

УДК 541. 138

## АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІСТИРОЛ-ПОЛІАНІЛІНОВИХ КОМПОЗИТІВ

**Б. Остапович\*, М. Думін, Я. Ковалишин**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

Вивчено можливість створення композитів на основі зшитого полістиролу (полімерна матриця – “хазяїн”) і поліаніліну (полімер – “гість”) та досліджено адсорбцію іонів срібла на поверхні синтезованих полімерних композитів.

Синтезовано мікророзмірні полістирол-поліанілінові (ПСт-ПАН) композитні частинки хімічною окиснювальною поліконденсацією аніліну за наявності гранул співполімеру стиролу з дивінілбензолом у водному розчині HCl при використанні додецилсульфату (ДСФ) як стабілізатора суспензії та досліджено їхні властивості. Діаметри гранул співполімеру (ПСт-ДВБ), згідно з даними гранулометричного аналізу, розташовані в межах 100–650 мкм.

На основі ІЧ-спектроскопічного аналізу зроблено висновок про можливість утворення частково проникаючих полімерних сіток ПАН і зшитого полістиролу та взаємодій між макромолекулярними ланцюгами полімерів у синтезованих композитах. Очевидно, анілін проникає в полімерну сітку полістиролу в процесі набрякання і згодом полімеризується під дією пересульфату, утворюючи механічні зчеплення просторових сіток обох полімерів за механізмом взаємодії типу гість–хазяїн. Методом СЕМ з допомогою растрового мікроскопа РЕММА–102–02 показано наявність адсорбованого срібла на поверхні гранул. Продемонстровано можливість адсорбції іонів срібла на поверхні синтезованих полімерних композитів, визначено вміст іонів срібла в розчині до і після адсорбції методом потенціометричного титрування та обговорено механізм адсорбції атомів та іонів срібла на поверхні поліанілінового адсорбенту.

*Ключові слова:* композит полістирол–поліанілін, адсорбція іонів срібла (I).

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.414>

### 1. Вступ

Широке використання водних розчинів солей металів пов'язано з нагромадженням відходів виробництва у навколишньому середовищі у вигляді іонів металів у воді, які можуть бути токсичними або дорогоцінними. Срібло, зокрема, широко використовують у таких галузях промисловості, як гальваніка, фотографія, карбування монет зі сплавів, видалення і відновлення іонів срібла з водної фази стає дуже актуальним [1]. Методи для видалення іонів срібла з водного розчину включають хімічне осадження, коагуляцію, іонний обмін, екстракцію розчинником, зворотний осмос й адсорбцію. Одним з найбільш поширених методів виділення іонів зі стічних вод є використання гетерогенних сорбентів, які придатні до регенерації і повторного використання [2, 3].

Полімери ароматичних амінів привернули найбільшу увагу як відмінні сорбенти для  $\text{Ag}^+$ , завдяки їх окиснювально-відновній оборотності і комплексоутворювальній здатності [4, 5].

Один зі способів оптимізації вартості полімерних сорбентів є підготовка оболонки частинок, де основний компонент складається з недорогих матеріалів, таких як полістирол (ПСт), а компонентом тонкого шару оболонки є полімер, здатний адсорбувати потрібні іони з розчинів завдяки наявним функціональним групам. У цьому випадку роль основного полімеру (ПСт) – фізично підтримувати оболонку, яка функціонує як сорбент для іонів  $\text{Ag}^+$  зі водної фази. Наночастинки полістиролу часто використовують як основу (підложку) для адсорбційного шару матеріалу сорбенту, оскільки вони відносно недорогі і їх можна легко одержати за допомогою суспензійної полімеризації [6]. Найбільшого поширення набули співполімери дивінілбензолу зі стиролом, які володіють ліпшими фізико-механічними властивостями, ніж сам полістирол. Змінюючи вміст дивінілбензолу у складі мономерної суміші, можна регулювати фізико-хімічні властивості співполімерів: ступінь набрякання, термостабільність, електричну активність, сорбційну ємність [7].

Мета нашої праці – вивчити можливість створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) на основі зшитого полістиролу (полімерна матриця – “хазяїн”) і поліаніліну (полімер – “гість”) та дослідити адсорбцію іонів срібла на поверхні синтезованих полімерних композитів.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для синтезу композитів ПАН використовували анілін ( $\text{An}$ )  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (х.ч.), який перед застосуванням переганяли у вакуумі, дивінілбензол (ДВБ) виробництва “Aldrich”, для окиснення аніліну застосовували амоній пероксодисульфат, а як поверхнево активну речовину додецилсульфат (ДСФ) (реактиви фірми “Aldrich”). Стирол перед одержанням співполімеру з ДВБ очищали від гідрокінону та переганяли під вакуумом.

Суспензійну співполімеризацію стиролу з дивінілбензолом (ДВБ) проводили у тригорлій круглодонній колбі, яку поміщали у термостат зі регульованою швидкістю підйому температури. У колбу завантажували мономерну суміш стиролу з дивінілбензолом та ініціатор (пероксид бензоїлу) і певну кількість стабілізатора (розчин крохмалу). Температура у термостаті 60–90 °С. Після закінчення співполімеризації отримані гранули промивали гарячою дистильованою водою [7]. Під час синтезу композитів ми використовували співполімери стиролу з ДВБ (0,1 % мас. у мономерній суміші). Діаметри гранул співполімеру (ПСт + 0,1% ДВБ), згідно з даними гранулометричного аналізу, розташовані в межах 100–650 мкм. Зазначені композити синтезовано таким способом: частинки ПСт (0,5 г) і ДСФ (0,1 г, 0,35 ммоль) диспергували в 1,0 н водному розчині  $\text{HCl}$  за перемішування протягом 2 год при 0 °С. Анілін (0,35г, 3,8 ммоль) розчиняли у водному розчині 1,0 н  $\text{HCl}$ , і додавали до диспергованих частинок ПСт. Отриману дисперсію безперервно перемішують, додаємо розчин амоній персульфату (ПСА) (1,30 г, 5,25 ммоль розчиняли в 1,0 н  $\text{HCl}$  та додавали для ініціювання окиснювальної полімеризації протягом 1 год) і продовжили полімеризацію при 0°–+5 °С протягом 6 год. Отримані ПСт–ПАН гранули промивали на фільтрі метанолом та водою і висушували у вакуумній шафі при 60 °С протягом 24 год. Ці композити у подальшому використано як гетерогенні сорбенти для адсорбції на них іонів металів (на прикладі іонів  $\text{Ag}^+$ ).

Структуру синтезованих композитів досліджували з допомогою методу ІЧ-спектоскопії (спектрофотометр “Specord-M80”), знято ІЧ-спектри зшитого полістиролу і полістирол-поліанілінових композитних частинок (метод формування ІЧ-прозорих таблеток зразків, імерсійне середовище – бромистий калій).

Для експериментального визначення ємності сорбенту (композит ПСт–ПАН), визначали сорбцію іонів срібла на синтезованих полімерних частинках, що проводили з використанням водного розчину нітрату срібла з початковою концентрацією  $\approx 0,0059$  н за фіксованої кількості сорбенту ( $m_{\text{гранул}} = 0,5$  г) при  $20^\circ\text{C}$ . Величину адсорбції іонів срібла на гранульному композиті ПСт–ПАН досліджено вимірюванням концентрації розчину  $\text{AgNO}_3$  до і після адсорбції (тривалість адсорбції 24 год) на гранулах композита зі застосуванням установки для потенціометричного титрування (індикаторний електрод – срібна дротина  $l = 1$  см,  $d = 0,3$  см), електрод порівняння – н.к.е., титрування зі застосуванням каліброваного розчину  $\text{KCl}$  (0,1 н фіксанал). Перед титруванням аліквоту досліджуваного розчину  $\text{AgNO}_3$  (5 мл) перемішували магнітною мішалкою у стаканчику зі 50 мл розчину 1 мл 0,1 н  $\text{KCl}$  у деіонізованій воді. Після проведення адсорбції іонів срібла на поверхні гранул синтезованого композита ПСт–ПАН гранули відділяли від розчину методом фільтрування.

Електронні мікрофотографії СЕМ дослідження виконано на растровому електронному мікроскопі марки РЭММА-102-02.

### 3. Результати досліджень та їхнє обговорення

На рис. 1 зображено ІЧ-спектри співполімеру стиролу з ДВБ (а) та його композита з поліаніліном (б). У спектрі зшитого полістиролу проявляються валентні коливання атомів зв'язку С–Н ароматичного ядра при  $3150$   $\text{cm}^{-1}$  і деформаційні коливання атомів зв'язку С–Н при  $755$  та  $700$   $\text{cm}^{-1}$ .

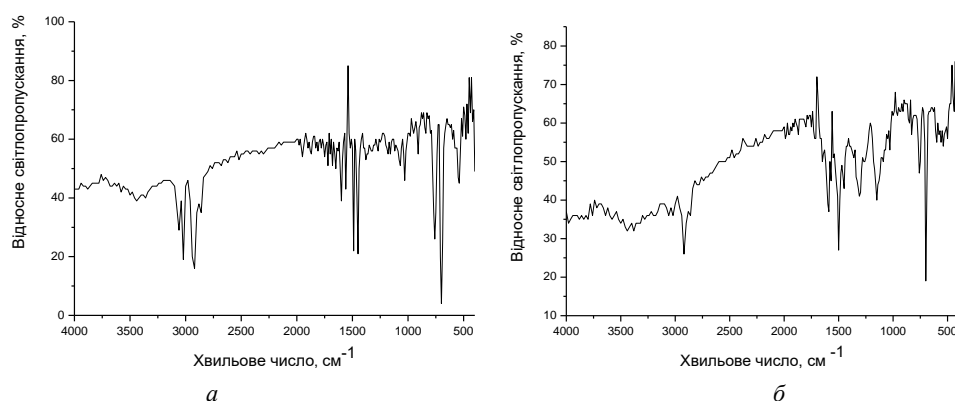


Рис. 1. ІЧ-спектри: *а*–співполімер (стирол + 0,1 % ДВБ); *б*–композит [співполімер (стирол + 0,1 % ДВБ) + ПАН]. Таблетки з  $\text{KBr}$

Fig. 1. IR spectra: *a*–copolymer (styrene + 0.1 % DVB); *b*–composite [copolymer (styrene + 0.1 % DVB) + PAN]. Tablets with  $\text{KBr}$

Зіставлення спектрів дає змогу зробити висновок про те, що до складу композита входить поліанілін, оскільки при  $1\,690\text{--}1\,630$  та при  $1\,562\text{ см}^{-1}$  простежуються  $\text{C}=\text{N}$  валентні коливання для хіноїдної форми, також піки при  $1\,293\text{ см}^{-1}$  і  $1\,238\text{ см}^{-1}$  (плече), які можуть бути віднесені до валентного коливання атомів зв'язку  $\text{C}-\text{N}$  бензоїдної форми. При  $3\,500\text{--}3\,100\text{ см}^{-1}$  в спектрі композита проявляються валентні коливання атомів групи  $\text{N}-\text{H}$ , що також свідчить про присутність поліаніліну в композиті [8, 9].

На рис.2 зображено мікрофотографії гранул синтезованого композита полістирол–поліанілін. За даними рентгенівського мікронзондового енергодисперсійного аналізу можна зробити висновок, що поверхня композита складається із карбонового каркасу  $\text{CH}-\text{CH}$  зі слідами нітрогенвмісних сполук, вміст  $\text{Ag}$  на поверхні одного зі зразків композита становив  $\approx 0,11\%$ .

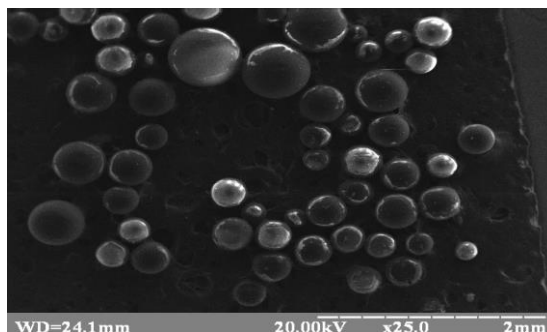


Рис. 2. SEM зображення гранул композита ПСт-ПАН з адсорбованими іонами срібла  
Fig. 2. SEM images of granules of PSt–PAn composite with adsorbed silver ions

З поданих результатів можна зробити висновок, що мікророзмірні гранульні композиційні частинки складаються з ядер полістиролу і шарів (оболонки) поліаніліну, які одержано хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну з полістирольними зерновими частинками. Одержані зразки можна віднести до полімерних композиційних матеріалів у формі гетерофазних багатокомпонентних полімерних систем, у яких складові фази взаємодіють одна з одною тільки по міжфазній границі і в яких значну роль у набутті нових властивостей відіграють міжфазні явища. Представниками таких композиційних полімерних матеріалів можуть бути суміші полімерів, які не здатні до взаємного розчинення і які характеризуються певним розподілом частинок полімеру однієї природи у матриці іншого полімеру. До композиційних матеріалів на основі сумішей полімерів належать системи на основі двох полімерів лінійного складу, двох сітчастих полімерів зі взаємопроникаючими сітками, а також лінійного і сітчастого полімерів (напіввзаємопроникаючі сітки) [10].

Розрахунок концентрації розчину  $\text{AgNO}_3$  до і після адсорбції, значення об'єму титранта  $\text{AgNO}_3$  в точці еквівалентності згідно з диференційними кривими потенціометричного титрування та дані про адсорбцію на композиті подано в таблиці.

Згідно з літературними даними, гомополімери нано- і мікророзмірних ароматичних амінів є ефективними сорбентами, хоча їхні заявлені сорбційні ємності вимірювали за дуже високих початкових концентрацій  $\text{Ag}^+$  ( $\sim 1\%$ – $2\%$  або  $10\,000\text{--}29\,000\text{ ppm}$ ). Наприклад, наночастинки полі (анілін-ко-5-сульфо-2-анізидину) (діаметр  $\sim 50\text{ нм}$ , довжина  $\sim 170\text{--}450\text{ нм}$ ) проявляють максимальну сорбцію іонів  $\text{Ag}^+$  в межах до  $2\,034\text{ мг г}^{-1}$  за початкової концентрації  $20\,000\text{ ppm}$  (приблизно  $2\%$ ) [5].

Результати потенціометричного титрування\* розчинів до і після адсорбції іонів  $\text{Ag}^+$  на поверхні композита ПСт–ПАН  
Experimental results of potentiometric titration of solutions before and after adsorption of  $\text{Ag}^+$  ions on the surface of the composite

	До адсорбції	Після адсорбції	Адсорбція $\text{AgNO}_3$ на композиті (mгранул = 0,5 г)
Об'єм титранта ( $\text{AgNO}_3$ ) 0,1 н розчин, мл	$V_1 = 0,79$ мл	$V_2 = 0,91$ мл	0,04 г/г адсорбента
Вміст субстрату в досліджуваному розчині	$2,1 \cdot 10^{-5}$ моль	$0,92 \cdot 10^{-5}$ моль	

\*(Зворотнє титрування розчином  $\text{AgNO}_3$ ).

Wang і співробітники повідомили, що наночастинки полі (м-фенілен-діаміну) ( $d = 300$  нм), підготовлені ними, показали сорбцію  $\text{Ag}^+$  до  $1\ 767$  мг г<sup>-1</sup> за початкової концентрації 29 000 ppm (приблизно 2,9 %) [11]. Вони також синтезували полі (о-фенілендіамінні) порошки (мікрочастинки ~ 4,5 мкм), які мають сорбційну ємність 533 мг г<sup>-1</sup> за початкової концентрації  $\text{Ag}^+$  10 000 ppm (близько 1 %) [4].

Варто зазначити, що інші методи, які використовують хімічне осадження або коагуляцію, можуть швидше й ефективніше, ніж сорбція, видаляти іони срібла, які присутні у високих концентраціях, у той же час методи сорбції є більш ефективними у видаленні розчинених речовин, присутніх у слідових кількостях [12].

Для підтвердження сумірності сорбційної здатності одержаних нами композитів з ідентичними матеріалами, отриманими іншими дослідниками, доцільніше було б урахувати питому адсорбцію, розраховану на масу нанорозмірного шару ПАН на адсорбенті, адже основний вклад у вагу зразків композита вносить підкладку (полістирол), яка обумовлює масу гранули, а компонентом тонкого нанорозмірного шару оболонки є поліанілін, здатний адсорбувати іони  $\text{Ag}^+$  з розчинів.

Очевидно, сорбція іонів срібла на поліаніліні може відбуватися двома шляхами: комплексоутворенням з хіноїдними імінними групами (імінні групи в ПАН можуть хелатувати іони срібла) й окиснювально-відновною сорбцією за участю бензеноїдних амінних груп. Бензеноїдний амін у складі полі анілінового макромолекулярного ланцюга може окиснюватися іонами срібла з утворенням хіноїдного іміну, й іони срібла у такому разі перетворюються в наночастинки срібла. Це регенераційний процес, оскільки хіноїдні імінні групи можна повернути до бензеноїдних амінних груп шляхом відновлення.

#### 4. Висновки

Отже, мікророзмірні гранульні частинки полістирол–дивінілбензол, синтезовані методом суспензійної полімеризації, можна використати як основу (підкладку) для створення композита полістирол–поліанілін, який проявляє адсорбційні властивості стосовно іонів срібла  $\text{Ag}^+$ . За оптимізації технології виготовлення нових ПКМ доцільним є комбінування різноманітних матеріалів, унаслідок чого можна одержати новий адсорбент більш складної структури, однак з покращеними властивостями.

1. Drake P. L., Hazelwood K. J. Exposure-related health effects of silver and silver compounds: A review // *Ann. Occup. Hyg.* 2005. Vol. 49. P. 575–585.  
DOI: <https://doi.org/10.1093/annhyg/mei019>
2. Environ J., Igberase E., Osifo P., Ofomaja A. The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies // *Chem. Eng.* 2014. Vol. 2. P. 362–369.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.008>
3. Huo H., Su H., Tan T. Adsorption of Ag<sup>+</sup> by a surface molecular-imprinted biosorbent // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 150. P. 139–144.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.12.014>
4. Li X. G., Ma X. L., Sun J., Huang M. R. Powerful reactive sorption of silver (I) and mercury (II) onto poly (o-phenylenediamine) microparticles // *Langmuir.* 2009. Vol. 25. P. 1675–1684. DOI: <https://doi.org/10.1021/la802410p>
5. Li X. G., Feng H., Huang M. R. Redox sorption and recovery of silver ions as silver nanocrystals on poly (aniline-co-5-sulfo-2-anisidine) nanosorbents // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. P. 10113–10123. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201000506>
6. Okubo M., Fujii S., Minami H. Production of conductive, core/ shell polystyrene / polyaniline composite particles by chemical oxidative seeded dispersion polymerization // *Colloid.Polym. Sci.* 2001. Vol. 279. P. 139–145.
7. Ostapovych B. B., Markovskaya R. P. Physico-chemical study of synthesis of polystyrene ionite matrices // *Ukr. Chem. Journ.* 2001. Vol. 67, No. 3. P. 23–26 (in Ukrainian).
8. Laslaou C., Zujovica Z., Travas-Sejdic J. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT) // *Prog. Polym. Sci.* 2010. Vol. 35. P. 1403–1419.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.08.002>
9. Reddy K. R., Sin B. C., Ryu K. S., Noh J., Lee Y. In situ self-organization of carbon black–polyaniline composites from nanospheres to nanorods: Synthesis, morphology, structure and electrical conductivity // *Synth. Metal.* 2009. Vol. 159. P. 1934–1939.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.06.018>
10. Lipatov Yu. S., Sergeeva L. M. Interpenetrating polymer mesh. K.: Science. opinion, 1979. 45 p. (in Ukrainian).
11. Yu W., Zhang L., Meng Y., Dai S., Su Z., Chai L., Wang H. High conversion synthesis of functional poly (m-phenylenediamine) nanoparticles by Cu–OH–assisted method and its superior ability toward Ag<sup>+</sup> adsorption // *Synth. Met.* 2013. Vol. 176. P. 78–85.
12. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // *J. Environ. Manag.* 2011. Vol. 92. P. 407–418.

## ADSORPTION PROPERTIES OF SYNTHESISED POLYSTYROL- POLYANYLINE COMPOSITES

**B. Ostapovych\*, M. Dumin, Ya. Kovalyshyn**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: bohdanostapovych@ ukr.net*

In this paper, the results of the study of the possibility of creating a polymeric composite material based on crosslinked polystyrene granules (polymer matrix – "host") and polyaniline (a polymer – "guest") were presented and the results of the adsorption study of silver ions on the surface of the synthesized polymer composite were presented. Under conditions of suspension polymerization, we synthesized micro-sized polystyrene-divinylbenzene PST–DVB granules (the first stage of synthesis), and then by the method of chemical oxidation polycondensation of aniline under the action of ammonium peroxodisulfate polyaniline particles of the composite PST–PAn were synthesized which were synthesized by us (the second stage of synthesis) in the presence in acidic aqueous solution of sodium dodecylbenzenesulfonate granules of copolymer of styrene with divinylbenzene. The average diameter of the granules of the copolymer (PST–DVB), according to granulometric analysis, had numerical values within the range of 100–650  $\mu\text{m}$ .

Based on the IR spectroscopic studies of the chemical structure of the samples obtained, we conclude that there is a possibility of formation of partially penetrating polymer networks in synthesized composites (PAn-crosslinked polystyrene) and the presence of interactions between macromolecular polymer chains. Obviously, aniline penetrates from the solution into a polymeric polystyrene net (swelling process) and then aniline is polymerized by the action of ammonium peroxodisulfate, forming semipermeable spatial networks of these polymers. The processes of adsorption of silver ions on composite granules are investigated. The method of CEM using a raster microscope REMMA-102-02 shows the presence of adsorbed silver on the surface of the granules. The content of silver ions in  $\text{AgNO}_3$  solution before and after adsorption on the surface of synthesized polymeric composites (potentiometric titration method) was determined and the mechanism of adsorption of silver on the surface of a polyaniline adsorbent was discussed.

*Keywords:* polyaniline, polystyrene, composite, adsorption of  $\text{Ag}^+$ .

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019