

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Товстенко-Забеліна Матвія Сергійовича

**Синтез блок-кополімерів полістиролу та 4-вінілпіридину методом
raft-полімеризації та створення композитних сорбентів на їх основі**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
д.х.н., доцент Вретік Л. О.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ ___ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

Зміст

Список умовних скорочень	4
Вступ.....	5
1. Літературний огляд.....	8
2. Обговорення експериментальних даних	22
3. Експериментальна частина	33
Вихідні речовини	33
Очищення реагентів	33
Полімеризація.....	33
Отримання макро RAFT-агента полі-4-вінілпіридину	33
Отримання макро RAFT-агента полі-4-вінілпіридину	34
Отримання макро RAFT-агента полістиролу.....	35
Отримання блок-кополімеру стиролу-вінілпіридину.....	36
Аміноліз блок-кополімеру стиролу-вінілпіридину	36
Отримання макроRAFT-агента полістиролу.....	37
Отримання блок-кополімеру стиролу-вінілпіридину	38
Виготовлення органо-неорганічних композитів	39
Виготовлення композитного сорбенту на основі полімеру, отриманого у пункті 3.3.5	39
Виготовлення композитного сорбенту на основі полімеру, отриманого у пункті 3.3.7	39
Дослідження зразків.....	41
ЯМР-спектроскопія	41
Скануюча електронна мікроскопія	41
Термогравіметричний аналіз.....	41
Диференціальна скануюча калориметрія	41
Висновки.....	42
Додатки	43
ЯМР-спектри	43
Зразок 3.3.4	43
Зразок 3.3.5	43
Зразок 3.3.7	44

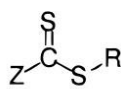
ІЧ-спектри пропускання одержаних полімерів	45
Зразок 3.3.5	45
Зразок 3.3.7	45
ІЧ-спектр полістиролу	46
ІЧ-спектр макро-RAFT-агенту на основі полістиролу	46
ІЧ-спектри відбиття одержаних композитів	48
Зразок 3.4.1	48
Зразок 3.4.2 (А).....	48
Зразок 3.4.2 (В).....	49
TG-DSC.....	50
Зразок 3.4.2 (А).....	50
Зразок 3.4.2 (В).....	50
Зразок 3.4.1	51
TG-MS.....	52
Зразок 3.4.2 (А).....	52
Зразок 3.4.2 (В).....	53
Зразок 3.4.1	54
Фотографії ESM	55
Зразок 3.4.2 (А).....	55
Зразок 3.4.2 (В).....	56
Зразок 3.4.1	58
Список літератури.....	60
Анотація.....	62

Список умовних скорочень

1. RAFT-агент – етил-2-(фенілкарбонотіолтіо)-2-фенілацетат;
2. АІВН – азобісізобутиронітрил;
3. 4-ВП– 4-вінілпіридин
4. ПС– полістирол;
5. ПС-SH – полістирол з кінцевими тіольними групами;
6. ТГФ – тетрагідрофуран;
7. ЯМР – Ядерний магнітний резонанс;
8. ІЧ – Інфрачервоний

Вступ

Радикальна RAFT-полімеризація є достатньо новітнім, але разом з тим надійним способом контрольованого синтезу полімерних молекул. Основною і найвідомішою перевагою RAFT-полімеризації відносно звичайної радикальної полімеризації є суттєве зменшення молекулярно-масового розподілу синтезованих таким методом макромолекул [1]. Також важливою особливістю даного методу є введення в макромолекулу залишку RAFT-агента (який і допомагає контролювати молекулярно-масовий розподіл), що, в свою чергу, дозволяє нарощувати вже створений ланцюг за рахунок іншого мономера, і, таким чином, отримувати блок-кополімери добре прогнозованої будови. Після синтезу полімерів таким методом залишки RAFT-агента залишаються в макромолекулах як кінцеві групи [2].



1

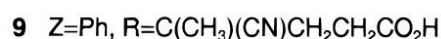
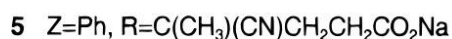
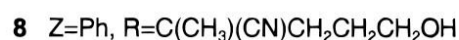
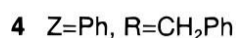
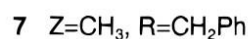
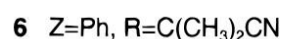
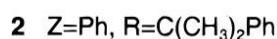


Рисунок 1. Загальна будова RAFT-агентів

Спрощена схема механізму RAFT-полімеризації наведена на схемі 1. Фрагмент **A-X** є агентом переносу ланцюга, що реагує з ініціюючим радикалом **R•** або

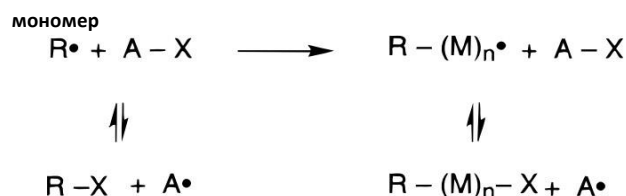


Схема 1: Механізм регулювання молекулярно-масового розподілу під час радикальної полімеризації за допомогою RAFT-агента

ростучим радикалом **R-(M)_n•**.

При цьому утворюються новий агент переносу ланцюга **R-X** або **R-(M)_n-X** і новий радикал **A•**, до якого надалі будуть приєднуватися мономерні ланки. Регулювання росту ланцюгів відбувається завдяки тому що фрагмент **X** схильний приєднуватися в першу чергу до ланцюгів з більш високим ступенем полімеризації, таким чином перешкоджаючи їхньому подальшому росту. Натомість вивільняються коротші ланцюги, які продовжують приєднання мономера [3].

Нашим завданням було створення сорбента, здатного видаляти широкий спектр йонів важких металів з водних розчинів, здатного до регенерації і багаторазового використання і створення якого було б якомога простішим. Для виконання цього завдання ми створили композитний матеріал, який складається із полімерного шару, який буде виконувати функцію сорбції, і пористої мінеральної підложки, яка зробить роботу з сорбентом (дозування, видалення, регенерацію) зручнішою.

Піридин і його похідні відомі своєю здатністю до комплексоутворення з іонами перехідних металів, тому для створення полімерної частини композиту ми обрали 4-вінілпіридин[4-10]. Однак використання гомополімеру полі-4-вінілпіридину для сорбції іонів важких металів з водних розчинів неможливе, оскільки такий полімер розчиняється у воді. Цю проблему ми вирішили шляхом створення кополімеру 4-вінілпіридину з мономером, гомополімер якого має виражені гідрофобні властивості. Таким чином одна частина макромолекули виконувала б роль активного комплексоутворювача і сорбента, а інша – зменшувала б розчинність всієї макромолекули і допомагала б їй залишатися сорбованою на мінеральній основі. На роль другого, допоміжного мономеру ми обрали полістрол, як один з найдоступніших мономерів[11, 12].

Оскільки на розчинність макромолекули суттєво впливає її молекулярна маса [13], а також можна очікувати, що на розчинність макромолекули блок-кополімеру впливатиме ще й співвідношення у ній довжин гідрофільної і гідрофобної частин, ми вирішили обрати метод синтезу, який дозволяє досить точно контролювати молекулярну масу і молекулярно-масовий розподіл отриманого полімеру, а саме радикальну RAFT-полімеризацію[1]. Додатковим чинником для обрання такого методу є введення в макромолекулу залишків RAFT-агента як кінцевих груп, які містять дитіоестерну групу, яка після модифікації перетворюється на тіольну, яка, в свою чергу, теж має сорбційні властивості по відношенню до йонів перехідних металів.

Таким чином робота присвячена синтезу кополімеру прогнозованої будови і створенню на його основі композитного сорбенту, а також дослідження властивостей отриманого матеріалу.

1. Літературний огляд

В роботі 2003-го [1] року було вперше проведено успішну гомополімеризацію та блок-кополімеризацію 2- та 4-вінілпіридину методом радикальної полімеризації з додаванням RAFT-агента (куміл дитіобензоат). Полімеризацію вели в блоці в інертній атмосфері.

В результаті було досліджено кінетику перебігу такої полімеризації, (а саме залежність молекулярної маси від конверсії, яка виявилась лінійною), експериментально встановлено, що реальна молекулярна маса полімеру при різних конверсіях майже збігається з теоретичною, ММР є значно вужчим, ніж за звичайної радикальної полімеризації: від 1.1 за 25% конверсії до 1.18 за 80%, при цьому для звичайної радикальної полімеризації теоретичною нижньою межею є 1.5[1].

Таким чином було доведено, що вінілпіридини здатні до RAFT-полімеризації без застосування жодних розчинників, при цьому забезпечуючи чудовий контроль молекулярної маси та ММР[1].

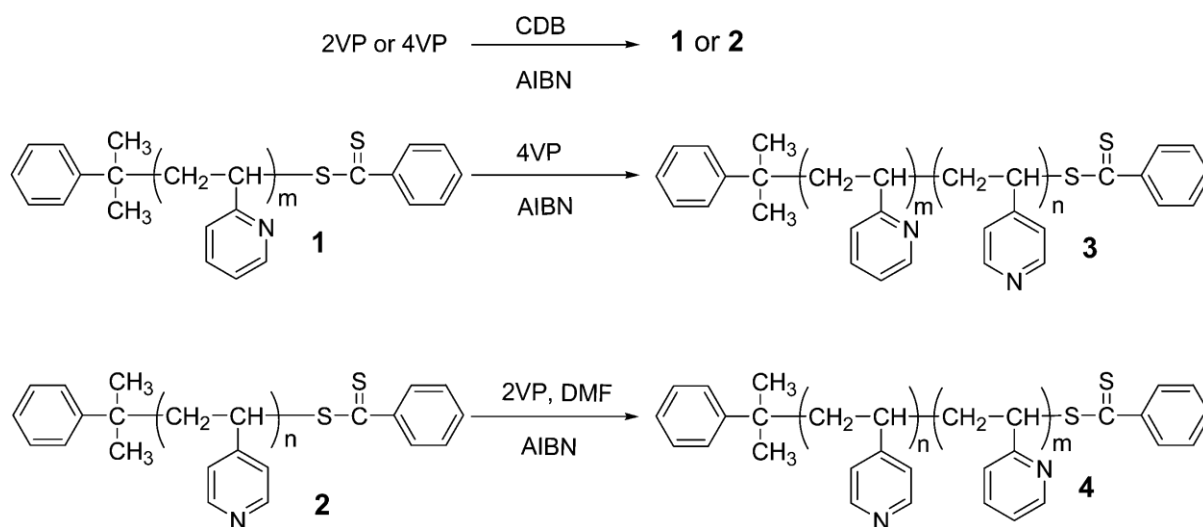


Схема 2. Синтез гомополімерів та блок-кополімерів 2-ВП та 4-ВП шляхом радикальної RAFT-полімеризації

В роботі, опублікованій в 2013-му [2] році було проведено дисперсійну блок-кополімеризацію (дисперсійне середовище - толуол) 4-вінілпіридину з полістирольними макро-RAFT-агентами різної довжини (кількість полістирольних ланок зразків складала 9, 13, 27, 46) і досліджено вплив довжини полістирольного ланцюга макро-RAFT-агента на швидкість подальшого нарощування ланцюга за рахунок приєднання ланок 4-вінілпіридину.

No.	Macro-RAFT	St:BDTB (mol)	Conv. ^b (%)	$M_{n,th}$ ^c (kg/mol)	$M_{n,GPC}$ ^d (kg/mol)	PDI ^e (M_w/M_n)
1	PS ₉ -CTA	16: 1	56	1.2	1.6	1.09
2	PS ₁₃ -CTA	30:1	43	1.6	2.2	1.09
3	PS ₂₇ -CTA	75:1	36	3.0	4.5	1.07
4	PS ₄₆ -CTA	125:1	37	5.0	5.4	1.09

Таблиця 1. Деталі експериментів із синтезу полістирольних макро-RAFT-агентів

Виявилось, що кополімеризація перебігає найшвидше за використання макро-RAFT-агента з коротким полістирольним ланцюгом [2].

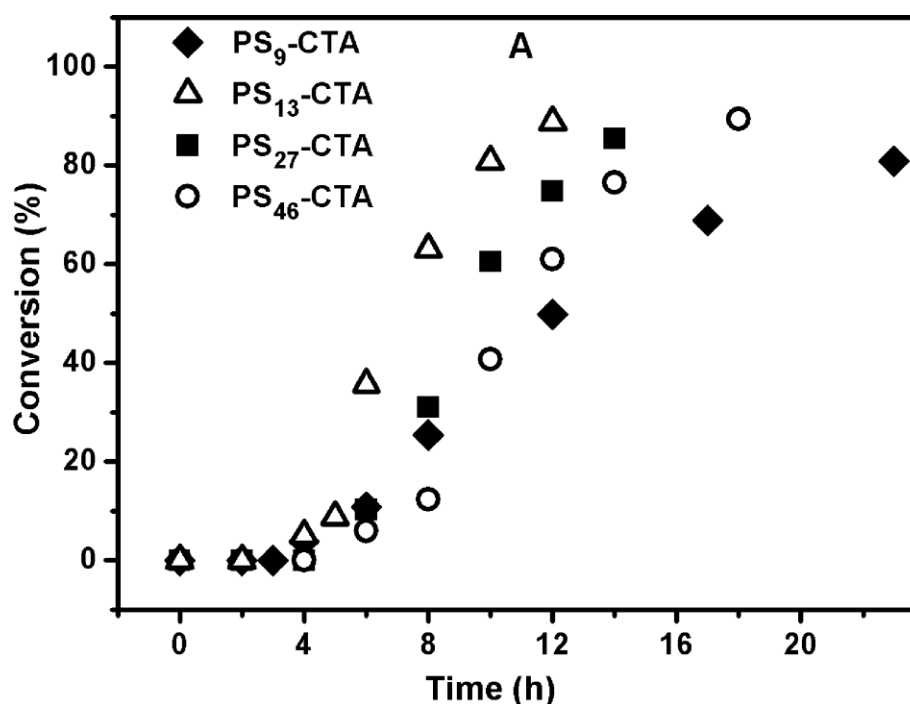


Схема 3. Залежність конверсії від часу полімеризації при використанні макро-RAFT-агентів різної довжини.

В тому ж році опублікована стаття [3], в якій синтезовано новий селеновмісний RAFT-агент,

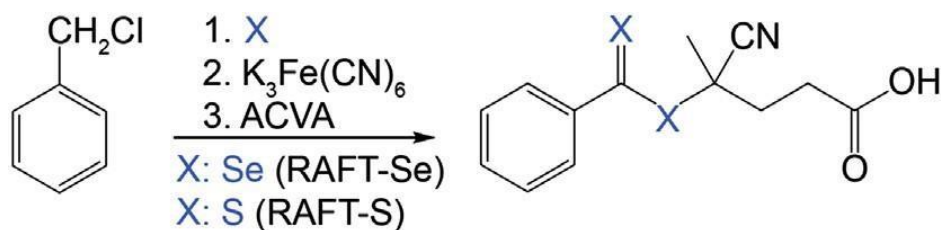


Схема 4. Синтез подібних RAFT-агентів з селеном і сульфуром

і з його використанням проведено полімеризацію 4-вінілпіридину на поверхні кремнієвого субстрату. При цьому спостерігалися всі характерні ознаки перебігу полімеризації за RAFT-механізмом, а саме лінійно зростаюча з підвищенням конверсії молекулярна маса, збіжність реальних молекулярних мас з теоретичними і відносно низькі показники полідисперсності [3].

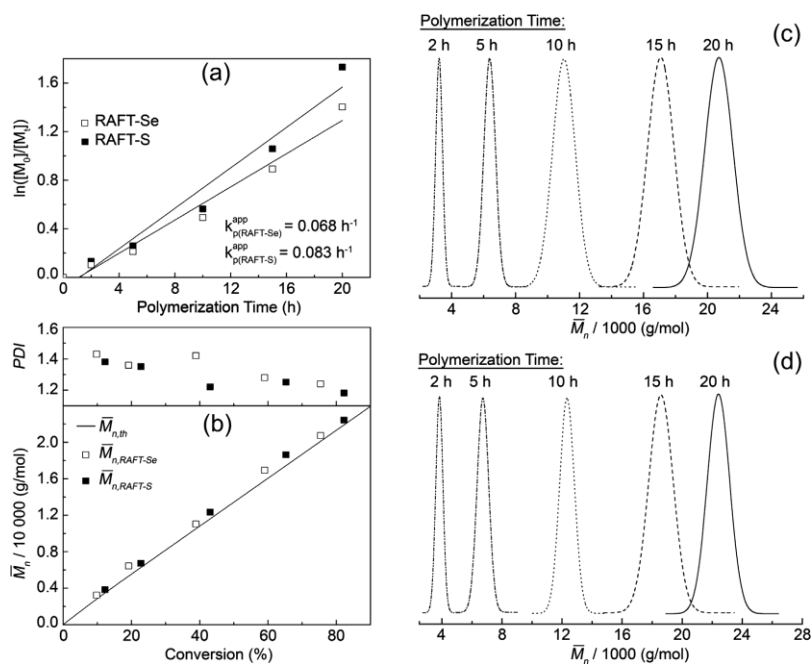


Рисунок 2. Результати поверхнево-ініційованої RAFT-полімеризації 4VP в DMF при 70 оС, [4VP]: [RAFT-Se або RAFT-S]: [вільна ACVA] $\frac{1}{4}$ 250: 1: 0,2 Кінетика полімеризації (a), молекулярні маси та полідисперсність індекси полі (4VP) із збільшенням конверсії мономерів (b), SEC хроматограми вільного полі (4VP), синтезованого в присутності RAFT-Se (c) та RAFT-S (d) при різних конверсіях мономерів.

У статті 2017 року [4] описано отримання хелатуючої смоли на основі хлорметил полістирольної смоли з привитими методом ATRP 4-вінілпіридиновими ланками в якості функціональної групи.

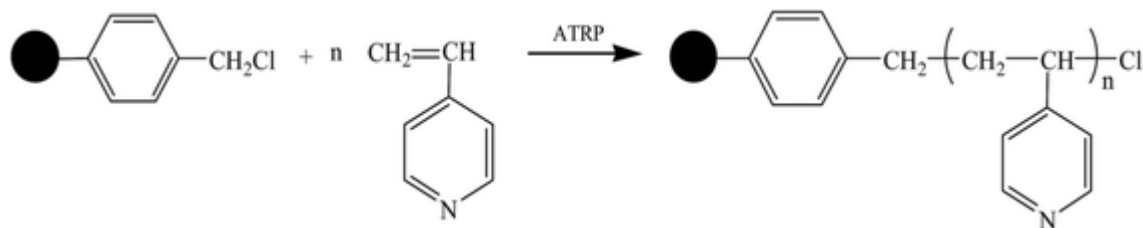


Схема 5. Синтез смоли складу полі-4-вінілпіридин-*g*-полістирол.

При цьому було отримано смолу зі щільнішим розташуванням 4-вінілпіридинових кілець на поверхні. Також була досліджена кінетика адсорбції іонів Cr(III), Cr(VI), Zn(II), Pb(II)[4].

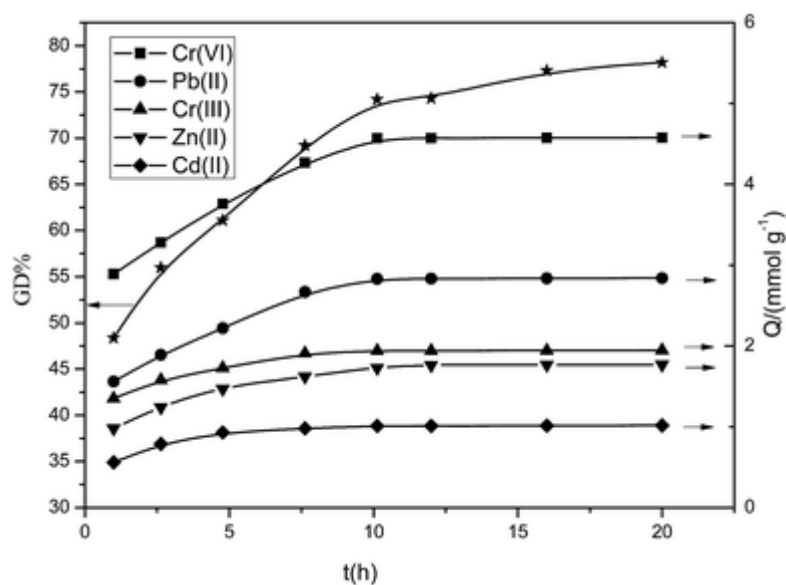


Рисунок 3. Вплив часу ATRP на адсорбційну здатність і ступінь щеплення.

Сорбційна здатність отриманої смоли по відношенню до зазначених іонів виявилася значно вищою за описану для подібних смол в літературі. Сорбція іонів Cr(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II) відбувалась при значенні рН вище 5, а Cr(VI) селективно сорбувався при рН менше 3. Автори зазначають що отриману смолу можна використовувати для очистки стічних вод від іонів важких металів, а також що в такий спосіб, з використанням інших функціональних мономерів, можна отримувати і інші ефективні сорбенти [4].

В статті 2007 року [5] описано отримання гранульованого кополімерного сорбенту з 4-вінілпіридином в якості хелатуючої групи. Сорбент мав склад 4-вінілпіридин-поліетиленглікольметакрилат-етиленглікольдиметакрилат і був отриманий шляхом суспензійної полімеризації. Отримані гранули мали середній розмір 30-100 мкм. Була досліджена їх сорбційна здатність по відношенню до іонів Cr (III) і Cu (II), Pb (II) і Cd (II) при різних концентраціях та показниках рН[5].

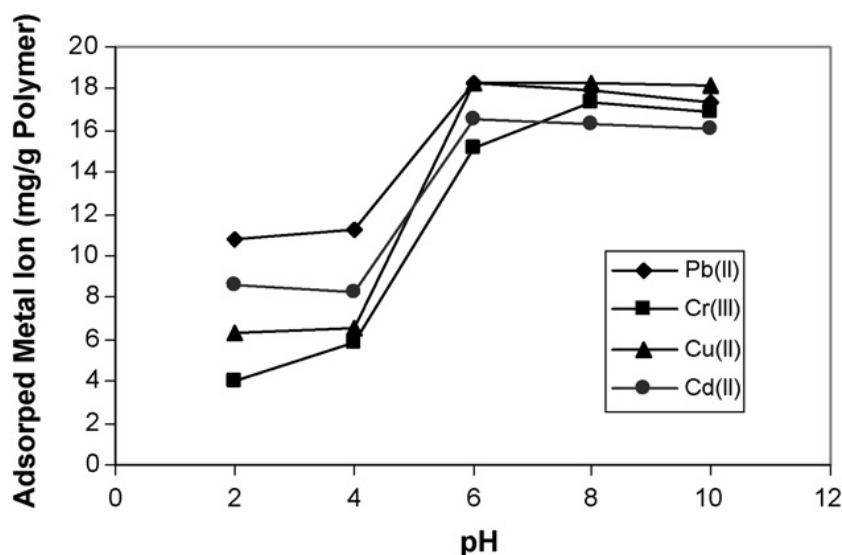


Рисунок 4. Вплив рН середовища на сорбцію іонів важких металів

Найвищі досягнуті показники сорбції склали 16,50 мг / г для Cd (II), 17,38 мг / г для Cr (III), 18,23 мг / г для Pb (II) и 18,25 мг / г. для Cu (II). Регенерацію сорбента проводили 0.1М розчином нітратної кислоти. Автори вважають, що отриманий сорбент підходить для багаторазового проведення циклу сорбції-десорбції, отже може бути використаний для видалення іонів важких металів з водних розчинів[5].

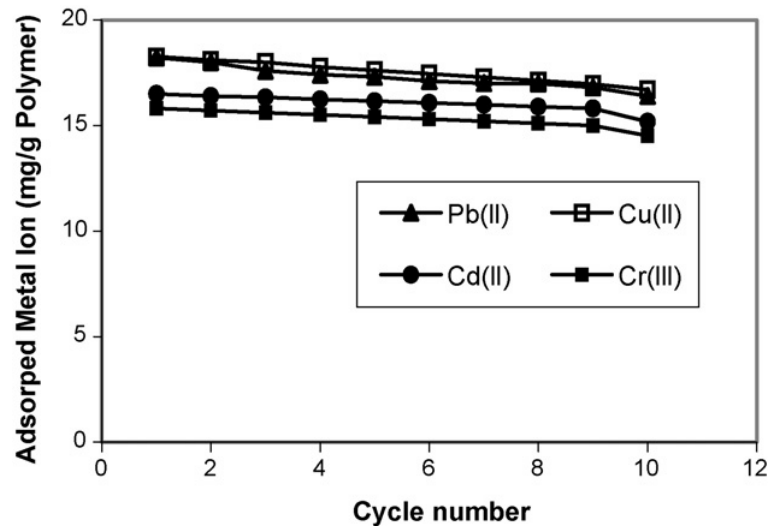


Рисунок 5. Зниження показників сорбції при багаторазовому використанні. У статті 2014-го року [6] описано синтез нових сітчастих гідрогелів з акрилової кислоти та 4-вінілпіридину під дією гамма-випромінювання.

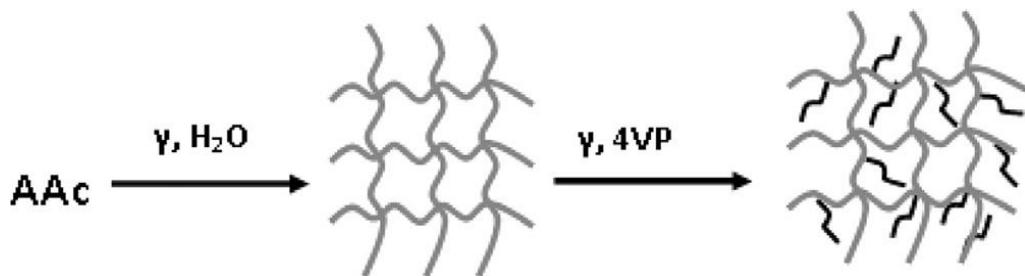


Схема 6: синтез сітчастого гідрогелю акрилової кислоти з щепленнями 4-вінілпіридину

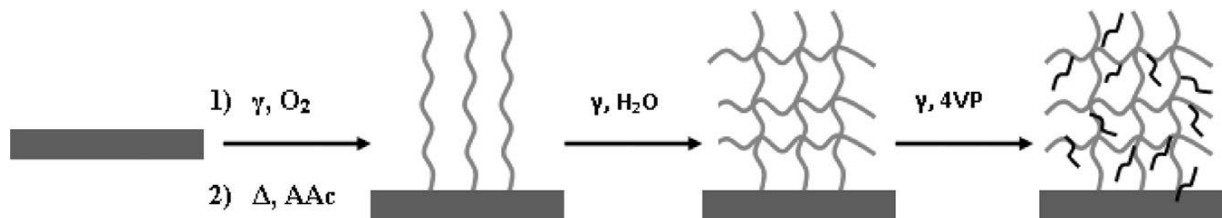


Схема 7: синтез сітчастого гідрогелю акрилової кислоти з щепленнями 4-вінілпіридину на поліпропіленовій підложці

Крім того було досліджено кінетику сорбції іонів міді й цинку отриманими гідрогелями. Максимум утримання іонів цинку склав 480 мг / г і 1086 мг / г відповідно. При концентраціях іонів міді та цинку порядку мільйонних часток, ефективність сорбції складала 90% [6].

Також була вивчена десорбція сорбованих іонів з отриманих полімерних сорбентів. За результатами встановлено, що отримані полімерні матеріали придатні для багаторазового використання у водних розчинах [6].

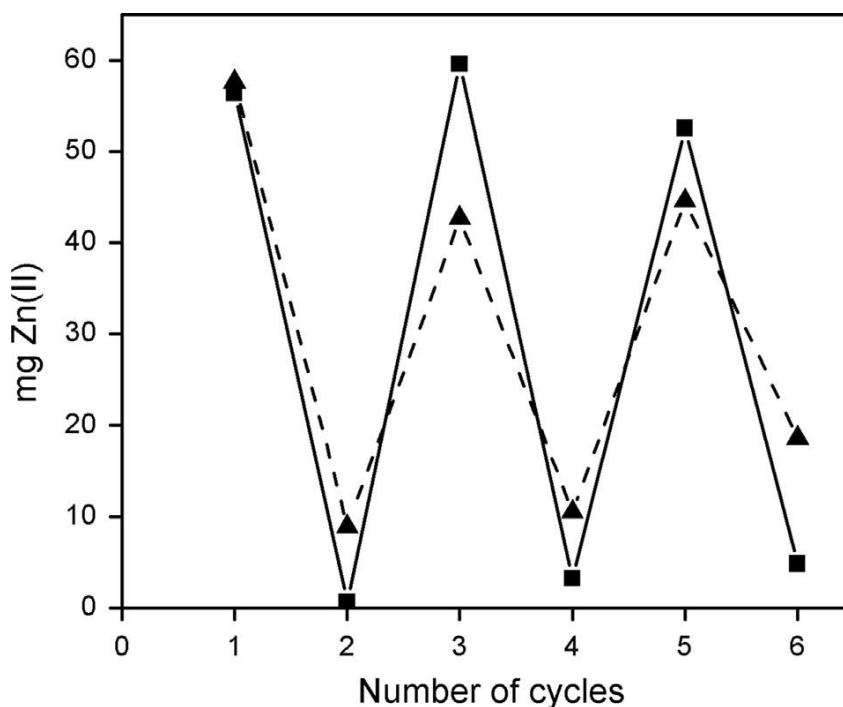


Рисунок 6. Цикли сорбції/десорбції іонів цинку отриманими полімерними сорбентами (Δ і □ позначають перший і другий полімерні сорбенти відповідно)

Для обох систем сорбція характеризується моделлю Фройндліха, отже сорбція має хімічну природу [6].

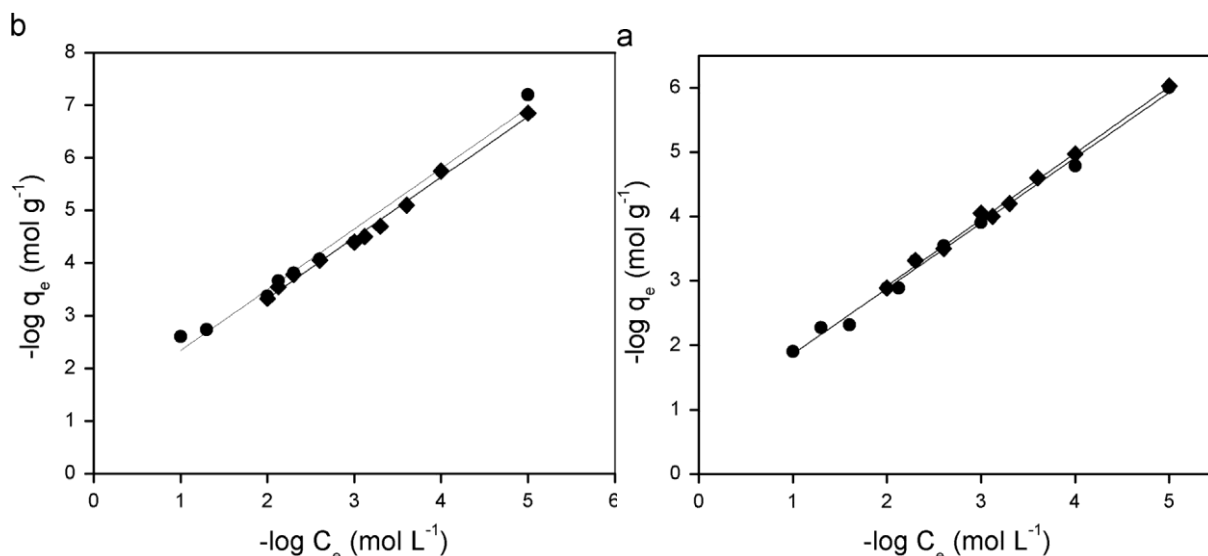


Рисунок 7. Ізотерми сорбції йонів міді й цинку на отриманих полімерних сорбентах (а і відповідно б)

В статті 2002-го року [7] описана модифікація смоли «Reillex[®]425» і подальше дослідження отриманого матеріалу. Азот 4-вінілпіридину, що входить до складу смоли, був кватернізований 2-хлорацетамідом з майже кількісним виходом.

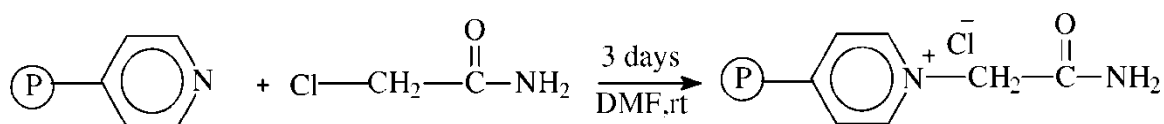
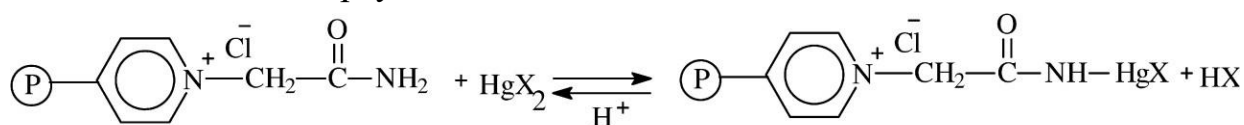


Схема 8. Кватернізація азоту 4-вінілпіридину 2-хлорацетамідом

Автори зазначають, що отриманий матеріал здатний селективно сорбувати йони ртуті з водних розчинів. Сорбційна здатність отриманого сорбенту по відношенню до йонів ртуті складала 4 ммоль/г [7].



X: Cl⁻, OOCCH₃

Схема 9. Механізм сорбції йонів ртуті з водного розчину отриманим модифікованим полімерним сорбентом

Інші йони, наприклад Mg (II), Ca (II), Cd (II), Zn (II), Fe (III), Pb (II) з водних розчинів з концентрацією 0.15 М сорбувалися незначною мірою (близько 0.1 моль). Також важливим є той факт, що смола здатна до регенерації шляхом обробки її гарячою оцтовою кислотою[7].

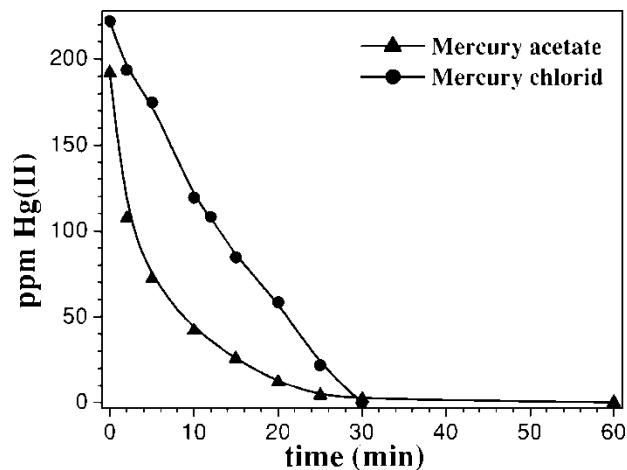
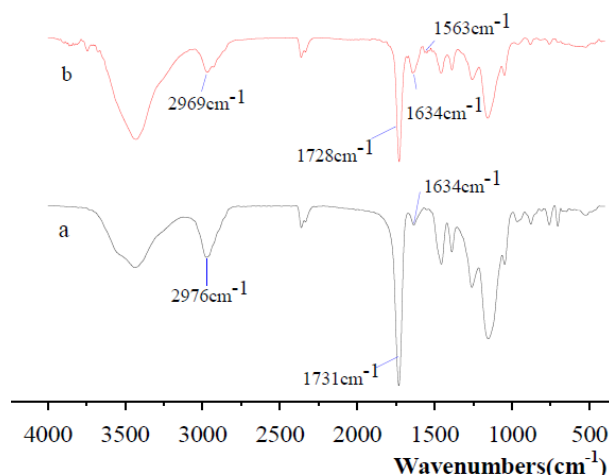
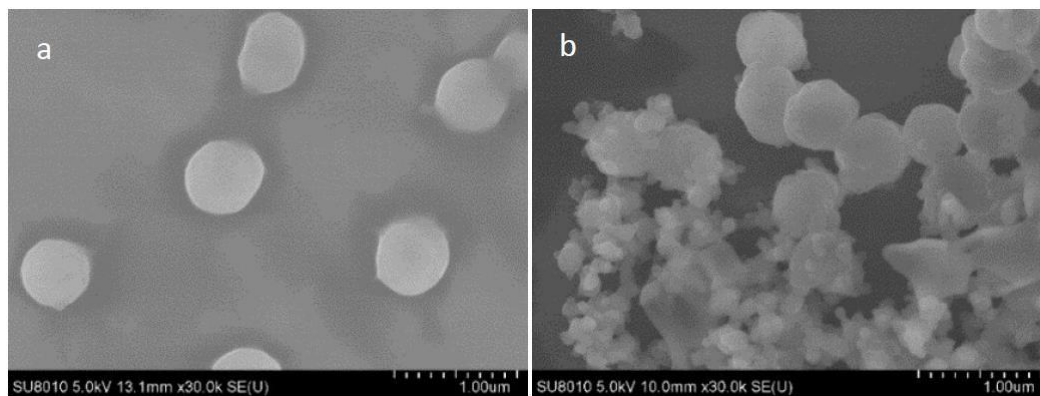


Рисунок 8. Кінетика сорбції ртуті отриманим сорбентом в часі. Маса полімеру – 0.5 г, об'єм розчинів солей ртуті – 100 мл, концентрація розчинів солей ртуті – $8 \cdot 10^{-4} M$.

У статті 2020-го року[8] описано синтез композитного полімеру (кополімерні часточки полістирол-етиленгліколь диметакрилату, вкриті шаром кополімеру 4-вінілпіридину-етиленгліколь диметакрилату) і дослідження його сорбційних властивостей по відношенню до синтетичних харчових барвників, що використовуються для забарвлення безалкогольних напоїв.

Морфологія отриманого матеріалу, а саме композитна будова його часточок, підтверджена методами інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням і електронної мікроскопії [8].



*Рисунок 9. Електронні мікрофотографії й ІЧ-спектри з перетворенням Фур'є: **a** – часточок полістирол-етиленгліколь диметакрилату; **b** – часточок композиту, складу полістирол-етиленгліколь диметакрилат, вкритих шаром кополімеру 4-вінілпіридину-етиленгліколь диметакрилату.*

Було встановлено, що сорбційна здатність отриманого композитного сорбенту залежить від рН середовища, з якого відбувається сорбція. Для більшості барвників найвищий показник сорбції досягається при рН = 3, і складає 9 мкг / мг полімеру. Також автори зазначають, що сорбція барвників досліджуваним полімерним сорбентом обумовлена в першу чергу електростатичною взаємодією. При цьому досягаються вищі показники сорбції, у порівнянні з поліамідом, який застосовується на даний момент в стандартному методі дослідження вмісту синтетичних барвників у харчових продуктах [8].

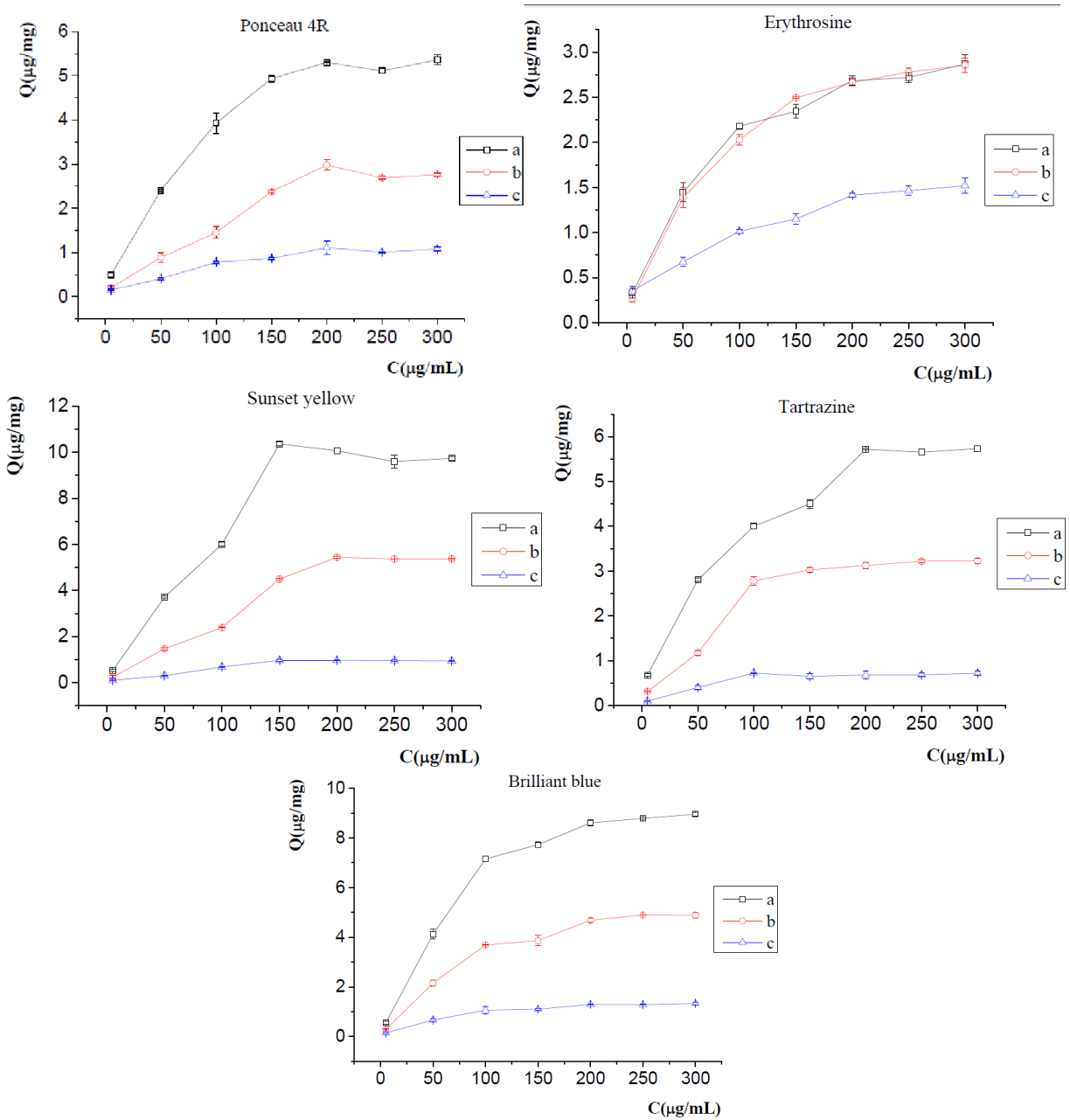


Рисунок 10. Залежність сорбції від концентрації розчинів барвників для: **a** – композиту складу полістирол-етиленгліколь диметакрилат, вкритого шаром кополімеру 4-вінілпіридину-етиленгліколь диметакрилату; **b** – поліаміду; **c** – полістирол-етиленгліколь диметакрилату.

У статті 2015 року[9]описано створення композитного орґано-мінерального гелеподібного матеріалу і дослідження його сорбційних властивостей відносно іонів Ni (II), Cu(II), Cd (II) і Pb(II). Автори підкреслюють, що даний сорбент здатен захоплювати навіть слідові кількості розглянутих іонів з водних розчинів. Сорбційна здатність отриманого матеріалу залежить від рН розчину. Важливою особливістю даного композиту є те, що до його складу входить штучно отриманий магнетит, що дозволяє видаляти його з розчину після проходження процесу сорбції шляхом прикладення постійного магнітного поля.

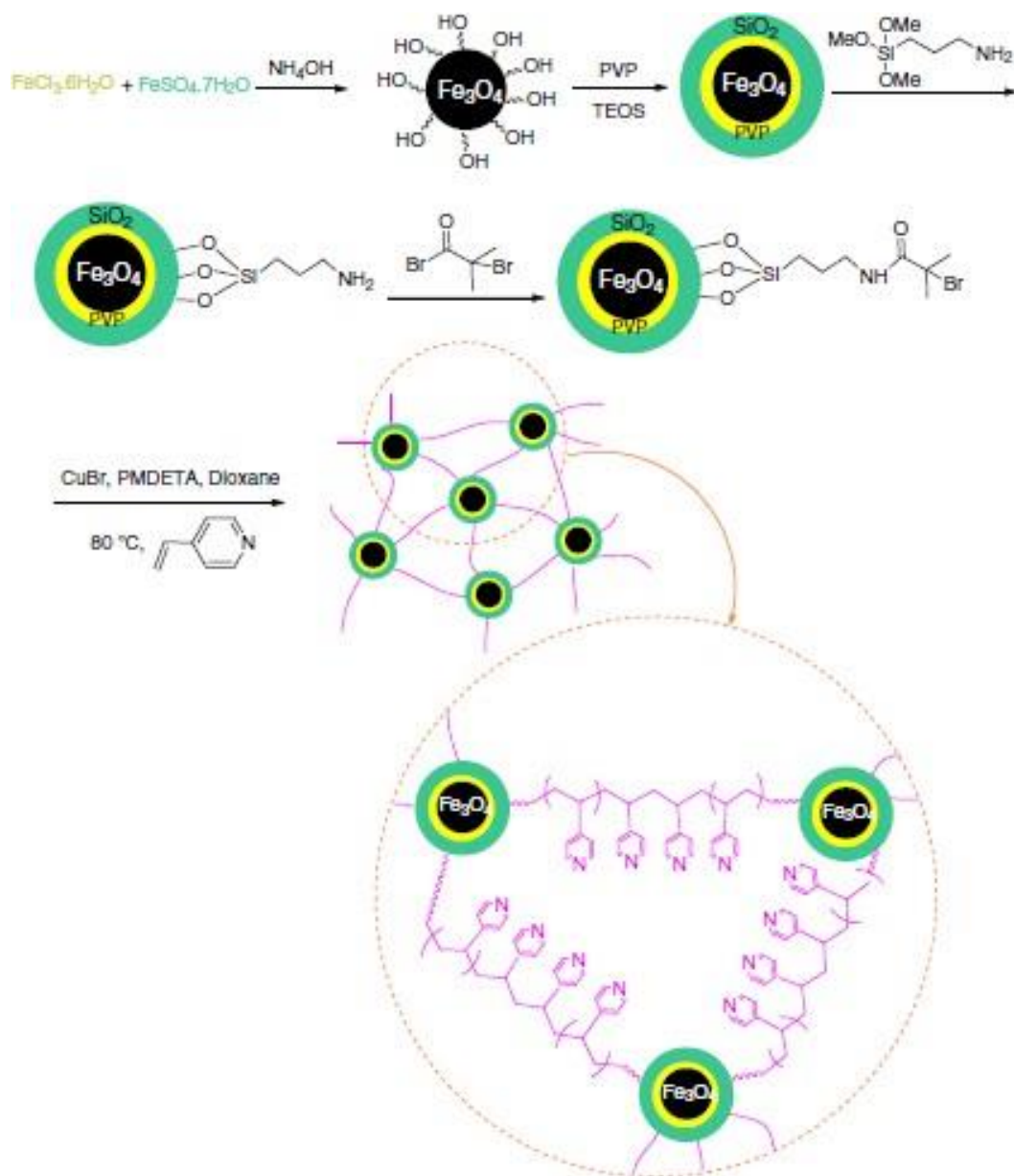


Схема 10. Синтез часточок магнетиту, покриття їх шаром силікагелю, утворення на його поверхні функціональних груп і зшивання часточок ланцюжками полі-4-вінілпіридину (утворення гелю).

Після виділення сорбенту з досліджуваного розчину сорбовані іони можна змити 1 М НСІ. Кількість змитих іонів визначається полуменевою атомно-адсорбційною спектрофотометрією [9].

Автори зазначають, що в оптимізованих умовах ефективність сорбції склала більше 98%, порогові концентрації чутливості склали 0,03, 0,2, 0,6 и 0,9 нг / мл для Cd (II), Cu (II), Ni (II) и Pb (II) відповідно. При цьому адсорбційна ємність отриманого сорбенту по відношенню до зазначених іонів склала 52, 61, 75 и 65 мг / г відповідно[9].

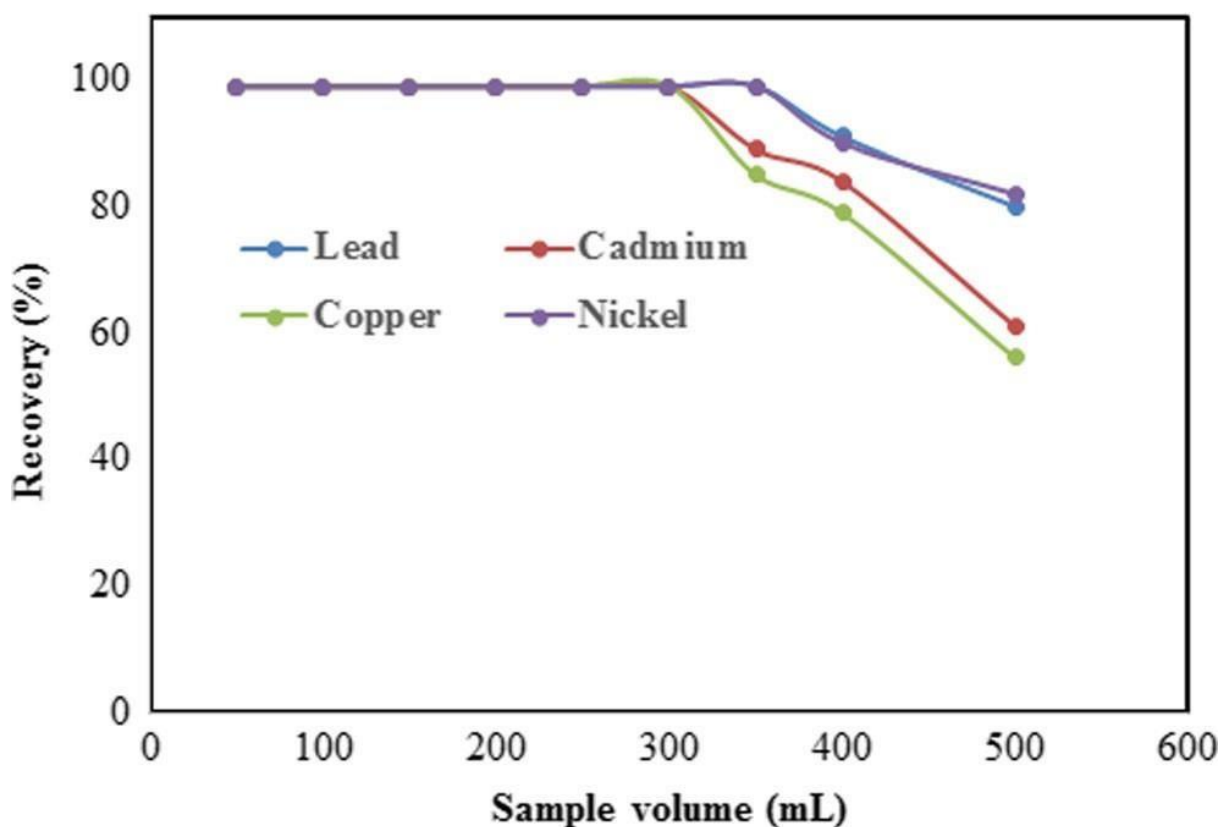


Рисунок 11. Ефективність сорбції залежно від об'єму рідкого зразка. Вміст сорбованого іону – 0.01 мг. Наважка сорбенту – 10 мг.

В статті 2007 року[10] описано створення композитного сорбента на основі активованого вугілля, вкритого полі-4-вінілпіридином, з подальшими зшиванням і кватернізацією останнього. Були проведені експерименти щодо здатності отриманого композиту селективно сорбувати йони Cr(VI) при різних концентраціях сорбованого йону, сорбента і конкуруючих йонів і при різних показниках рН. Максимальна сорбція була досягнута при рН = 2,25, і склала 53,7 мг / г, 30,7 мг / г при рН = 3,65 і 18,9 мг / г при рН = 6,03, що, як зазначають автори, значно вище за показники сорбції для подібних композитів на основі силікагелю. Також автори підкреслюють, що сорбція на отриманому композиті шестивалентного хрому призводить до значно меншого його відновлення до тривалентного хрому з подальшим його вивільненням у розчин, порівняно з сорбцією на звичайному активованому вугіллі. При цьому було показано, що відновлення Cr(VI) вCr(III) відбувається лише при рН нижче 4. В цілому автори вважають, що отриманий сорбент здатен ефективно видаляти йони Cr(VI) з водних розчинів у широкому діапазоні умов, без значного виділення йонів Cr(III).

Наявний ряд публікацій, присвячених синтезу блок-кополімерів з 4-вінілпіридином методом RAFT-полімеризації, зокрема:

В статті 2014-го року[11]описано синтез диблок-кополімерів 4-вінілпіридину та метакрилату метилового ефіру олігоетиленгліколю та дослідження поведінки розчину одержаного кополімеру залежно від кількості одиниць етиленгліколю, довжини ланцюга 4-вінілпіридинового блоку, температури, концентрації, рН.

В статті 2017-го року [12]описано створення метало-полімерного нанокompозиту шляхом дисперсійної блок-кополімеризації 4-вінілпіридину та стиролу на поверхні наночастинок срібла з використанням RAFT-агента. Поверхневий характер полімеризації досягається завдяки здатності 4-вінілпіридину до комплексоутворення з йонами срібла.



Схема 11. Синтез полі-4-вінілпиридинового макро -RAFT агента і метало-полімерних композитних наночастинок складу Ag/полі-4-ВП-блок-ПС.

2. Обговорення експериментальних даних

Силікагель вже довгий час використовується як сорбент широкого спектру дії. Він здатен до сорбції багатьох органічних і неорганічних сполук. Він, безперечно, є одним з найбільш широко вживаних сорбентів, на рівні з активованим вугіллям, не лише у хімічній промисловості, але і в багатьох інших сферах, наприклад для очищення стічних вод. Але силікагель має, на рівні з широкими можливостями, і значні обмеження. Так, наприклад, чисто силікагельні сорбенти демонструють досить низьку сорбційну здатність по відношенню до іонів важких металів, а це, в свою чергу, є актуальною задачею у сферах, де взагалі застосовують сорбенти.

Існують декілька підходів до вирішення проблеми розширення можливостей силікагельних сорбентів. Деякі з них здатні принципово змінювати властивості поверхні сорбента, а інші дозволяють значно підсилювати вже існуючі. Найбільш застосовуваним з таких підходів є хімічна модифікація поверхневих груп. При цьому поверхня набуває більшої полярності, або навпаки – стає неполярною. Іншим, більш новітнім методом, є прищеплення на поверхню силікагелю певних молекул, або навіть макромолекул. При цьому його поверхні надаються хімічні властивості прищеплених молекул, а у випадку прищеплення полімерних ланцюгів ще і збільшується її площа. Але вибір одного з цих підходів призводить до відмови від переваг іншого. Так перший є порівняно простим у здійсненні, але має досить обмежені можливості, в той час як другий, навпаки, дозволяє здійснювати істотні модифікації, але його реалізація є досить складною. Отже нагальним питанням є застосування нових підходів до модифікації силікагелю, які поєднували би в собі простоту реалізації і широкі можливості щодо регулювання властивостей поверхні. Одним з таких підходів є осадження на поверхню силікагелю полімерів. Для цього використовують полімери зі значним вмістом функціональних груп. Такі групи сприяють міцній фіксації макромолекул на поверхні силікагелю і в той самий час виступають основними модифікуючими елементами – саме вони і є причиною принципової

зміни властивостей поверхні. При цьому такий підхід не потребує здійснення хімічної реакції між поверхнею силікагелю і макромолекулами, що значно спрощує виготовлення такого сорбенту. Зазвичай полімер висаджують на силікагель з розчину, при видаленні розчинника, або навіть під час полімеризації, безпосередньо з реакційної суміші, для чого полімеризацію проводять у розчиннику, який розчиняє мономери, що використовують для синтезу, але не розчиняє утворений полімер. Отже такий підхід поєднує в собі переваги двох попередніх, і є бажаним для створення ефективних сорбентів на основі силікагелю. При цьому зазначимо, що, оскільки результуючий сорбент складається, як мінімум, з двох фаз, мова йде вже про композитний матеріал. І оскільки визначним елементом для його властивостей є саме полімерний компонент, ключовим питанням для отримання сорбента з бажаними властивостями є вибір мономера, або мономерів, а також методики їх полімеризації (кополімеризації) і, можливо, подальшої модифікації отриманого полімера.

Піридин і його похідні відомі своєю здатністю до комплексоутворення з іонами перехідних металів, тому для створення полімерної частини композиту ми обрали 4-вінілпіридин. Однак використання гомополімеру полі-4-вінілпіридину для сорбції іонів важких металів з водних розчинів неможливе, оскільки такий полімер розчиняється у воді. Цю проблему ми вирішили шляхом створення кополімеру 4-вінілпіридину з мономером, гомополімер якого має виражені гідрофобні властивості. При цьому ми припускаємо, що створення блок-кополімеру дозволить 4-вінілпіридину активніше проявити, свої сорбційні властивості на його довгих «гомополімерних» ділянках – блоках, порівняно з короткими ділянками, характерними для статистичного кополімеру. Таким чином одна частина макромолекули виконувала б роль активного комплексоутворювача і сорбента, а інша – зменшувала б розчинність всієї макромолекули і допомагала б їй залишатися на мінеральній основі. На роль другого, мономеру обрали полістрол, як один з найдоступніших мономерів.

Оскільки на розчинність макромолекули суттєво впливає її молекулярна маса, а також можна очікувати, що на розчинність макромолекули блок-кополімеру впливатиме ще й співвідношення у ній довжин гідрофільної і гідрофобної частин, ми обрали метод синтезу, який дозволяє досить точно контролювати молекулярну масу і молекулярно-масовий розподіл отриманого полімеру, а саме радикальну RAFT-полімеризацію. Додатковим чинником для обрання такого методу є введення в макромолекулу залишків RAFT-агента, які містять дитіоестерну групу, яка після модифікації перетворюється на тіольну, яка, в свою чергу, теж має сорбційні властивості по відношенню до йонів перехідних металів, а також проявляє сорбційну здатність по відношенню до катіонів золота.

Таким чином в даній роботі ми пропонуємо методику синтезу кополімеру прогнозованої будови і створення на його основі нового композитного сорбенту, а також досліджуємо властивості отриманого матеріалу.

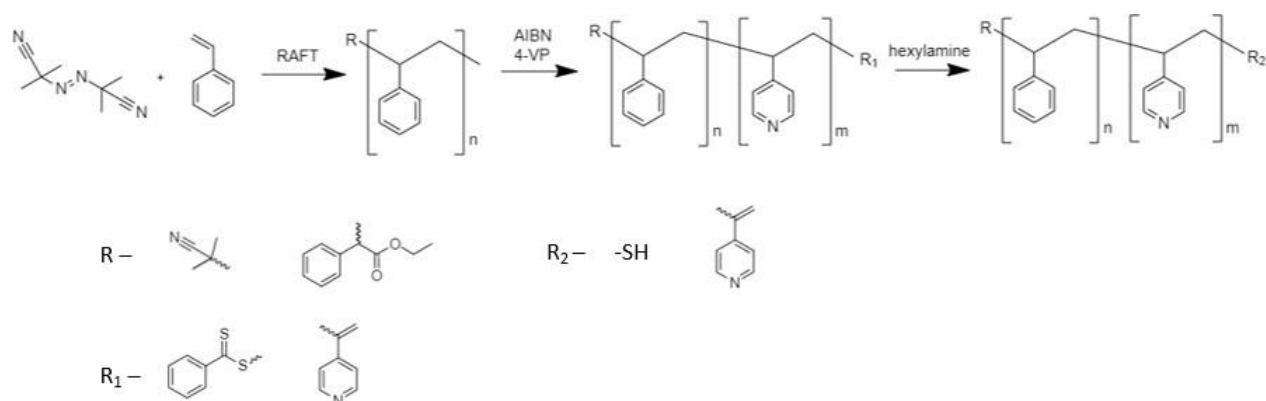


Схема 12. Синтез полімерного компоненту

Для синтезу макро-RAFT-агента взяли 2 г стиролу, 117 мг RAFT-агенту і 6.2 мг АІБН. Полімеризацію вели під аргоном при температурі 85°C протягом 3 годин, і при 106°C протягом 16 годин. Отриману в'язку масу розчинили в ТГФ і висадили в етиловий спирт. Після висушування отриманого осаду його маса склала 486 мг (вихід – 24.3% за мономером).

Другою стадією була кополімеризація з 4-вінілпіридином (нарощування блоку останнього на полістирольний фрагмент). Для цього ми взяли весь полімер, отриманий у попередній стадії (486 мг), 1.83 г 4-вінілпіридину і 5.6 мг АІБНу. Полімеризацію вели під аргоном при температурі 110°C протягом 3 годин. За цей час реакційна суміш повністю затверділа і перетворилася на склоподібну масу. Отриману масу розчинили в ТГФ і висадили в гексан. Отриманий осад відфільтрували, промили і висушили. Маса отриманого кополімеру склала 1.5 г (вихід – 64.5%).

Отриманий кополімер піддали амінолізу. Для цього всю його масу розчинили в ТГФ, при продуванні аргоном додали 130 мг гексиламіну і лишили на 24 години. Наступного дня до реакційної суміші додали таку ж порцію гексиламіну і лишили ще на добу. Для виділення реакційну суміш вилили в гексан, отриманий осад відфільтрували і висушили. Маса отриманого модифікованого кополімеру склала 1.4 г. Про проходження реакції свідчить втрата полімером рожевого кольору, характерного для залишків RAFT-агенту, які входили до складу макромолекул як кінцеві групи, і які були зруйновані завдяки амінолізу.

Нами був синтезований другий зразок полімеру у подібний спосіб, окрім третьої стадії (амінолізу). Для цього на першій стадії ми взяли 2 г Стиролу, 120 мг RAFT-агенту і 6.4 мг АІБН. Полімеризацію вели під аргоном протягом 14 годин при 85°C і ще 16 годин при 110°C. Виділення проводили подібно до описаного у першому досліді. Для другої стадії взяли весь полімер, отриманий на першій стадії (653 мг), 2.37 г 4-вінілпіридину і 7.5 мг АІБН. Полімеризацію вели під аргоном протягом 1.5 годин при температурі 87°C. Виділення проводили подібно до описаного в першому досліді. В результаті було отримано 2.67 г сухого полімеру. Доведення складу отриманих полімерів здійснювали методами ЯМР-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії. З рисунку 12 можна встановити наявність у полістирольному макро-RAFT-агенті кінцевої групи, характерної для використаного RAFT-агенту (етил-2-фенілацетату).

У другій половині роботи ми створили на основі синтезованих полімерів і силікагелю Merck 60 композитні сорбенти. Зі зразку, отриманого в першому досліді (підданого амінолізу) відібрали наважку 1 г, розчинили у ТГФ і осадили її на 6 г силікагелю, використовуючи роторний випарник. На основі другого полімерного зразка створили 2 композита, що відрізняються співвідношенням полімерної і мінеральної частин. Для обох композитів взяли по 6 г силікагелю, але для першого використали 1 г полімеру, а для другого – 1.5 г. Осадження проводили так само, як для першого зразка.

Для характеристики отриманих композитів було проведено дослідження їхніх сорбційних властивостей по відношенню до іонів Pb(II), Fe(III) і Cu(II). На основі отриманих даних було побудовано ізотерми сорбції, і виявлені її пікові значення для кожного зразка відносно кожного з вищезазначених іонів.

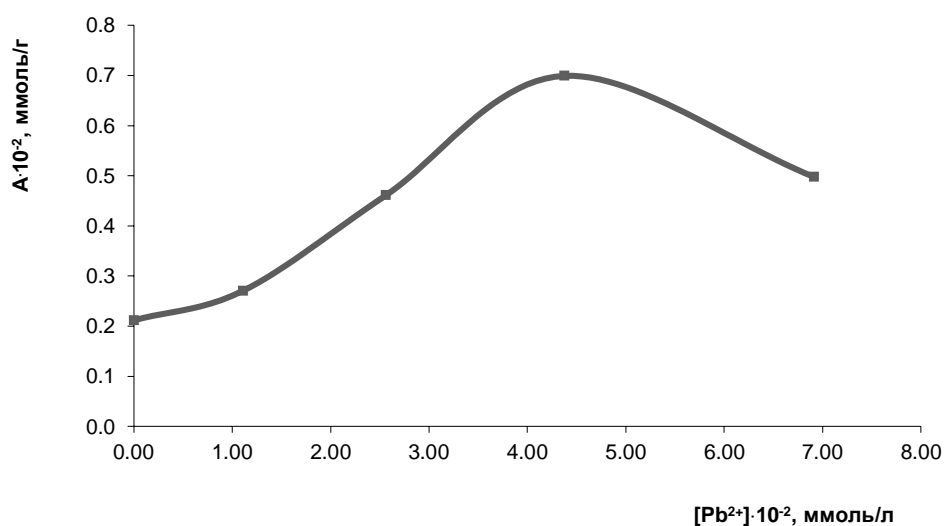


Рисунок 14. Ізотерма сорбції іонів Pb (II) композитом 3.4.2 (А)

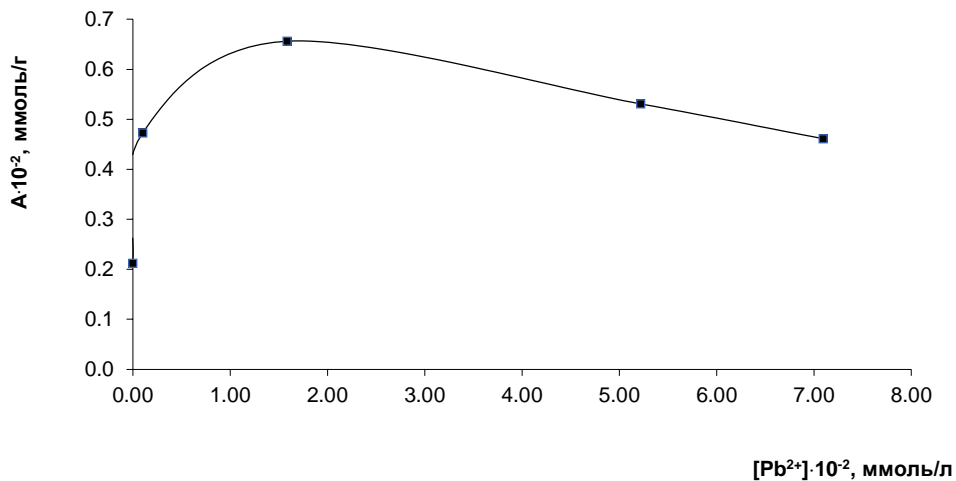


Рисунок 15. Ізотерма сорбції йонів Pb (II) композитом 3.4.2 (B)

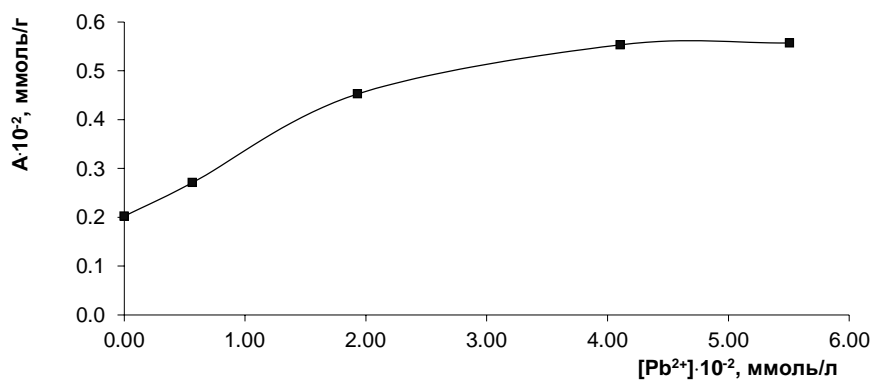


Рисунок 16. Ізотерма сорбції йонів Pb (II) композитом 3.4.1

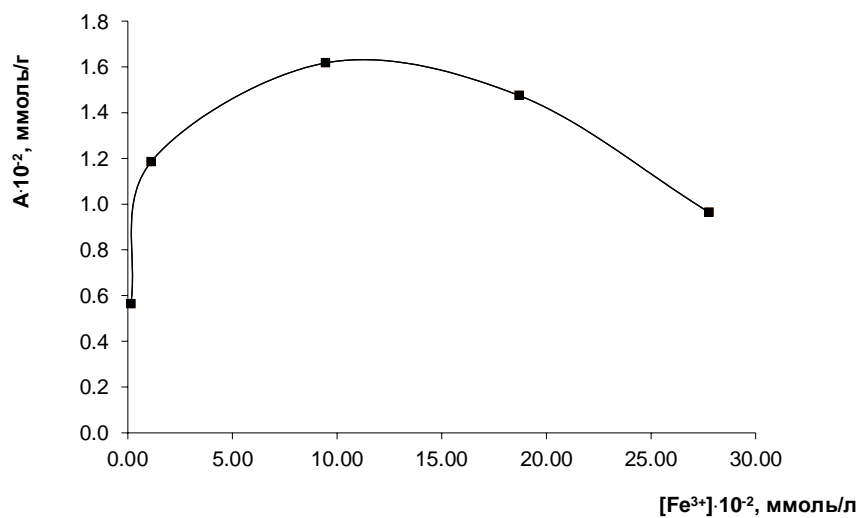


Рисунок 17. Ізотерма сорбції йонів Fe (III) композитом 3.4.2 (A)

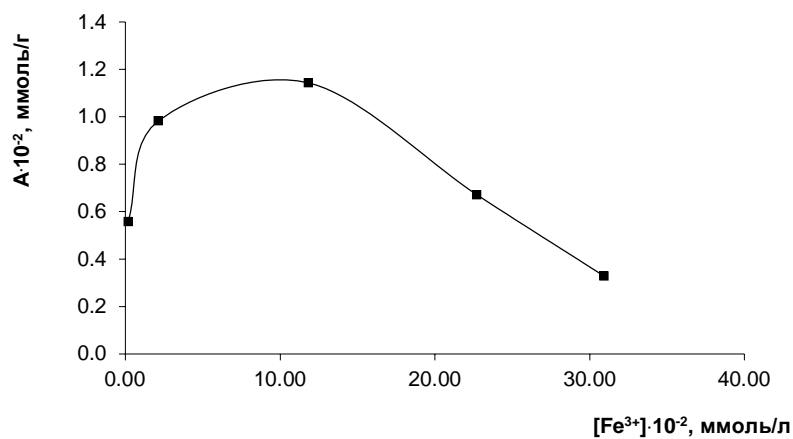


Рисунок 18. Ізотерма сорбції йонів Fe (III) композитом 3.4.2 (B)

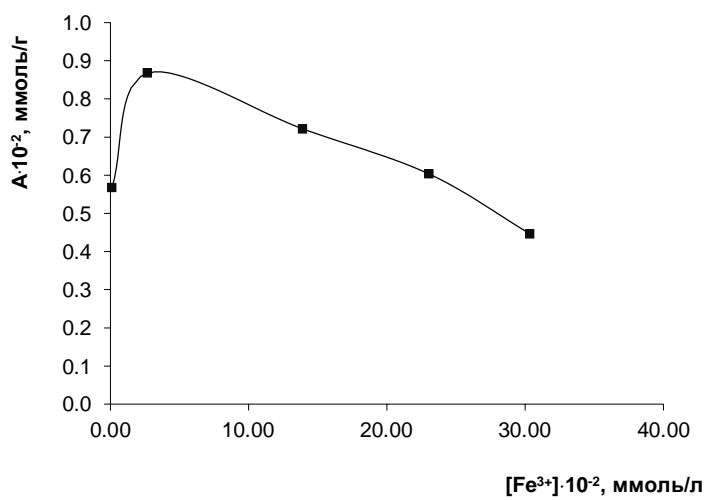


Рисунок 19. Ізотерма сорбції йонів Fe (III) композитом 3.4.1

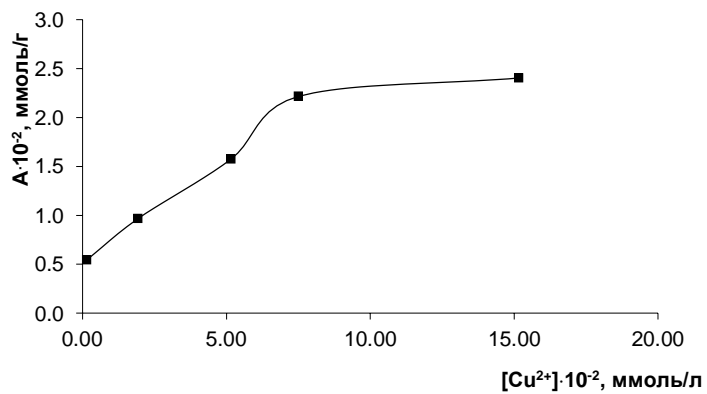


Рисунок 20. Ізотерма сорбції йонів Cu (II) композитом 3.4.2 (A)

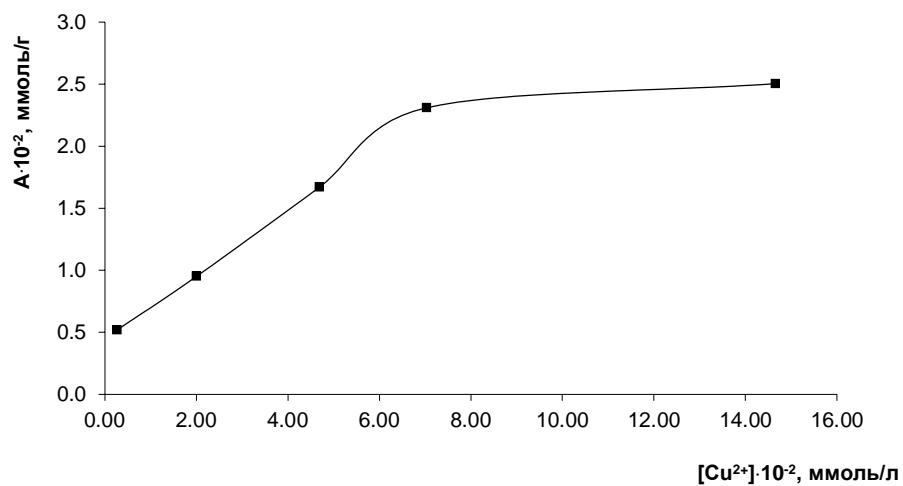


Рисунок 21. Ізотерма сорбції йонів Cu (II) композитом 3.4.2 (В)

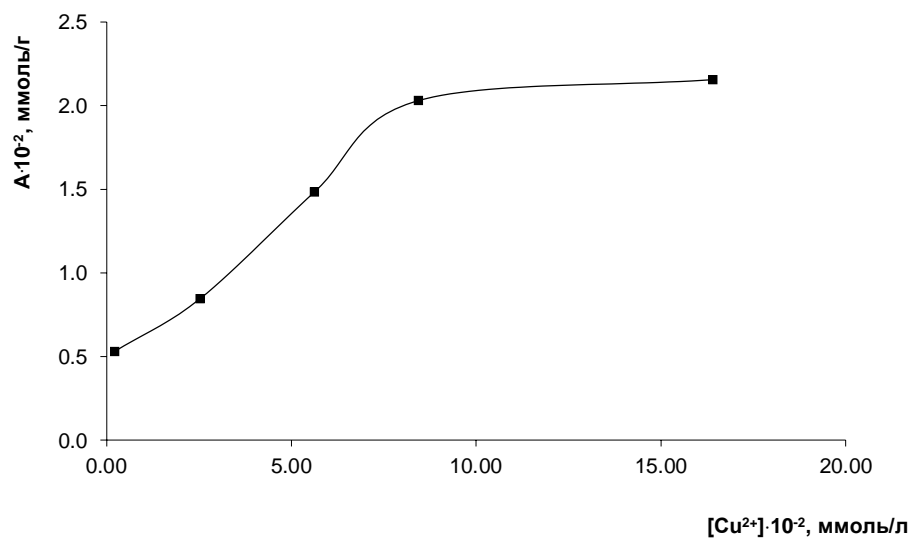


Рисунок 22. Ізотерма сорбції йонів Cu (II) композитом 3.4.1

На основі отриманих значень величини сорбції зазначених іонів виготовленими зразками була побудована порівняльна таблиця.

№ зразка	Сорбційна ємність					
	щодо Pb(II)		щодо Cu(II)		щодо Fe(III)	
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
Вихідний силікагель	0,002	0,41	0,006	0,38	0,008	0,49
Композит 1	0,007	1,45	0,024	1,54	0,016	0,91
Композит 2	0,0066	1,36	0,025	1,60	0,011	0,64
Композит 3	0,0056	1,16	0,022	1,38	0,008	0,49

Таблиця 2. Сорбційна ємність отриманих композитних сорбентів і вихідного силікагелю по відношенню до іонів Pb(II), Fe(III) і Cu(II).

Композит 1 – отриманий у пункті 3.4.2 (зразок А)

Композит 2 – отриманий у пункті 3.4.2 (зразок В)

Композит 3 – отриманий у пункті 3.4.1

Як видно з таблиці, сорбційна ємність синтезованих композитів щодо йонів Pb(II) зростає у 2,6 – 3,5 разів у порівнянні з такою для вихідного силікагелю. При цьому найвище значення сорбційної ємності виявив композит 1. Сорбційна ємність синтезованих композитів щодо йонів Fe(III) зростає у порівнянні з такою для вихідного силікагелю тільки у композитів 1 (у 2 рази) та 2 (у 1.4 рази). Найбільше сорбційна ємність синтезованих композитів зростає

щодо йонів Cu(II) . При цьому для композитів 1 та 2 вона є практично однаковою і у 4 рази більшою за таку для вихідного силікагелю. Для композиту 3 вона є трохи нижчою і зростає у 3,6 разів. Отже, найкращі сорбційні властивості щодо йонів Pb(II) Cu(II) та Fe(III) серед синтезованих матеріалів виявляє композит 1.

3. Експериментальна частина

Вихідні речовини

Стирол $T_{\text{кип.}} = 145^{\circ}\text{C}/20 \text{ мм рт. ст.}, n_D^{20} = 1,5470.$

4-вінілпіридин $T_{\text{кип.}} = 121^{\circ}\text{C}/20 \text{ мм рт. ст.}, n_D^{20} = 1,5525.$

RAFT-агент – етил-2-(фенілкарбонотіолтіо)-2-фенілацетат, чистота 98%, виробник SigmaAldrich

Силікагель (діаметром 0,1-0,2 мм, питома поверхня 428,61 м² / г, Мерск)

ТГФ класифікації “хч”, $d = 0,8892 \text{ г/см}^3, T_{\text{пл}} = -108,4^{\circ}\text{C}, T_{\text{кип}} = 66^{\circ}\text{C}$

Етанол класифікації “хч”, виробництва “Укрспирт, ДП”, $T_{\text{к}} = 78,4^{\circ}\text{C}.$

Гексан класифікації “хч”, $T_{\text{к}} = 69^{\circ}\text{C}$

Дейтерований диметил сульфоксид класифікації “чда”

Бромід калію

Гексиламін

Очищення реагентів

Перекристалізацію *АІБН* проводили при нагріванні до 40-60°C з етилового спирту. Отримані кристали відфільтрували та посушили у вакуумі при 20-25°C. $T_{\text{пл.}} = 103^{\circ}\text{C}.$

Полімеризація

Отримання макроRAFT-агента полі-4-

вінілпіридину Реагенти:

4-вінілпіридин	1,215 мл
АІБН.....	0,0011 г
RAFT-агент.....	0,01 г

Синтез:

Полімеризація проводилася в блоці. Ініціатор і RAFT-агент розчинили в мономері, помістили в реактор, герметично закрили та продули аргоном протягом 30 хвилин. Після цього реактор опустили в масляну баню. Реакційну суміш тримали при температурі 60°C та постійному перемішуванні протягом 3 годин. Після цього реакційна суміш візуально не змінилася. Надалі реакційну суміш тримали при температурі 70°C протягом 19 годин. Після такої обробки реакційна суміш стала візуально темнішою (темно-червоний колір), але її в'язкість помітно не змінилася. Висушування краплі реакційної суміші на предметному склі дало крихку червону плівку, схожу на полімерну.

Виділення:

Реакційну суміш тонкою цівкою влили в 30-ти кратний об'єм гексану. При цьому утворився мілкий липкий осад. Після відстоювання осаду гексан відділили декантацією. При цьому осад мав червонувате забарвлення та мав консистенцію в'язкої липкої рідини, через що ми зробили висновок про забруднення отриманого полімеру мономером та, можливо, RAFT-агентом. В'язку полімерну масу розчинили в 2 мл тетрагідрофурану та влили розчин в 30 мл гексану. При цьому випав біло-рожевий крупний пластівцеподібний твердий осад. Після відстоювання протягом 40 хв осад відфільтрували через фільтр Шотта (P16). Полімер, що вдалося перенести з фільтра, після висушування важив 79 мг, що склало 6,6% за мономером.

Отримання макроRAFT-агента полі-4-вінілпіридину

Реагенти:

4-вінілпіридин	2,4 мл
АІБН.....	0,0021 г
RAFT-агент.....	0,0193 г

Синтез:

Всі компоненти додали в реактор, герметично закрили і продували аргоном протягом 30 хвилин. Після цього реактор опустили в масляну баню. Реакційну суміш тримали при температурі 80°C та постійному перемішуванні протягом 23 годин.

Виділення:

Виділення проводили за тою ж методикою що і в попередньому досліді. Вихід полімеру склав 56 мг.

Отримання макроRAFT-агента полістиролу

Реагенти:

Стирол.....	2 г
АІБН.....	6,2мг
RAFT-агент.....	117,2 мг

Синтез:

Всі реагенти додали в реактор, закрили і продули аргоном протягом 30 хв. Занурили реактор в масляну баню і тримали реакційну суміш при 85°C протягом 3 годин, після чого підняли температуру до 106°C і витримали в таких умовах 7 годин. При цьому реакційна суміш сильно загустіла і стала гелеподібною.

Виділення:

Реакційну суміш розчинили в 7 мл тетрагідрофурану. Вилили отриманий розчин в 100 мл етилового спирту. При цьому утворився мілкий осад у вигляді суспензії. Після фільтрування і висушування осадженого полімеру, в бюкс вдалося перенести 486 мг (24.3% від теоретичного виходу за мономером).

Отримання блок-кополімеру стиролу-вінілпіридину

Реагенти:

ПолістиролмакроRAFT-агент.....	486 мг
4-вінілпіридин	1,83 г
АІБН.....	5,6мг

Синтез:

Реагенти змішали, при цьому тверді ініціатор і макроRAFT-агент розчинилися в рідкому 4-вінілпіридині. Реактор щільно закрили і продули аргоном протягом 30 хв. Після продувки реактор занурили в масляну баню і витримали при температурі 110°C протягом 3 годин. При цьому реакційна суміш повністю затверділа.

Виділення:

Тверду реакційну суміш залили тетрагідрофураном. Після тривалого набухання під шаром ТГФ її все ж вдалося розчинити. Отриманий розчин вилили в десятикратний об'єм етанолу. При цьому утворився колоїд. Отриманий колоїдний розчин висушили (випарували всі леткі компоненти), після чого розчинили в ТГФ і висадили в десятикратний об'єм гексану. При цьому утворився крупний осад, що складався з твердих крихких грудок. Після фільтрування і висушування осаду в бюкс вдалося перенести 1.5 г полімеру (64.5%).

[ПМР-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

Аміноліз блок-кополімеру стиролу-вінілпіридину

Реагенти:

Полімер, отриманий у попередньому пункті.....	1,5 г
---	-------

Гексиламін260 мг

ТГФ20 мл

Синтез:

Полімер розчинили в тетрагідрофурані, продули аргоном 30 хвилин. Додали 130 мг гексиламіну та залишили при кімнатній температурі та перемішуванні на 24 години. Після цього додали ще 130 мг гексиламіну та залишили за тих самих умов ще на 24 години.

Виділення:

Реакційну суміш вилили в десятикратний об'єм гексану. При цьому утворився крупний осад, що складався з твердих крихких грудок. Після фільтрування і висушування осаду в бюкс вдалося перенести 1.4 г полімеру.

[ПМР-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

[ІЧ-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

Отримання макроRAFT-агента полістиролу

Реагенти:

Стирол..... 2 г

АІБН..... 6,4мг

RAFT-агент..... 120 мг

Синтез:

Всі реагенти додали в реактор, закрили і продули аргоном протягом 30 хв. Занурили реактор в масляну баню і тримали реакційну суміш при 85°C протягом 14 годин, після чого підняли температуру до 110°C і витримали в

таких умовах 16 годин. При цьому реакційна суміш загустіла і стала гелеподібною.

Виділення:

Реакційну суміш розчинили в тетрагідрофурані. Вилили отриманий розчин в гексан. При цьому випав липкий в'язкий осад. Через день консистенція осаду не змінилася. Тоді гексан злили і залили осад етанолом. На наступний день полімерна маса затверділа і стала крихкою. Полімер подрібнили і відфільтрували. Маса синтезованого полімеру склала 653 мг.

Отримання блок-кополімеру стиролу-вінілпіридину

Реагенти:

ПолістиролмакроRAFT-агент.....	653мг
4-вінілпіридин	2,37г
АІБН.....	7,5мг

Синтез:

Реагенти змішали, при цьому тверді ініціатор і макроRAFT-агент розчинилися в рідкому 4-вінілпіридині. Реактор щільно закрили і продули аргоном протягом 30 хв. Після продувки реактор занурили в масляну баню і витримали при температурі 87°C протягом 1 години 20 хвилин. При цьому реакційна суміш перетворилася на склоподібну масу.

Виділення:

Тверду реакційну суміш залили тетрагідрофураном. Після тривалого набухання під шаром ТГФ вона розчинилася. Отриманий розчин вилили в десятикратний об'єм петролейного ефіру. Утворився крупний осад, що легко піддається фільтрації. Після фільтрування і висушування осаду в бюкс вдалося перенести 2,67 г полімеру.

[ПМР-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

[ІЧ-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

Виготовлення органо-неорганічних композитів

Виготовлення композитного сорбенту на основі полімеру, отриманого у пункті 3.3.5

Компоненти:

Полімер, отриманий у пункті 3.3.5..... 1 г

Силікагель Merck 60..... 6 г

Процедура:

Полімер розчинили в тетрагідрофурані, додали в розчин силікагель, після чого упарили на роторному випарнику. Отриманий порошок додатково просушили на водяній бані при 60°C під вакуумом протягом 6 годин (вакуум створювали за допомогою вакуумного насоса). Після сушки вага отриманого композита склала 7 грамів.

[ІЧ-спектр відбиття \(див. розділ «додатки»\)](#)

[TG-DSC-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

[TG-MS-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

Виготовлення композитного сорбенту на основі полімеру, отриманого у пункті 3.3.7

Компоненти:

Полімер, отриманий у пункті 3.3.7 :

Зразок А 1 г

Зразок В 1.5 г

Силікагель Merck 60:

Зразок Аб г

Зразок Вб г

Процедура:

Обидві порції полімера розчинили в тетрагідрофурані (20 і 30 мл відповідно), додали силікагель та упарювали отримані суміші при кімнатній температурі і атмосферному тиску. Після повного випарювання розчинника сухий залишок утворив щільний наліт, який подрібнювали у порцеляновій ступці. Після подрібнення і додаткової тривалої сушки маса зразків А і В склала 6.92 г і 7.28 г відповідно.

Зразок А

[ІЧ-спектр відбиття \(див. розділ «додатки»\)](#)

[TG-DSC-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

[TG-MS-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

Зразок В

[ІЧ-спектр відбиття \(див. розділ «додатки»\)](#)

[TG-DSC-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

[TG-MS-спектр \(див. розділ «додатки»\)](#)

Дослідження зразків

ЯМР-спектроскопія

Всі зразки для запису ЯМР-спектрів помістили в ампули і розчинили в дейтерованому ДМСО. Перед записом спектрів розчинені зразки залишили на добу для повнішої сольватації полімерів.

Запис спектрів проводився на приладах з частотою 400 і 500 МГц.

Скануюча електронна мікроскопія

Морфологію поверхні силікагелю до та після модифікації полімером досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу “SEM LEO 1430 VP” (Carl Zeiss, Німеччина).

Термогравіметричний аналіз

Кількість іммобілізованого полімеру у складі синтезованих композитів оцінювали за результатами термогравіметричного аналізу, дані якого були отримані на синхронному TG/DTA аналізаторі “Shimadzu DTG-60 H” (Shimadzu, Японія) в області температур 15–1000°C. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв.

Диференціальна скануюча калориметрія

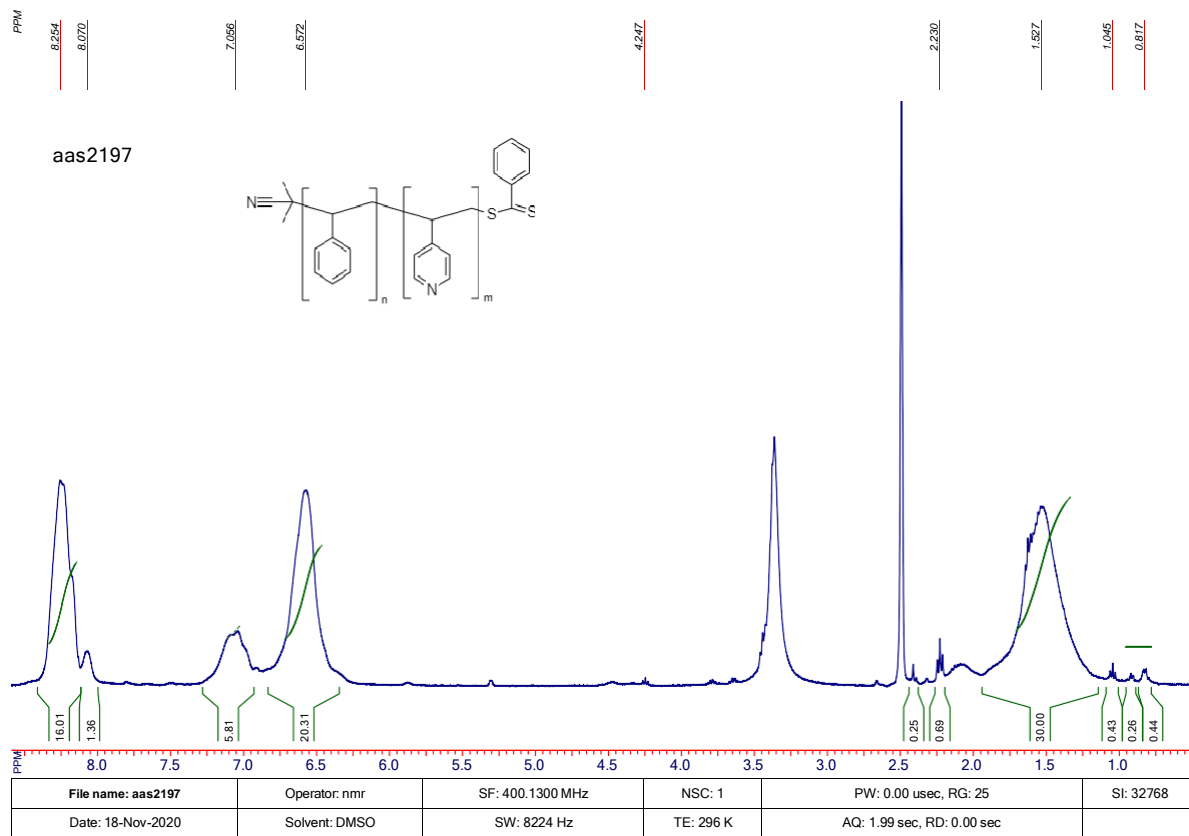
Диференціальну скануючу калориметрію здійснювали на приладі “STA 449 Jupiter F1” (Netzsch, Німеччина) з мас-спектроскопічною приставкою “QMS 403C” (Німеччина).

Висновки

В результаті роботи нами запропоновано методику синтезу полімеру контрольованої будови і виготовлення на його основі нового композитного сорбенту, що проявляє сорбційні властивості по відношенню до йонів важких металів. Будову полімерів і композитів, отриманих в роботі, досліджено і доведено стандартними фізико-хімічними методами дослідження.

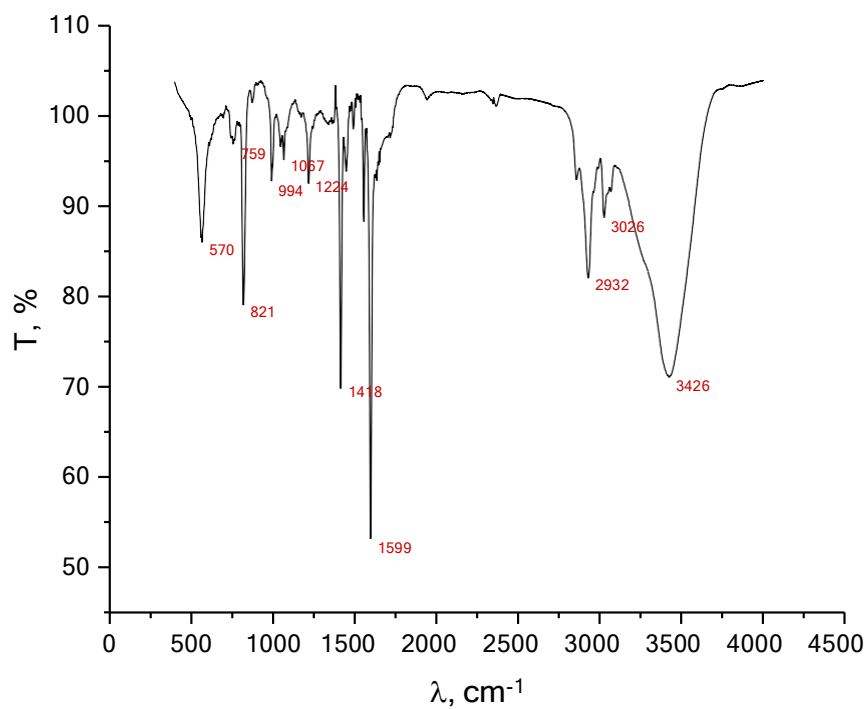
В результаті дослідження сорбційних властивостей отриманих композитів встановлено підвищення сорбційної ємності останніх відносно вихідного силікагелю, отже в результаті виконання роботи ми досягли очікуваних результатів.

Зразок 3.3.7

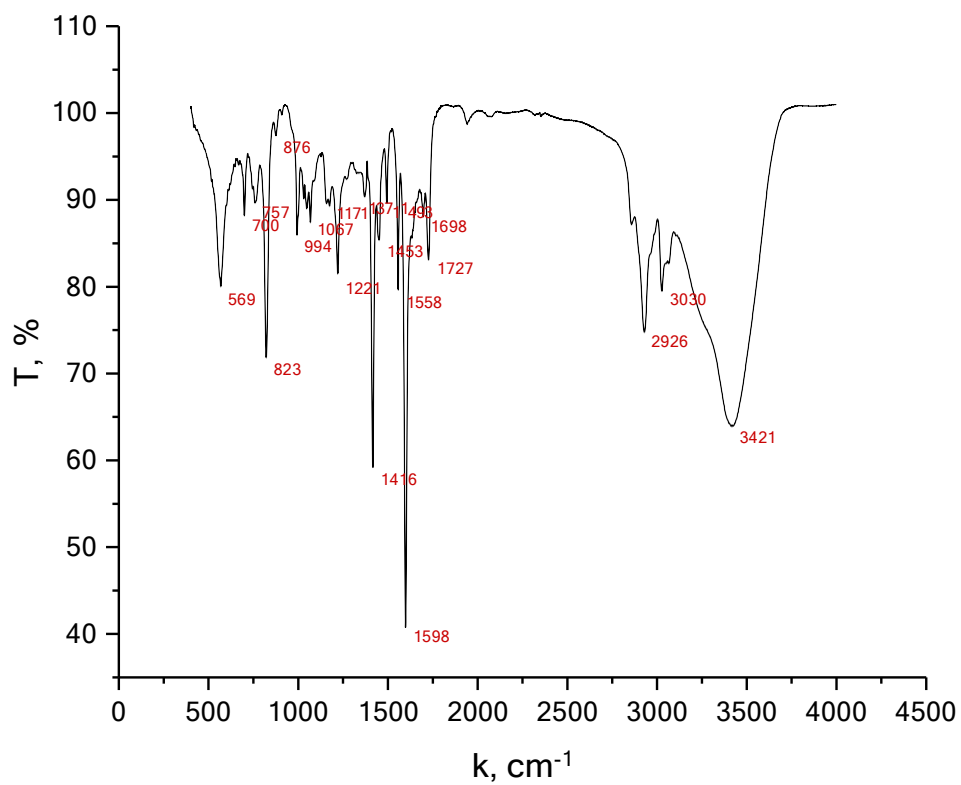


ІЧ-спектри пропускання одержаних полімерів

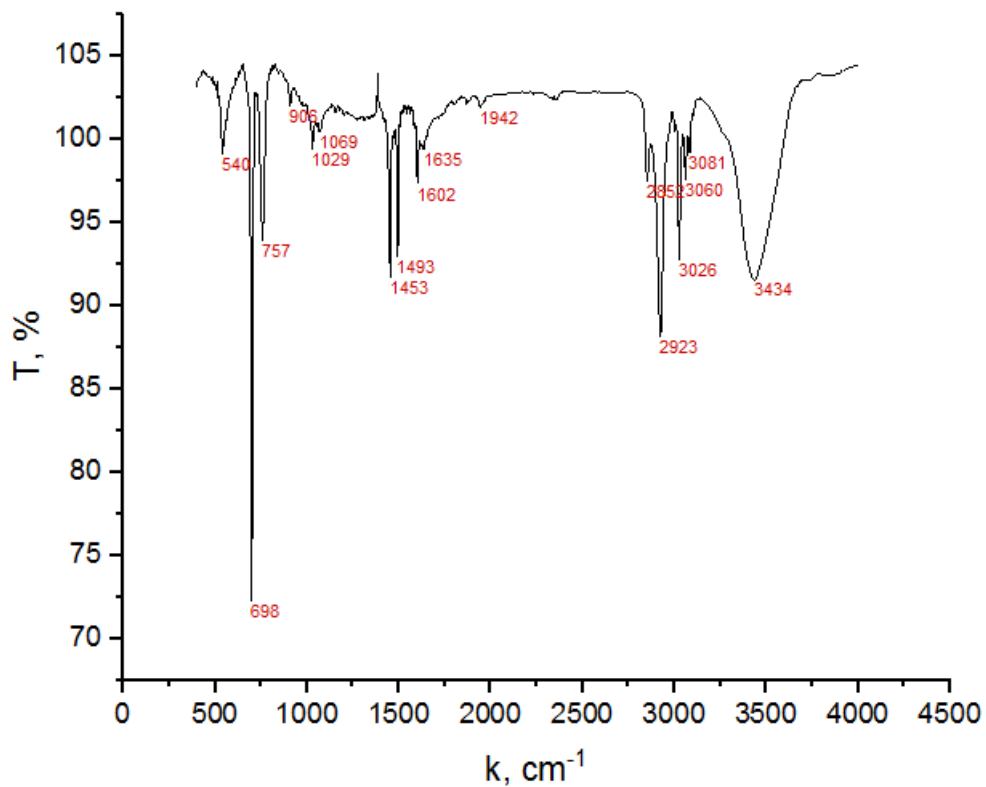
Зразок 3.3.5



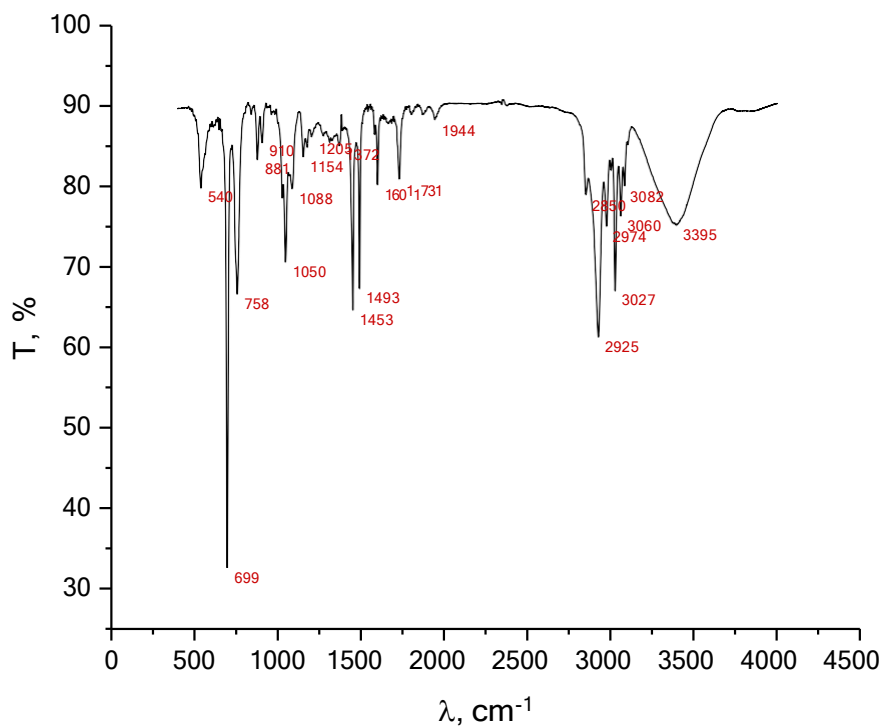
Зразок 3.3.7

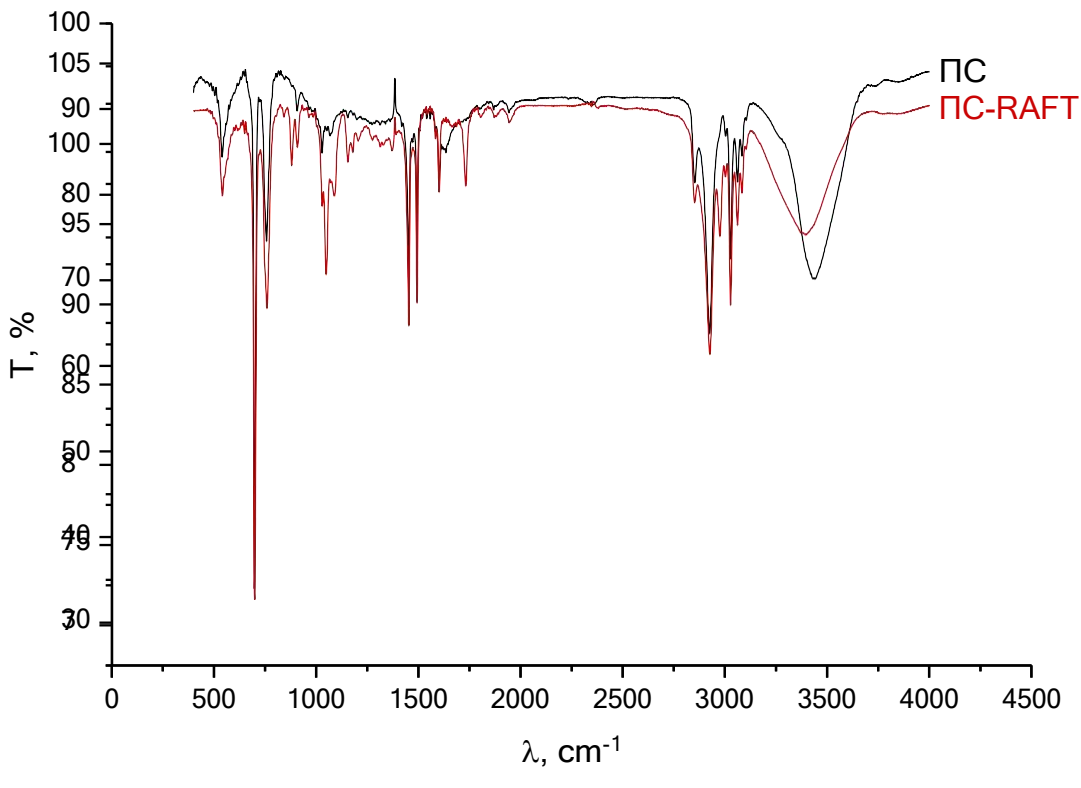
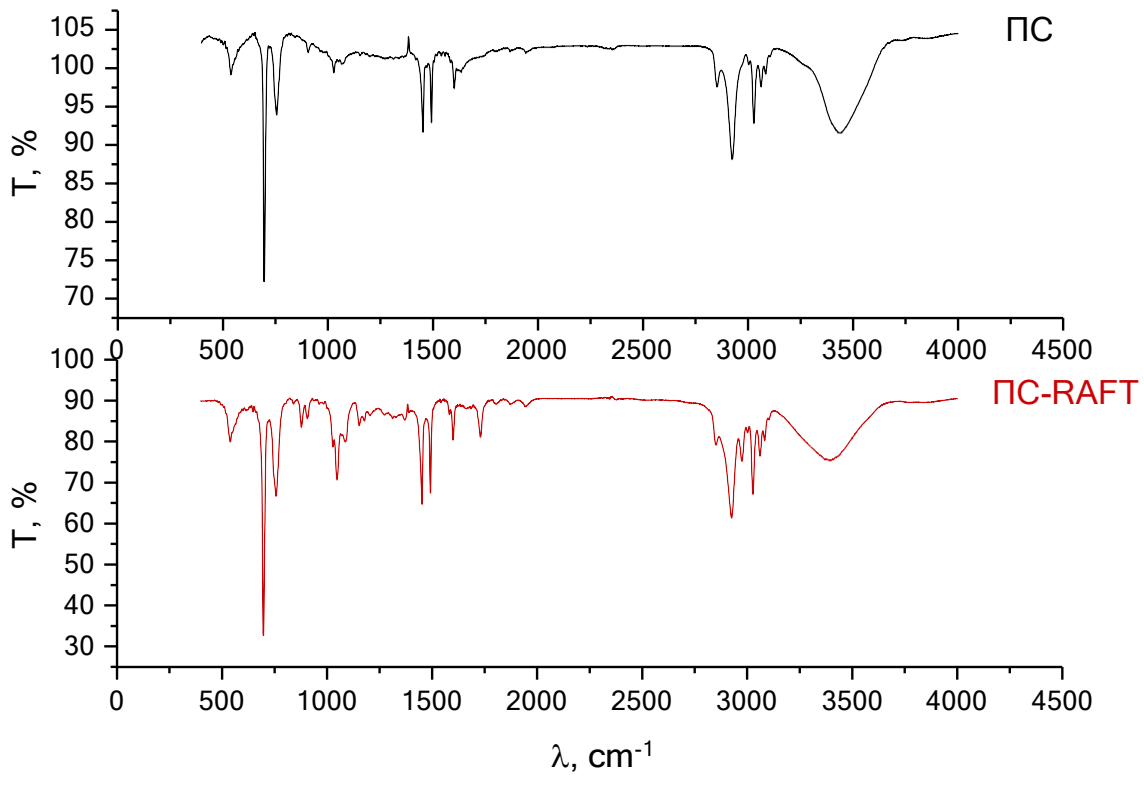


ІЧ-спектр полістиролу



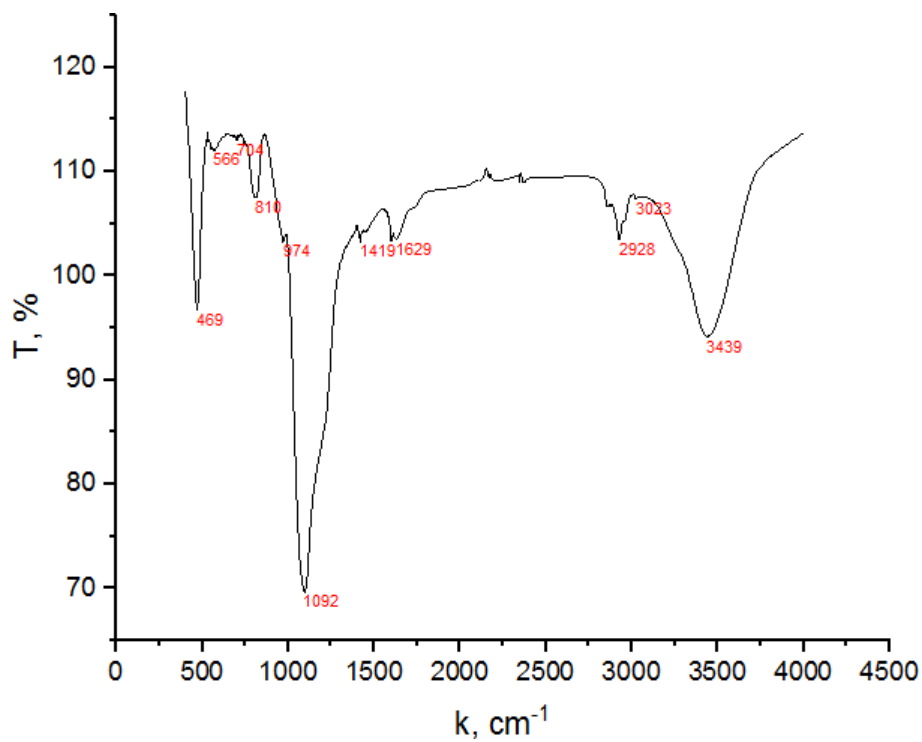
ІЧ-спектр макро-RAFT-агенту на основі полістиролу



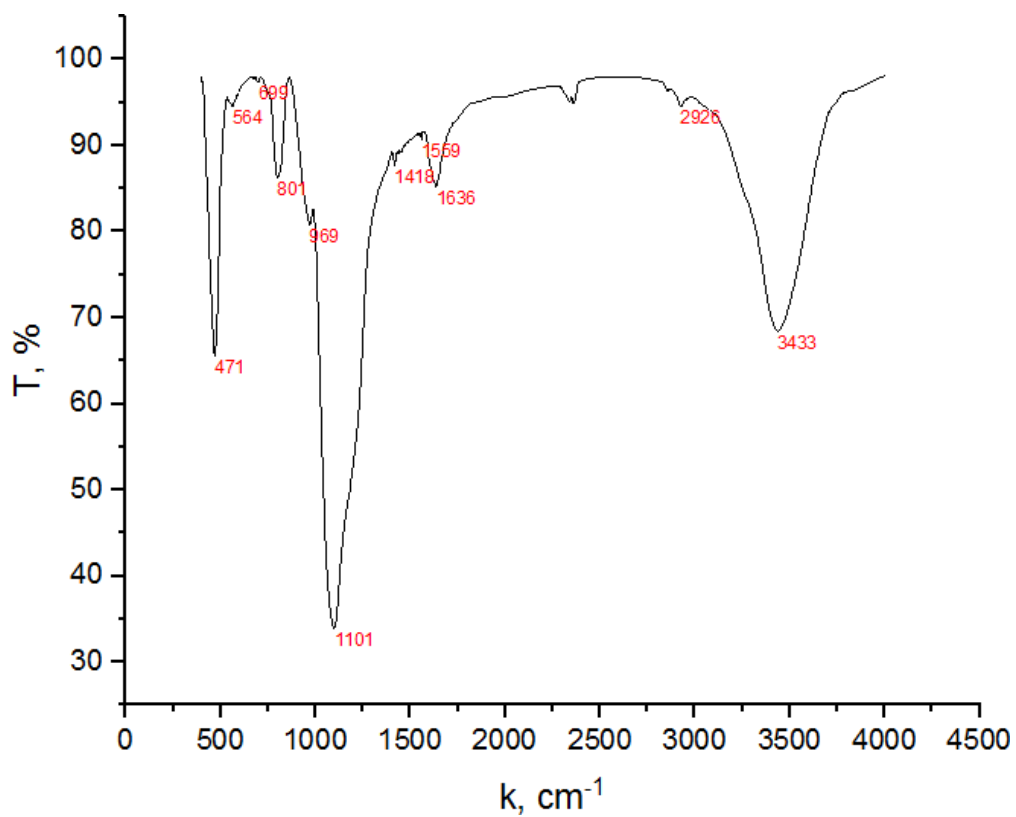


ІЧ-спектри відбиття одержаних композитів

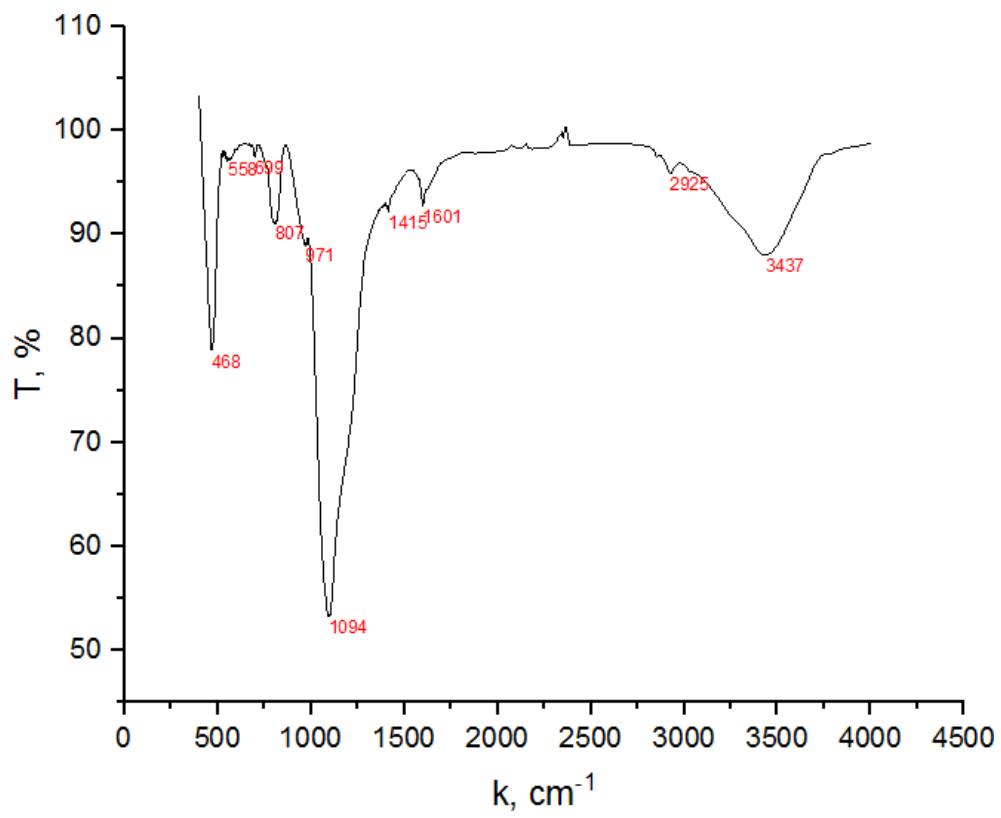
Зразок 3.4.1



Зразок 3.4.2 (A)

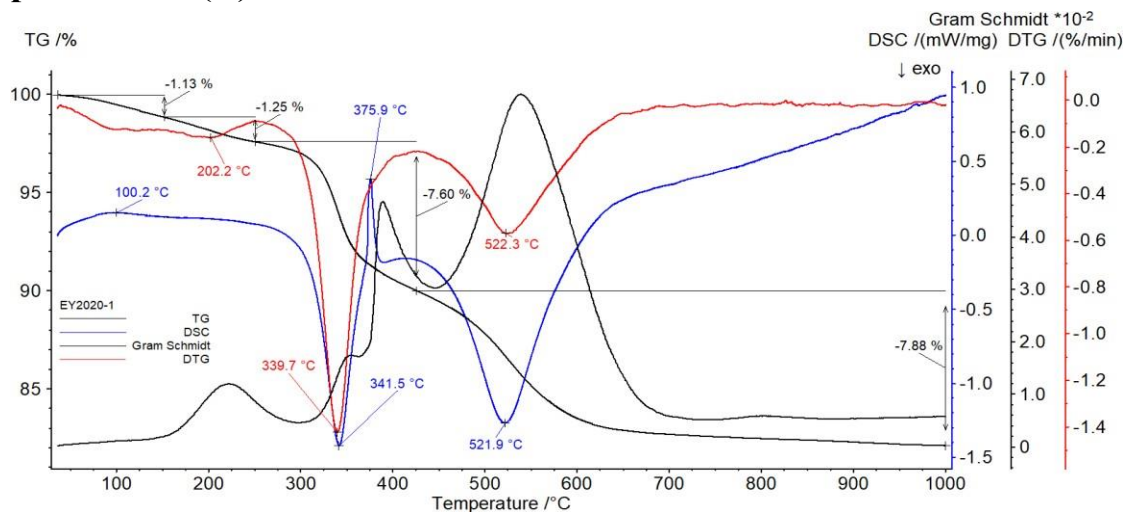


Зразок 3.4.2 (В)



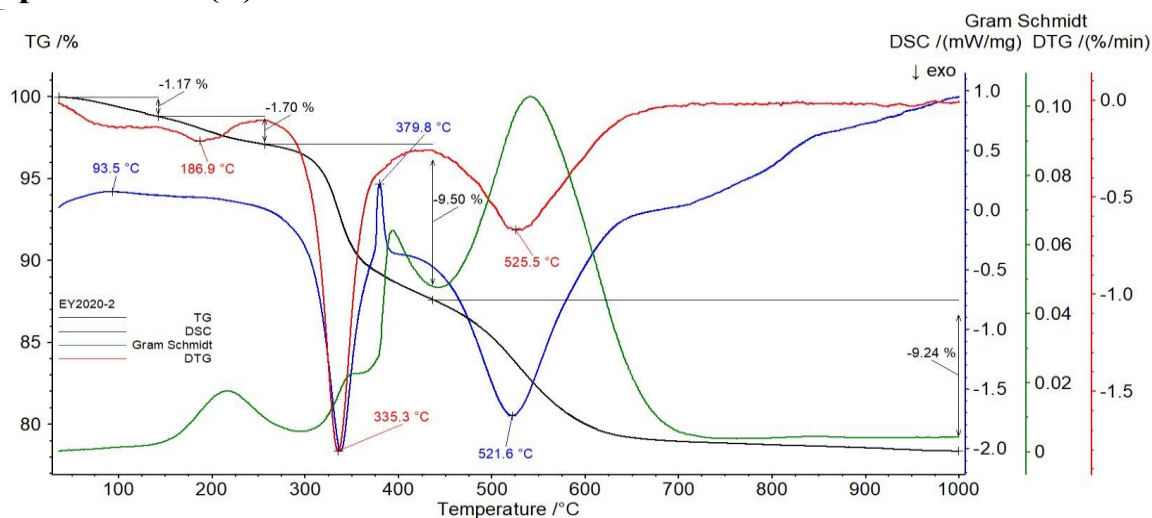
TG-DSC

Зразок 3.4.2 (А)



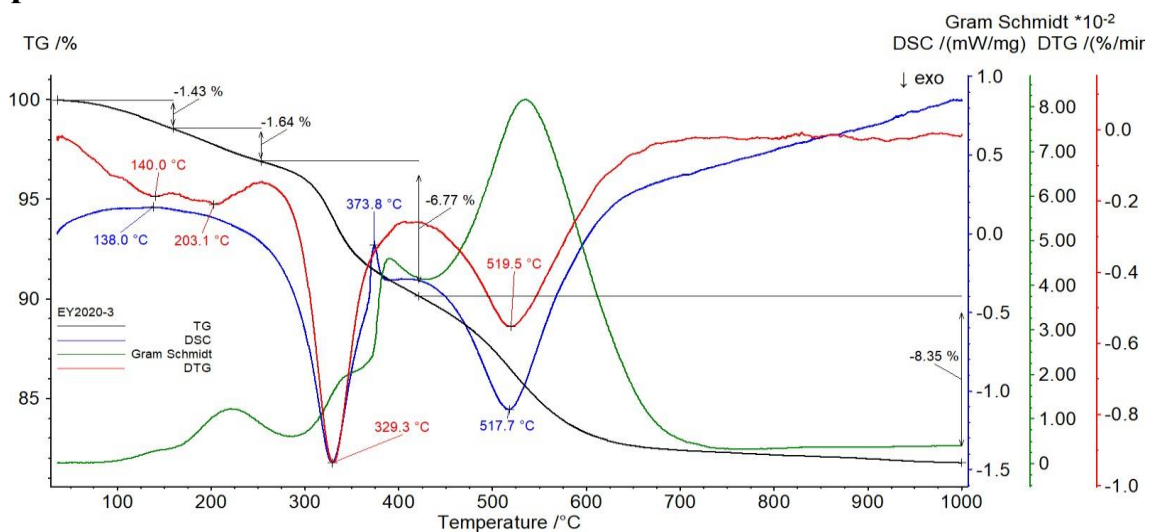
TG-DSC спектр композиту 1.4.2(А), виготовленого на основі полімеру 1.3.7

Зразок 3.4.2 (В)



TG-DSC спектр композиту 1.4.2(В), виготовленого на основі полімеру 1.3.7

Зразок 3.4.1

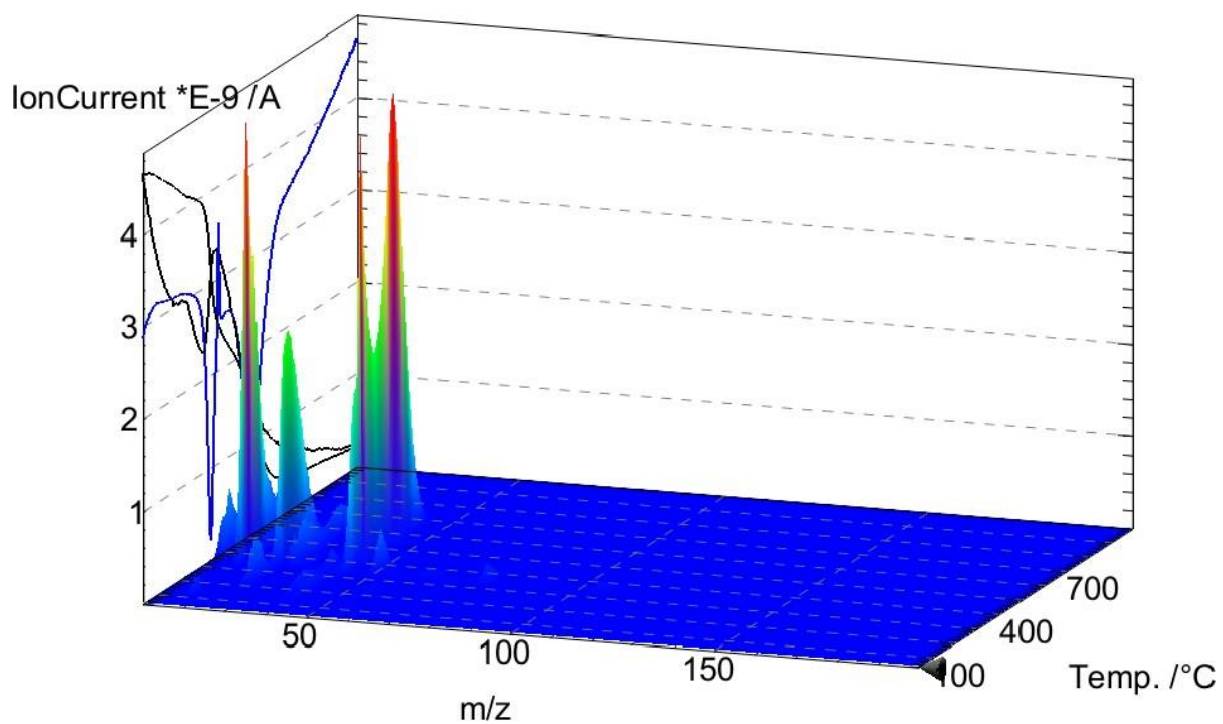
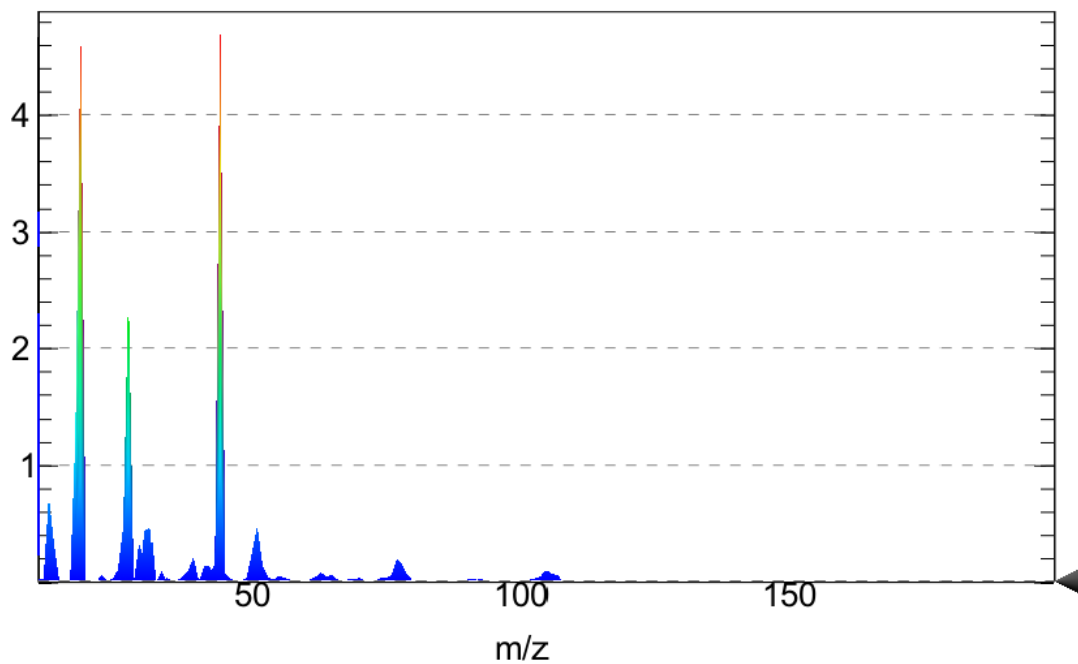


TG-DSC спектр композиту 1.4.1, виготовленого на основі полімеру 1.3.5

TG-MS

Зразок 3.4.2 (А)

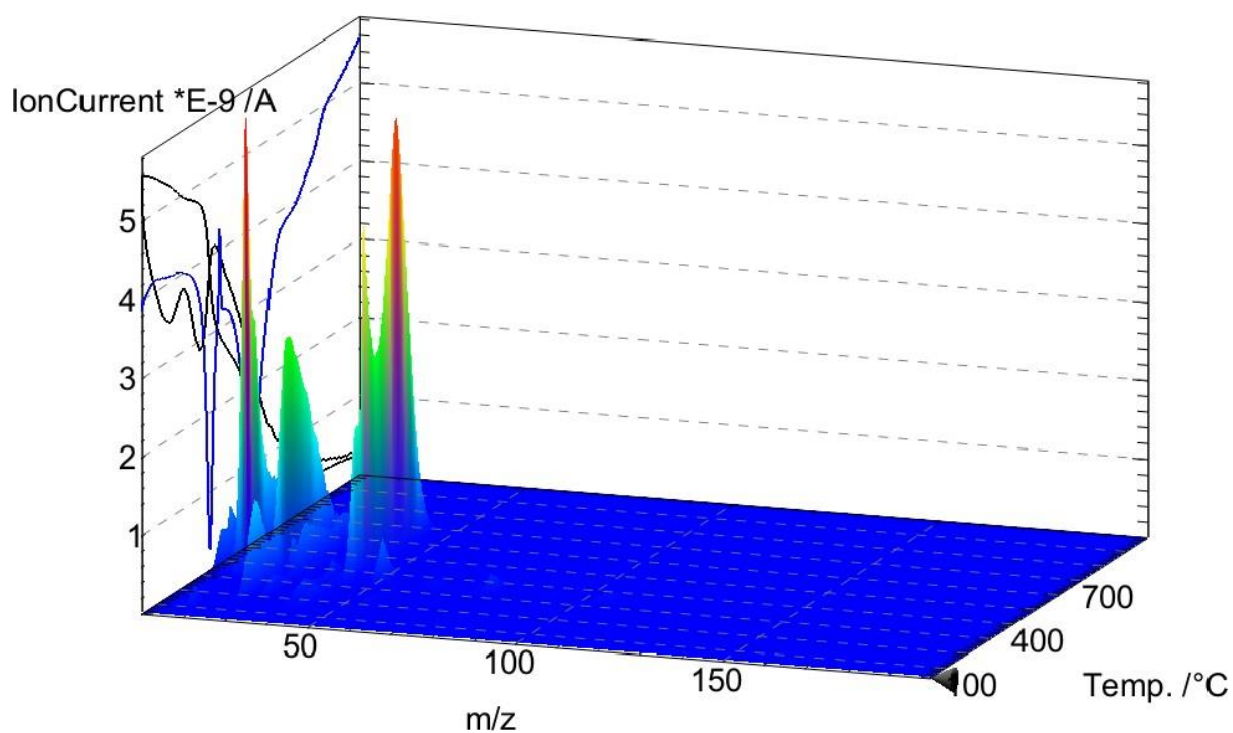
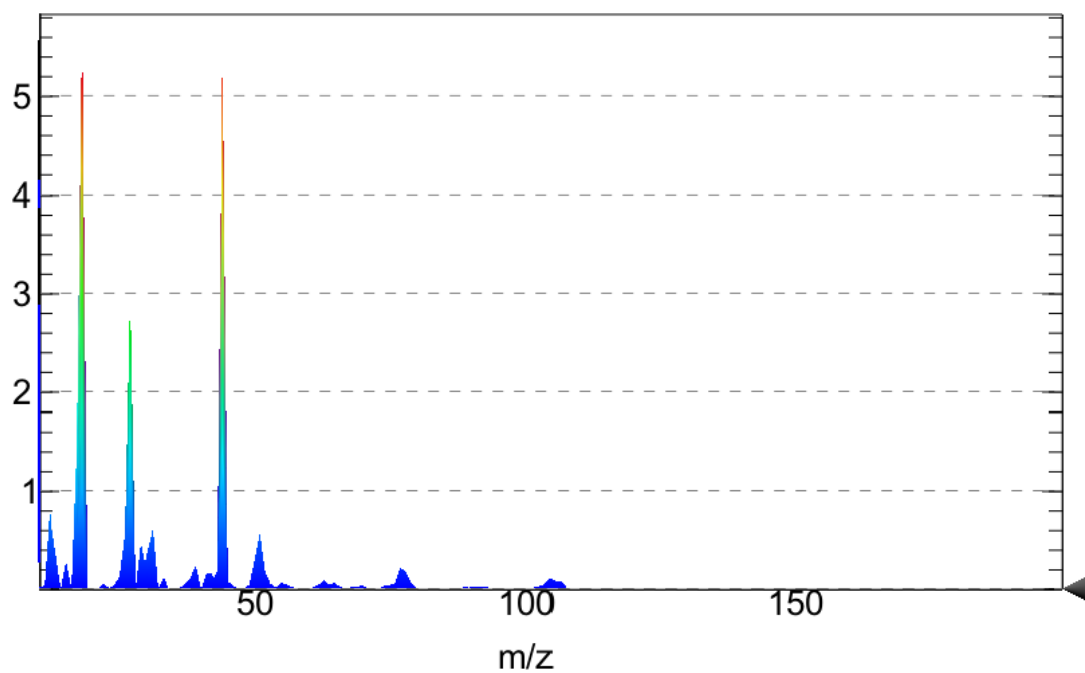
IonCurrent *E-9 /A



TG-MSпектри композиту 1.4.2(А), виготовленого на основі полімеру 1.3.7

Зразок 3.4.2 (В)

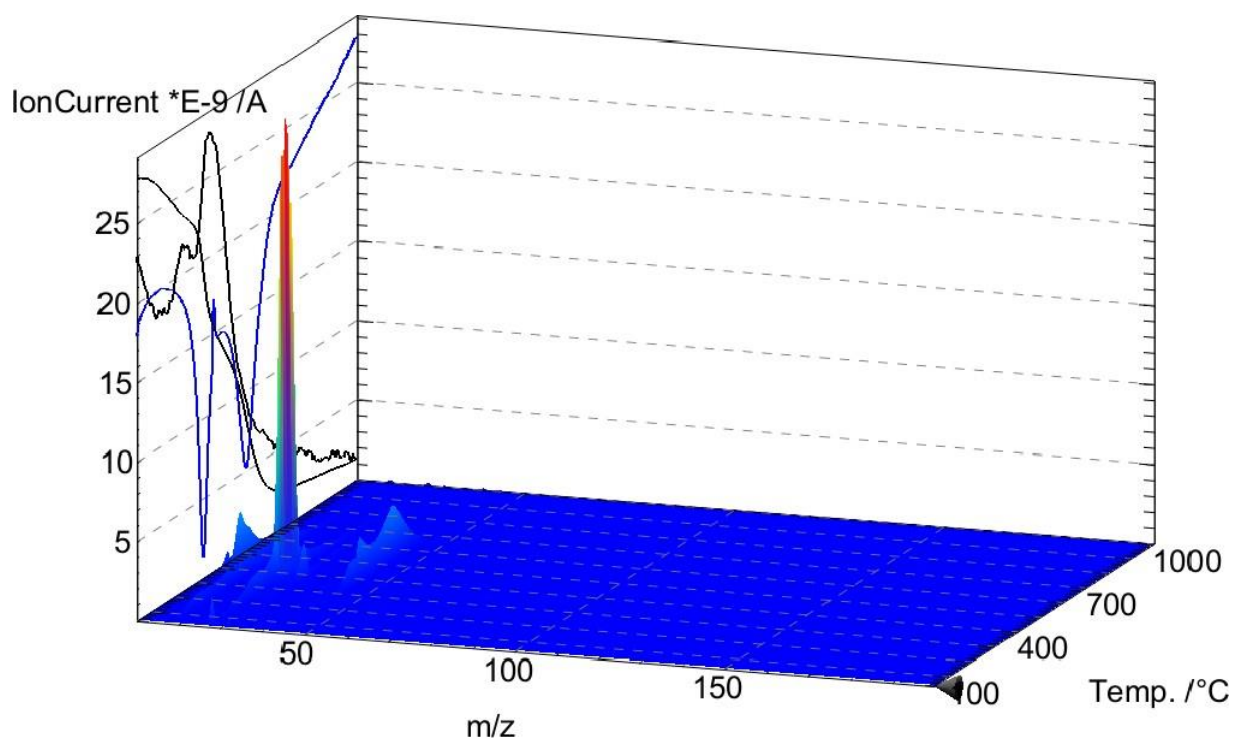
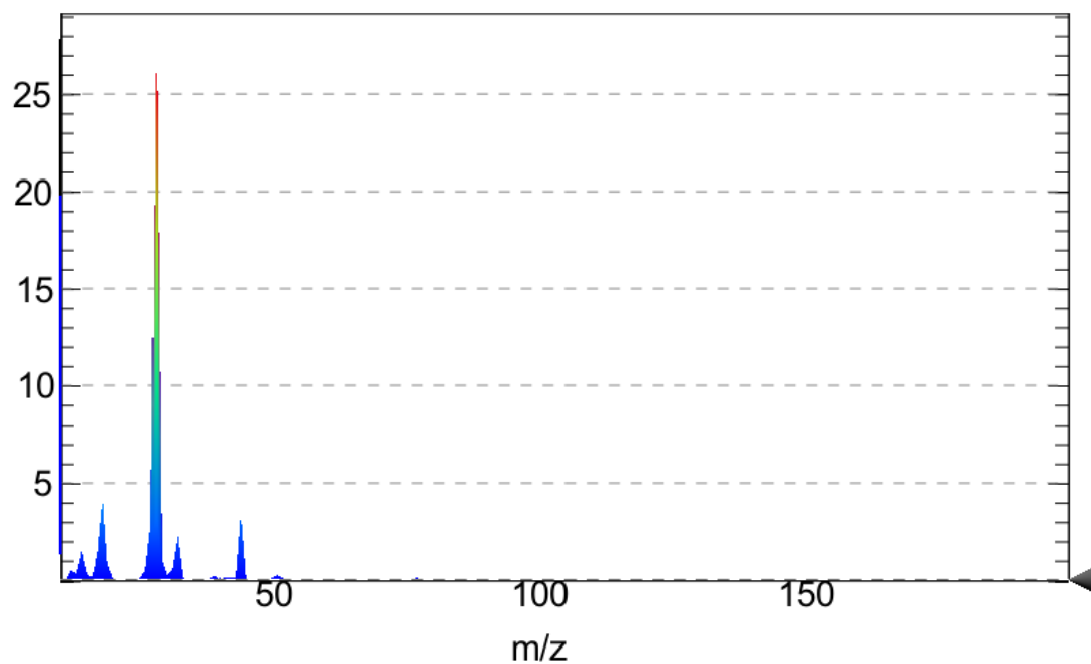
IonCurrent *E-9 /A



TG-MS спектри композиту 1.4.2(В), виготовленого на основі полімеру 1.3.7

Зразок 3.4.1

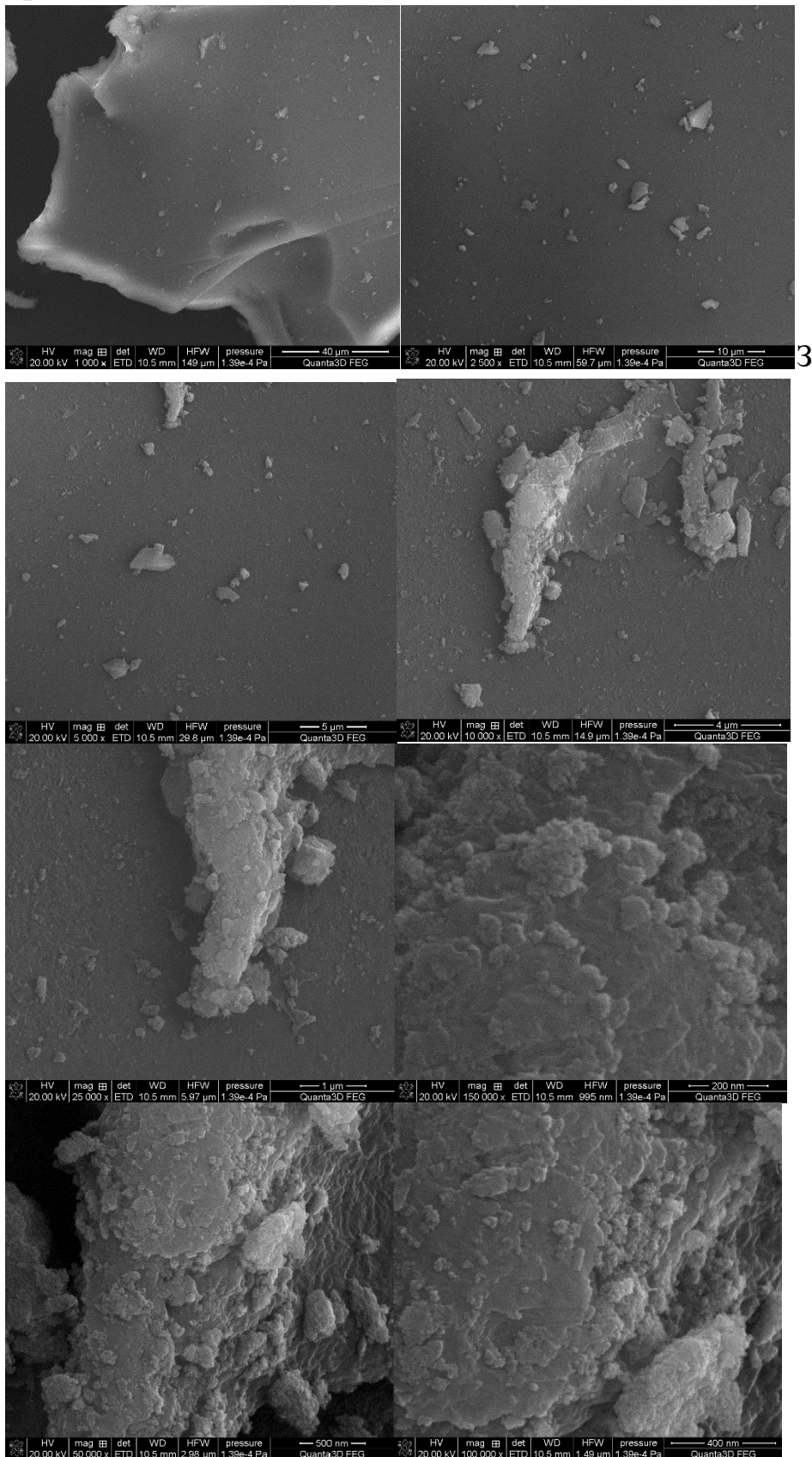
IonCurrent *E-9 /A



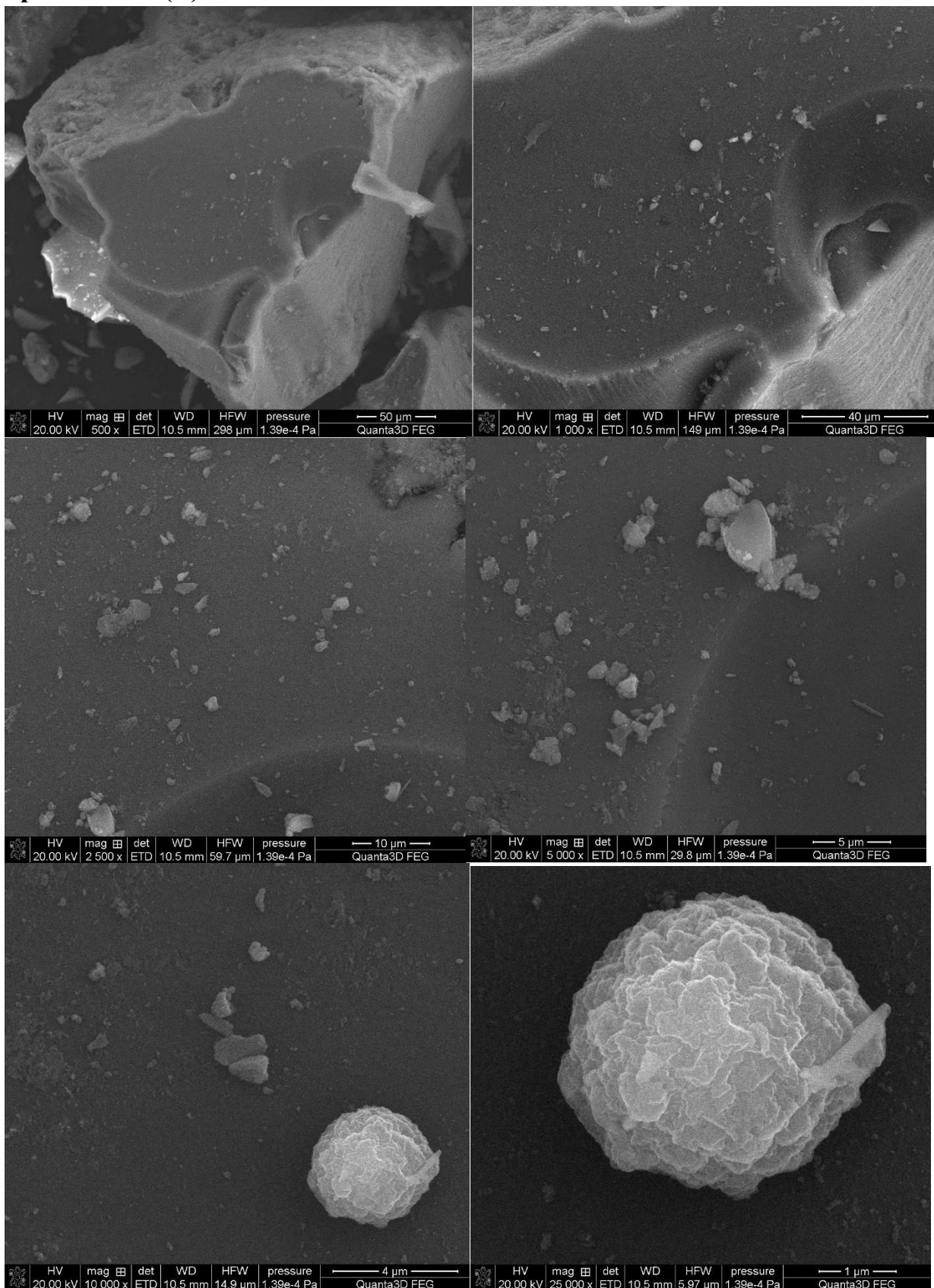
TG-MS спектри композиту 1.4.1, виготовленого на основі полімеру 1.3.5

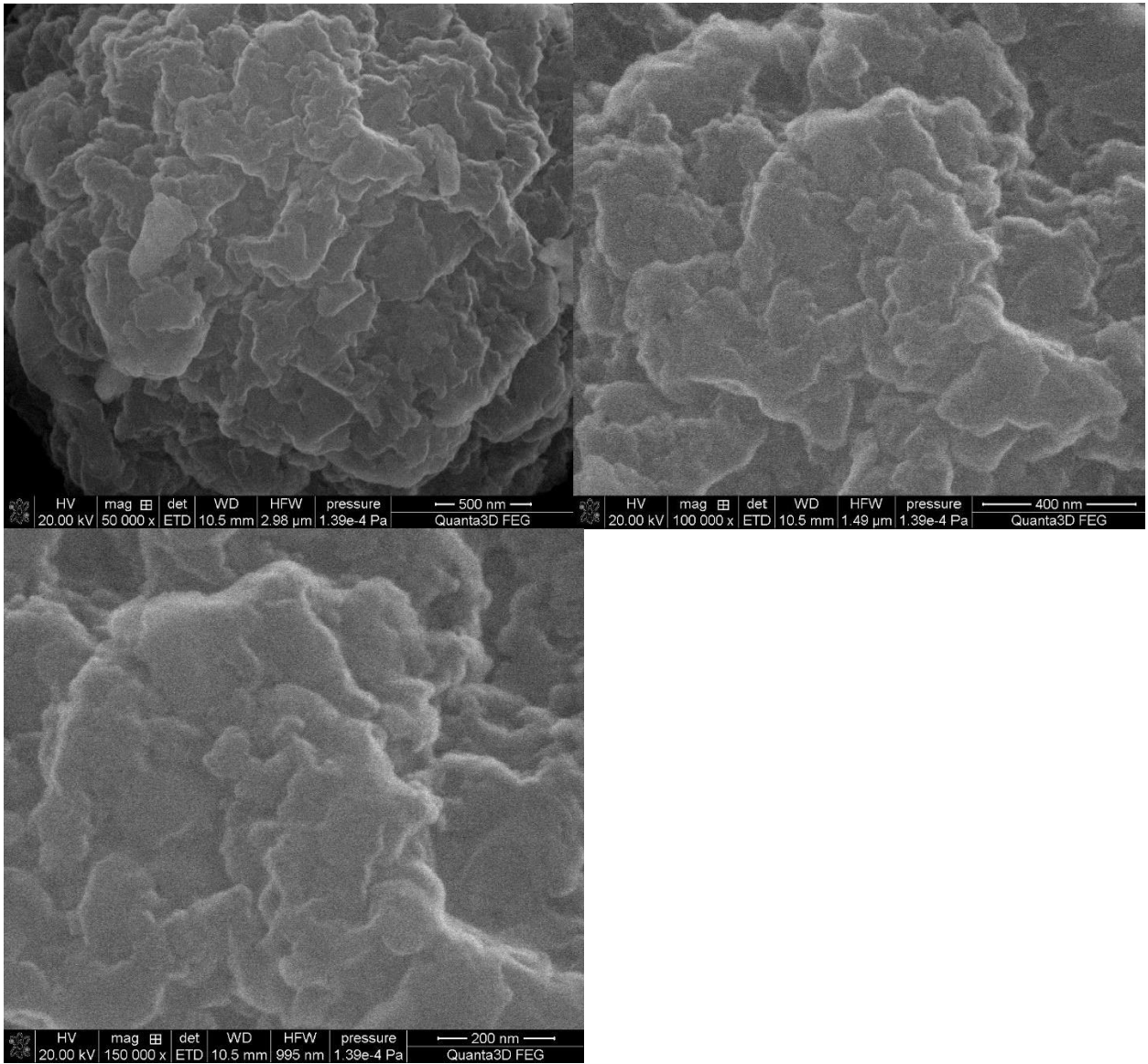
Фотографії ESM

Зразок 3.4.2 (А)

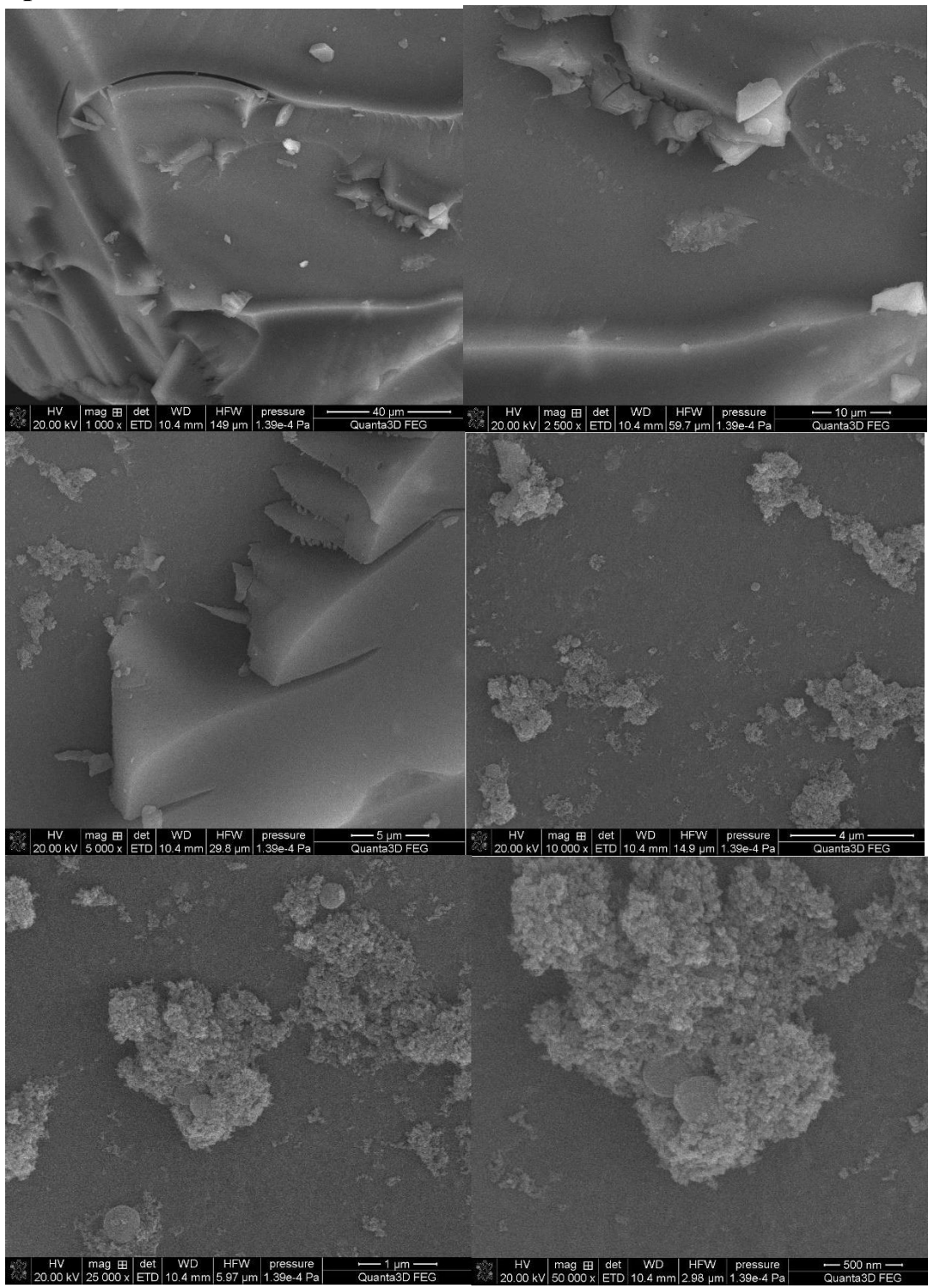


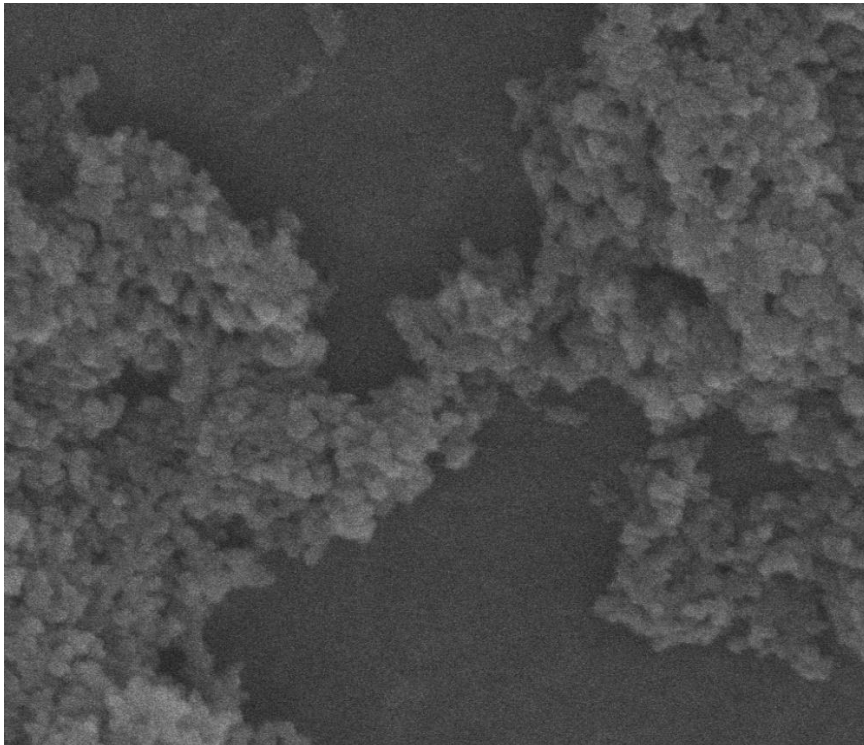
Зразок 3.4.2 (B)



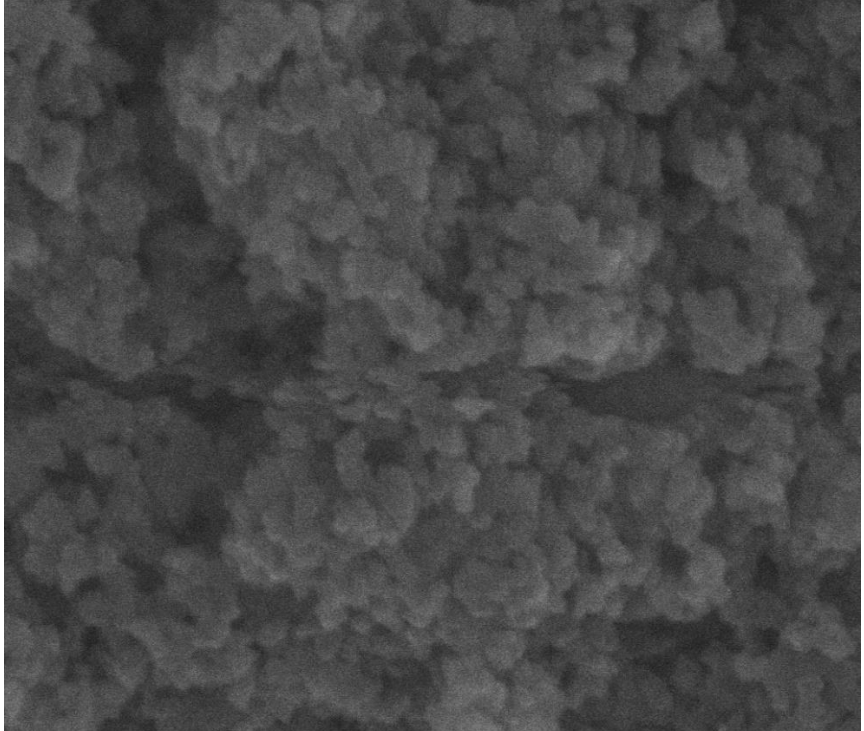


Зразок 3.4.1





	HV	mag	det	WD	HFV	pressure	400 nm
	20.00 kV	100 000 x	ETD	10.4 mm	1.49 μ m	1.39e-4 Pa	Quanta3D FEG



	HV	mag	det	WD	HFV	pressure	200 nm
	20.00 kV	150 000 x	ETD	10.4 mm	995 nm	1.39e-4 Pa	Quanta3D FEG

Список літератури:

1. Anthony J. Convertine, Brent S. Sumerlin, David B. Thomas, Andrew B. Lowe, and Charles L. McCormick. Synthesis of Block Copolymers of 2- and 4-Vinylpyridine by RAFT Polymerization (2003)
2. Meihan Dan, Fei Huo, Xu Zhang, Xiaohui Wang, Wangqing Zhang. Dispersion RAFT polymerization of 4-vinylpyridine in toluene mediated with the macro-RAFT agent of polystyrene dithiobenzoate: Effect of the macro-RAFT agent chain length and growth of the block copolymer nano-objects (2013)
3. Serkan Demirci, Selin Kinali-Demirci, Tuncer Caykara. A new selenium-based RAFT agent for surface-initiated RAFT polymerization of 4-vinylpyridine (2013)
4. Youning Chen, Wei Zhao and Juncai Zhang, Preparation of 4-vinylpyridine (4VP) resin and its adsorption performance for heavy metal ions (2017), *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal College, Xianyang 712000, China*
5. Ali Duran, Mustafa Soylak, S. Ali Tuncel, Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal (2007), *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Hacettepe University, 06532 Ankara, Turkey,*
Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey.
6. Roberto González-Gómez, Alejandra Ortega, Luz M. Lazo, Guillermina Burillo. Retention of heavy metal ions on comb-type hydrogels based on acrylic acid and 4-vinylpyridine, synthesized by gamma radiation (2014), *Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, Mexico.*
7. Hayal Bulbul Sonmez, Niyazi Bicak. Quaternization of poly(4-vinyl pyridine) beads with 2-chloroacetamide for selective mercury extraction (2002). *Istanbul Technical University, Department of Chemistry, Maslak 80626, Istanbul, Turkey.*
8. Mengxin Zhang, Tong Xu, Tian Tian, Yi Zhang, Xing Li, Heng Yan, Weihong Xie. A composite polymer of polystyrene coated with poly(4-vinylpyridine) as a sorbent for the extraction of synthetic dyes from foodstuffs. *School of Biological Engineering and Food Science, Key Laboratory of Fermentation Engineering (Ministry of Education), Hubei Research Centre of Food Fermentation Engineering and Technology, Hubei University of Technology, Wuhan, China.*

Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Hubei Provincial Engineering and Technology Research Centre for Food Quality and Safety Test, Wuhan 430075, China

9. Mohammad Behbahani, Yasamin Bide, Saman Bagheri, Mani Salarian, Fariborz Omidi & Mohammad Reza Nabid. A pH responsive nanogel composed of magnetite, silica and poly(4-vinylpyridine) for extraction of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) (2015).
10. Jun Fang, Zhimang Gu, Dianchen Gang, Chongxuan Liu, Eugene S. Ilton, and Baolin Deng. Cr(VI) Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon Coated with Quaternized Poly(4-vinylpyridine) (2007), *Department of Civil and Environmental Engineering, University of Missouri Columbia, Columbia Missouri 65211, Department of Civil Engineering, West Virginia University Institute of Technology, 405 Fayette Pike, Montgomery, West Virginia 25136, and Environmental Dynamics and Simulation, Fundamental Science Division, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352.*
11. Murat Topuzogullari, Volga Bulmus, Eray Dalgakiran, Sevil Dincer. pH- and temperature-responsive amphiphilic diblock copolymers of 4-vinylpyridine and oligoethyleneglycol methacrylate synthesized by RAFT polymerization (2014). *Yildiz Technical University, Department of Bioengineering, Davutpasa, Istanbul, Turkey; İzmir Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Urla, İzmir, Turkey; Abdullah Gul University, Materials Science and Nanotechnology Engineering, Kayseri, Turkey.*
12. Hui Liu, Mingdu Ding, Zhonglin Ding, Chengqiang Gaoa, Wangqing Zhang. In situ synthesis of the Ag/poly(4-vinylpyridine)-block-polystyrene composite nanoparticles by dispersion RAFT polymerization (2017). *Key Laboratory of Functional Polymer Materials of the Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China; Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Nankai University, Tianjin 300071, China.*
13. Kenji Kamide, Yukio Miyazaki, Tatsuyuki Abe. Experimental verification of modern theory of molecular weight fractionation based on solubility difference (1976).

Анотація

Проведено синтез блок-кополімеру полістиролу-вінілпіридину шляхом радикальної полімеризації в блоці із застосуванням RAFT-агента. Азоізобутиронітрил був використаний як ініціатор, а етил-2-(фенілкарбонотіолтіо)-2-фенілацетат – як RAFT-агент. Кополімеризацію вели послідовно: спочатку був синтезований макро-RAFT-агент на основі одного мономеру, після чого на нього наростили ланцюг другого. В процесі експериментів були підібрані умови для успішної кополімеризації (концентрація ініціатора і RAFT-агента, температура та час), і виявлено, що утворення полістирольного макро-RAFT-агента відбувається значно простіше і повніше, порівняно з макро-RAFT-агентом на основі 4-вінілпіридину. Частина отриманого кополімеру була піддана амінолізу гексиламіном, для отримання тіольних груп на кінцях макромолекул. Отримані полімерні зразки було досліджено методами ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. З отриманих полімерів було виготовлено композити шляхом їх осадження на силікагель. Склад та будова отриманих композитів були доведені методами ІЧ-спектроскопії відбиття, диференціальної скануючої калориметрії та термогравіметричного аналізу, електронної мікроскопії. Сорбційна ємність отриманих композитів по відношенню до йонів Pb(II), Fe(III), Cu(II) виявилася вищою у 2-4 рази у порівнянні з чистим силікагелем.

Ключові слова:

Радикальна полімеризація, RAFT-агент, RAFT-полімеризація, Блок-кополімер, 4-вінілпіридин, полістирол, сорбент, композитний сорбент, органо-мінеральний композит.

The synthesis of a block copolymer of polystyrene-vinylpyridine was carried out by radical polymerization under a bulk conditions using a RAFT agent. Azoisobutyronitrile was used as the initiator and ethyl 2- (phenylcarbonothioylthio) - 2-phenylacetate was used as the RAFT agent. The copolymerization was carried out sequentially: firstly, a macro-RAFT agent based on one of the monomers was synthesized, and after that the chain of the second was built up to it. During the experiments, the conditions for successful copolymerization (concentration of initiator and RAFT agent, temperature and time) were selected, and it was found that the polystyrene macro-RAFT agent formation is much simpler and more complete

compared to macro-RAFT agent based on 4- vinylpyridine. Part of the obtained copolymer was subjected to aminolysis with hexylamine to obtain thiol groups at the ends of macromolecules. The obtained polymer samples were examined by NMR and IR spectroscopy. Composites were made from the obtained polymers by their deposition on silica gel. The composition and structure of the obtained composites were proved by the methods of IR reflection spectroscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, electron microscopy. The sorption capacity of the obtained composites to Pb (II), Fe (III), Cu (II) ions was 2-4 times higher in comparison with pure silica gel.

Keywords:

Radical polymerization, RAFT-agent, RAFT-polymerization, block copolymer, 4-vinylpyridine, polystyrene, sorbent, composite sorbent, organic-mineral composite.