

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).3)Надія ОЛІЙНИК¹, студ.
e-mail: nadzyaaa1@gmail.comОлена НІКОЛАЄВА¹, канд. хім. наук, молод. наук. співроб.
ORCID ID: 0009-0006-4799-776X
e-mail: avealokin.anel@gmail.comЕліна ЯНОВСЬКА¹, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0001-8674-7874
e-mail: elina_yanovska@ukr.netЛюдмила ВРЕТІК¹, д-р хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0003-3456-7518
e-mail: vretik_l@knu.ua¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ З АДСОРБОВАНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ 4-ВІНІЛПІРИДИНУ ТА ТРЕТ-БУТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Вступ. Органо-мінеральні композитні матеріали дозволяють посилювати адсорбційні властивості поруватих неорганічних матеріалів і отримувати ефективні сорбенти для вилучення іонів токсичних металів антропогенного походження зі стічних вод.

Метою роботи було створення органо-мінеральних композитів шляхом адсорбції на поверхні силікагелю кополімерів 4-вінілпіридину (4-ВП) і трет-бутилметакрилату (ТБМА) з різними молярними співвідношеннями комономерів і дослідження їхніх сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) та Fe(III) .

Методи. Мольна частка комономерів у складі синтезованих кополімерів визначалась за допомогою ¹H ЯМР-спектроскопії. Імобілізацію кополімерів 4-ВП:ТБМА на поверхні доводили за допомогою ІЧ-спектроскопії. Термогравіметричний аналіз використовували для визначення мольної частки органічної складової (кополімерів) у створених композитах. Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) та Fe(III) досліджували у статичному режимі проведення сорбції, рівноважні концентрації іонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом.

Результати. Кополімеризацію 4-вінілпіридину (4-ВП) і трет-бутилметакрилату (ТБМА) здійснювали з вихідними молярними співвідношеннями комономерів 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1. Органо-мінеральні композити формували шляхом адсорбції цих кополімерів на поверхні силікагелю у масовому співвідношенні кополімер : силікагель 1 : 4. Знайдено масовий вміст органічної складової (кополімерів 4-ВП : ТБМА) у створених органо-мінеральних композитах: $13,6 \pm 0,1$ мас. % для кополімеру із початковим співвідношенням комономерів 4-ВП : ТБМА = 1 : 4 (композит 1); $15,7 \pm 0,1$ мас. % для кополімеру із початковим мольним співвідношенням комономерів ratio 4-ВП : ТБМА = 1 : 1 (композит 2) і $16,0 \pm 0,1$ мас. % для кополімеру із початковим співвідношенням комономерів 4-ВП : ТБМА = 4 : 1 (композит 3). Установлено, що їхня сорбційна ємність щодо всіх досліджених іонів у 2–3 рази вища за таку для вихідного силікагелю.

Висновки. Установлено, що найкращі сорбційні властивості щодо іонів Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) і Fe(III) притаманні композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4 : 1.

Ключові слова: органо-мінеральні композити, 4-вінілпіридин, трет-бутилметакрилат, сорбційні властивості.

Вступ

За останні роки антропогенне забруднення навколишнього середовища важкими металами набуло величезних масштабів. Вони накопичуються у ґрунтах і водах і завдають непоправної шкоди довкіллю. Тому пріоритетним завданням для хіміків на сьогоднішній день є створення нових способів і матеріалів для вилучення і подальшої регенерації важких металів із можливості повторного використання.

Одним із таких сучасних методів очищення гідросфери є створення органо-мінеральних композитних матеріалів, які дозволяють посилювати адсорбційні властивості поруватих неорганічних матеріалів і отримувати ефективні сорбенти для вилучення іонів токсичних металів антропогенного походження зі стічних вод. Такі матеріали мають характеризуватися високими сорбційною ємністю і швидкістю сорбції щодо іонів металів, а також екологічністю і дешевизною.

Піридиномісні полімери характеризуються комплексуювальною активністю щодо іонів перехідних металів, утворюючи з ними міцні комплекси. Завдяки цьому можна отримувати нові композитні піридиномісні матеріали й використовувати їх як сорбенти

щодо металоіонів за рахунок комплексоутворення. Синтез полівінілпіридинів детально описаний у роботах (Lee, Joseph, Gardella, 1992; Convertine et al., 2003; Zamfir et al., 2012; Yuan et al., 2003).

Полімери закріплюють на неорганічних носіях за допомогою фізичної та хімічної фіксації, золь-гель-методом, а також шляхом іммобілізації *in situ*, що дозволяє безпосередньо формувати їх на твердій поверхні. Як неорганічні носії використовують штучні кремнеземи, оксиди елементів IV групи (SnO_2 , TiO_2), активоване вугілля, фулерени, графіт, цеоліти (Бородавка та ін., 2011; Полішук та ін., 2007; Tertykh et al., 2008; Лосев, Дидух, Буйко, 2009).

У роботі (Boeva, Pyshkina, Sergeev, 2012) було визначено максимальну сорбційну здатність блок-кополімерів стирен-*b*-4-вінілпіридину, хімічно зв'язаних із поверхнею силікагелю, щодо оксоіонів Cr(VI) , іонів Pb(II) , Cr(III) , Zn(II) , Cd(II) . Також було виявлено залежність сорбційної здатності цього композита від значення рН. За даними зазначеного дослідження можна спрогнозувати перспективність подібних композитів як сорбентів для очищення стічних вод.

У роботі (Yanovska et al., 2020) описано синтез низки нових композитів на основі силікагелів з *in situ* іммобілізованими кополімерами 4-вінілпіридину та стирену, досліджено їхню будову й сорбційні властивості.

Будову й сорбційні властивості композитів на основі силікагелів із кополімерами 4-вінілпіридину та стирену, одержаних шляхом адсорбції попередньо синтезованих кополімерів на поверхні силікагелів, описано в роботі (Kuchkyruk et al., 2020).

Новий органо-мінеральний композит на основі силікагелю, *in situ* модифікованого кополімером 4-вінілпіридину, стирену й малеїнового ангідриду, досліджено в роботі (Yanovska et al., 2018).

Представлену роботу присвячено синтезу нових органо-мінеральних композитів шляхом адсорбції заздалегідь синтезованих кополімерів 4-вінілпіридину (4-ВП) і трет-бутилметакрилату (ТБМА) з різними молярними співвідношеннями мономерів на поверхні силікагелю і дослідженню їхніх сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III). ТБМА було обрано як другий комономер з огляду на його високу активність в умовах ініційованої радикальної полімеризації і, водночас, гідрофобність трет-бутильного замісника, що обумовлює нерозчинність у воді отримуваних кополімерів 4-вінілпіридину із трет-бутилметакрилатом (Krishnan, Srinivasan, 2004).

Методи

Кополімеризацію 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з вихідними молярними співвідношеннями комономерів 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1 здійснювали при температурі 75 °С без використання розчинника в атмосфері аргону. Як ініціатор застосовували 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН). Кополімери висаджували у воду з розчину ДМФА, відфільтровували, промивали й висушували при 80 °С протягом 24 год.

Синтез органо-мінеральних композитів відбувався шляхом адсорбції синтезованих на першій стадії кополімерів 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату на поверхню силікагелю. Для цього було вибрано масове співвідношення органічної (синтезовані кополімери) і

неорганічної складової (силікагель) композитів як 1 : 4. Синтезовані кополімери розчиняли у метил-трет-бутиловому етері, до отриманих розчинів додавали силікагель і, за допомогою роторного випаровувача, вилучали розчинник з утворених сумішей.

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

Рівноважні концентрації іонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом із застосуванням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра "Сатурн" (Україна) у полум'ї суміші "повітря – пропан – бутан" за ширини щілини 0,5 см. Довжини хвиль вимірів становили: для Купруму – 324,7 нм, Кадмію – 228,8, Плюмбуму – 283,3, Феруму – 248,3 нм.

Результати

На першій стадії синтезу композитів отримували кополімери 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату з різними молярними співвідношеннями мономерів.

Факт проходження реакції кополімеризації, увесь процес синтезу й очистки кополімеру контролювали за допомогою ПМР-спектрів.

У ПМР-спектрах отриманих кополімерів спостерігаються зсуви при 8,38 та 7,11-6,22 м. ч., які вказують на наявність протонів піридинового кільця. В області 2,62–0,64 м. ч. знаходяться протони вінільних груп 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату, а також трет-бутильної групи. У спектрах можна окремо виділити протони метильної групи в області 0,4 м. ч. Зіставлення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів піридинового кільця 4-вінілпіридину й метильної групи трет-бутилметакрилату також дозволяє визначити з невеликою похибкою молярне співвідношення та оцінити молярну частку ко-мономерів у складі синтезованих кополімерів. Результати проведених розрахунків молярних часток 4-вінілпіридину у складі синтезованих кополімерів, а також вихід кополімерів, наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Значення молярних часток 4-вінілпіридину (4-ВП) у складі кополімерів 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату (ТБМА), розраховані за результатами ПМР-спектроскопії

№ зразка композита	Вихідні молярні співвідношення комономерів 4-ВП : ТБМА	Вихідна молярна частка 4-ВП	Практичний вихід кополімеру, мас. %	Експериментально визначена (за результатами ¹ H-ЯМР-спектроскопії) молярна частка 4-ВП у складі синтезованих кополімерів
1	1 : 4	0,2	72,9	0,58
2	1 : 1	0,5	64,8	0,71
3	4 : 1	0,8	71,4	0,90

Друга стадія синтезу композитів полягала у здійсненні адсорбції отриманих кополімерів 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату на поверхні силікагелю. Для цього було вибрано однакоє масове співвідношення органічної (синтезовані кополімери) і неорганічної складової (силікагель) композитів як 1 : 4.

Для підтвердження іммобілізації кополімерів 4-ВП і ТБМА на поверхні силікагелю був використаний метод ІЧ-спектроскопії. У ІЧ-спектрах синтезованих композитів, на відміну від вихідного силікагелю, спостерігаються смуги поглинання при 2975 см⁻¹, які можна віднести до валентних коливань С-Н, і при 1722 см⁻¹, які можна віднести до коливання С=О-групи метакрилату.

З метою визначення масової частки кополімерів у складі синтезованих композитів був проведений їхній термогравіметричний аналіз, а також термогравіметричний

аналіз вихідного силікагелю. Було виявлено, що всі іммобілізовані на поверхні силікагелю кополімери зазнають термодеструкції в інтервалі від 250 до 600 °С. Шляхом порівняння втрати маси синтезованих композитів і вихідного силікагелю у цьому температурному проміжку було знайдено, що масова частка адсорбованого кополімеру у складі композита 1 становить 13,6 ± 0,1 мас. %, композита 2 – 15,7 ± 0,1 мас. %, композита 3 – 16,0 ± 0,1 мас. %.

Дискусія і висновки

З літературних джерел відомо, що силікагелі практично не сорбують іони Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ та Fe³⁺, а піридиновмісні полімери й органо-мінеральні композити, до складу яких входять піридиновмісні полімери, відомі сорбційною активністю щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III). Очевидно, що сорбція обраних металоіонів поверхнею

синтезованих композитів має відбуватись тільки за рахунок процесів комплексоутворення адсорбованих кополімерів з іонами металів.

Попередні дослідження показали, що сорбція іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} поверхнею усіх синтезованих композитів найкраще відбувається з водних розчинів нітратів цих металів без додавання будь-яких буферів у вихідні розчини. Отже, у вихідних розчинах зазначені металоіони знаходились у вигляді аквакомплексів.

Отримані ізотерми сорбції міліграмових кількостей обраних іонів дозволили однозначно розрахувати сорбційну ємність синтезованих композитів. Порівняння значень сорбційної ємності синтезованих композитів і вихідного силікагелю щодо всіх досліджених іонів наведено у табл. 2. З даних цієї таблиці випливає, що сорбційна ємність усіх синтезованих композитів щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ у 2–3 рази вища за таку

для вихідного силікагелю. Серед трьох синтезованих композитів найкращі сорбційні властивості щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ притаманні композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4-ВП : ТБМА = 4 : 1, що можна пояснити найбільшою кількістю 4-вінілпіридину в кополімері й найбільшою масовою часткою кополімеру у складі композита. Отримані дані дозволяють стверджувати, що сорбція іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} поверхнею силікагелю з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату відбувається шляхом заміщення однієї молекули води у вихідних комплексах цих металів на піридинову групу адсорбованого полімеру й утворенням на твердій поверхні різнолігандних комплексів.

Таблиця 2

Сорбційна ємність синтезованих композитів і вихідного силікагелю щодо іонів $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cd}(\text{II})$

№ зразка композита	Вихідні молярні співвідношення 4-ВП : ТБМА	Сорбційна ємність							
		$\text{Pb}(\text{II})$		$\text{Cu}(\text{II})$		$\text{Fe}(\text{III})$		$\text{Cd}(\text{II})$	
		ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
1	1 : 4	0,005	0,95	0,010	0,66	0,027	1,52	0,012	1,32
2	1 : 1	0,004	0,81	0,009	0,57	0,028	1,55	0,014	1,60
3	4 : 1	0,006	1,16	0,013	0,81	0,029	1,60	0,014	1,60
Вихідний силікагель*		0,002	0,41	0,005	0,32	0,008	0,45	0,003	0,34

* – літературні дані.

Отже, радикальною кополімеризацією 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату, узятих у вихідних молярних співвідношеннях 1 : 4, 1 : 1 та 4 : 1, синтезовано кополімери, застосовані для адсорбційної іммобілізації на поверхні силікагелю. Експериментально визначені за результатами ^1H -ЯМР-спектроскопії фактичні молні частки 4-вінілпіридину у складі синтезованих кополімерів становлять 0,58, 0,71 та 0,90.

Шляхом адсорбції синтезованих кополімерів на поверхні силікагелю синтезовано три нові органо-мінеральні композити. Факт іммобілізації кополімерів на поверхні силікагелю доведено з використанням ІЧ-спектроскопії. За результатами термогравіметричного аналізу знайдено, що масова частка адсорбованого кополімеру у складі композита на основі силікагелю з адсорбованим кополімером трет-бутилметакрилату й 4-вінілпіридину з вихідним молярним співвідношенням 1 : 4 становить $13,6 \pm 0,1$ мас. %, вихідним молярним співвідношенням 1 : 1 – $15,7 \pm 0,1$ мас. %, вихідним молярним співвідношенням 4 : 1 – $16,0 \pm 0,1$ мас. %.

У результаті дослідження сорбційних властивостей синтезованих композитів щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ установлено, що їхня сорбційна ємність щодо всіх досліджених іонів у 2–3 рази вища за таку для вихідного силікагелю.

Знайдено, що серед усіх синтезованих композитів найкращі сорбційні властивості щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ притаманні композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером трет-бутилметакрилату й 4-вінілпіридину з вихідним молярним співвідношенням комономерів 1 : 4, що можна пояснити найбільшою кількістю піридину у його складі.

Внесок авторів: Надія Олійник – валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Олена Ніколаєва – написання – перегляд і редагування; Єліна Яновська – концептуалізація, написання – перегляд і редагування; Людмила Вретік – концептуалізація, методологія.

Список використаних джерел

- Бородавка, Т. (2011). Адсорбція та хімічні перетворення на поверхні кремнеземів, модифікованих хітозаном: Автореферат дис. канд. хім. наук, Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйка, Київ, 17–18.
- Лосев, В., Дидух, С., Буйко, Е. (2009). Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах. *Аналитика и контроль*, 13(1), 33–39.
- Поліщук, Л. М., Яновська, Е. С., Янишпольський, В. В., Тьортис, В. А., Сухий, К. М., Бурмістр, М. В. (2007). Силікагель з іммобілізованим полііоном у визначенні аніонних комплексів $\text{Au}(\text{III})$. *Доповіді НАН України*, 11, 143–146. http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu_2007_11_28
- Boeva, Z., Pyshkina, O., & Sergeev, V. (2012). Synthesis of conducting polyaniline-polyanion interpolymer complexes and study of their composition and properties. *Polymer Science Series A*, 54(8), 614–620. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12060016>
- Convertine, A. J., Sumerlin, B. S., Thomas, D. B., Lowe, A. B., & McCormick, C. L. (2003). Synthesis of block copolymers of 2- and 4-vinylpyridine by RAFT polymerization. *Macromolecules*, 36(13), 4679–4681. <https://doi.org/10.1021/ma034361>
- Krishnan, R., Srinivasan, K. S. (2004). Homo and block copolymers of tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 40(10), 2269–2276. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.06.010>
- Kychkyruk, O., Kondratenko, O., Yanovska, E., Vretik, L., Nikolaeva, O., & Sternik, D. (2020). Sorption properties of silica gel with adsorbed copolymers of 4-vinylpyridine and styrene with respect to $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ ions. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 701(1), 118–127. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1754080>
- Lee, H., Joseph, A., & Gardella, Jr. (1992). Multitechnique surface analysis of poly (N-vinylpyridine-co-styrene) and poly (N-vinylimidazole-co-styrene) random copolymers. *Polymer*, 33(20), 4250–4259. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90265-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90265-X)
- Tertykh, V. A., Polishchuk, L. M., Yanovska, E. S., & Dadashev, A. D. Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers. (2008). *Adsorption Science & Technology*, 26(1–2), 59–68. <https://doi.org/10.1260/026361708786035350>
- Yanovska, E., Vretik, L., Kondratenko, O., Nikolaeva, O., & Sternik, D. (2020). Adsorption properties of silica gel in situ modified with copolymers of 4-vinylpyridine and styrene towards ions of toxic metals. *Functional Materials*, 27(1), 210–217. <https://doi.org/10.15407/fm27.01.210>
- Yanovska, E., Vretik, L., Kondratenko, O., Nikolaeva, O., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2018). Synthesis and adsorption properties of 4-vinylpyridine, styrene and maleic anhydride copolymer in situ immobilized on silica surface. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 672(1), 104–114. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542112>
- Yuan, J.-J., Ma, R., Gao, Q., Wang, Y. F., Cheng, S. Y., Feng, L. X., Fan, Z. Q., & Jiang, L. (2003). Synthesis and characterisation of polystyrene/poly(4-vinylpyridine) triblock copolymers by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerisation and their self-assembled

aggregates in water. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(4), 1017–1025. <https://doi.org/10.1002/app.12222>

Zamfir, M., Patrickios, C. S., Montagne, F., Abetz, C., Abetz, V., Oss-Ronen, L., & Talmon, Y. (2012). Styrene-vinyl pyridine diblock copolymers: synthesis by RAFT polymerization and self-assembly in solution and in the bulk. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 50(8), 1636–1644. <https://doi.org/10.1002/pola.25935>

References

Boeva, Z., Pyshkina, O., & Sergeev, V. (2012). Synthesis of conducting polyaniline-polyanion interpolymer complexes and study of their composition and properties. *Polymer Science Series A*, 54(8), 614–620 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12060016>

Borodavka, T. (2011). Adsorption and chemical transformations on the surface of silica modified with chitosan: Abstracts of PhD theses, Chuiko Institute of Surface Chemistry, Kyiv, 17–18 [in Ukrainian].

Convertine, A. J., Sumerlin, B. S., Thomas, D. B., Lowe, A. B., & McCormick, C. L. (2003). Synthesis of block copolymers of 2- and 4-vinylpyridine by RAFT polymerization. *Macromolecules*, 36(13), 4679–4681. <https://doi.org/10.1021/ma034361l>

Krishnan, R., Srinivasan, K. S. (2004). Homo and block copolymers of tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 40(10), 2269–2276. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.06.010>

Kychkyruk, O., Kondratenko, O., Yanovska, E., Vretik, L., Nikolaeva, O., & Sternik, D. (2020). Sorption properties of silica gel with adsorbed copolymers of 4-vinylpyridine and styrene with respect to Cu(II), Pb(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 701(1), 118–127. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1754080>

Lee, H., Joseph, A., & Gardella, Jr. (1992). Multitechnique surface analysis of poly (N-vinylpyridine-co-styrene) and poly (N-vinylimidazole-co-styrene) random copolymers. *Polymer*, 33(20), 4250–4259. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90265-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90265-X)

Losev, V., Diduh, S., & Buyko, E. (2009). The use of silica modified with polyhexamethylene guanidine and 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid for

concentration and sorption-atomic-emission determination of metals in natural waters. *Analitika i kontrol*, 13(1), 33–39 [in Ukrainian].

Polishchuk, L. M., Yanovska, E. S., Yanishpolskiy, V. V., Tertykh, V. A., Sukhyy, K. M., & Burmistr, M. V. (2007). Silica with immobilized polioion for anionic complexes of Au(III) determination. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 11, 143–146 [in Ukrainian]. http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu_2007_11_28

Tertykh, V. A., Polishchuk, L. M., Yanovska, E. S., & Dadashev, A. D. (2008). Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers. *Adsorption Science & Technology*, 26(1–2), 59–68. <https://doi.org/10.1260/026361708786035350>

Yanovska, E., Vretik, L., Kondratenko, O., Nikolaeva, O., & Sternik, D. (2020). Adsorption properties of silica gel in situ modified with copolymers of 4-vinylpyridine and styrene towards ions of toxic metals. *Functional Materials*, 27(1), 210–217. <https://doi.org/10.15407/fm27.01.210>

Yanovska, E., Vretik, L., Kondratenko, O., Nikolaeva, O., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2018). Synthesis and adsorption properties of 4-vinylpyridine, styrene and maleic anhydride copolymer in situ immobilized on silica surface. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 672(1), 104–114. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542112>

Yuan, J.-J., Ma, R., Gao, Q., Wang, Y. F., Cheng, S. Y., Feng, L. X., Fan, Z. Q., & Jiang, L. (2003). Synthesis and characterisation of polystyrene/poly(4-vinylpyridine) triblock copolymers by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerisation and their self-assembled aggregates in water. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(4), 1017–1025. <https://doi.org/10.1002/app.12222>

Zamfir, M., Patrickios, C. S., Montagne, F., Abetz, C., Abetz, V., Oss-Ronen, L., & Talmon, Y. (2012). Styrene-vinyl pyridine diblock copolymers: synthesis by RAFT polymerization and self-assembly in solution and in the bulk. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 50(8), 1636–1644. <https://doi.org/10.1002/pola.25935>

Отримано редакцією журналу / Received: 10.05.23

Прорецензовано / Revised: 12.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 02.07.23

Nadija OLIYNYK¹, Student
e-mail: adzyaaa1@gmail.com

Olena NIKOLAEVA¹, PhD, Researcher
ORCID ID: 0009-0006-4799-776X
e-mail: avealokin.anel@gmail.com

Elina YANOVSKA¹, PhD, Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-8674-7874
e-mail: elina_yanovska@ukr.net

Liudmyla VRETIK¹, DSc (Chemistry), Prof.
ORCID ID: 0000-0003-3456-7518
e-mail: vretik_l@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES TOWARDS TOXIC METAL IONS OF COMPOSITES BASED ON SILICA GEL AND ADSORBED 4-VINYLPYRIDINE AND TERT-BUTYL METHACRYLATE COPOLYMERS

Background. Organo-mineral composite materials sufficiently enlarge adsorption properties of porous inorganic materials and effective sorbents could be obtained for the toxic metal ions extraction from the waste water. The presented paper describes the synthesis of the new organo-mineral composites obtained by adsorption on the silica gel surface of 4-vinylpyridine (4-VP) and tert-butyl methacrylate (TBMA) copolymers with different molar ratios of co-monomers and investigates their sorption properties towards Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions.

Methods. The molar content of 4-vinylpyridine links in the synthesized copolymers was determined using ¹H NMR spectra. Weight fractions of copolymers in the synthesized composites were determined by thermogravimetric analysis. The sorption capacity of the synthesized composites towards Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions were investigated in a static mode, equilibrium concentrations of metal ions were detected by atomic-absorption method.

Results. Copolymerization of 4-vinylpyridine and tert-butyl methacrylate with starting molar ratios 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1 was carried out at 75 °C in an argon atmosphere in the bulk. The organo-mineral composites were formed by adsorption of these copolymers on the silica gel surface in the mass ratio of copolymer:silica as 1 : 4. It was found that the fractions of adsorbed copolymers in composites obtained are: 1376 ± 0,1 wt. % for the copolymer with starting molar ratio 4-VP : TBMA = 1 : 4 (composite 1); 15,7 ± 0,1 wt. % for the copolymer with starting molar ratio 4-VP:TBMA = 1 : 1 (composite 2) and 16,0 ± 0,1 wt. % for the copolymer with starting molar ratio 4-VP : TBMA = 4 : 1 (composite 3). It was found out that the sorption capacity of the synthesized composites 1–3 towards Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions in 2–3 times higher in comparison with the sorption capacity of parent silica gel.

Conclusions. The best sorption properties were determined for composite 3 with the highest content of 4-VP monomer in the adsorbed copolymer.

Keywords: organo-mineral composites, 4-vinylpyridine, tert-butyl methacrylate, sorption properties.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.