Yu. Conducting Composite of Polyaniline and Wood / I. Yu. Sapurina, V.I. Frolov, B.M. Shabsel’s, and J. Stejskal // *Russian Journal of Applied Chemistry,* – 2003. – V.76, N 5. – P. 835-839.
29. Yanovska E.S. Inorganic anion–exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride / E.S. Yanovska, A.D. Dadashev, V.A. Tertykh // *Functional Materials.* – 2009. – V. 16, N 1. – P. 105–109.

30. Яновська Е.С. Комплексоутворення катіонів перехідних металів з полігексаметиленгуанідинхлоридом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю / Е.С. Яновська, А.Д. Дадашев, В.А. Тьортих // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 2. – С. 69–74.
31. Бочкарёва С.С. Синтез гибридных композитов золь-гель методом. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Том 6. № 3. 2016.
32. Smitha S. Sol-gel syntheses, P. Mukundan, K.G.K. Warriera // J Mater Res. – 2008. – V. 23, № 8. – P. 2053–2060.
33. Lai S.M. The properties and preparation of chitosan/silica hybrids using sol-gel process / S.M. Lai, A.J.M. Yang, W.C. Chen et al. // Pol-Plast Tech Eng. – 2006. – № 45. – С. 997–1003.
34. Soltani R.D. Preparation of bio-silica / chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions / R.D. Soltani, A.R. Khataee, M. Safari et al. // Int Biodeter & Biodegr. – 2013. – № 85. – С. 383–391.
35. Roosen J. Adsorption performance of functionalized chitosan–silica hybrid materials toward rare earths / J. Roosen, J. Spooren, K. Binnemans // J. Mater. Chem. A. – 2014. – № 2. – P. 19415–19426.
36. Brinker C.J. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. / C.J. Brinker, G.W. Scherer // San Diego: Academic Press, Inc. – 1990. – P. 908.
37. Fedorova S. Surface and precipitation polymerization of aniline / S. Fedorova, J. Stejskal // Langmuir. – 2002. – V. 63, N 18. – P. 5630–5632.
38. Ding Z. Characterization of reaction intermediate aggregates in aniline oxidative polymerization at low proton concentration / Z. Ding, T. Sanchez, A. Labouriau et al. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V. 114. – P. 10337–10346.
39. Sapurina I. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures / I. Sapurina, J. Stejskal // Polymer International. – 2008. – V. 57. – P. 295–1325.

40. Sapurina I. Oxidation of aniline with strong and weak oxidants / I. Sapurina, J. Stejskal // Russ. J. Gen. Chem. – 2012. – V. 82. – P. 256–275.
41. Порівняння адсорбційних властивостей природних мінералів, модифікованих поліаніліном / Е. С. Яновська // Поверхня : міжвід. зб. наук. пр. - 2015. - Вип. 7. - С. 173-185.
42. Boeva Z.A. Synthesis of conducting polyaniline–polyanion interpolymer complexes and study of their composition and properties / Z.A. Boeva, O.A. Pyshkina, V.G. Sergeev // Polym. Sci. Ser. A. – 2012. – V. 54. – № 8. – P. 614–620.
43. Yanovska E.S. Adsorption properties of silica gel *in situ* modified with copolymers of 4-vinylpyridine and styrene towards ions of toxic metals / E.S. Yanovska, L.O. Vretik, O.U. Kondratenko, O.A. Nikolaeva, D. Sternik // Functional materials. – 2020. – V. 27, N 1 – P. 210-217.
44. Kychkyruk O. Yu. Sorption properties of silica gel ions with adsorbed copolymers of 4-vinylpyridine and styrene with respect to Cu(II), Pb(II) and Fe(III) ions / O.Yu. Kychkyruk, O.U. Kondratenko, E.S. Yanovska, L.O. Vretik, O.A. Nikolaeva and D. Sternik // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2020. – V. 701 № 1. – P. 118-127.
45. Сорбційні властивості щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) силікагелів з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та стирену / О. У. Кондратенко, Е.С. Яновська, Л.О. Вретік, О.Ю. Кичкирук, О.А. Ніколаєва // I Международная научно-практическая конференция «Endless Light in Science». - Нур-Султан, Казахстан. – 2019. – С. 135-149.
46. Yanovska E.S. Synthesis and Adsorption Properties of 4 –Vinylpyridine, Styrene and Maleic Anhydride Copolymer *in Situ* Immobilized on Silica Surface / E.S. Yanovska, L.O. Vretik, O. Kondratenko, O.A. Nikolaeva, D. Sternik, O.Yu. Kychkyruk // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2018. – V. 672, N 1. – P. 104-114.

