

УДК 691.175.2:661.183.3

Г.І. Хованець ^а, О.Ю. Макідо ^а, Т.Я. Покинсьброда ^а, О.Г. Курилець ^б**СИНТЕЗ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ДИМЕТАКРИЛАТ–ФЕРИТ КОБАЛЬТУ**^а Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна^б Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

Встановлено вплив структури ПАР на кінетику фотоініційованої полімеризації металонаповнених полімерних композитів у тонких плівках до глибоких конверсій та їх адсорбційні властивості щодо органічних барвників як забруднювачів стічних вод. Методом УФ-ініційованої 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-оном (IR 651) радикальної полімеризації *in situ* були отримані металополімерні композити на основі полімерної матриці триетиленглікольдиметаакрилату (ТГМ-3) та попередньо синтезованих наночастинок фериту кобальту (CoFe_2O_4), які мають виражені магнітні властивості. Для рівномірного розподілу наночастинок CoFe_2O_4 в полімерній матриці та збільшення її пористості при синтезі використовували ПАР різної природи – синтетичний (додецилсульфат натрію) та натуральний (рамно-ліпід). На основі експериментальних даних визначено основні кінетичні параметри процесу фотополімеризації: максимальну швидкість полімеризації на стадії автоприскорення та відповідні їй конверсію і час її досягнення, а також оптимальну товщину фотокомпозитів та вплив на дані параметри структури ПАР. Синтезовані металонаповнені полімерні композити прозорі, міцні, еластичні, однорідні за структурою. Проведено дослідження адсорбційних властивостей одержаних плівок на основі металополімерного композиту у модельному розчині органічного барвника метиленового синього. Визначено, що адсорбційні властивості плівок майже не залежать від природи ПАР, а ступінь вилучення метиленового синього для них досягає 90–94%, що свідчить про хороші адсорбційні властивості композитів та високу спорідненість адсорбера до даного барвника. Крім наявності адсорбційних властивостей, дані плівки є магнітосепарабельні, що дозволяє легко вилучати їх з середовища та робить перспективними у процесах відновлення водних ресурсів.

Ключові слова: металонаповнені полімерні композити, фотоініційована полімеризація, ТГМ-3– CoFe_2O_4 , ПАР, метиленовий синій, кінетика, адсорбція.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-164-1-145-156

Вступ

В даний час активно розробляються нові способи одержання та досліджуються властивості різних полімернаповнених композитів. Вони

мають великий потенціал для практичного використання в найрізноманітніших галузях завдяки своїм унікальним властивостям, таким як висока міцність, легкість, стійкість до корозії та хімічних

© Г.І. Хованець, О.Ю. Макідо, Т.Я. Покинсьброда, О.Г. Курилець, 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Synthesis and adsorption properties of metal-filled polymer composites based on the dimethacrylate–cobalt ferrite system

речовин, а також можливість модифікації властивостей. Зокрема, металонаповнені полімерні композити використовуються для створення різних типів нагрівачів, електродів, сенсорів, захисних покриттів від електромагнітного випромінювання, вогнезахисних, каталітичних та адсорбційних матеріалів, тощо. Металонаповнені полімерні композити – це матеріали, які складаються з полімерної матриці (основа) та металевого наповнювача (порошки, частинки, волокна). Ці композити поєднують в собі властивості полімерів (механічна стійкість, легкість, гнучкість, діелектричні властивості) та металів (міцність, електропровідність, теплопровідність, магнітні властивості) залежно від типу та кількості металевого наповнювача та полімерної матриці. Коло створених і перспективних полімернаповнених композиційних матеріалів надзвичайно широке в зв'язку з можливістю варіювати компоненти, структуру, технологію, як і сфери їх застосування поряд із зниженням вартості матеріалів і виробничих процесів [1,2].

Особливий клас композиційних полімерних матеріалів представляють полімерні нанокомпозити. Як добавка до полімерної матриці в них використовуються різні як за хімічним складом, так і морфологією окремих елементів наповнювачі. Відмінною особливістю даних наповнювачів є розмір елементів, що їх складають (часток, пластин, волокон тощо), який переважно повинен бути менше 100 нм. Властивості композитів такого типу можуть змінюватися при дуже малих змінах концентрації наповнювача завдяки його великій питомій поверхні та інтенсивній міжмолекулярній взаємодії з полімером [3,4].

Серед дисперсних наповнювачів особливе місце займають металічні порошки: металеві, мідні, алюмінієві та інших металів і сплавів. Їх введення у полімерну матрицю дозволяє знизити коефіцієнт тертя, вологопроникність, електроопір й одночасно підвищити теплопровідність, стійкість до іонізуючого опромінювання, надати певних магнітних властивостей полімерним композитним матеріалам та ін. Крім того, металеві порошки підвищують жорсткість та міцність композитів при стисненні, зменшують коефіцієнт термічного розширення і відповідно усадку при отвердженні матриці [5].

Феритові наночастинки, на сьогодні, становлять великий інтерес в науковому аспекті. Наноферити є перспективними матеріалами завдяки широкому спектру застосувань в сучасній науці і технології. Останнім часом вони привертають значну увагу дослідників завдяки своїм

структурним, магнітним та електричним властивостям [6]. Крім того, їх магнітні властивості можна контролювати з урахуванням практичного застосування шляхом правильного вибору декількох двохвалентних катіонів та їх співвідношення в структурі феритів. Нанорозмірні порошки відкрили новий напрям у фізичному матеріалознавстві, а потреба у матеріалах з високим питомим опором призвела до синтезу феритів різного складу.

Нанодисперсний ферит кобальту (CoFe_2O_4), який ми використали як наповнювач при синтезі полімернаповнених композитів, відомий як магніто-твердий матеріал з високою коерцитивною силою, низькою намагніченістю, високою фізичною та хімічною стабільністю [7]. Ферит кобальту CoFe_2O_4 має структуру оберненої шпінелі, де іони Co^{2+} мають схильність до октаедричних позицій. Змінюючи розміри, форму, склад і будову наночастинок фериту, можна в певних межах керувати магнітними характеристиками матеріалів на їх основі.

Олігоефіракрилат ТГМ-3 (диметакриловий ефір триетиленгліколя) – це гідрофільний, мало-в'язкий, нетоксичний біфункціональний метакриловий мономер (реактопласт), який може використовуватися і як зшиваючий агент у композиті. Надає полімеру адгезію, стійкість до атмосферної дії, високий ступінь зшивання, гнучкість, покращену удароміцність, гідрофільність, термостійкість і стійкість до стирання. Сітчастий ТГМ-3 покращує міцність зчеплення та в'язкість полімерного композиту [8]. Ствердження цих в'язучих відбувається за механізмом радикально-ланцюгової полімеризації, яка ініціюється нагріванням, опромінюванням або вільними радикалами з утворенням тільки вуглець-вуглецевих зв'язків без виділення низькомолекулярних сполук та ґрунтується на активації та розкритті подвійних зв'язків і формуванні сітчастої структури полімеру [9].

Отже, металовмісні полімерні композити, зокрема, на основі диметакрилатних полімерів і фериту кобальту, поєднують бажані властивості полімерної матриці (наприклад: гнучкість, технологічність) з магнітними характеристиками наночастинок CoFe_2O_4 . Забезпечення хорошої дисперсії та адгезії наночастинок фериту кобальту в полімерній матриці має вирішальне значення для оптимізації властивостей композиту.

В даній роботі надані результати досліджень впливу металоокисних частинок на будову полімерної матриці, на кінетику фотоініційованої полімеризації системи до глибоких конверсій та адсорбційні властивості одержаних металополімерних композитів. Для синтезу композиту був

використаний поліфункціональний сітчатий диметакрилат ТГМ-3, до якого додавали попередньо синтезований ферит кобальту та ПАР синтетичного (додецилсульфат натрію) та при-роднього (рамноліпід) походження. Введення ПАР при синтезі полімернаповнених композитів запобігає агломерації наночастинок CoFe_2O_4 та сприяє рівномірному їх розподілу в полімерній матриці і її пористості. Для дослідження особливостей кінетики процесу фотополімеризації систем ТГМ-3– CoFe_2O_4 проведено порівняння з кінетикою трьохвимірної полімеризації чистого мономера ТГМ-3+фото ініціатор IRGACURE 651.

Методика експерименту

Для досліджень використовували мономер триетиленглікольдиметакрилат (ТГМ-3) формули $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ марки х.ч. (Aldrich); фотоініціатор 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651) формули $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OCH}_3)_2-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ марки х.ч. (Fluka); залізо(III) нітрат нонагідрат формули $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки ч. (Сфера сім); кобальт(II) нітрат гексагідрат формули $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки ч. (Сфера сім); лимонна кислота моногідрат формули $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ марки х.ч. (Сфера сім); аміак водний 25%-ний формули NH_4OH марки х.ч.а. (Сфера сім). Мономер очищали змішуванням з попередньо активованим порошком Al_2O_3 і подальшим центрифугуванням.

В якості ПАР використовували: синтетичний ПАР – додецилсульфат натрію (NaDS) формули $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ марки ч. (Система Оптимум) та натуральний ПАР – рамноліпід (RL) формули $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_9$ (рис. 1).

Використані у роботі рамноліпіди (RL) одержані у Відділі біотехнології горючих копалин ВФХГК ІнФОВ НАНУ екстракцією із супернатанту культуральної рідини штаму *Pseudomonas* sp. PS-17.

Поверхнево-активні речовини біогенного походження (біоПАР, біосурфактанти) мають потенціал як заміників синтетичних ПАР. БіоПАР, одержані шляхом мікробного синтезу за викори-

стання субстратів, є екологічно безпечними та економічно вигідними. Ці речовини мають широкий діапазон функціональної активності, а також низку переваг порівняно із синтетичними: здатність до біодеструкції, низьку токсичність, активність, стабільність фізико-хімічних властивостей за різних температур, в широкому діапазоні кислотності рН і концентрацій солей. Рамноліпідні біосурфактанти за малих концентрацій ефективно істотно знижують поверхневий і міжфазний натяг водних розчинів, а також утворюють дрібнодисперсні та стабільні емульсії та використовуються як солюбілізатори та емульгатори [10].

Структуру синтезованого метало-органічного композиту на основі полімерної матриці триетиленглікольдиметакрилату та попередньо синтезованих наночастинок фериту кобальту підтверджували на основі FTIR-спектрів, знятих за допомогою спектрометра NICOLET 6700 (Thermo Fisher Scientific) з використанням техніки КВг (5% зразка в КВг). Вимірювання проводили в діапазоні $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ з роздільною здатністю 4 cm^{-1} .

Дослідження адсорбційних властивостей синтезованих металонаповнених полімерних композитів ТГМ-3– CoFe_2O_4 проводили на модельному розчині барвника метиленового синього (МС) формули $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ марки ч.д.а. (Сфера сім) як органічного забруднювача стічних вод. Приготування водного розчину МС проводили розчиненням визначеної кількості барвника у дистильованій воді за методикою, описаною в [11]. Процес адсорбції здійснювали за кімнатної температури без перемішування при початковій концентрації МС $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Відбір проб проводили через визначені проміжки часу до встановлення рівноваги. Зміну концентрації барвника МС у реакційній системі визначали спектрофотометричним методом за величиною оптичної густини розчину у скляній кюветі з товщиною шару 1 см при довжині хвилі 620 нм з використанням спектрофотометра Spekol 11.

Синтез наночастинок фериту кобальту

Попередній синтез наночастинок фериту ко-

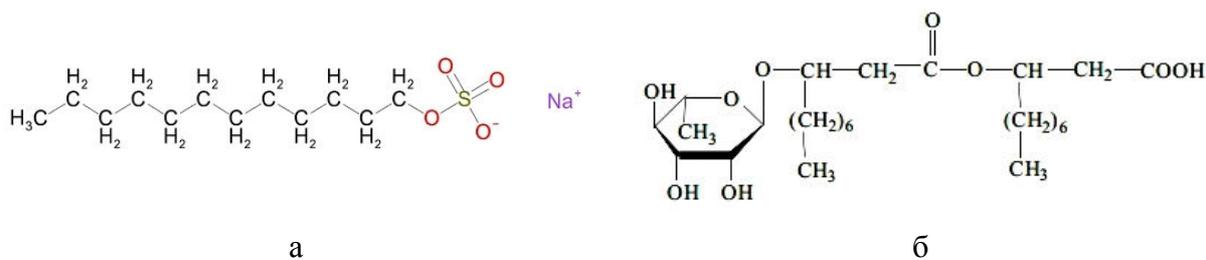
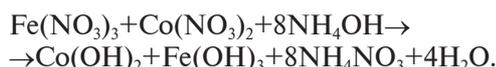


Рис. 1. Будова ПАР: а – додецилсульфат натрію; б – монорамноліпід

бальту (CoFe_2O_4), що характеризуються магнітними властивостями, проводили за допомогою методу співсаджень з розчину солей заліза та кобальту шляхом додавання гідроксиду амонію за присутності ПАР. Для синтезу були використані нітрати Fe(III) та Co(II) у співвідношенні 2:1, реакцію проводили при інтенсивному перемішуванні за температури 80°C .

Реакцію синтезу можна надати наступним рівнянням:



При додаванні у реакційне середовище ПАР (в даному випадку використовувалась лимонна кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) утворені гідроксиди заліза та кобальту переходять в розчинний стан у вигляді цитратів $(\text{FeCo-C}_6\text{H}_2\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, які при прожарюванні в атмосфері кисню розкладаються з утворенням частинок фериту кобальту з розвинутою питомою поверхнею та з яскраво вираженими магнітними властивостями (рис. 2) [12].

Синтез металонаповнених полімерних композитів

Метало-полімерні композити на основі полімерної матриці триетиленгліколь-диметакрилату (ТГМ-3) та попередньо синтезованих наночастинок фериту кобальту CoFe_2O_4 були отримані методом фотоініційованої радикальної полімеризації *in situ*.

Спочатку готувався розчин фотоініціатора 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651) у мономері (ТГМ-3), який слугував в по-



Рис. 2. Фото частинок фериту кобальту, одержаних після відпалу цитратів

дальшому для всіх систем в якості полімерної матриці. Вміст фотоініціатора у всіх випадках становив 2 мол.% з розрахунку на мономер. Для одержання металовмісних полімерних композитів вихідний розчин (ТГМ-3+IR 651) змішували з визначеною кількістю відповідного ПАР та феритом кобальту (CoFe_2O_4). Змішування проводили за кімнатної температури та додатково зразки обробляли УЗ для гомогенізації системи. Кількість введених ПАР та CoFe_2O_4 для всіх досліджуваних зразків складало 5 мас.%. Для порівняння досліджували: вихідний розчин ТГМ-3, ТГМ-3+ CoFe_2O_4 без ПАР та ТГМ-3+ CoFe_2O_4 +ПАР.

Кінетику стаціонарної фотополімеризації систем метало-полімерних композитів досліджували в тонких плівках, закритих від доступу кисню повітря покривним склом, з використанням лазерного інтерферометра під дією УФ-опромінення лампи ДРТ-400. Визначену кількість рідкої фотокомпозиції піддавали фотоініційованій полімеризації за кімнатної температури та постійної інтенсивності УФ-опромінення 17 Вт/м^2 до глибоких конверсій. Відносну інтегральну конверсію P оцінювали за відношенням поточної контракції шару фотокомпозиції до граничної контракції (при $t \rightarrow \infty$). Експериментальна похибка вимірювання лінійної усадки композицій становить $2,24 \cdot 10^{-7}$ м. Відносна похибка експерименту змінюється залежно від товщини плівки і становить 2–10%. Результати експерименту зображали у вигляді інтегральних кінетичних кривих «відносна конверсія P —час t (с)» та їхніх диференціальних анаморфоз. Статистичний аналіз отриманих кінетичних експериментальних кривих виконували з використанням програми ORIGIN. Для підвищення вірогідності отриманих експериментальних даних щодо кожної умови проведення експерименту отримували від трьох до п'яти кінетичних кривих, які потім усереднювали в форму однієї кінетичної кривої. Це пов'язано з флуктуаційною чутливістю процесу полімеризації, особливо на стадії автоприскорення [13].

Результати та обговорення

Кінетичні особливості фотоініційованої полімеризації систем металонаповнених полімерних композитів у тонких плівках до глибоких конверсій

Для аналізу та вибору оптимальних умов синтезу: впливу товщини фотокомпозиції, наповнювача – фериту кобальту і структури ПАР на кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації були побудовані кінетичні криві фотополімеризації синтезованих метало-полімерних композитів ТГМ-3/ CoFe_2O_4 та

ТГМ-3/CoFe₂O₄/ПАР на основі триетиленглікольдиметакрилату та фериту кобальту у порівнянні з чистим ТГМ-3+IRGACURE 651, зображені на рис. 3–8. Номери кривих на рис. 3–8 відповідають наступним номерам досліджуваної системи: **1** – чистий ТГМ-3+IR 651; **2** – ТГМ-3/CoFe₂O₄; **3** – ТГМ-3/CoFe₂O₄/NaDS; **4** – ТГМ-3/CoFe₂O₄/RL.

З наданих експериментальних даних видно, що усі інтегральні кінетичні криві метало-полімерних систем незалежно від товщини плівок, що полімеризуються, мають типовий S-подібний вигляд, як при гомополімеризації ТГМ-3, і складаються всього з двох ділянок: автоприскорення (також відомого як гель-ефект або ефект

Тром-мсдорфа-Норріша) і автогальмування [8,13]. Методом числового диференціювання інтегральних кінетичних кривих визначено максимальну швидкість W_0 полімеризації на стадії автоприскорення та відповідні їй конверсію P_0 і час t_0 її досягнення для всіх досліджуваних полімер-наповнених систем на основі ТГМ-3 та CoFe₂O₄.

Результати показали (рис. 3–8), що під час фотополімеризації досліджуваних систем при товщині фотокомпозиції 30–50 мкл додавання як наповнювача фериту кобальту CoFe₂O₄ практично не впливає на характер кінетичних кривих (крива 2), які мають S-подібний вигляд як при гомополімеризації ТГМ-3 (крива 1). При збільшенні товщини фотокомпозиції від 60 до

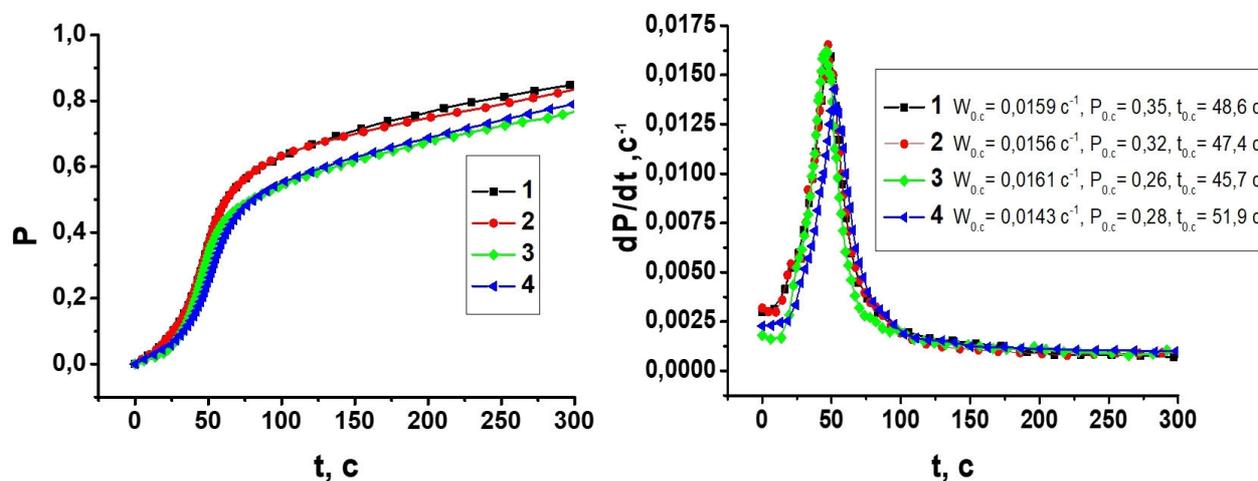


Рис. 3. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації систем за різного складу компонентів і товщини плівки $l=30$ мкл

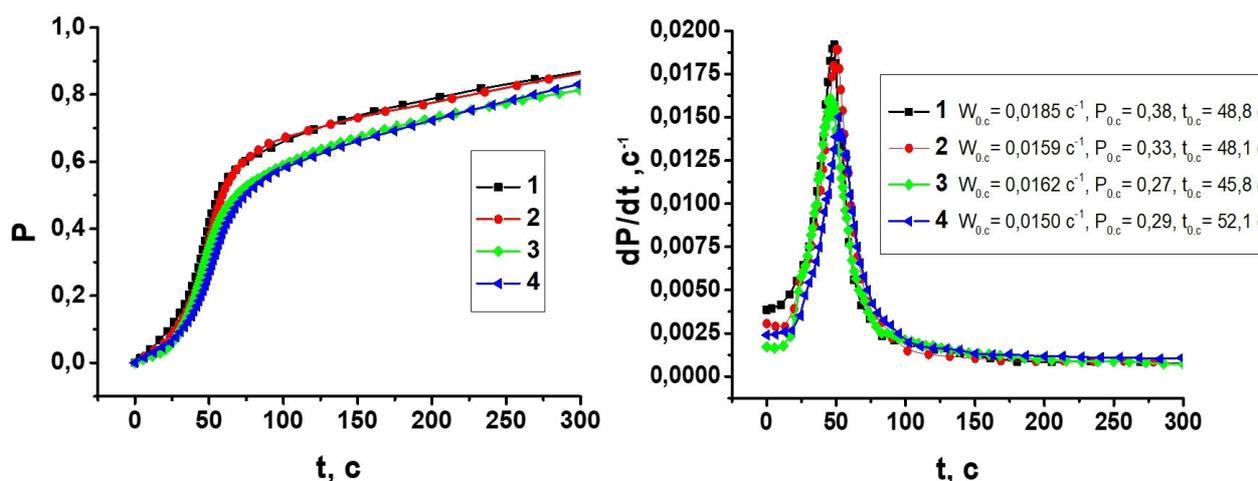


Рис. 4. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації систем за різного складу компонентів і товщини плівки $l=40$ мкл

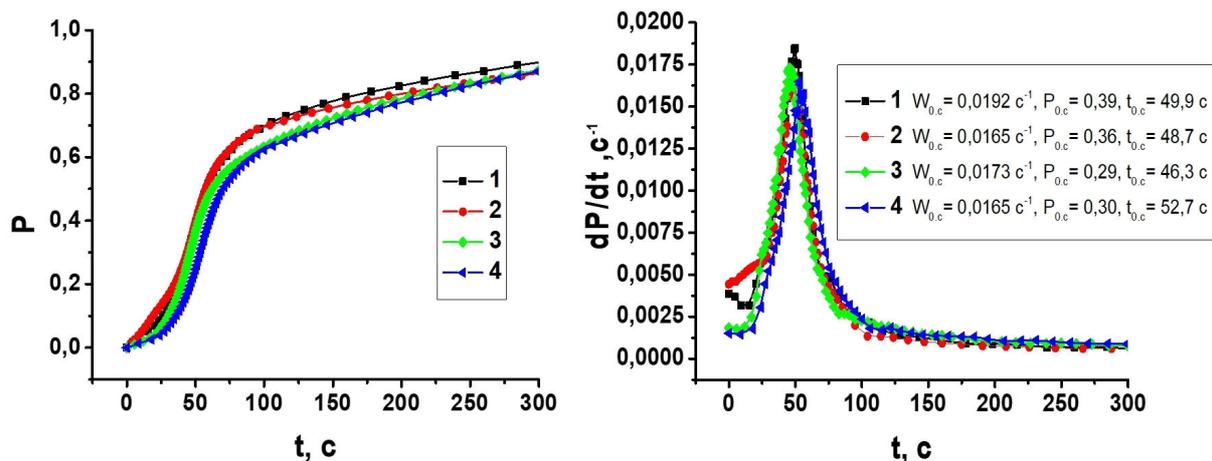


Рис. 5. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації систем за різного складу компонентів і товщини плівки $l=50$ мкл

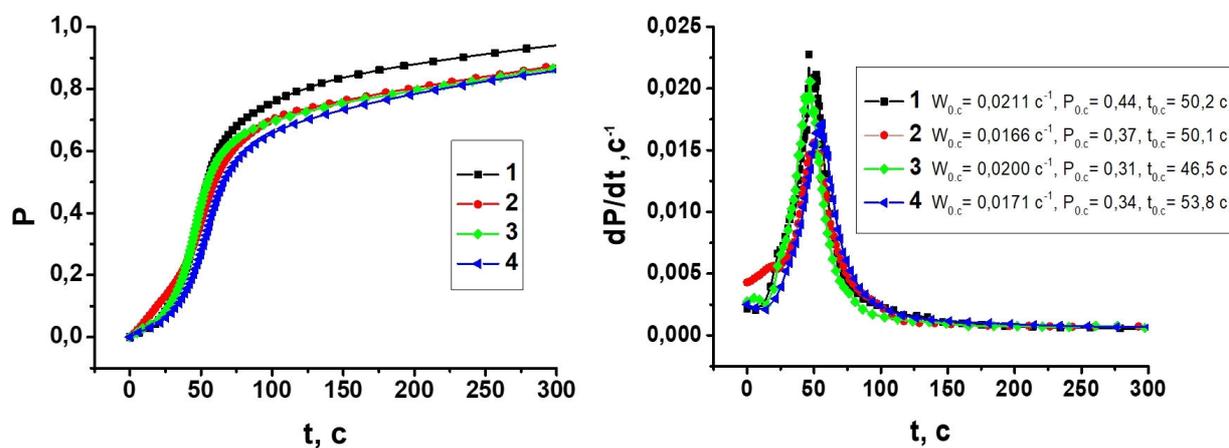


Рис. 6. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації систем за різного складу компонентів і товщини плівки $l=60$ мкл

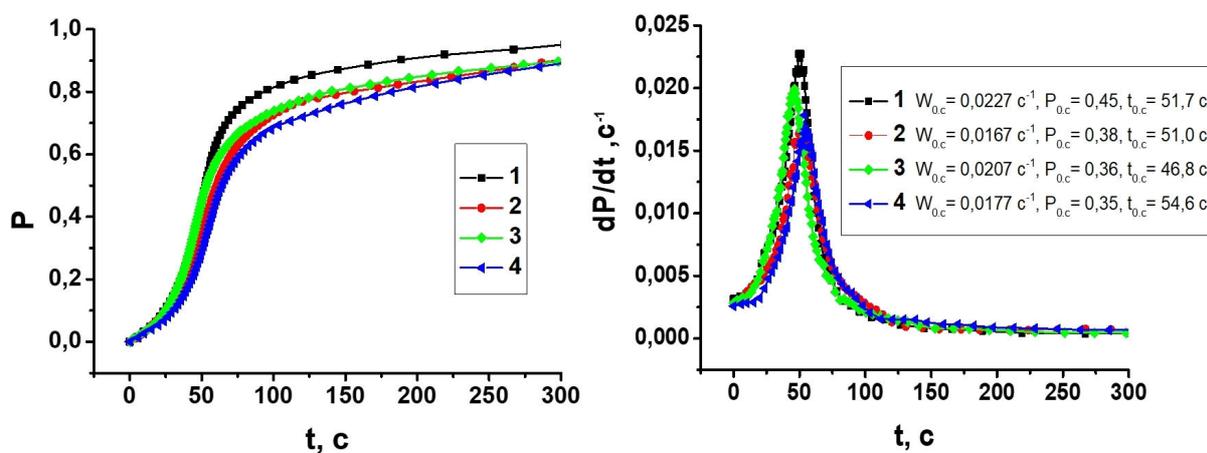


Рис. 7. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації систем за різного складу компонентів і товщини плівки $l=70$ мкл

80 мкл характер кривих різко змінюється: спостерігається різке зменшення максимальної швидкості W_0 та конверсії P_0 полімеризації на стадії автоприскорення при майже незмінному часі t_0 їх досягнення (крива 1) в порівнянні з системою 1 (крива 1).

Добавка ПАР різної природи у полімеризаційну систему ТГМ-3/CoFe₂O₄ впливає на характер кінетичних кривих (крива 3 і 4), які хоч і мають S-подібний вигляд як при гомополімеризації ТГМ-3 (крива 1) та мають меншу конверсію під час полімеризації при всій досліджуваній зміні товщини шару фотокомпозиції. При цьому спостерігається одна особливість: при полімеризації систем 3 і 4 максимальна швидкість W_0 полімеризації на стадії автоприскорення значно менша, ніж у системі 1 (при цьому W_0 для системи 3 більше W_0 для системи 4) при значному зниженні конверсії P_0 та різному часі t_0 їх досягнення. Час t_0 на стадії автоприскорення для системи 4 більше, ніж t_0 для систем 3 і 1 при всіх товщинах фотокомпозицій. Зокрема, час t_0 полімеризації системи 3 на стадії автоприскорення є найменшим з усіх досліджуваних систем.

Такий аналіз одержаних результатів можна пояснити тим, що, ймовірно, додавання CoFe₂O₄ у полімерну матрицю при збільшенні об'єму фотокомпозиції під час її полімеризації спричиняє стеричні перешкоди при збільшенні в'язкості полімеризаційної системи та молекулярної маси, зменшуючи конверсію та змінюючи домінування елементарних реакцій полімеризації – обриву полімерного ланцюга над ростом. Добавки ПАР різної природи у полімеризаційну систему ТГМ-3/CoFe₂O₄ мають начення розчинників. Такі

розчинники під час полімеризації беруть участь у наступних перетвореннях: перенесення кінетичного активного центру на розчинник, внаслідок чого макрорадикал інактивується та одночасно виникає новий. Їх називають активними і вони мають здатність до обриву зростаючого ланцюга полімеру з утворенням нестабільних радикалів, які в свою чергу ініціюють процес полімеризації мономеру [8,13].

Одержаний експериментальний матеріал дозволяє на основі концепції мікрогетерогенності системи, що полімеризується, описувати його згідно кінетичної моделі тривимірної фотоініційованої полімеризації до глибоких конверсій в рамках концепції двох реакційних зон з врахуванням особливостей полімеризації в кожній реакційній зоні [13]. Слід також врахувати описаний вище вплив ПАР та наповнювача на кінетичні закономірності фотополімеризації поліфункціонального метакрилату.

У сітчастому полімері розчинність мономера мала, тому процесом полімеризації в полімерній фазі можна знехтувати. Отже, процес полімеризації поліфункціонального мономеру реалізується в двох реакційних зонах: об'ємі рідкої мономерної фази (МФ), в якій практично відсутній розчинений полімер, і міжфазному шарі на границі МФ з твердою полімерною фазою (ПФ), в якій мала розчинність мономера.

В об'ємі рідкої МФ полімеризація проходить за класичною кінетичною схемою з квадратичним обривом ланцюга. Тому питома швидкість полімеризації в МФ описується відомим рівнянням Майо–Уоллінга.

Тверда ПФ на границі з рідкою МФ утво-

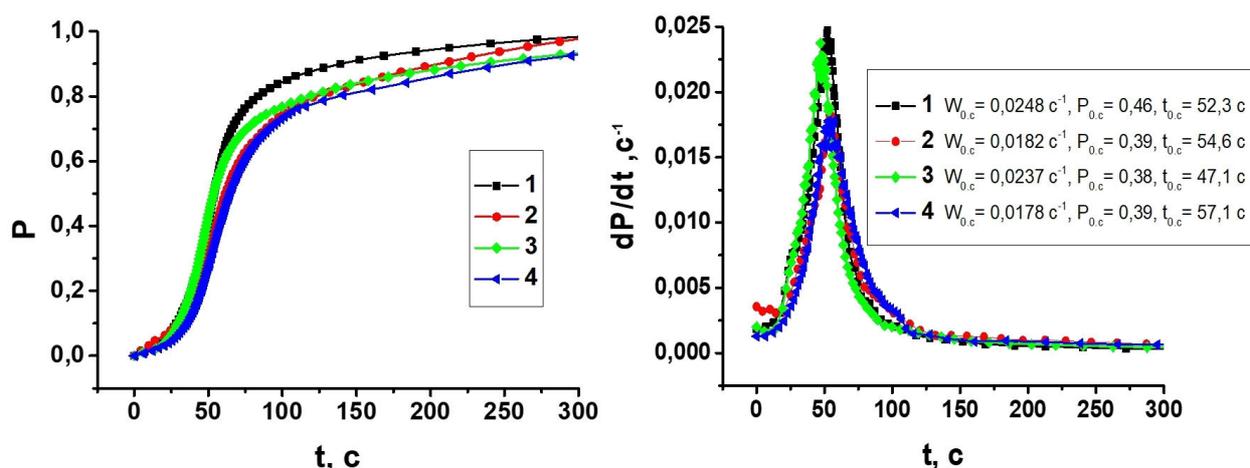


Рис. 8. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації систем за різного складу компонентів і товщини плівки $l=80$ мкл

рює жорстку структуру міжфазного шару. Тому в міжфазному шарі на границі МФ і ПФ сегментальна і трансмісійна рухомість макрорадикалів різко зменшується, збільшуючи значення дифузійного гальмування квадратичного обриву ланцюга. В той же час збільшується ймовірність захоплення або самозахоронення зростаючого макрорадикала в полімерній матриці. Тому приймається, що в міжфазному шарі обрив ланцюга є лінійним і проявляє себе як акт росту макрорадикала, який веде в пастку.

Характеристика композиту

Аналіз отриманих піків на ІЧ-спектрі композиту підтвердили наявність всіх заявлених фаз у композиті (рис. 9). На рис. 9а спектр показує смуги поглинання для коливань О–Н при 3523 см^{-1} , коливань С–Н в проміжку $2944\text{--}2873\text{ см}^{-1}$, коливань подвійних зв'язків С=О при 1722 см^{-1} та С=C при 1636 см^{-1} , С–О коливання при 1389 см^{-1} та 1351 см^{-1} , а також при 1113 см^{-1} для групи С–О–С. Всі ці піки поглинання є характерними для структури полімерної матриці триетилєнєлікольдиметакрилату (ТГМ-3) [14].

При введенні в полімерну матрицю попередньо синтезованих наночастинок фериту кобальту (CoFe_2O_4) на ІЧ-спектрі композиту спостерігаються додаткові піки (рис. 9б). Помітний пік при 513 см^{-1} пояснюється модами валентної вібрації зв'язків Fe–O та Co–O в магнітних частинках, а пік при 475 см^{-1} зумовлений коливанням оксиду металу в комплексі октаедричних груп $\text{Co(II)}\text{--O}_2$ і комплексі тетраедричних груп $\text{Fe(III)}\text{--O}_2$ фази фериту кобальту [15], що підтверджує наявність частинок фериту кобальту у полімерній матриці триетилєнєлікольдиметакрилату.

Адсорбційні властивості

Забруднення навколишнього середовища через стрімкий розвиток промисловості та індустріалізації на даний час є головною загрозою для

людства. Зокрема, забруднення стічних вод органічними барвниками є серйозною проблемою через їх токсичність та складність знебарвлення і розкладу. Одним із ефективних методів очищення стічних вод від таких забруднювачів є адсорбція органічних речовин. Тому нами було проведено визначення адсорбційної здатності синтезованих металовмісних полімерних композитів та кінетичних параметрів процесу на прикладі адсорбції барвника метиленового синього з водного розчину. Дослідження здійснювали для зразків з різним складом: ТГМ-3/ CoFe_2O_4 / NaDS (1); ТГМ-3/ CoFe_2O_4 / RL (2); ТГМ-3/ CoFe_2O_4 (3); чистий ТГМ-3 (4). На рис. 10 наведені кінетичні криві адсорбції МС для наданих складів метало-полімерних композитів.

Як видно з одержаних кінетичних кривих адсорбції МС для наданих складів метало-полімерних композитів, адсорбційні властивості проявляють зразки 1 та 2, на відміну від чистої полімерної матриці триетилєнєлікольдиметакрилату (зразок 4) та металоорганічного композиту, одержаного без введення ПАР (зразок 3). Можна зробити висновок, що введення ПАР при синтезі металоорганічного композиту не тільки покращує рівномірність розподілу частинок фериту кобальту у полімерній матриці, а й значно підвищує пористість одержаного матеріалу, що і впливає на його адсорбційні властивості.

Ефективність адсорбції розраховували за наступним рівнянням [7]

$$A_{\text{эф}} = \frac{C_0 - C_{\text{рівн}}}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Кількість адсорбованого барвника (величина адсорбції даного сорбента) визначали за формулою

$$\Gamma_{\text{рівн}} = \frac{(C_0 - C_{\text{рівн}}) \cdot M}{m} \cdot V, \quad (2)$$

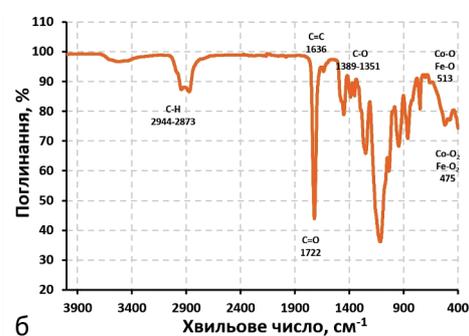
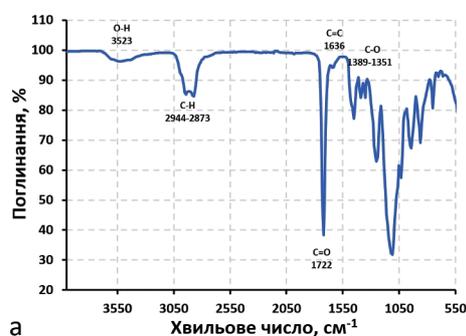


Рис. 9. FTIR спектри: а – чистий ТГМ-3; б – ТГМ-3/ CoFe_2O_4

де C_0 і $C_{\text{рівн}}$ – вихідна та рівноважна концентрація барвника МС у розчині (моль/л), відповідно; M – молярна маса барвника МС (моль/л); V – об'єм розчину (л); m – маса сорбента (г).

Отримані значення (табл. 1) підтверджують, що величина адсорбції композитів в першу чергу залежить від пористості матеріалу. Введення ПАР у кількості 5 мас. % під час синтезу метало-органічних композитів приводить до різкого зростання його пористості, що позитивно впливає на адсорбційні властивості матеріалу (зростання ефективності адсорбції більше ніж на порядок). Ступінь вилучення МС для них досягає 90–94%, що свідчить про хороші адсорбційні властивості композитів та високу спорідненість адсорбера до барвника метиленового синього. Хоча основні по-

казники процесу адсорбції для зразків з ПАР (рис. 10, табл. 1, зразки 1 та 2) є близькими, але значення ефективності процесу адсорбції та величини адсорбції МС вище у зразка 2, при синтезі якого використовували ПАР природного походження (рамноліпід). Таким чином можна зробити висновок, що на пористість матеріалу та адсорбційні властивості впливає не тільки наявність ПАР, а і його природа.

Дослідження кінетичних параметрів процесу адсорбції проводили для зразків 1 (ТГМ-3/CoFe₂O₄/NaDS) та 2 (ТГМ-3/CoFe₂O₄/RL).

Основні кінетичні параметри процесу адсорбції були визначені за теорією, що розглядає процес адсорбції з розчину як псевдохімічну рівноважну реакцію витиснення молекулами адсорбату

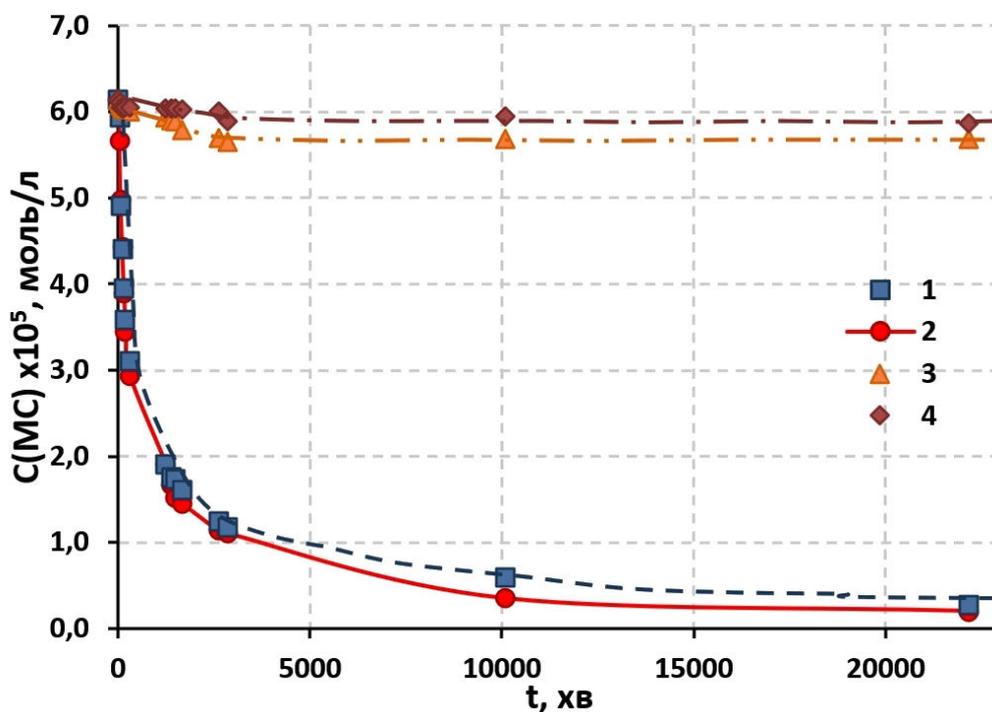


Рис. 10. Кінетичні криві адсорбції метиленового синього композитами на основі полімерної матриці триетиленглікольдиметакрилату (ТГМ-3): 1 – ТГМ-3/CoFe₂O₄/NaDS; 2 – ТГМ-3/CoFe₂O₄/RL; 3 – ТГМ-3/CoFe₂O₄; 4 – ТГМ-3

Таблиця 1

Основні параметри процесу адсорбції МС на поверхні металоорганічних композитів

Склад	$C_0 \cdot 10^5$, моль/л	$C_{\text{рівн}} \cdot 10^5$, моль/л	$A_{\text{еф}}$, %	$\Gamma_{\text{рівн}}$, мг/г
ТГМ-3/CoFe ₂ O ₄ /NaDS	6,1	0,59	90,37	1,36
ТГМ-3/CoFe ₂ O ₄ /RL	6,1	0,36	94,18	1,51
ТГМ-3/CoFe ₂ O ₄	6,1	5,68	7,42	0,11
ТГМ-3+IR 651	6,1	5,95	3,10	0,05

молекул розчинника з адсорбційних центрів на поверхні адсорбента [11].

Розрахунок виконували за рівнянням гетерогенної адсорбції з розчину

$$\ln \frac{C}{a+C} + \ln \frac{a+C_0}{C_0} = a \cdot k \cdot t, \quad (3)$$

де C – поточна концентрація барвника у розчині (моль/л), C_0 – початкова концентрація барвника у розчині (моль/л); a – константа для даного значення C_0 , що враховує долю зайнятих адсорбційних центрів молекулами МС; k – константа швидкості реакції; t – час реакції (хв).

Після підбору коефіцієнта a у рівнянні (3) для даної вихідної концентрації МС, були отримані лінійні залежності $\ln \frac{C}{a+C} = f(t)$, за якими визначені основні кінетичні параметри процесу для двох композитів (рис. 11, табл. 2).

Одержані прямі для кожного зразка (рис. 11, табл. 2) мають високі коефіцієнти кореляції (R^2), що свідчить про хорошу відповідність запропонованого рівняння для опису ізотерми ад-

сорбції МС металоорганічними композитами ТГМ-3/CoFe₂O₄/NaDS та ТГМ-3/CoFe₂O₄/RL. Параметри кінетики адсорбції відповідають запропонованій моделі псевдопершого порядку, за якою швидкість реакції пропорційна залишковій концентрації барвника у розчині та кількості адсорбційних центрів, зайнятих розчинником за умови, що адсорбція контролюється стадією дифузії [11].

Значення ступеня вилучення МС 90–94% для композитів, одержаних з додаванням ПАР, свідчить про їх хороші адсорбційні властивості незалежно від природи ПАР. Однак для зразків, одержаних з додаванням ПАР природного походження покращує їх адсорбційну ефективність на 4–5%.

Також слід зауважити, що введення наночастинок CoFe₂O₄ у полімерну матрицю триетилглікольдиметакрилату дозволяє отримати матеріал з хорошими магнітними властивостями. Такі плівки можуть бути легко вилучені з реакційного середовища для регенерації, що дозволить спростити процес очищення води від органічних забруднювачів. Все це разом з простотою та еко-

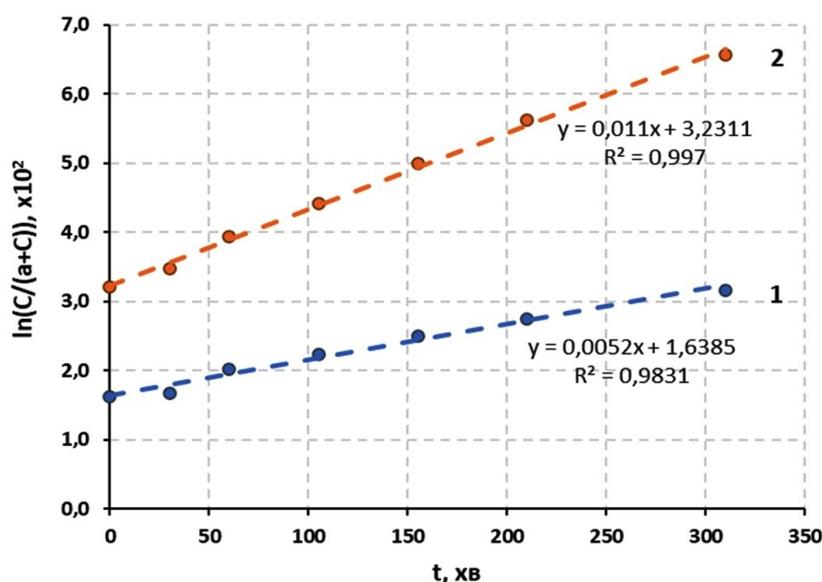


Рис. 11. Ізотерми адсорбції МС для метало-органічних композитів (вихідна концентрація $C_{MC}=6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л):
1 – ТГМ-3/CoFe₂O₄/NaDS; 2 – ТГМ-3/CoFe₂O₄/RL

Таблиця 2

Кінетичні параметри адсорбції МС на поверхні металоорганічних композитів

ПАР	$C_0 \cdot 10^5$, моль/л	k , хв ⁻¹	$\ln \frac{a+C_0}{C_0}$	$a \cdot 10^2$, моль/л	$A \cdot 10^{-4}$, л/моль	R^2
NaDS	6,1	50	0,85	1,62	1,60	0,9831
RL	6,1	50	0,81	3,21	1,58	0,997

логічністю технологічного процесу і легкістю виготовлення матеріалів заданої форми робить їх перспективними у процесах відновлення водних ресурсів.

Висновки

Здійснені дослідження показали, що введення ПАР в кількості 5 мас.% в процесі фотоініційованої полімеризації металоорганічних композитів на основі полімерної матриці триетиленглікольдиметакрилату та попередньо синтезованих наночастинок фериту кобальту (CoFe_2O_4) дозволяє отримати пористий матеріал з рівномірним розподілом їх в об'ємі полімерної матриці. Композити, отримані з додаванням ПАР характеризуються хорошими адсорбційними властивостями, про що свідчить високий ступінь вилучення барвника метиленового синього з розчину (до 90–94%), а введення ПАР природного походження покращує адсорбційну ефективність на 4–5%. Одержані плівки на основі метало-полімерного композиту характеризуються магнітними властивостями, тобто можуть бути легко вилучені з реакційного середовища для регенерації, простотою технологічного процесу і легкістю виготовлення матеріалів заданої форми, що робить їх перспективними у процесах відновлення водних ресурсів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Polymer composites filled with metal derivatives: a review of flame retardants* / Ilyas R.A., Sapuan S.M., Asyraf M.R.M., Dayana D.A.Z.N., Amelia J.J.N., Rani M.S.A., et al. // *Polymers*. – 2021. – Vol.13. – No. 11. – Art. No. 1701.
2. *The influence of the nature of a calcium-containing filler on the preparation and properties of osteoplastic porous composites* / Skorokhoda V., Semeniuk N., Dziaman I., Levytska Kh., Dudok G. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – No. 2. – P.101-108.
3. *Dantas de Oliveira A., Beatrice C.A.G.* Polymer nanocomposites with different types of nanofiller // *Nanocomposites – recent evolutions*. – IntechOpen, 2019.
4. *Regularities of obtaining silver nanoparticles in the presence of polyvinylpyrrolidone and their application for osteoplastic composites* / Semenyuk N., Dudok G., Skorokhoda T., Bratychak M., Sadova U., Skorokhoda V. // *Chem. Chem. Technol.* – 2022. – Vol.16. – No. 3. – P.404-410.
5. *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders* / Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. // *Eur. Polym. J.* – 2002. – Vol.38. – P.1887-1897.
6. *Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe_2O_4 : a first-principles study* / Hou Y.H., Zhao Y.J., Liu Z.W., Yu H.Y., Zhong X.C., Qiu W.Q., et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – Vol.43. – No. 44. – Art. No. 445003.
7. *Investigation of the adsorption properties of a new composite catalyst for the Fenton system* / Medvedevskikh Yu., Makido O., Khovanets' G., Karpenko O., Pokynbroda T., Yevchuk I., et al. // *Chem. Chem. Technol.* – 2024. – Vol.18. – No. 4. – P.474-484.
8. *Andrzejewska E.* Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers // *Prog. Polym. Sci.* – 2001. – Vol.26. – No. 4. – P.605-665.
9. *Radical chemistry in polymer science: an overview and recent advances* / Wang Z., Cui F., Sui Y., Yan J. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2023. – Vol.19. – P.1580-1603.
10. *Combined solutions using biosurfactants based on water-insoluble biologically active compounds* / Prokopalo A.M., Maziar I.V., Zayarnyuk N.Z., Krychkovska A.M., Karpenko O.V., Lubenets V.I. // *Chem. Techn. Appl. Subst.* – 2022. – Vol.5. – No. 1. – P.96-101.
11. *Investigation into the adsorption of methylene blue on the surface of a «core-shell» type catalyst for the Fenton system* / Makido O.Yu., Medvedevskikh Yu.G., Khovanets' G.I. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2020. – No. 6. – P.91-98.
12. *Makido O., Khovanets' G., Khavunko O.* Synthesis of catalysts based on magnetic particles CoFe_2O_4 // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* – 2021. – Vol.LXVI. – P.90-97.
13. *Khovanets' G.I., Medvedevskikh Yu.G., Yevchuk I.Yu.* Kinetics of photoinitiated copolymerization of bifunctional (meth)acrylates till high conversion and kinetic model of the processes // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem.* – 2010. – Vol.25. – P.172-182.
14. *Synthesis and characterization of triethylene glycol dimethacrylate nanocapsules used in a self-healing bonding resin* / Ouyang X., Huang X., Pan Q., Zuo C., Huang C., Yang X., et al. // *J. Dent.* – 2011. – Vol.39. – No. 12. – P.825-833.
15. *Habibi M.H., Parhizkar H.J.* FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy studies of the wet chemical (WC) route synthesized nano-structure CoFe_2O_4 from CoCl_2 and FeCl_3 // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2014. – Vol.127. – No. 5. – P.102-106.

Надійшла до редакції 28.07.2025

Надійшла після виправлення 28.08.2025

Прийнята до публікації 23.01.2026

Опублікована 25.02.2026

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF METAL-FILLED POLYMER COMPOSITES BASED ON THE DIMETHACRYLATE-COBALT FERRITE SYSTEM

G.I. Khovanets^{a,*,*}, O.Yu. Makido^a, T.Ya. Pokynbroda^a, O.G. Kurylets^b

^a Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

^b Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: khovanets_galyna@ukr.net

The influence of surfactant structure on the kinetics of photoinitiated polymerization of metal-filled polymer composites in thin films up to high conversions, and on their adsorption properties toward organic dyes as wastewater pollutants, was established. Metal–polymer composites based on a polymer matrix of triethylene glycol dimethacrylate (TGM-3) and pre-synthesized cobalt ferrite nanoparticles (CoFe₂O₄), which exhibit pronounced magnetic properties, were obtained by in situ UV-initiated radical polymerization using 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one (IR 651). To ensure uniform distribution of CoFe₂O₄ nanoparticles in the polymer matrix and to increase its porosity, surfactants of different types were used during synthesis: synthetic (sodium dodecyl sulfate) and natural (rhamnolipids). Based on experimental data, the main kinetic parameters of the photopolymerization process were determined: the maximum polymerization rate at the autoacceleration stage, the corresponding conversion, the time to reach it, the optimal thickness of the photocomposition, and the influence of surfactant structure on these parameters. The synthesized metal-filled polymer composites are transparent, strong, elastic, and homogeneous in structure. The adsorption properties of the obtained films were studied in a model solution of the organic dye methylene blue. It was determined that the adsorption properties of the films are almost independent of the nature of the surfactant, and the degree of methylene blue removal reaches 90–94%, which indicates good adsorption capacity of the composites and high affinity of the adsorbent for this dye. In addition to their adsorption properties, these films are magnetically separable, which allows them to be easily removed from aqueous media and makes them promising for water-resource restoration processes.

Keywords: metal-filled polymer composites; photoinitiated polymerization; TGM-3–CoFe₂O₄; surfactant; methylene blue; kinetics; adsorption.

REFERENCES

- Ilyas RA, Sapuan SM, Asyraf MRM, Dayana DAZN, Amelia JJN, Rani MSA, et al. Polymer composites filled with metal derivatives: a review of flame retardants. *Polymers*. 2021; 13: 1701. doi: 10.3390/polym13111701.
- Skorokhoda V, Semenyuk N, Dziaman I, Levytska Kh, Dudok G. The influence of the nature of a calcium-containing filler on the preparation and properties of osteoplastic porous composites. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (2): 101-108. (in Ukrainian).
- Dantas de Oliveira A, Beatrice CAG. Polymer nanocomposites with different types of nanofiller. In: Sivasankaran S, editor. *Nanocomposites – recent evolutions*. IntechOpen; 2018. doi: 10.5772/intechopen.81329.
- Semenyuk N, Dudok G, Skorokhoda T, Bratychak M, Sadova U, Skorokhoda V. Regularities of obtaining silver nanoparticles in the presence of polyvinylpyrrolidone and their application for osteoplastic composites. *Chem Chem Technol*. 2022; 16(3): 404-410. doi: 10.23939/chcht16.03.404.
- Mamunya YP, Davydenko VV, Pissis P, Lebedev EV. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Eur Polym J*. 2002; 38: 1887-1897. doi: 10.1016/S0014-3057(02)00064-2.
- Hou YH, Zhao YJ, Liu ZW, Yu HY, Zhong XC, Qiu WQ, et al. Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe₂O₄: a first-principles study. *J Phys D Appl Phys*. 2010; 43(44): 445003. doi: 10.1088/0022-3727/43/44/445003.
- Medvedevskikh Yu, Makido O, Khovanets' G, Karpenko O, Pokynbroda T, Yevchuk I, et al. Investigation of the adsorption properties of a new composite catalyst for the Fenton system. *Chem Chem Technol*. 2024; 18(4): 474-484. doi: 10.23939/chcht18.04.474.
- Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polym Sci*. 2001; 26: 605-665. doi: 10.1016/S0079-6700(01)00004-1.
- Wang Z, Cui F, Sui Y, Yan J. Radical chemistry in polymer science: an overview and recent advances. *Beilstein J Org Chem*. 2023; 19: 1580-1603. doi: 10.3762/bjoc.19.116.
- Prokopalo AM, Maziar IV, Zayarnyuk NZ, Krychkovska AM, Karpenko OV, Lubenets VI. Combined solutions using biosurfactants based on water-insoluble biologically active compounds. *Chem Technol Appl Subst*. 2022; 5(1): 96-101. (in Ukrainian). doi: 10.23939/ctas2022.01.096.
- Makido OYu, Medvedevskikh YuG, Khovanets' GI. Investigation into the adsorption of methylene blue on the surface of a «core–shell» type catalyst for the Fenton system. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020; 6(133): 91-98. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-91-98.
- Makido O, Khovanets' G, Khavunko O. Synthesis of catalysts based on magnetic particles CoFe₂O₄. *Proc Shevchenko Sci Soc Chem Sci*. 2021; LXVI: 90-97. (in Ukrainian). doi: 10.37827/ntsh.chem.2021.66.090.
- Khovanets' GI, Medvedevskikh YuG, Yevchuk IYu. Kinetics of photoinitiated copolymerization of bifunctional (meth)acrylates till high conversion and kinetic model of the processes. *Proc Shevchenko Sci Soc. Chem Biochem*. 2010; 25: 172-182. (in Ukrainian).
- Ouyang X, Huang X, Pan Q, Zuo C, Huang C, Yang X, et al. Synthesis and characterization of triethylene glycol dimethacrylate nanocapsules used in a self-healing bonding resin. *J Dent*. 2011; 39: 825-833. doi: 10.1016/j.jdent.2011.09.001.
- Habibi MH, Parhizkar HJ. FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy studies of the wet chemical (WC) route synthesized nano-structure CoFe₂O₄ from CoCl₂ and FeCl₃. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2014; 127: 102-106. doi: 10.1016/j.saa.2014.02.090.