

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Антоненко Аліни Володимирівни

**СИНТЕЗ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ
ПОЛІ(АМІНОСТИРОЛУ)/ПОЛІ(ОКСИСТИРОЛУ) ТА ЦИСТЕЇНУ**

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
“ _____ ” _____ 2021 р.

Савченко І. О.

АНОТАЦІЯ

Робота присвячена синтезу органо-мінеральних сорбентів на основі водонерозчинних комплексотвірних полімерів – полі(аміностиролу) та полі(оксистиролу), модифікованих *rac*-S-бензил-L-цистеїном. Будова полімерів доведена за допомогою ЯМР-спектроскопії, хімічний склад композитів досліджували ІЧ-спектроскопією, а наявність полімерного компоненту доводили за допомогою термогравіметричного аналізу. Отримані органо-мінеральні компоненти є перспективними як сорбенти для очищення води від благородних та важких металів.

ЗМІСТ

Умовні позначення.....	5
Вступ.....	6
РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ЛІТЕРТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	9
1.1 Загальна характеристика полімерних нанокомпозиційних матеріалів.....	9
1.2 Гібридні органо-неорганічні композити на основі силікагелю.....	11
1.3 Гібридні органо-неорганічні композити для очистки стічних вод від важких металів.....	16
1.4 Композити на основі Вос-S-бензил-L-цистеїну.....	29
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ.....	32
2.1. Вихідні речовини та матеріали.....	32
2.1.1 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу полі(аміностиролу).....	32
2.1.2 Методика синтезу полі(аміностиролу).....	32
2.1.3 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу полімеру AKS-1.....	33
2.1.4 Методика синтезу полімеру AKS-1.....	35
2.1.5 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу полімеру AKS-2.....	35
2.1.6 Методика синтезу полімеру AKS-2.....	37
2.1.7 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу органо- мінеральних композитів.....	38
2.1.8 Методика синтезу композиту SiO ₂ /AKS-1.....	38
2.1.9 Методика синтезу композиту SiO ₂ /AKS-2.....	38
2.2 Методи дослідження.....	38
2.2.1 ЯМР-спектроскопія.....	38

2.2.2 ІЧ-спектроскопія.....	39
2.2.3 Тонкошарова хроматографія.....	39
2.2.4 Термогравіметричний аналіз.....	39
РОЗДІЛ ІІІ. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ.....	41
Висновки.....	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	56

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

1. DTA – диференційний термічний аналіз;
2. TGA – термогравіметричний аналіз;
3. АВ – активоване вугілля;
4. АіБН – азобісізобутиронітрил;
5. БТКДА – 3,3', 4,4'-бензофенону тетракарбонowego диангідриду;
6. ДМАП – 4-диметиламінопіридин;
7. ДМСО – диметилсульфоксид;
8. ДЦК – 1,3-дициклогексилкарбодіімід;
9. ІЧ-спектроскопія – інфрачервона спектроскопія;
10. ПАЕА – полі [N- (α -аміноетилен) акриламід];
11. ПАК – полі (акрилова кислота);
12. ПАО – полі (амідоксим);
13. ПВА – полі (вініламін);
14. ПКМ – полімерні композиційні матеріали;
15. ТГФ – тетрагідрофуран;
16. ТКМ – тіокетон Міхлера;
17. ТМС – тетраметилсилан;
18. ТШХ – тонкошарова хроматографія;
19. УФ-випромінювання – ультрафіолетове випромінювання;
20. ЯМР – ядерно-магнітний резонанс;

ВСТУП

Сьогодні надзвичайно актуальним стає забезпечення максимально можливого захисту навколишнього середовища від промислових об'єктів, які, споживаючи величезну кількість природних ресурсів, є потужними джерелами забруднення. Чимало шкоди зазнає гідросфера нашої планети. Наприклад, за даними американської дослідної компанії у водопроводах жителів США, де діє Закон про безпечну питну воду (1974 р), були виявлені потенційно шкідливі забруднювачі - від миш'яку до міді і свинцю [1].

Вже понад два десятиліття досліджуються полімерні композиційні матеріали, завданням яких є адсорбція важких металів. У нашій роботі розглядається синтез композитів, в основі яких – водонерозчинні полімери, модифіковані комплексотвірною складовою – *trans*-S-бензил-L-цистеїном, що в майбутньому можуть бути використані для очищення води від благородних та важких металів. Полімери, що наносились на силікагель, містили групи зчеплення -ОН та -NH₂, тому як неорганічну складову було обрано не модифікований хімічно силікагель, що зменшує собівартість синтезу. Полімер з комплексотвірною складовою механічно наносили на SiO₂, порівняно з останніми розробками наших вчених [2], які формували композити *in situ* (Рис.1).

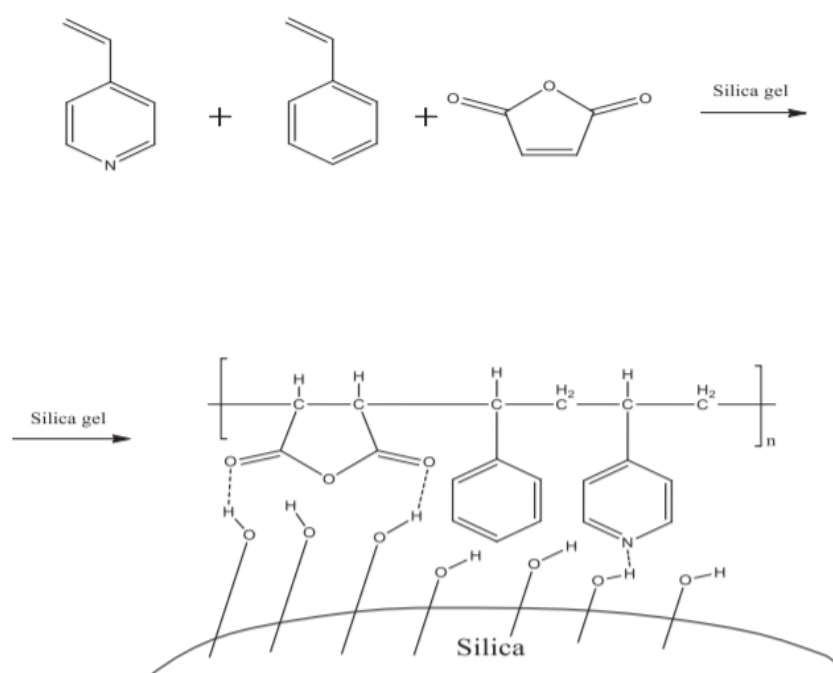


Рис.1 Схема *in situ* іммобілізації кополімеру полі (4-вінілпіридин-костирол-ко-малеїнового ангідриду) на поверхні силікагелю.

Нами запропоновані наступні моделі іммобілізації модифікованих полімерів на поверхні силікагелю (Рис.2)

Завершальною метою роботи має бути дослідження адсорбційних властивостей різних хімічних форм композиту, а саме: композиту із захищеною тіольною та незахищеною аміногрупою, композиту із захищеною аміногрупою та незахищеною тіольною групою, композиту з обома незахищеними групами (Рис.3)

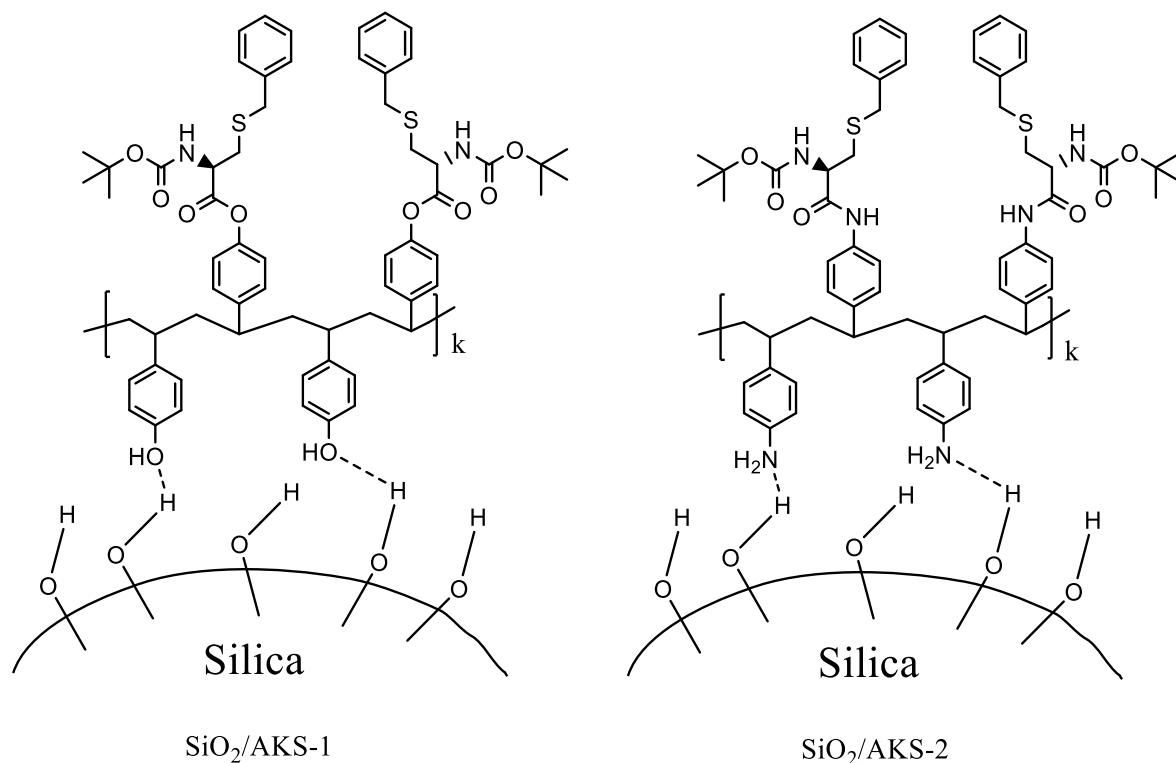


Рис.2 Змодельований вигляд синтезованих композитів.

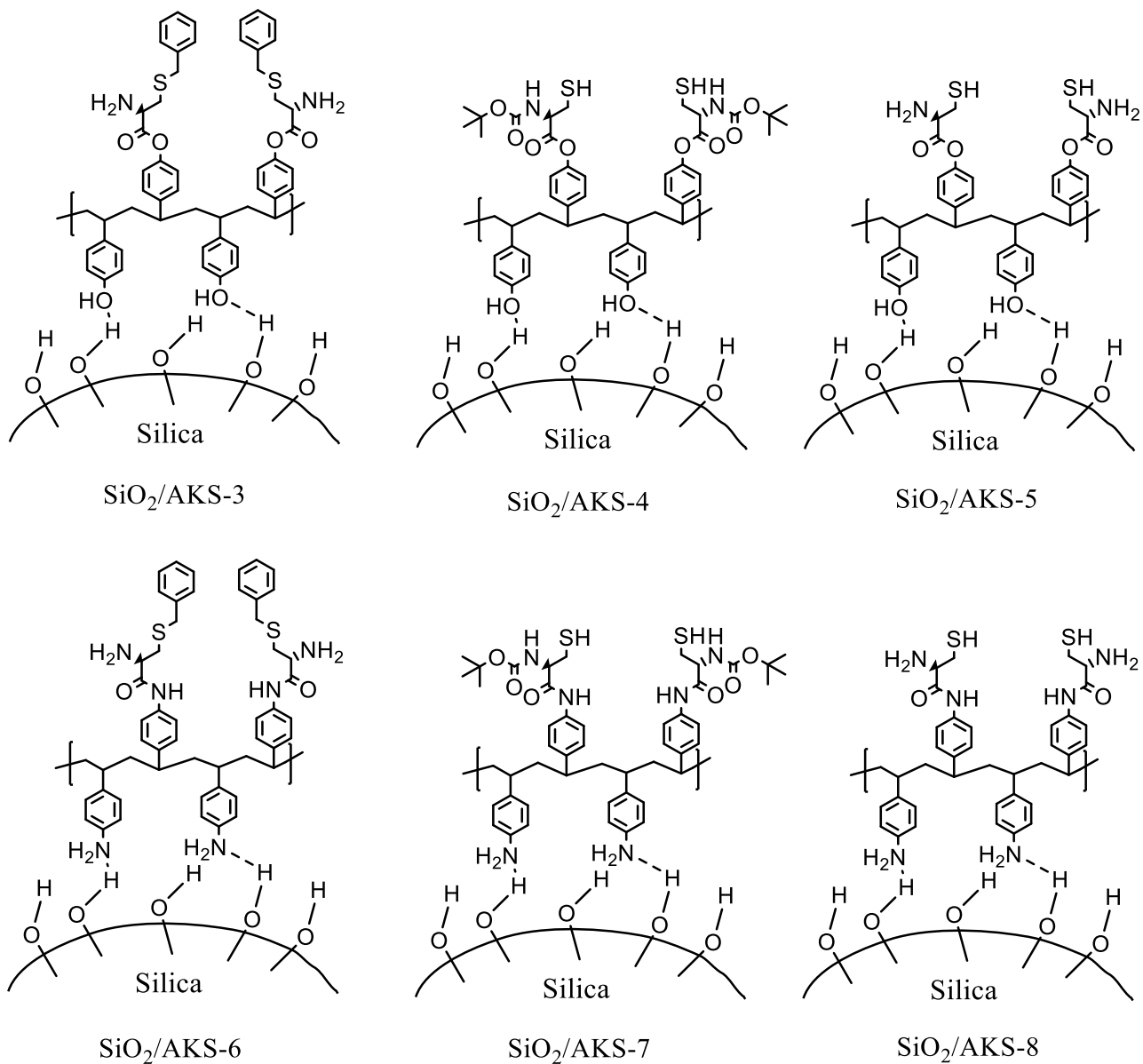


Рис.3 Хімічні форми композитів, які ми маємо на меті дослідити.

РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Загальна характеристика полімерних нанокомпозиційних матеріалів

У сучасному світі в багатьох областях людської діяльності на зміну природних матеріалів прийшли синтетичні, які отримали своє широке поширення за рахунок більш низької вартості і великої різноманітності властивостей. Іншою важливою перевагою синтетичних матеріалів є можливість подальшого вдосконалення існуючих, створення нових матеріалів і технологій їх отримання шляхом підбору сировинних матеріалів, їх співвідношення в сировинній суміші, званої композицією, і технологічних параметрів. Це дозволяє оптимізувати властивості синтетичних матеріалів під конкретні умови експлуатації і розширити можливості їх використання шляхом отримання матеріалів з набором нових технологічних і експлуатаційних властивостей. [3].

Найперспективнішими з точки зору подальшого розвитку технологій отримання і подальшого застосування є композиційні матеріали або композити, до яких відносяться матеріали, що складаються з двох або більше компонентів, кількість яких має бути пропорційною і призводити до утворення необхідних структур і, як наслідок, властивостей. При цьому один з компонентів, що називається матрицею, займає в матеріалі суцільну фазу, в якій розподілені інші компоненти, що зветься наповнювачами. Останнім часом все більшого поширення і розвитку отримують полімерні композиційні матеріали (ПКМ), в яких в якості матриці виступає полімер в чистому вигляді або полімерне волокно. Полімерним волокном вважається композиція на основі полімеру з додаванням різних добавок, таких як пластифікатори, стабілізатори, розчинники та ін. [4]. Таке поширення ПКМ пояснюється великою різноманітністю видів полімерів і властивостей, які вони передають одержуваним композиційним матеріалам, а також простою технологією переробки і хорошою сполучною здатністю [5].

Найбільш загальна класифікація поділяє ПКМ на композиційні матеріали з термореактивними (реактопластичними) і термопластичними матрицями.

Переваги та недоліки цих видів матриць і композитів на їх основі аналогічні перевагам і недолікам реактопластів і термопластів. Реактопласти відрізняються більш високою міцністю, теплостійкістю і хімічною стійкістю, низькою в'язкістю, хорошими змочуваністю і адгезією. Термопласти в свою чергу характеризуються більш високими ударною в'язкістю, тріщиностійкістю, нижчими, ніж у реактопластів, залишковими напруженнями і хімічної усадкою, а також можливістю вторинної переробки і відсутністю виділення розчинників. Крім того, для реактопластів характерні крихкість і більш тривалий, через протікання реакцій затвердіння, цикл формування, в той час як для термопластів характерні необмежена життєздатність сировини і напівфабрикатів через відсутність реакцій затвердіння. Однак при цьому термопласти відрізняються більш швидким старінням [6], більш високою в'язкістю розчинів і розплавів. Також слід враховувати, що термопласти поділяють на аморфні та частково кристалічні полімери. Для полімерів кристалічної структури характерні більш високі міцність, теплостійкість і хімічна стійкість, а для полімерів аморфної структури характерні більш висока еластичність, ізотропія властивостей і високий коефіцієнт поверхневого тертя [4].

За іншою загальною класифікацією сучасні ПКМ в залежності від типу застосовуваного наповнювача розділяються на дисперсно-наповнені, звані також дисперсно-зміцненими, і армовані, які поділяють на волокнисті і листові. Залежно від ступеня заповнення сучасні ПКМ поділяють на малонаповнені (за одними джерелами до 20% наповнювача, по іншим 50-70% наповнювача) і багатонаповнені (за одними джерелами до 95% наповнювача, по іншим 70-87% наповнювача), а також на низькоармовані, армовані, високоармовані (50-96% наповнювача) і граничноармовані (до 98% наповнювача) [7]. У зв'язку з більш високими фізико-механічними характеристиками армовані ПКМ в основному застосовують як конструкційні матеріали, а дисперсні ПКМ більш широко застосовуються в якості функціональних: електротехнічних, оптичних, фрикційних і антифрикційних, тепло-, звуко- і газоізоляційних. Як і у випадку

з матеріалами матриць, можливе комбінування різних наповнювачів з отриманням гібридних наповнювачів.

Дослідження полімерних композитів було запропоновано через потребу в матеріалах з кращими адсорбційними та відштовхувальними характеристиками іонів металів, барвників та інших токсичних забруднювачів. Полімери, що використовуються для цих композитів, в основному класифікуються на основі джерела (природні та синтетичні полімери), а також на основі структури (лінійні, розгалужені та зшиті полімери).

Композити полімерної матриці можуть мати як матрицю органічний або неорганічний полімер, а в якості армуючого матеріалу - коротке або суцільне волокно, частинки від декількох міліметрів до нанометрового діапазону. Полімерна матриця служить для міцного скріплення волокон, передачі навантажень на них та рівномірного розподілу навантаження, прикладеного на них. З іншого боку, волокна функціонують як основний несучий компонент внаслідок їх більшої міцності. Залежно від того, якими характеристиками мають володіти отримані композити, обирають відповідні вихідні речовини. Таким чином, вони разом забезпечують ряд виняткових властивостей. [5, 8, 9]. Ці властивості роблять ПМК затребуваним композитним типом у багатьох галузях, таких як автомобільна, аерокосмічна, медична, цивільна, електронна, комунікаційна, спортивна, морська, військова, енергетична, промислова, будівельна та різноманітна побутова техніка [10].

1.2 Гібридні органо-неорганічні композити на основі силікагелю

В даний час органо-неорганічні полімерні наноккомпозити привертають підвищену увагу завдяки своїм унікальним властивостям: механічним, магнітним, оптоелектронним, хімічною стійкістю, стійкістю до УФ-випромінювання. Відомо що комбінація компонентів різної хімічної природи може призводити до утворення матеріалу з поліпшеними характеристиками порівняно з окремо взятими складовими. Вплив наповнювача на властивості композитів залежить від концентрації, розміру часток, ступеня їх агрегації, а також характеру взаємодії з полімером. Останнім часом широкого поширення

набув новий клас композиційних матеріалів, в яких масштабний рівень розмірів індивідуальних компонентів досягає нанометрового діапазону (нанокомпозити).

Серед великого числа нанодисперсних наповнювачів полімерних матриць при отриманні композиційних матеріалів пильну увагу привертає до себе діоксид силіцію (SiO_2).

Кремній - це звичайний, особливо доступний матеріал навколо нас. Кремній і кисень є двома найпоширенішими елементами земної кори, і їх поєднання, діоксид кремнію, використовують в різних областях. Ентальпія зв'язку Si-O набагато більша, ніж у зв'язку C-O, що забезпечує термостабільність кремнезему, а більший кут та більша довжина зв'язку забезпечують його гнучкість. Крім того, неконденсовані групи OH (силанол) на поверхні кремнезему полегшують зв'язання діоксиду кремнію з іншими матеріалами, такими як органічні сполуки, оксиди металів та метали.

Кожен об'єкт взаємодіє з навколишнім середовищем через свою поверхню. Хімічна модифікація твердих поверхонь (оксиди металів, цеоліти, магнітні наночастинки, колоїдний вуглець, тощо) шляхом створення нових функціональних груп дозволяє отримати матеріали з новими властивостями, які можна використовувати в нановиробництві, каталізі, нанолітографії, хроматографії тощо [11, 12]. Простим методом для контролю і проектування певних властивостей є адсорбція поліелектролітів, одношарова або багатошарова, на різні види твердих матеріалів. Ланцюги поліелектролітів адсорбуються на твердих поверхнях у конформації, що пов'язана з початковою конформацією макромолекули у розчині. При цьому збільшується щільність заряду, ланцюг стає натягнутим, що призводить до лінійної конформації у розчині. При високій концентрації поліелектролітів макромолекули утворюють скупчення, і на твердій поверхні може утворюватися багатошаровість [13-16].

Завдяки взаємодії діоксиду кремнію з відповідними матеріалами, композити полімеру та SiO_2 можуть бути багатозначно налаштовані для задоволення потреб нових передових технологій. Наприклад, було проведено дослідження щодо їх застосування в датчиках, фотоактивних матеріалах,

фільтрах, анодах в літій-іонних батареях, системах доставки ліків, каталізаторах та біосумісних матеріалах [17]. Нещодавні досягнення на основі кремнезему та полімерних композиційних матеріалів, що поєднують унікальні властивості неорганічних наповнювачів та органічних полімерів, широко досягнуті в наукових та промислових галузях.

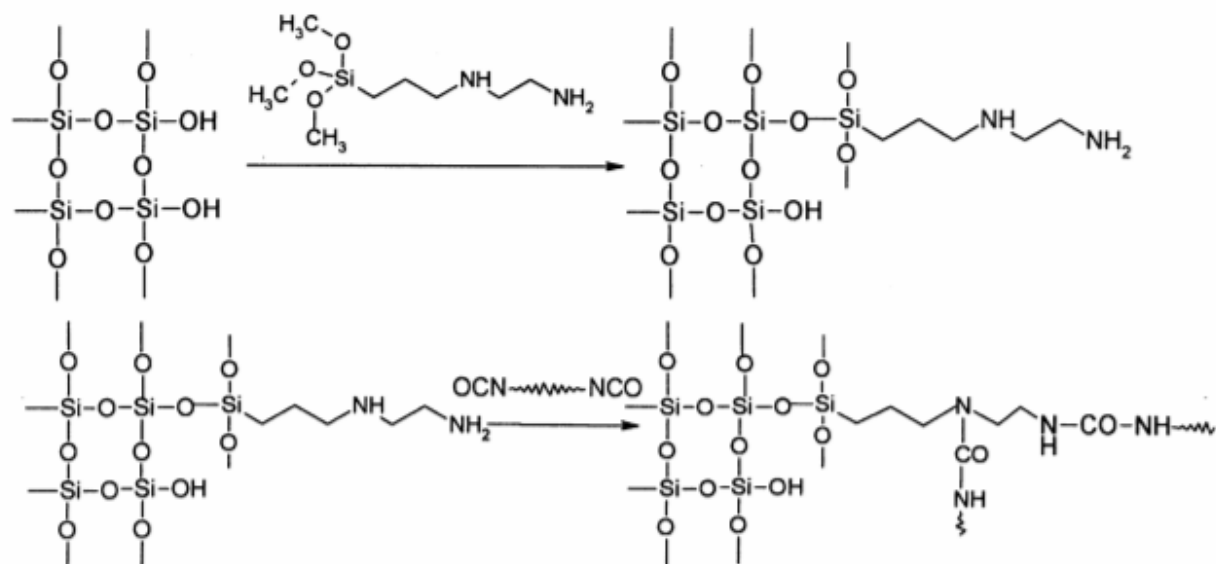


Рис. 4 Модифікація поверхні силікагелю щепленням N- (2-аміноетил) -3-амінопропілтриметоксисилану

Як вже було згадано раніше, ефективність формування гібридних систем на основі SiO₂ з поліпшеним комплексом властивостей безпосередньо пов'язана з наявністю на його поверхні певних функціональних груп, здатних утворювати ковалентно пов'язану структуру з органічним компонентом органо-неорганічного композиту. У роботі російських вчених [18] для забезпечення ефективної взаємодії між ізоціанатвмісним органічним полімером і неорганічним компонентом (SiO₂) Поверхню останнього функціоналізували щепленням N- (2-аміноетил) -3-амінопропілтриметоксисилану, що має в своїй структурі дві аміногрупи. На основі модифікованого SiO₂ синтезовані гібридні органо-неорганічні композити, в яких органічна і неорганічна складові хімічно пов'язані між собою за допомогою кремнійорганічного "спейсера" -NH-C(O)-NH- і -O-Si-O- зв'язками (Рис. 4). Наявність хімічної взаємодії між компонентами системи доведено методом ІЧ-спектроскопії.

У дисертації Пальшина [19] встановлено можливість використання орґано-кременистих наночастинок для синтезу нових композиційних матеріалів різної морфології. Стабілізація одержуваних надмолекулярних структур здійснюється за рахунок множинних водневих і / або іонних зв'язків з участю силанольних груп і донорних атомів орґанічних полімерів (Рис.5).

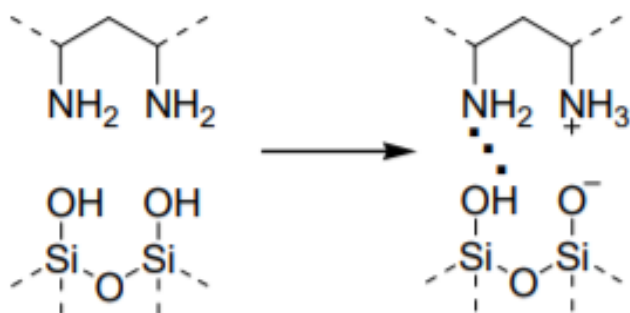


Рис. 5 Схема взаємодії силанольних груп з ПВА за рахунок іонних та водневих зв'язків.

Також гарний приклад використання неконденсованих груп кремнезему представлений у роботі Помогайла [20], де використали дисперсійну кополімеризацію мономерів, що містять тріалкоксисилільні групи, як метод синтезу нанокомпозиту (Рис. 6).

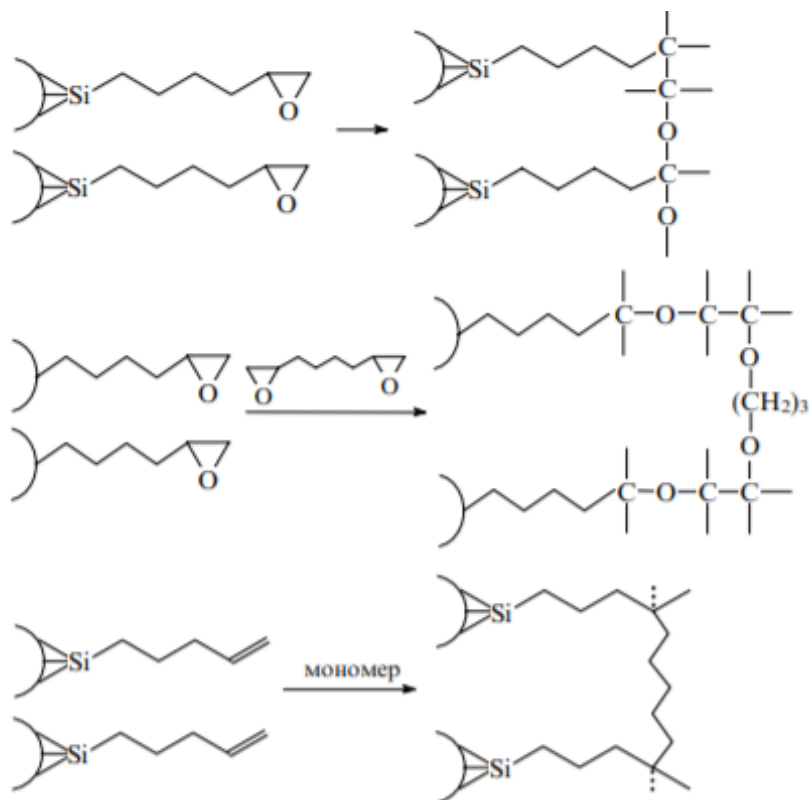


Рис. 6 Використання функціоналізованих силанів для зшивки орґанічних та неорґанічних компонентів системи.

Також проводять дослідження [22] орґано-неорґанічних золів SiO_2 - прекурсорів композиційних біокерамічних матеріалів. Завдання отримання кремнеземистого волокна із заданим ступенем гідрофобності викликає необхідність докладного вивчення поведінки метилтриетоксисилана в реакціях гідролізу і поліконденсації, як в чистому вигляді, так і в комбінації з етилсилікатом.

Особливо нанотехнологічні підходи до гібридних матеріалів дають нові можливості у розробці вдосконалених неорґанічно-орґанічних гібридних композитів для поліпшення їх загальних властивостей системи та розуміння міжфазної взаємодії та нанорозмірної гібридизації орґанічних полімерів та кремнеземних наповнювачів.

1.3 Гібридні орґано-неорґанічні композити для очистки стічних вод від важких металів

Щороку у світі накопичується величезна кількість стічних вод, що створює проблему ефективних методів водопостачання, тому очистка води дуже важлива. Адсорбція є одним з сучасних методів очищення стічних вод. Основними вимогами до оптимального адсорбенту поєднання екологічності, низької вартості та ефективності. З цієї точки зору композитні матеріали, що складаються з природного неорґанічного носія (наприклад, пористий алюмосилікат та орґанічний модифікатор, іммобілізований на його поверхні) є перспективними адсорбентами для видалення токсичних сполук з води. Полімерні матеріали з іонообмінними та комплексотвірними властивостями були нещодавно досліджені як неорґанічні модифікатори носіїв [23-25].

Полімери володіють регульованими властивостями, поліпшеною технологічністю, чудовою стабільністю, великою площею поверхні для швидкого знезараження, селективністю щодо усунення різних забруднювачів та зниження витрат на обробку води. Полімерно-полімерні композити надають можливість налаштування адсорбційних властивостей шляхом змішування, зшивання та функціоналізації поверхні. Основними перевагами цієї категорії композитів є простота приготування та застосування, висока хімічна

стабільність у важких умовах експлуатації, використання для видалення широкого спектра забруднюючих речовин та хороша придатність для повторного використання з високою адсорбційною здатністю. Однак, з іншого боку, головним недоліком все-таки залишається висока собівартість продукції.

Була досліджена [26-41] величезна кількість композитів на предмет адсорбції важких металів, в основі яких кремнезем, вуглець, графен, оксиди металів, глина, полімерні мембрани тощо.

2012 року була опублікована стаття [26], в якій описано синтез і фізико-хімічні властивості сорбентів на основі крупнодисперсного силікагелю, що містять 1, 2, 4 і 8 мас% нанометрових часток сполук Ag, для локалізації летких сполук радіоактивного йоду з пароповітряного середовища.

У роботі 2014 року [27] були досліджені наноструктурований оксид графіту, композити оксиду кремнію і графіту та наночастинки кремнезему для видалення іонів важких металів. Результати показали, що адсорбція важких металів наноструктурованим оксидом графіту спостерігається в наступному порядку: нікель > цинк > свинець > кадмій > хром. Оксид графіту є ефективним адсорбентом для видалення іонів нікелю з водних розчинів, отримані дані свідчать про одношаровий тип адсорбції. Композит оксиду кремнію / графіту (2: 3) є високоефективним адсорбуючим матеріалом для іонів важких металів і рекомендується використовувати в технологіях очищення води.

2016 року досліджувались [28] полімерні мембрани, основою яких був кополімер акрилонітрилу та стиролу, який готували методом полімеризації в розчині та виготовляли в нановолокна за допомогою техніки електровідтиску. Поляризація нановолокна була посилена групами карбонових кислот за допомогою простої хімічної модифікації. Одержане нановолокно мало однорідну та пористу структуру. Продемонстрована гарна ефективність в адсорбції основного фіолетового барвника (BV 14). Максимальна адсорбційна здатність барвника може досягати 67,11 мг / г, а адсорбційна рівновага була отримана менш ніж за 30 хв.

2018 року група вчених [29] розробила нанофільтраційну мембрану на основі оксиду графена, приготована за допомогою взаємодії комплексу з полі

(N, N-діетиламіноетилметакрилатом), що несе кінцеву групу пірену. Складені мембрани мають ряд ознак, потенційно привабливих для очищення води. По-перше, вони демонструють оборотну, газорегульовану водопроникність між станом закриття пор при стимуляції CO₂ та станом відкриття пор під час подачі Ar. Водопроникність залишається набагато вищою, ніж у чистої мембрани, навіть у стані закритих пор. По-друге, відділення молекул органічного барвника у воді за допомогою цієї мембрани виявилось набагато ефективнішим, ніж використання чистої мембрани.

Також були розроблені та досліджені [30] нанокомпозитні мембрани з використанням монтморилоніту (глинистий матеріал) з модифікованим всередині плівки полі (вініловим спиртом) з пористим полісульфоном. Мембрани модифікували шляхом включення полі (4-стиренсульфонової кислоти-ко-малеїнової кислоти) для отримання функціоналізованої глини. Групи малеїнової кислоти навколо шарів монтморилоніту сприяли хорошій дисперсії всередині плівки полі (вінілового спирту) (Рис.8). Вивчено проникні властивості мембранних зразків для Na₂SO₄ та фармацевтичних препаратів - цефалексину, амоксициліну та ібупрофену. Модифікована нанокомпозитна мембрана показала вищу ефективність відторгнення порівняно з тонкоплівковими нанокомпозитними мембранами з немодифікованою глиною.

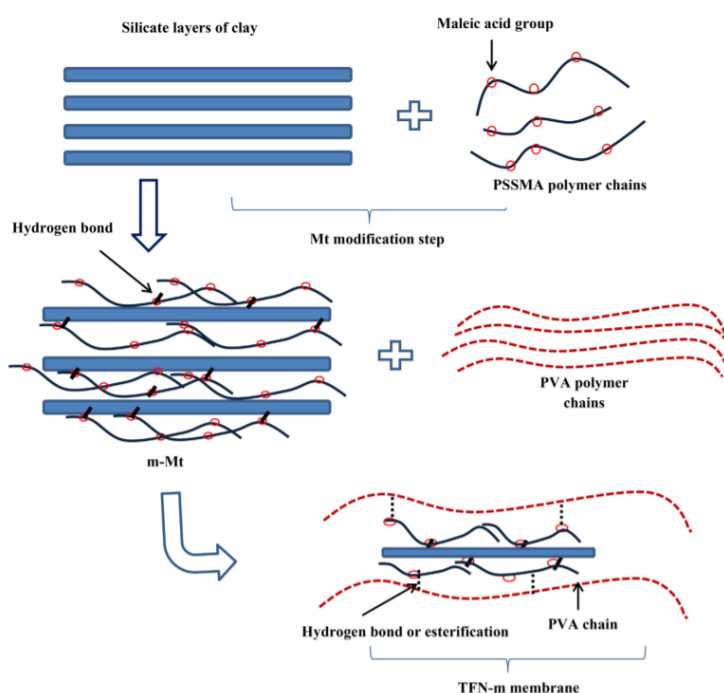


Рис. 8 Схематичний процес дисперсії модифікованого монтморилоніту в матриці полі вінілового спирту.

Групою вчених [31] була проведена модифікація *in situ* кополімером 4-вінілпіридину та стиролу (молярне співвідношення 3:1) природного мінерального сапоніту з родовища Ташківське (Україна) шляхом радикальної полімеризації (Рис. 9). Закріплення органічного полімеру 4-вінілпіридин-костиролу на поверхні мінералу було доведено за допомогою ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії та скануючої електронної мікроскопії. Кількість іммобілізованого кополімеру в синтезованому композиційному матеріалі за даними термогравіметричного аналізу становить 8,5 мас.%. Зафіксована адсорбційна здатність композиту щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) була збільшена порівняно з природним мінеральним сапонітом.

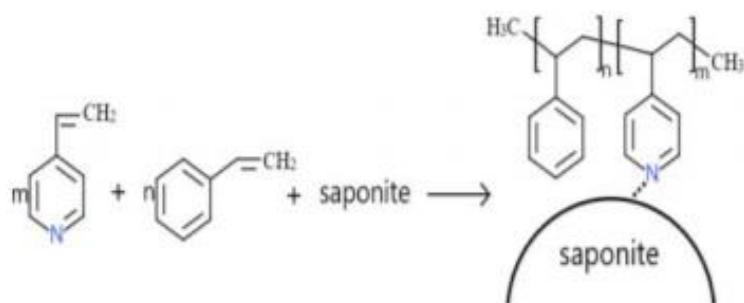


Рис. 9 Схематичне зображення модифікації *in situ* кополімером 4-вінілпіридину та стиролу (молярне співвідношення 3:1) природного мінерального сапоніту шляхом радикальної полімеризації

Німецькими вченими була досліджена [32] адсорбція полі (вінілформаміду) та статистичного кополімеру полі (вінілформамід-ко-вініламін) на металевих частинках цинку, заліза та їх оксидах. Експериментальні результати показали, що механізм адсорбції композитів сильно залежить від ступеня гідролізу полі (вінілформаміду) та значень рН, а також від виду металу або металоксидних поверхонь, які використовувались як адсорбенти. Механізм адсорбції кополімерів на поверхні оксиду цинку та оксиду заліза в основному зазнає впливу за допомогою електростатичних взаємодій.

Дослідженою [33] також була модифікована поверхня активованого вугілля (АВ) (Рис.10) з MgO та MnO₂ за допомогою процедур просочення, осадження, прожарювання. Були проведені періодичні експерименти адсорбції родаміну В модифікованим адсорбційним матеріалом, композитом MgO-MnO₂-АВ та оцінено характеристики композиційного адсорбенту. Результати показали, що вміст марганцю / магнію змінював поверхню, об'єм пор та збільшував кількість активних сайтів адсорбції змінного струму. Як наслідок, максимальна адсорбційна здатність родаміну В на MgO-MnO₂-АВ становила 16,19 мг / г при 25 ° С при концентрації RB 50 мг / л. Адсорбція родаміну за допомогою АВ та MgO-MnO₂-АВ зростала із початковою концентрацією барвника. Адсорбція спочатку збільшувалася, а потім зменшувалась, коли рН становив від 3 до 11.

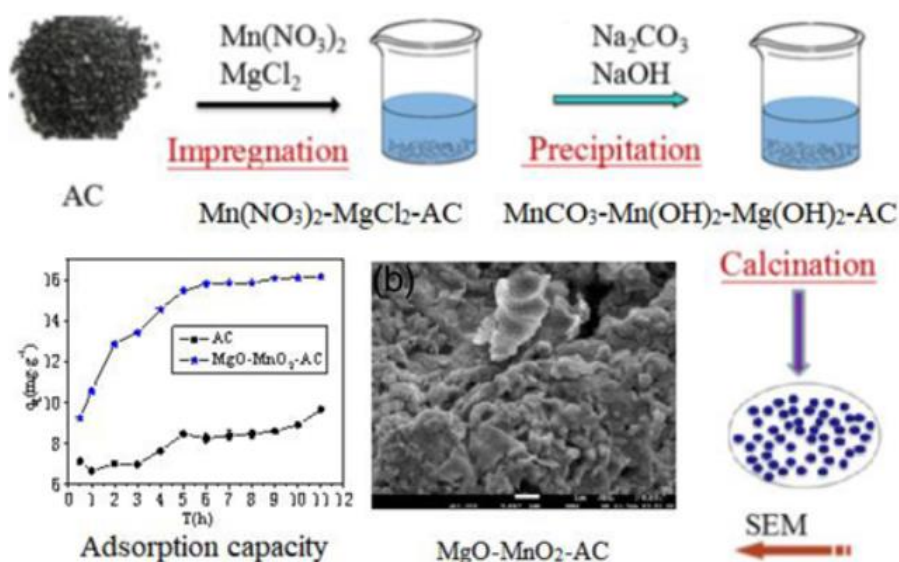


Рис. 10 Схематичне зображення схеми дослідження.

Отже, основною функцією полімер-полімерних композитів є селекція молекул за розміром, а композити, в основі яких є неорганічний матеріал, забезпечують адсорбцію за рахунок сил електростатичного притягання. Надалі розглянемо композити, в основі яких використовувався кремнезем.

Модифікація поверхні мікрочастинок кремнезему великою кількістю аміно- та карбонових груп полімерних ланцюгів представляє цікавий шлях отримання наноструктурованих композиційних матеріалів, спрямованих на різне застосування. Для дослідження 2020 року [34] обрали чотири слабкі

полікатиони - поліетиленімін, полілізин, полівініламін, поліалліламін гідрохлорид і один слабкий поліаніон - поліакрилову кислоту. Вони були пошарово нанесені на діоксид кремнію для утворення композиційних мікрочастинок. Була використана стратегія, при якій кожен нанесений шар хімічно зшивався з глутаральдегідом до осадження шару поліакрилової кислоти, утворюючи композиційні мікрочастинки. Вчені дослідили частинки щодо їх адсорбційних властивостей на іонах металів (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} та Fe^{2+}) із змодельованих та реальних поверхневих вод, як потенційне застосування композиційних частинок.

Цього року також було опубліковане дослідження [35], в якому сферичні мікрочастинки діоксиду кремнію були модифіковані лінійними або розгалуженими ланцюгами поліетиленіміну з використанням полі (акрилової кислоти) та глутаральдегіду, як і в минулій згаданій роботі, для селективного перехресного зв'язування з подальшим вилученням полі(акрилової кислоти) з поверхневого шару. Новоутворені композити кремнезему були використані в експериментах із сорбцією / десорбцією чотирьох іонів важких металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} та Cd^{2+}). Всі іони важких металів утримувались на композитах, демонструючи потенційне застосування підготовлених функціональних мікрочастинок при обробці поверхневих вод.

2016 року групою українських вчених [36] досліджувалась іммобілізація гомополімеру 4- (метакриламіно) феніл-2-метилакрилату на поверхні силікагелю, що проводилася *in situ* (Рис.11).

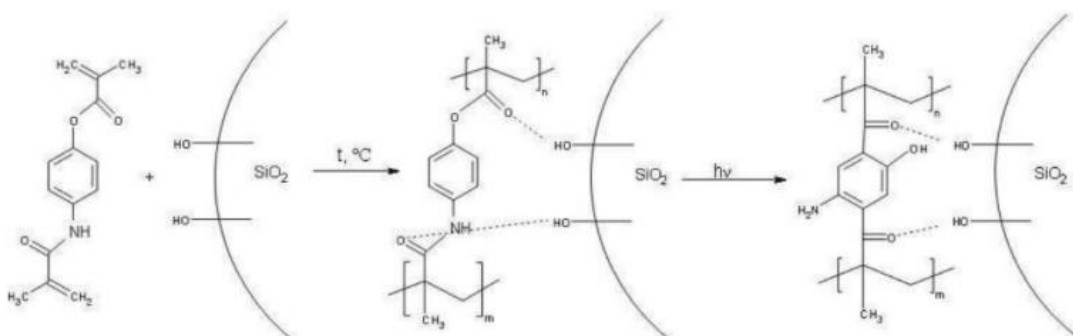


Рис.7 Схематична іммобілізація гомополімеру 4- (метакриламіно) феніл-2-метилакрилату на поверхні силікагелю, що проводилася *in situ*.

Структуру та кількісні характеристики іммобілізованого полімеру досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу та мас-спектрометрії. Спостерігалась адсорбційна активність щодо мікрокількостей іонів Pb(II), Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) та Fe(III) у діапазоні рН 6-8,5. Повідомлялося про кількісну адсорбцію сліду Pb (II) у нейтральних та слаболужних середовищах.

2017 року кополімер 4-вінілпіридину зі стиролом був *in situ* іммобілізований на поверхні силікагелю через гетерогенну радикальну полімеризацію (Рис. 12). Закріплення сополімеру на поверхневому шарі було підтверджено ІЧ-спектроскопією. Кількість сополімеру на поверхні силікагелю оцінювали як 25,73 мас.% за допомогою термогравіметричного аналізу та диференційної скануючої калориметрії. “Острівець” розташування шару полімеру на поверхні кремнезему було підтверджено скануючою електронною мікроскопією. Висока адсорбційна активність силікагелю з іммобілізованим сополімером щодо мікрокількостей іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та Ni(II) в стаціонарних умовах, а також іонів Ni(II) в динамічному режимі не виявлено.

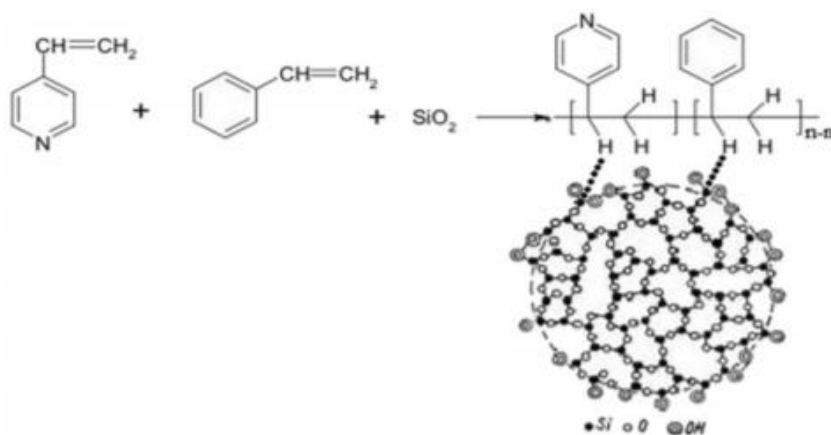


Рис. 12 Схематичне зображення іммобілізації *in situ* 4-вінілпіридину зі стиролом на поверхні силікагелю.

2020 року ця ж група вчених [2] синтезувала новий мінерально-органічний композит шляхом іммобілізації *in situ* (Рис 1). За даними термогравіметричного аналізу, композит містив 31,84 мас.% іммобілізованого кополімеру. Найвища сорбційна активність нового композиту була встановлена щодо мікрокількостей іонів Cu(II) у нейтральному середовищі, а також щодо

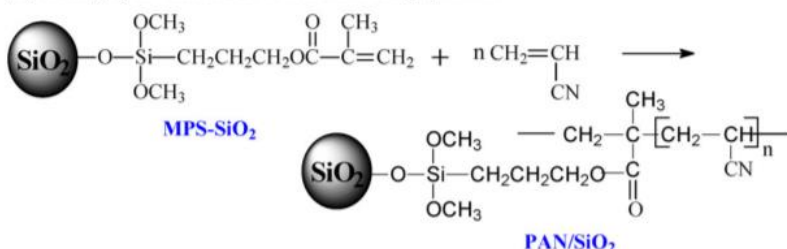
іонів Pb(II) та Fe(III) у слабкокислому середовищі на фоні фталатного буфера та не спострігали сорбційної активності по відношенню до іонів Cd(II). Отриманий композит має сорбційну здатність вищу в 1,88, 5,00 та 3,35 рази для іонів Fe(III), Cu(II) та Pb(II) відповідно у порівнянні з вихідним силікагелем.

У роботі китайський вчених [37] частинки силікагелю розміром у мікрони спочатку були модифіковані на поверхні сполучним агентом – метакрилоїлпропілом триметоксисиланом, водячи полімеризовані подвійні зв'язки на поверхні частинок силікагелю, а потім акрилонітрил прищеплювали способом полімеризації, в результаті чого отримали композит полі акрилонітрилу на силікагелі, який далі трансформували в прищеплений полі (амідоксим) (ПАО) за допомогою реакції амідоксимаційного перетворення з гідроксиламіну гідрохлоридом (Рис. 13). Досліджували отриманий композит полі (амідоксиму) на силікагелі ПАО-SiO₂. Результати експерименту показують, що частинки ПАО-SiO₂ мають сильну адсорбційну здатність для іонів важких металів. Властивість адсорбції ПАО-SiO₂ залежить від значення рН середовища та певного рН діапазону, адсорбційна здатність посилюється із збільшенням значення рН. Адсорбція для іонів важких металів є селективною, а адсорбційна здатність в порядку Cu²⁺ Ni²⁺ > Pb²⁺ > Cd²⁺ зростає.

(1) Surface modification of silica gel particles



(2) Graft polymerization of AN on MPS-SiO₂ particles



(3) Amidoximation transformation of grafted PAN

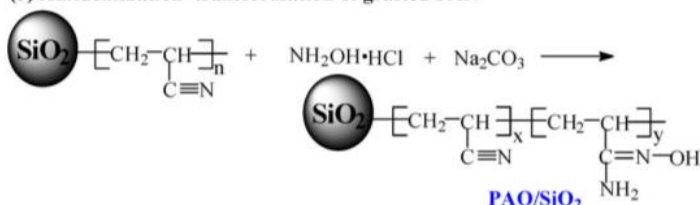


Рис. 13 Схематична ілюстрація процесу приготування композиційних частинок ПАО / SiO₂.

Виявлено, що саме композити з нітрогенвмісними групами та карбоновими групами в полімерних ланцюгах мають найкращі адсорбційні властивості [2, 28, 29, 31, 32, 34-36]. Сорбційна ємність таких композиційних матеріалів залежить від вмісту в них функціональних груп, природи сорбуючого іона, умов сорбції. Високу сорбційну ємність по платиновим металів мають комплексотвірні поліфункціональні матеріали, що містять різні азотвмісні групи: аліфатичні і ароматичні аміни, пірідінові, піразольні і інші азотовмісні гетероциклічні фрагменти. Здатність таких композитів до вилучення платинових металів нерідко пов'язана з протонуванням N- і S-місних функціональних груп в кислих середовищах. Це забезпечує взаємодію з ними аніонних форм платинових металів з утворенням міцних комплексів [38-41].

У контексті нашого дослідження особливий інтерес викликаний композитами, що містять сірку. Тіосечовина і її похідні, а також дитіокарбамати широко застосовуються в аналізі для визначення як платинових, так і ряду кольорових металів. Успіхи в застосуванні полімерних сорбентів, що містять в якості функціональних меркаптогрупи, дали підставу для синтезу хімічно модифікованого кремнезему з сірковмісними групами. Здатність сірковмісних груп окислюватися при взаємодії з благородними і кольоровими металами і стабілізація їх в комплексах в нижчих ступенях окислення визначила необхідність проведення досліджень з визначення особливостей сорбційної концентрування елементів хімічно модифікованих сірковмісних кремнеземів.

У роботі [38] виявлено, що при сорбції платини та іридію азот- та сірковмісними полімерними лігандами, останні координовані до атомів металів через атоми азоту та сірки, при чому в усіх випадках спостерігається відновлення платини (IV) до платини (II).

Наприклад, у роботі [39] було синтезовано композит полі (3-гексилтіофену) на діоксиді кремнію (SiO_2) за допомогою реакції між кінцевим етинілом полі (3-гексилтіофену) та азидним моношаром (Рис. 14).

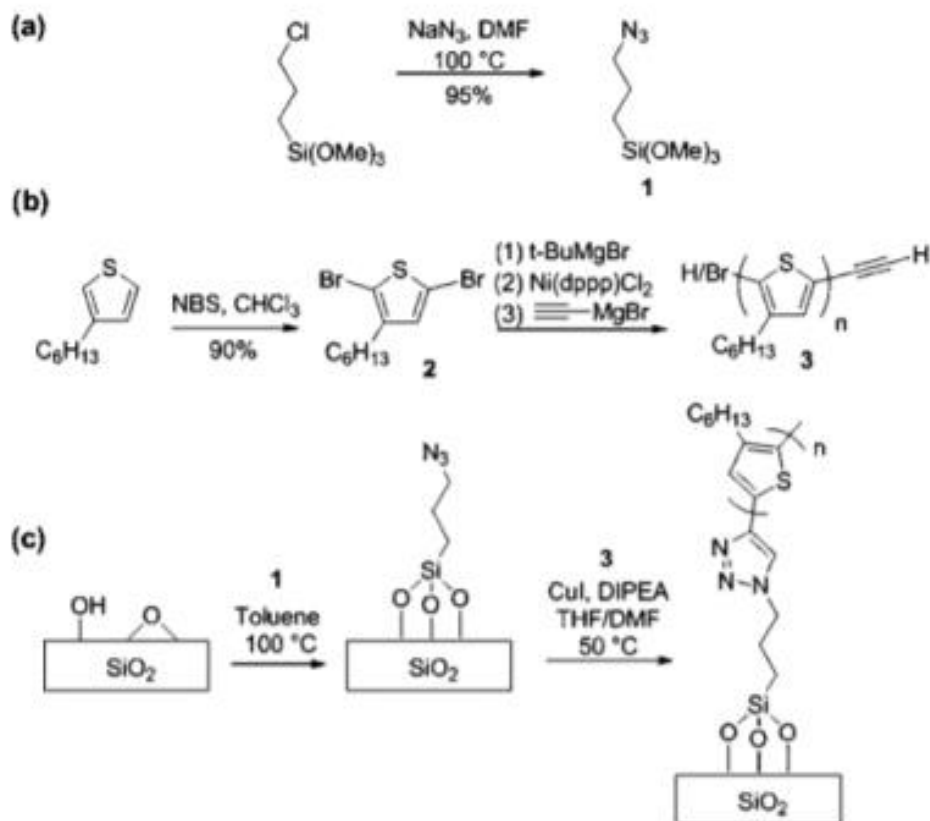


Рис. 14 Синтетична схема для (а) 3-азидопропілтриметоксисилану (1); (б) 2,5-дібромо-3-гексилтіофен (2) та закінчений етинілом полі (3-гексилтіофен) (3); (в) прикріплення закінченого етинілом полі (3-гексилтіофен) (3) за допомогою хімічної хімії до азидного моношару на SiO_2

У роботі 2011 року [40] тіол-функціоналізовані полі (акрилова кислота) / SiO_2 композитні нановолоконні мембрани виготовлені методом золь-гель-електроспінінгу та досліджена їх адсорбційна здатність для Ag^+ , Cu^{2+} . Результати показали, що волокна ПАК/ SiO_2 мали діаметр від 300 нм до 700 нм. Результати продемонстрували, що меркаптогрупи були введені в каркас кремнезему. Рівноважна адсорбційна здатність Ag^+ (575,64 мг/г) на нановолоконних мембранах ПАК/ SiO_2 вища, ніж Cu^{2+} (331,52 мг/г). Швидкість десорбції досягла 98% за 30 хв. Швидкість видалення Ag^+ , Cu^{2+} все ще зберігалася вище 75% після шести циклів регенерації.

У дисертації Лосева Володимира Миколайовича [41] встановлено закономірності сорбційного концентрування благородних і кольорових металів кремнеземами, хімічно модифікованими сірковмісними лігандами (Табл.1):

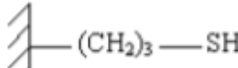
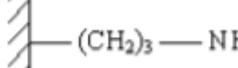
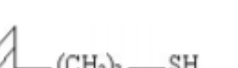
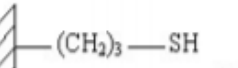
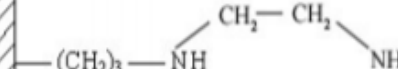
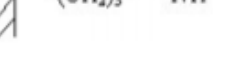
меркаптопропільними, дипропїлдисульфїдними, дітіокарбаматними, тіодіазолтіольними групами, групами похідних тіосечовини, а також кремнеземом (Табл.2), хімічно модифікованим одночасно меркаптопропільними і амінопропільними, меркаптопропільними і етилендіаміновими групами, в залежності від концентрації і природи щеплених груп, форми знаходження і ступеня окислення іона, природи і концентрації кислоти, температури. Визначено оптимальні умови кількісного концентрування і розділення іонів благородних та кольорових металів, внутрішньогрупового поділу благородних металів в залежності від форми знаходження елемента в розчині і ступеня його окислення.

Табл. 1 Хімічно модифіковані кремнеземи сірковмісними лігандами.

Наименование функциональной группы и обозначение сорбента	Функциональные группы	Концентрация привитых групп, ммоль/г
N-аллил-N'-пропилтиомочевина (АТМС)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---} \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{---} \text{NH---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}=\text{CH}_2$	0,12* (АТМС1)
		0,30 (АТМС2)
		0,55 (АТМС3)
N-этил-N'-пропилтиомочевина (ЭТМС)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---} \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{---} \text{NH---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_3$	0,45
N-бензоил-N'-пропилтиомочевина (БТМС)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---} \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{---} \text{NH---} \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	0,35
N-фенил-N'-пропилтиомочевина (ФТМС)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---} \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{---} \text{NH---} \text{C}_6\text{H}_5$	0,39
Меркаптопропильная (МПС)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{SH}$	0,03 (МПС1)
		0,13 (МПС2)
		0,51 (МПС3)
		0,87 (МПС4)
		1,31 (МПС5)
Дипропїлдисульфїдная (ДПДСС)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{S} \\ \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{S} \\ \diagdown \\ \diagup \end{array}$	0,43
Дітіокарбаматная (ДТКС)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---} \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{S} \\ \searrow \text{SH} \end{array}$	0,32
N-(1,3,4-тіодіазол-2-тіол)-N'-пропилмочевина (ТДТС)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---} \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{---} \text{NH---} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SH} \end{array}$	0,10

Табл. 2 Хімічно модифіковані кремнезему сірковмісними лігандами.

Кремнезему, химически модифицированные меркаптопропильными, аминопропильными, этилендиаминопропильными группами

Наименование функциональных групп	Обозначение сорбента	Функциональные группы	Концентрации привитых групп, ммоль/г	
			NH ₂ (en)	SH
Меркаптопропильные Аминопропильные	SH:NH ₂ -C1		0,69	0,14
	SH:NH ₂ -C2		0,56	0,42
	SH:NH ₂ -C3		0,44	0,75
Меркаптопропильные этилендиаминопропильные	SH:en-C1		0,66	0,33
	SH:en-C2		0,44	0,33
	SH:en-C3		0,18	0,81

З використанням кремнеземів, хімічно модифікованих сірковмісними групами, розроблений комплекс високочутливих комбінованих методик для визначення благородних і кольорових металів в різних об'єктах, що включають сорбційне концентрування і визначення елементів як в фазі сорбентів, так і розчинах після десорбції. Запропоновано способи поєднання сорбційної концентрування і різних спектроскопічних методів визначення.

Час встановлення сорбційної рівноваги при добуванні золота(III) і срібла(I) кремнеземами, хімічно модифікованими похідними тіосечовини, меркаптопропильними, дитіокарбаматними і тіодіазолтіольними групами не перевищує 5 хв. Кількісна (99,0-99,9%) сорбція золота (III) досягається в широкому діапазоні кислотності від 5M HCl до pH 9. Процеси, які відбуваються на поверхні силікагелю при обробці розчином тіокетону Міхлера (ТКМ), можна виразити схемою (Рис. 15):

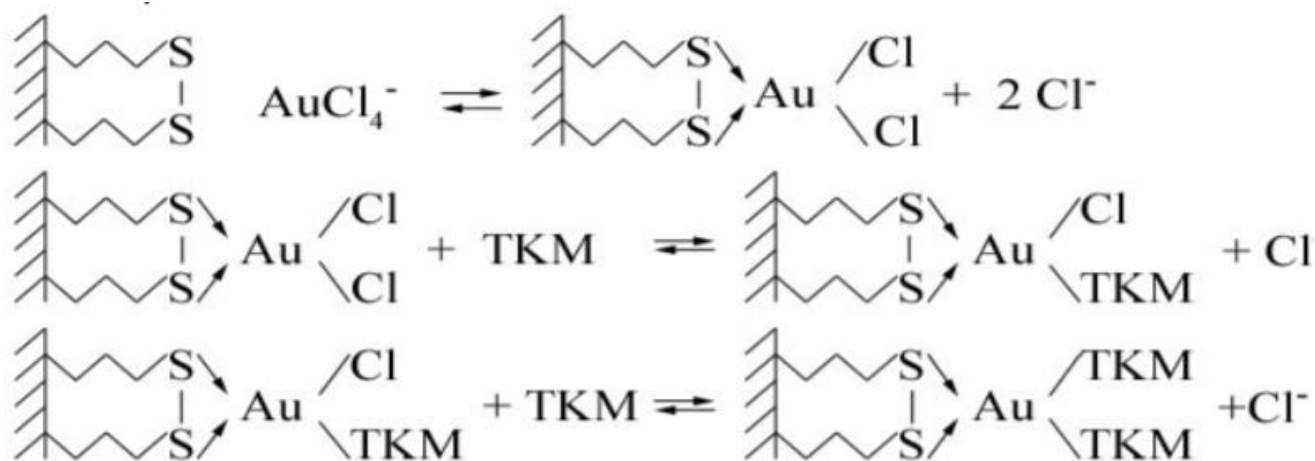


Рис. 15 Схематичне зображення процесів які відбуваються на поверхні силікагелю при обробці розчином тіокетону Міхлера (TKM).

У вже згаданій мною роботі Помогайла [20] було досліджено утворення гібридних матеріалів Au та алкантіолу (Рис. 16), що наштовхує на думку про те, що сірковмісна органічна частина композиту може виступати акцептором частинок золота у розчині.

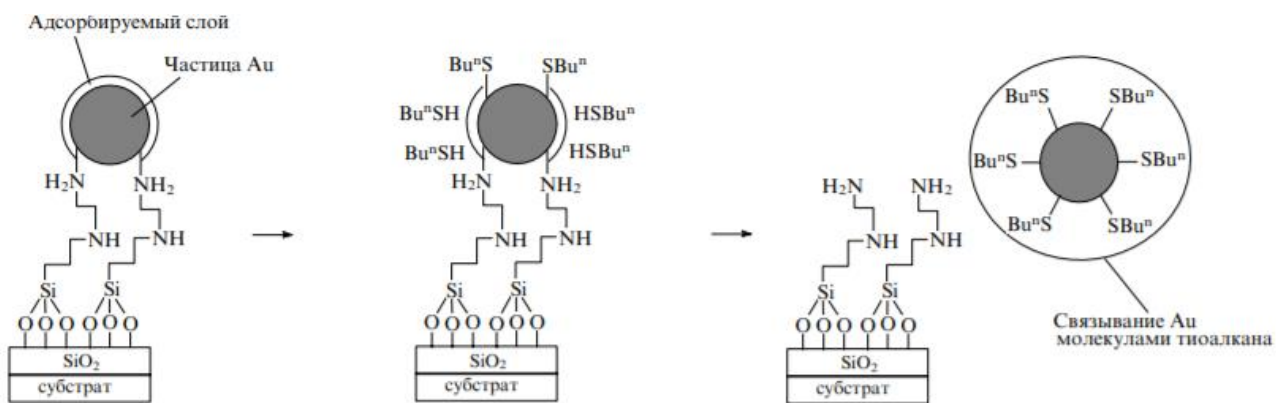


Рис.16 Схематичне зображення утворення гібридних матеріалів золота та алкантіолу.

Отже, розвиток нітро- та сірковмісних полімерних композитів на основі кремнезему є одним із майбутніх напрямків для досягнення екологічних норм води та забезпечення потреб у воді зростаючого населення. Цей огляд висвітлив

нещодавні досягнення у виробництві, характеристики та застосуванні полімерних композитів, що використовуються для обробки води. Також були детально обговорені полімерні модифікації, додавання функціональних груп та збірки наноматеріалів. Зокрема, велика увага була приділена останнім досягненням полімерних / полімерних композитів, полімерних / вуглецевих композитів та полімерних / глинистих композитів, що представляють їх використання при видаленні різних видів забруднень, наприклад, іонів металів, барвників та інших токсичних речовин забруднюючих речовин. Огляд також узагальнив основні переваги та недоліки різних адсорбуючих матеріалів. Особливу увагу було приділено механізму адсорбції, включаючи механізми хемосорбції та фізикосорбції. Крім того, були визначені проблеми та перспективи на майбутнє для досягнення оптимальних показників ефективності різних адсорбентів.

1.4 Композити на основі Вос-S-benzyl-L-cysteine

У 2007 році група вчених на чолі з Флорин Букатаріу [42] представили новий спосіб синтезу органічно-неорганічного гібридного матеріалу, що містить короткі пептидні ланцюги, прикріплені до поверхні (оліго (S-бензил-L-цистеїн)). Полі [N- (α -аміноетилен) акриламід] (ПАЕА) адсорбований на поверхню частинок діоксиду кремнію (основний діаметр від 15 до 40 мкм) був закріплений в результаті реакції між доступними первинними аміногрупами ПАЕА та 3,3', 4,4'-бензофенону тетракарбонового диангідриду (БТКДА). Після осадження ПАЕА з безсольового водного розчину на мікропористі частинки діоксиду кремнію та стабілізації реакцією зшивання з БТКДА, були виконані п'ять повторних реакцій сполучення вос-S-бензил-L-цистеїну (Рис. 17). Зміни поверхневих зарядів під час адсорбції поліелектролітів вивчали електрокінетичним вимірюванням. Ступінь зшивання був інструментом для контролю поверхневого заряду гібридних частинок ПАЕА / кремнію. Для отримання інформації про кількість адсорбованої використовували рентгенівську фотоелектронну спектроскопію поліелектроліту, а також кількість амінокислоти S-бензил-L-цистеїну, ковалентно зв'язаної з гібридною

поверхнею частинок і там поліконденсована. Новий гібридний матеріал відкрив можливості для подальших реакцій дериватизації як сполучення інших амінокислот, пептидів, отримання гібридних іонообмінних смол тощо.

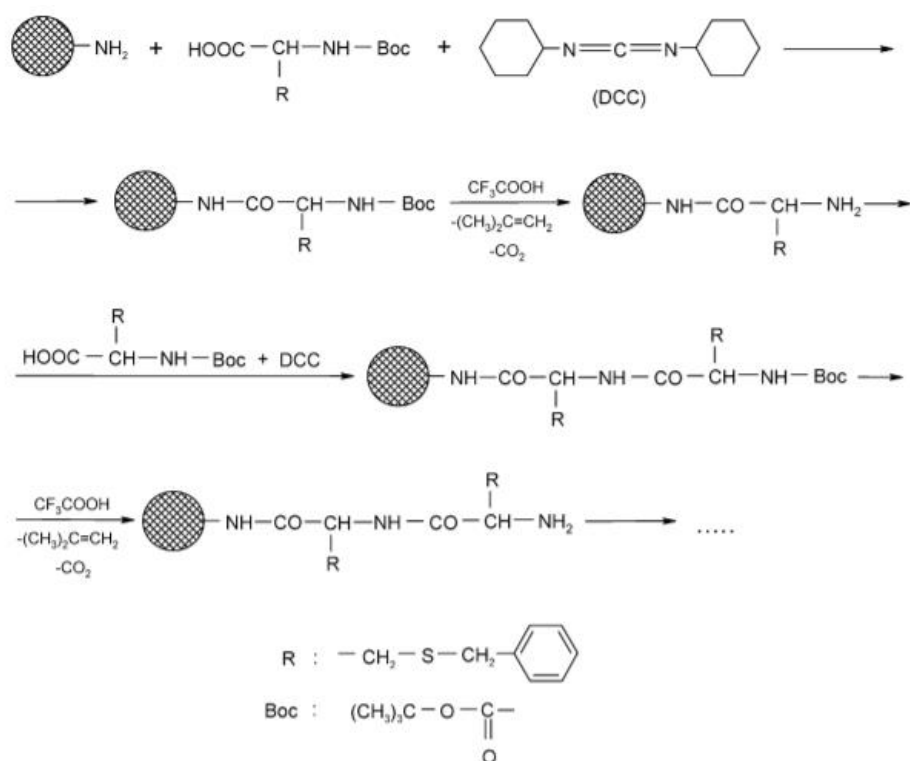


Рис. 17 Поетапне зв'язування бос-S-бензил-L-цистеїну на поверхню гібридних частинок ПАЕА / кремнезему.

У 2008 році ця ж група вчених провела дослідження [43], в якому два поліелектроліти полі (вінілформамід-ко-вініламін) та полі (акрилова кислота) почергово адсорбувались з водного розчину на діоксид кремнію частинки з розмірами в діапазоні 15–40 нм і середнім радіусом пор 60 Å. Після багат шарового формування, коли полі (вінілформамід-ко-вініламін) був останнім адсорбованим шаром, гібридні матеріали сплавляли при 120° С для стабілізації полімерних шарів за допомогою теплової реакції, що утворює амідні групи. ІЧ-спектри гібридного матеріалу до і після термічної обробки показали формування зв'язків. Зшиті гібридні матеріали згодом були функціоналізовані з S-бензил-L-цистеїном. Для отримання інформації про кількість амінокислоти S-бензил-L-цистеїну, на яку було прищеплено вільні

аміногрупи на поверхнях гібридних частинок використовували рентгенівську фотоелектронну спектроскопію.

Отримані композити полі [N- (β-аміноетилен) акриламід] поліелектроліту, нанесеного на діоксид кремнію та полі вініламін / полі (акрилова кислота), що були модифіковані з олігопептидом оліго (S-бензил-L-цистеїн) у попередньому дослідженні, показали антибактеріальні властивості [44, 45]. Тому подальші дослідження [46] були основані на адсорбції полі вініламіну на мікрочастинках кремнезему, формуванні стабільної мережі полікації навколо кожної окремої мікрочастинки кремнезему (Рис. 18) шляхом зшивання з різними реагентами, синтез короткого олігопептиду, поетапній реакції сполучення захищеної амінокислоти Вос-S-бензил-L-цистеїн та взаємодія людського альбуміну з гібридними мікрочастинками, які містять на поверхні дрібні пептидні щітки з гідрофобними групами в очікуванні.

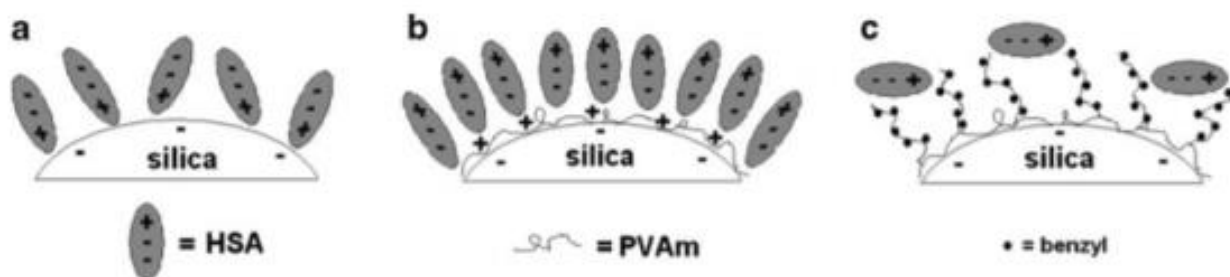


Рис. 18 Схематичне зображення адсорбції альбуміну сироватки людини на силікагелі (а), системі силікагель/ полі(вініламін) (b), силікагель/ полі(вініламін)/ S-бензил-L-цистеїн (c)

Насамперед, останні дослідження цікавлять нас як доказ утворення композитів з вос-S-бензил-L-цистеїном.

РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

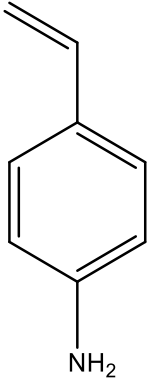
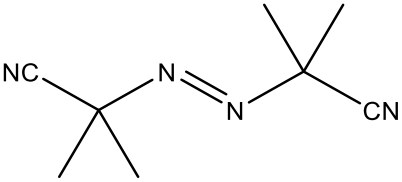
2.1. Вихідні речовини та матеріали

2.1.1 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу полі(аміностиролу)

Для синтезу полі(аміностиролу) були використані 4-вініланілін, АіБН, структурні формули та характеристики яких наведені у Табл.3.

Перед реакцією проводили перекристалізацію АіБН при нагріванні до 40-60°C з етилового спирту. Отримані кристали відфільтровували та сушили у вакуумі при кімнатній температурі

Табл. 3 Вихідні речовини для синтезу полі(аміностиролу)

Назва сполуки	Структурна формула	Характеристики
4-вініланілін		W=97%, виробник Sigma Aldrich, Mw=119,16г/моль d=1,017 г / мл при 25 ° C, T _{кип} =213-214°C
Азобісізобутиронітрил (АіБН)		W=98%, виробник Sigma Aldrich, Mw=164,21г/моль, T _{пл} =102-104°C

Використане лабораторне обладнання: круглодонна колба на 50 мл, дефлегматор, ваги, плитка з магнітною мішалкою, якір, термопара, бунзен, фільтр Шота.

2.1.2 Методика синтезу полі(аміностиролу)

У круглодонній колбі на 50 мл відміряли 4-вініланілін і додавали 0,05 мольних еквівалентів АіБН. В атмосфері аргону реакційну суміш гріли 10

годин при перемішуванні за температури 70°C. Температуру контролювали за допомогою термопари.

Виділення. Розчиняли утворену суміш у сухому ТГФ, нерозчинний зшитий полімер відфільтровували за допомогою вакуума на скляному фільтрі, фільтрат випаровували на роторному випарювачі.

2.1.3 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу полімеру АКС-1

Для синтезу полімеру АКС-1 на основі полі(оксистиролу) були використані полі(4-вінілфенол), *вос-S*-бензил-L-цистеїн, 1,3-дициклогексилкарбодіімід (ДЦК), 4-диметиламінопіридин (ДМАП), ТГФ, етилацетат, гексан. Характеристики та структурні формули вихідних речовин наведені у Табл.4.

Перед реакцією ТГФ переганяли при атмосферному тиску над гідридом натрія.

Табл. 4 Вихідні речовини для синтезу полімеру АКС-1

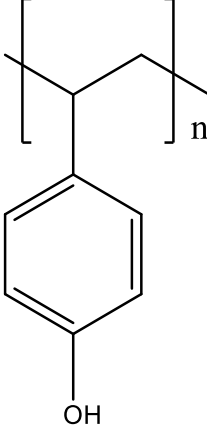
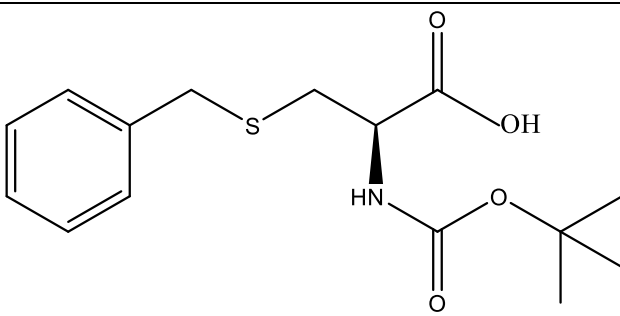
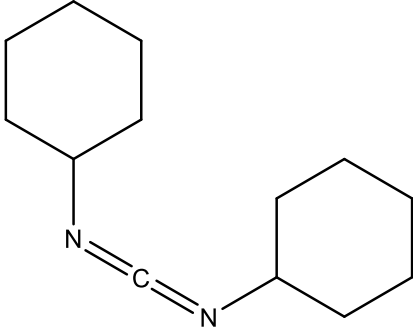
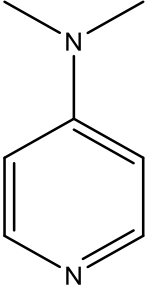
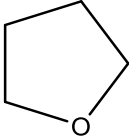
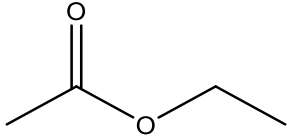
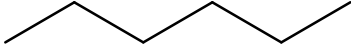
Назва сполуки	Структурна формула	Характеристики
полі(4-вінілфенол)		Виробник Sigma Aldrich, $M_w=8000$ $d=1,16$ г / мл при 25 °С, $T_{\text{переходу}}=130-185^\circ\text{C}$
<i>вос-S</i> -бензил-L-цистеїн		$W>99\%$, виробник Sigma Aldrich, $M_w=311,40$ г/моль, $T_{\text{пл}}=86-88^\circ\text{C}$

Табл. 4 (Продовження)

1,3-дицикло- гексилкарбодіїмід (ДЦК)		W=99%, виробник Sigma Aldrich, Mw=206,33г/моль, T _{кип} =122-124°C, T _{пл} =34-35°C
4-диметил- амінопіридин (ДМАП)		W=99%, виробник Sigma Aldrich, Mw=122,17г/моль, T _{пл} =108-110°C
ТГФ		W=99,9%, безводний, класифікації «хч», Mw=72,11г/моль, d=0,8892 г/см ³ , T _{пл} =-108,4 °C, T _{кип} =66°C
етилацетат		W=99,8%, класифікації «хч», Mw=88,11г/моль d=0,902 г/см ³ , , T _{кип} =77-78°C
гексан		W=95%, класифікації «хч», Mw=86,18г/моль d=0,655 г/см ³ , , T _{кип} =69°C

Використане лабораторне обладнання: круглодонна колба на 150 мл, конічна воронка, ваги, льодяна баня, плитка з магнітною мішалкою, якір, термометр, бунзен, фільтр Шота, стакан 250 мл.

2.1.4 Методика синтезу полімеру AKS-1

Полі(оксистиrol) розчиняли в безводному ТГФ та залишали перемішуватись на 2 дні. Розчин охолоджували снігом до температури 13°C, при перемішуванні додавали 50 мольних відсотків *rac*-S-бензил-L-цистеїну, 1 еквівалент 1,3-дициклогексилкарбодііміду (ДЦК) та 5 мольних відсотків 4-диметиламінопіридину (ДМАП). Після додавання у реакційну суміш останнього реагента, спостерігали виділення білого осаду (сечовини). Хід реакції контролювали методом тонкошарової хроматографії в системі етилацетат:гексан 5:1.

Виділення. Від сечовини позбувалися за допомогою вакуумного фільтрування на скляному фільтрі, осад зважили для перевірки ступеня завершення реакції. Фільтрат концентрували і осаджували в дистильовану воду. Отримали полімер жовтуватого кольору. Вихід склав 75%.

2.1.5 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу полімеру AKS-2

Для синтезу полімеру AKS-2 на основі полі(аміностиролу) були використані отриманий у попередній реакції полі(аміностирол), *rac*-S-бензил-L-цистеїн, 1,3-дициклогексилкарбодіімід (ДЦК), 4-диметиламінопіридин (ДМАП), ТГФ, етилацетат, гексан. Характеристики та структурні формули вихідних речовин наведені у Табл.5.

Перед реакцією ТГФ переганяли при атмосферному тиску над гідридом натрія.

Табл. 5 Вихідні речовини для синтезу полімеру АКС-2

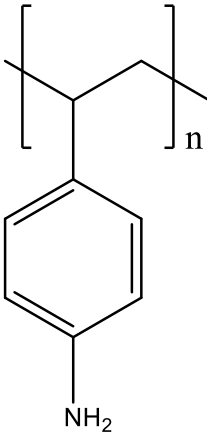
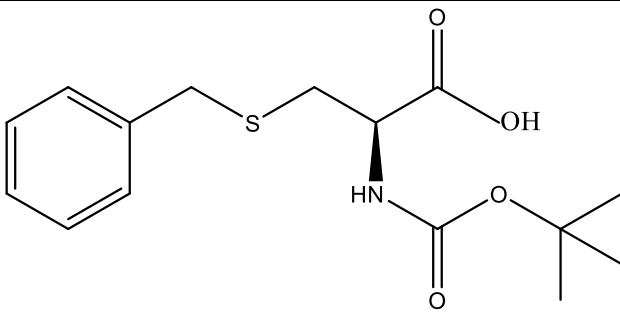
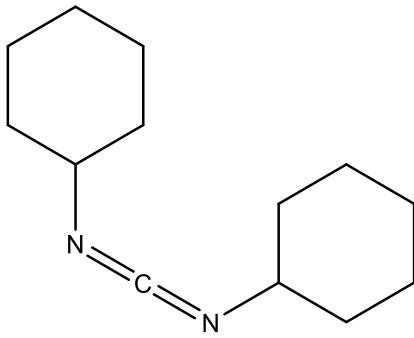
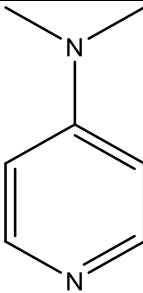
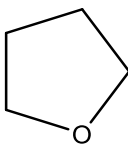
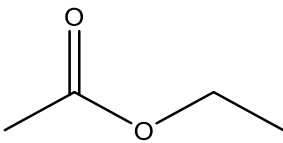

Назва сполуки	Структурна формула	Характеристики
полі(аміностирол)		
вос-S-бензил-L-цистеїн		W>99%, виробник Sigma Aldrich, Mw=311,40 г/моль, T _{пл} =86- 88°C
1,3-дицикло- гексилкарбодіїмід (ДЦК)		W=99%, виробник Sigma Aldrich, Mw=206,33г/моль, T _{кип} =122-124°C, T _{пл} =34-35°C
4-диметил- амінопіридин (ДМАП)		W=99%, виробник Sigma Aldrich, Mw=122,17г/моль, T _{пл} =108-110°C
ТГФ		W=99,9%, безводний, Mw=72,11г/моль, d=0,8892 г/см ³ , T _{кип} =66°C

Табл. 5 (Продовження)

етилацетат		$W=99,8\%$, класифікації «хч», $M_w=88,11\text{ г/моль}$ $d=0,902\text{ г/см}^3$, , $T_{\text{кип}}=77-78^\circ\text{C}$
гексан		$W=95\%$, класифікації «хч», $M_w=86,18\text{ г/моль}$ $d=0,655\text{ г/см}^3$, , $T_{\text{кип}}=69^\circ\text{C}$

Використане лабораторне обладнання: круглодонна колба на 150 мл, конічна воронка, ваги, льодяна баня, плитка з магнітною мішалкою, якір, термометр, бунзен, фільтр Шота, стакан 250 мл.

2.1.6 Методика синтезу полімеру АКС-2

Полі(аміностирол) розчиняли в безводному ТГФ та залишали перемішуватись на 2 дні. Розчин охолоджували снігом до температури 13°C , при перемішуванні додавали 50 мольних відсотків *rac*-S-бензил-L-цистеїну, 1 еквівалент 1,3-дициклогексилкарбодііміду (ДЦК) та 5 мольних відсотків 4-диметиламінопіридину (ДМАП). Після додавання у реакційну суміш останнього реагента, спостерігали виділення білого осаду (сечовини). Хід реакції контролювали методом тонкошарової хроматографії в системі етилацетат:гексан 5:1.

Виділення. Від сечовини позбувалися за допомогою вакуумного фільтрування на скляному фільтрі, осад зважили для перевірки ступеня завершення реакції. Фільтрат концентрували і осаджували в дистильовану воду. Отримали полімер коричневатого кольору. Вихід склав 95%.

2.1.7 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу органо-мінеральних композитів

Для синтезу органо-неорганічних композитів використовували одержані полімери АКС-1 та АКС-2 на основі полі(аміностиролу) та полі(оксистиролу), силікагель (діаметром 0,1-0,2 мм, питома поверхня 428,61 м² / г, Merck), ТГФ.

Використане лабораторне обладнання: круглодонна колба 100 мл, роторний випаровувач, ваги, краплевловлювач.

2.1.8 Методика синтезу композиту SiO₂/АКС-1

Зважували силікагель та АКС-1 у масовому співвідношенні 6:1,5, заливали безводним ТГФ та залишали на 2 години. Змочену розчинником суміш випарювали на роторному випарювачі при температурі 40-65°C. Отриманий композит залишали сушитись.

2.1.9 Методика синтезу композиту SiO₂/АКС-2

Зважували силікагель та АКС-2 у масовому співвідношенні 6:1,5, заливали безводним ТГФ та залишали на 2 години. Змочену розчинником суміш випарювали на роторному випарювачі при температурі 40-65°C. Отриманий композит залишали сушитись.

2.2 Методи дослідження

У роботі використовувались спектроскопічні методи дослідження, а саме ЯМР-спектроскопія та ІЧ-спектроскопія, для визначення та підтвердження хімічного складу синтезованих речовин, .

2.2.1 ЯМР-спектроскопія

ЯМР-спектроскопія – спектроскопічний метод дослідження, що використовується для визначення хімічного складу речовини, дослідження просторової будови та конформаційних властивостей, використовуючи явище ядерного магнітного резонансу [47].

Зразок речовини, розчиненої у дейтерованому ДМСО, для запису ЯМР-спектрів поміщали в ампулу. Перед проведенням процедури дії магнітного поля на речовину, зразок залишали на добу для повного розчинення полімерів.

Запис ЯМР-спектрів проводився на приладах з частотою 400МГц, речовина-еталон – тетраметилсилан.

Після отримання спектрів оцінювалась якість спектру на наявність сигналів фазових спотворень характерних для полімеру; виявлення піків домішок, в нашому випадку це іноді був розчинник; віднесення сигналів до протонів сполуки; розрахунок за величинами інтегралів піків наскільки відсотків пройшло полімераналогічне перетворення.

2.2.2 ІЧ-спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія - розділ спектроскопії, що вивчає взаємодію інфрачервоного випромінювання з речовинами, широко використовується в різних областях хімії для встановлення структури сполук [48]. ІЧ-спектри вихідного силікагелю та синтезованих композитів реєстрували на ІЧ-спектрометрі “Spectrum BX” (Perkin Elmer, Німеччина) в області 500–4000 cm^{-1} в таблетках KBr.

2.2.3 Тонкошарова хроматографія

Перебіг реакцій синтезу полімерів контролювали методом тонкошарової хроматографії. Шляхом підбору в якості елюента було обрано систему етилацетат:гексан 5:1. Досліджувані речовини розчиняли та наносили на пластину, покриту сорбентом Al_2O_3 , за допомогою капіляру. Пластину поміщали у ємність з елюентом. Лінію фініша відмічали олівцем. Після проведення ТШХ плями просвічували за допомогою ультрафіолетового світла. Визначали R_f .

2.2.4 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.

Розділ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Різні типи композиційних матеріалів стають неминучою частиною нашого повсякденного життя, оскільки вони використовуються для різних технологій. Дослідження властивостей композитів корисне для цільового застосування останніх, і тому характеристика композиційних матеріалів різними методами відіграє важливу роль у розробці високоякісних довговічних виробів. Все частіше ми стикаємося з проблемою забруднення навколишнього середовища, а особливо гідросфери. Вирішення цього питання – запорука нашого здоров'я.

Останні два десятиліття особливої популярності набули роботи вчених з дослідження та синтезу нових водонерозчинних адсорбентів, що здатні очищувати воду від забруднюючих продуктів промисловості. До основних забруднювачів води належать хімічні, нафтопереробні й целюлозно-паперові комбінати, гірничорудна промисловість, комунально-побутові стоки. Ртуть, мідь, фтор, радіоактивні частки, залізо – «подарунки» річкам від промислових підприємств. Серед забруднювачів води особливе місце посідають синтетичні миючі засоби, які є надзвичайно стійкі, зберігаються у воді роками [49].

Отже, дослідивши відповідну літературу [18-41], ми вирішили синтезувати органо-неорганічні композити на основі водонерозчинних полімерів – полі(вінілфенолу) та полі(аміностиролу). Як мінеральну складову було обрано силікагель, дуже розповсюджений та доступний матеріал, функціональними полімерами стали полі(оксистирол) та полі(аміностирол), модифіковані *вос-S-бензил-L-цистеїном* – полімери АКС-1 та АКС-2. Сірковмісний компонент був обраний не випадково, у своїй будові він містить як тіольну, так і аміногрупу. Відмічені успіхи в застосуванні полімерних сорбентів [34-41], що містять в якості функціональних меркапто- та аміногрупи, дали підставу для синтезу хімічно модифікованого кремнезему. Здатність таких композитів до вилучення металів пов'язана з протонуванням N- і S-місних функціональних груп в кислих середовищах. Це забезпечує взаємодію з ними аніонних форм платинових металів з утворенням міцних комплексів. Здатність

сірковмісних груп окислюватися при взаємодії з благородними і кольоровими металами і стабілізація їх в комплексах в нижчих ступенях окислення визначила необхідність проведення досліджень з визначення особливостей сорбційної концентрування елементів хімічно модифікованих сірковмісних та нітровмісних кремнеземів.

Завершальною метою роботи має бути дослідження адсорбційних властивостей різних хімічних форм композиту, а саме: композиту із захищеною тіольною та незахищеною аміногрупою, композиту із захищеною аміногрупою та незахищеною тіольною групою, композиту з обома незахищеними групами (Рис. 3).

*Синтез композиту на основі полі(оксистиrolу), модифікованого *вос-S*-бензил-*L*-цистеїном.* Першим етапом був синтез комплексотвірного полімеру АКС-1 (Схема 1). Більш детальна схема реакції зображена на Схемі 2. Вихідний полі(оксистиrol), ^1H ЯМР-спектр якого наведений на Рис. 19 (δ_{H} (400 МГц, ДМСО, ТМС): 8.94 (ОН), 6.42 (СН ароматичні), 1.72 (СН аліфатичні), 1.31 (СН₂ аліфатичні), розчиняли в безводному ТГФ та залишали перемішуватись на 2 дні для достатнього розчинення. Розчин охолоджували снігом до температури 13°C, при перемішуванні додавали *вос-S*-бензил-*L*-цистеїн (0,5 еквівалентів), еквімолярну кількість 1,3-дициклогексилкарбодііміду (ДЦК) та 4-диметиламінопіридин (ДМАП) (0,05 еквівалентів). ^1H ЯМР-спектр вихідного *вос-S*-бензил-*L*-цистеїну зображено на Рис. 20 (δ_{H} (400 МГц, ДМСО, ТМС): 7.27, 7.19 (2He, 2Hd, NH) 6.69 (Hz) 4.11 (Ha), 3.70 (2Hc), 2.61-2.77 (2Hb), 1.41 (3CH₃)). Після додавання у реакційну суміш останнього реагента, спостерігали виділення білого осаду (сечовини). Хід реакції контролювали методом тонкошарової хроматографії в системі етилацетат:гексан 5:1. R_f: 0 (полі(оксистиrol)), 0,47 (*вос-S*-бензил-*L*-цистеїн), 0, 0,58 та 0,75 (продукт реакції), 0 (сечовина).

Виділення. Від сечовини позбувалися за допомогою вакуумного фільтрування на скляному фільтрі. Фільтрат концентрували і осаджували в дистильовану воду. Вихід склав 75%.

Хімічну структуру та чистоту перевіряли методом ЯМР-спектроскопії (Рис.21): δ_H (400 МГц, ДМСО, ТМС): 7.27, 6.50 (СН бензольних кілець) 2.73 (2H β), 1.42 (3CH $_3$) та ІЧ-спектроскопії (Рис. 22): 1506 см $^{-1}$ (N-H деформаційні та N-C=O валентні), 1240, 1695 (C=O валентні коливання в складі естерної групи), 2932 см $^{-1}$ (C-H ароматичні валентні коливання), 3362 см $^{-1}$ (O-H валентні коливання).

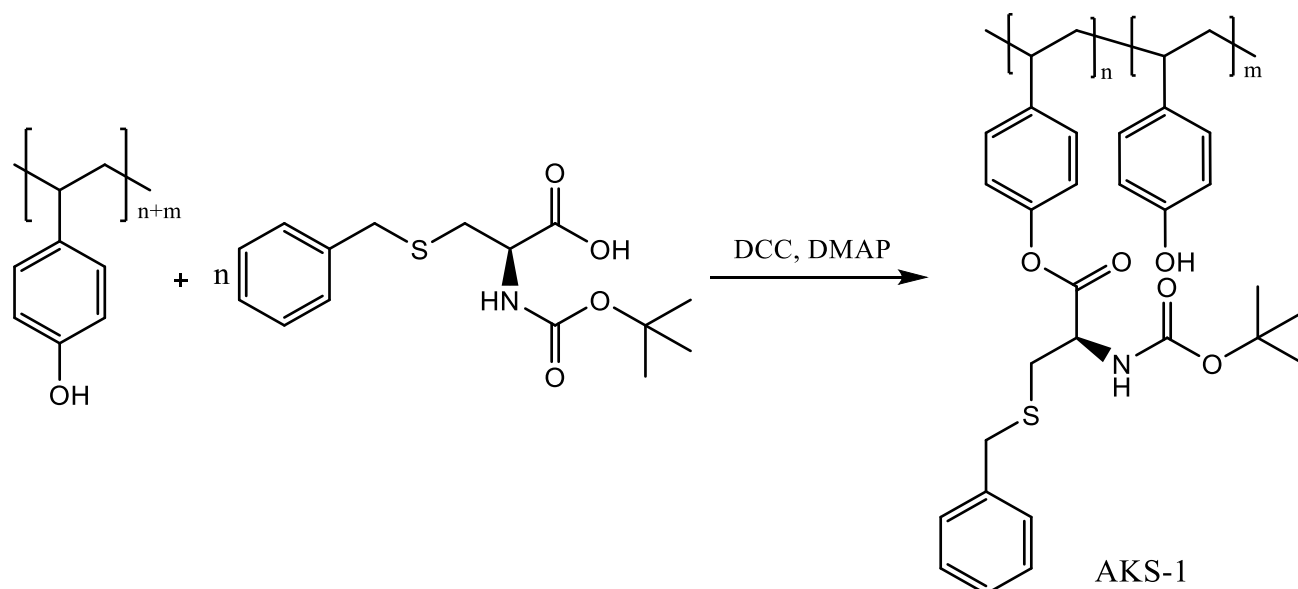


Схема 1. Синтез полімеру полі(оксистиролу), модифікованого *rac*-S-бензил-L-цистеїном – AKS-1.



Рис. 19 ^1H ЯМР-спектр вихідного полі(оксистиролу).

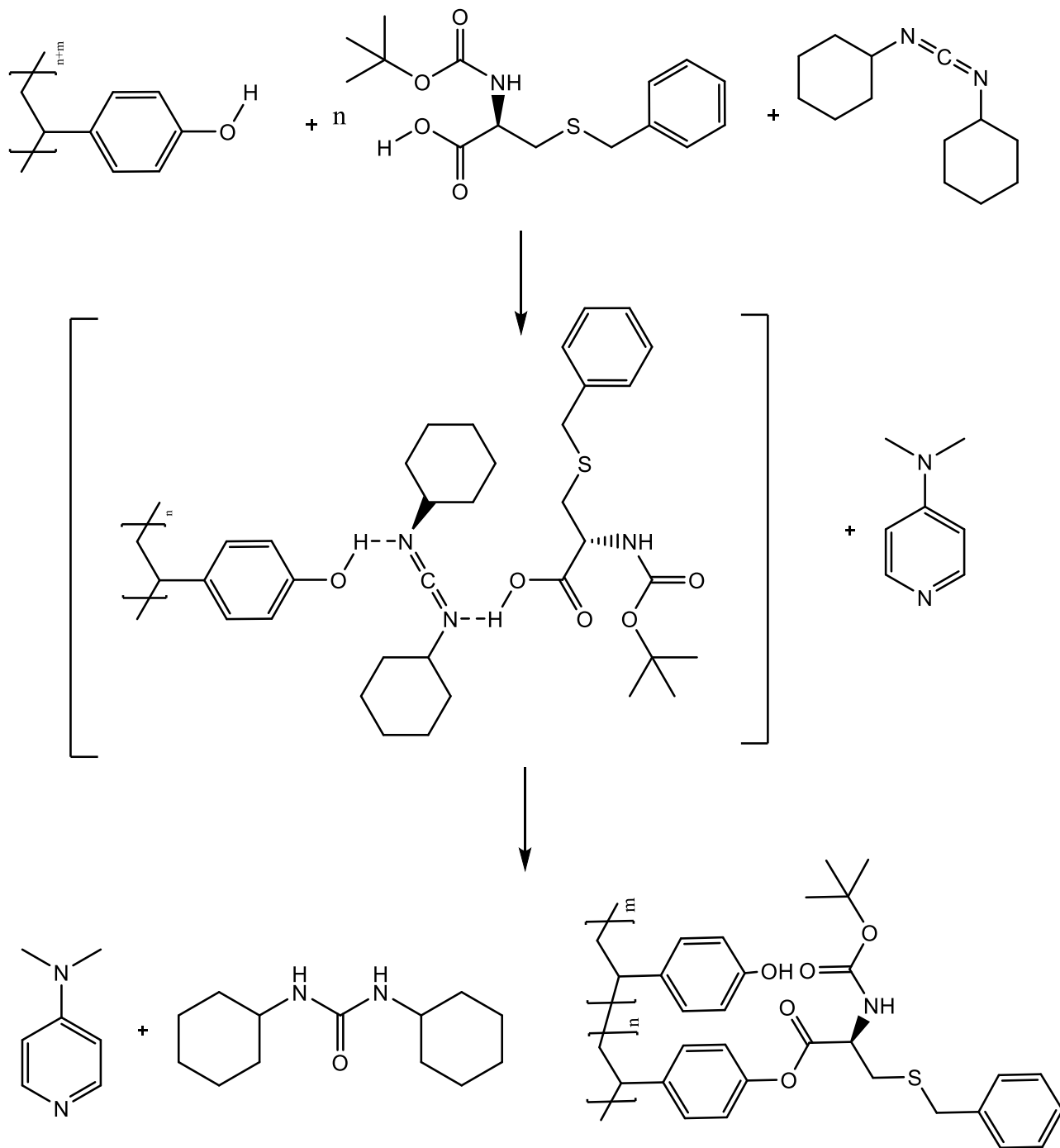


Схема 2. Детальна схема синтезу AKS-1 .

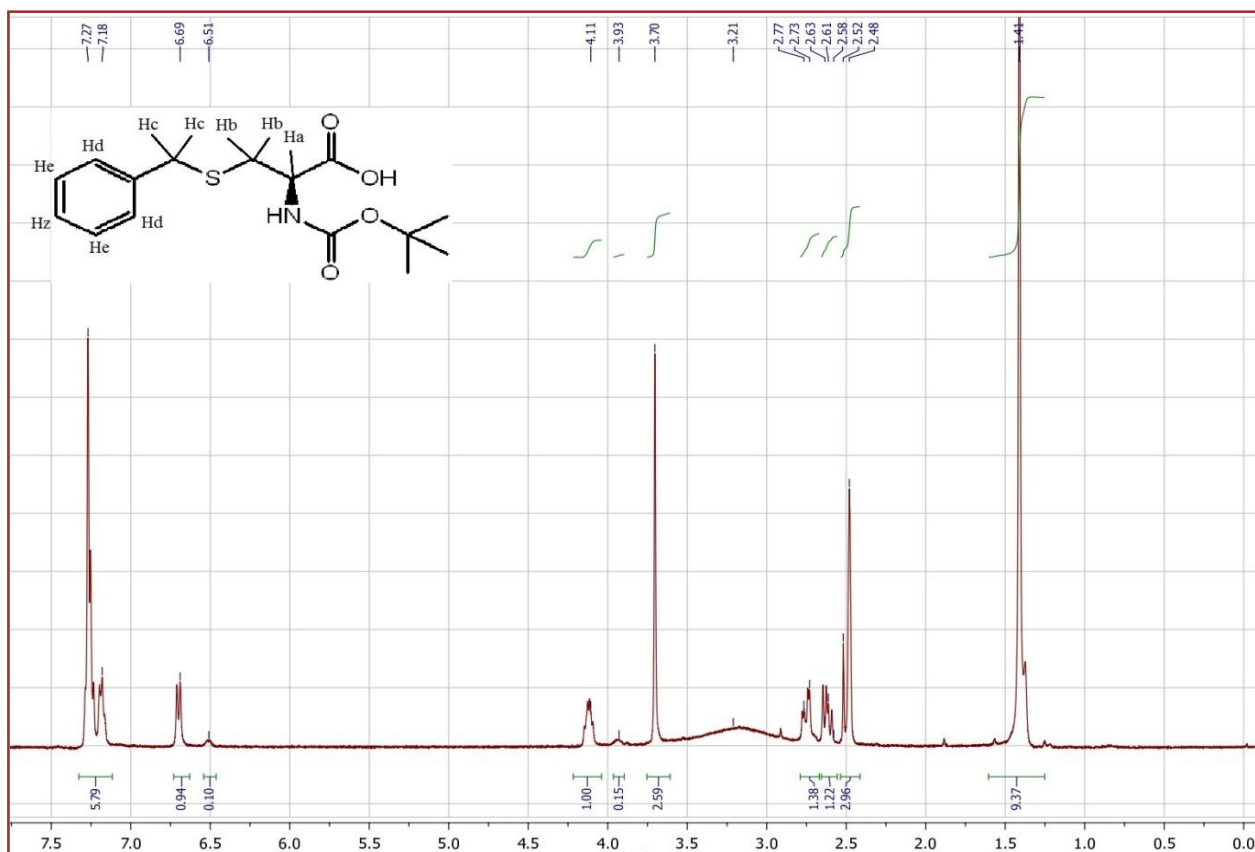


Рис. 20 ^1H ЯМР-спектр вихідного вос-S-бензил-L-цистеїну.

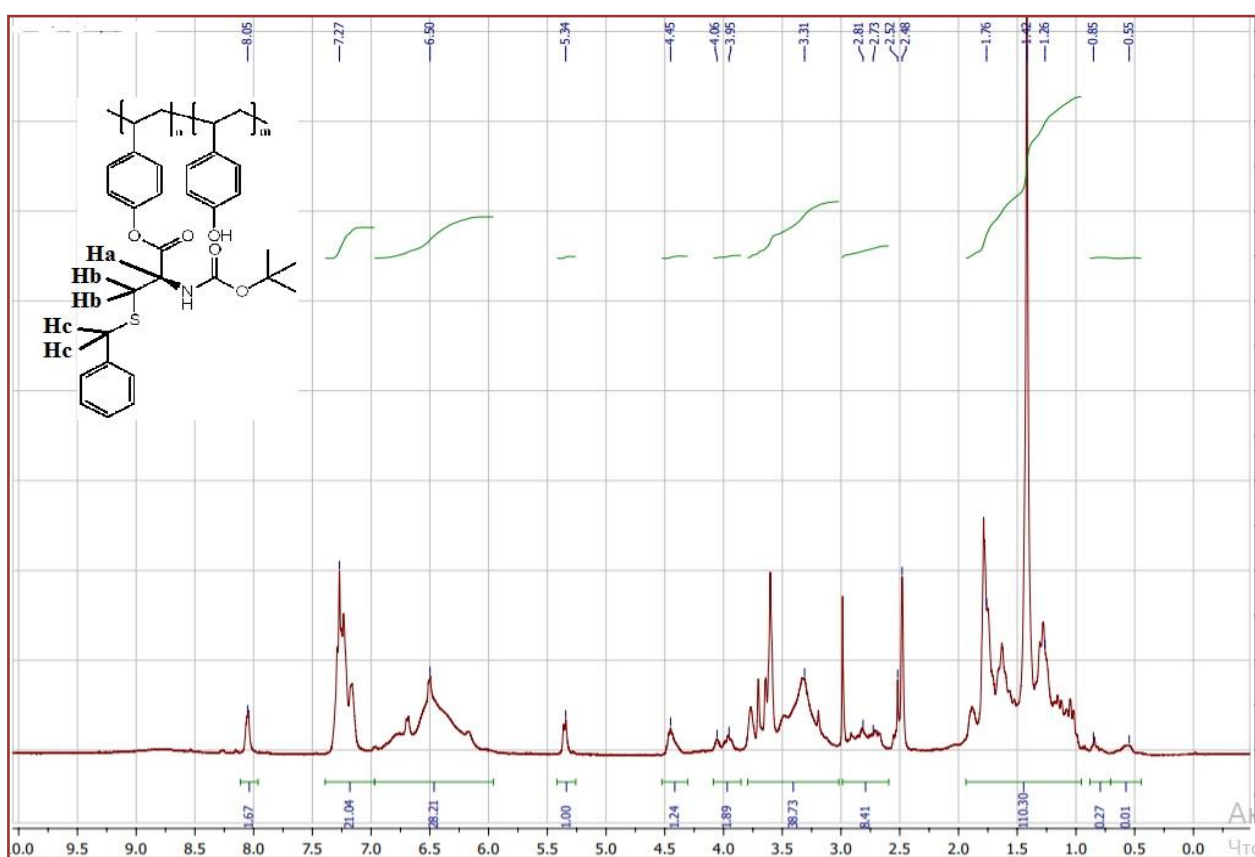


Рис. 21 ^1H ЯМР-спектр полімеру AKS-1.

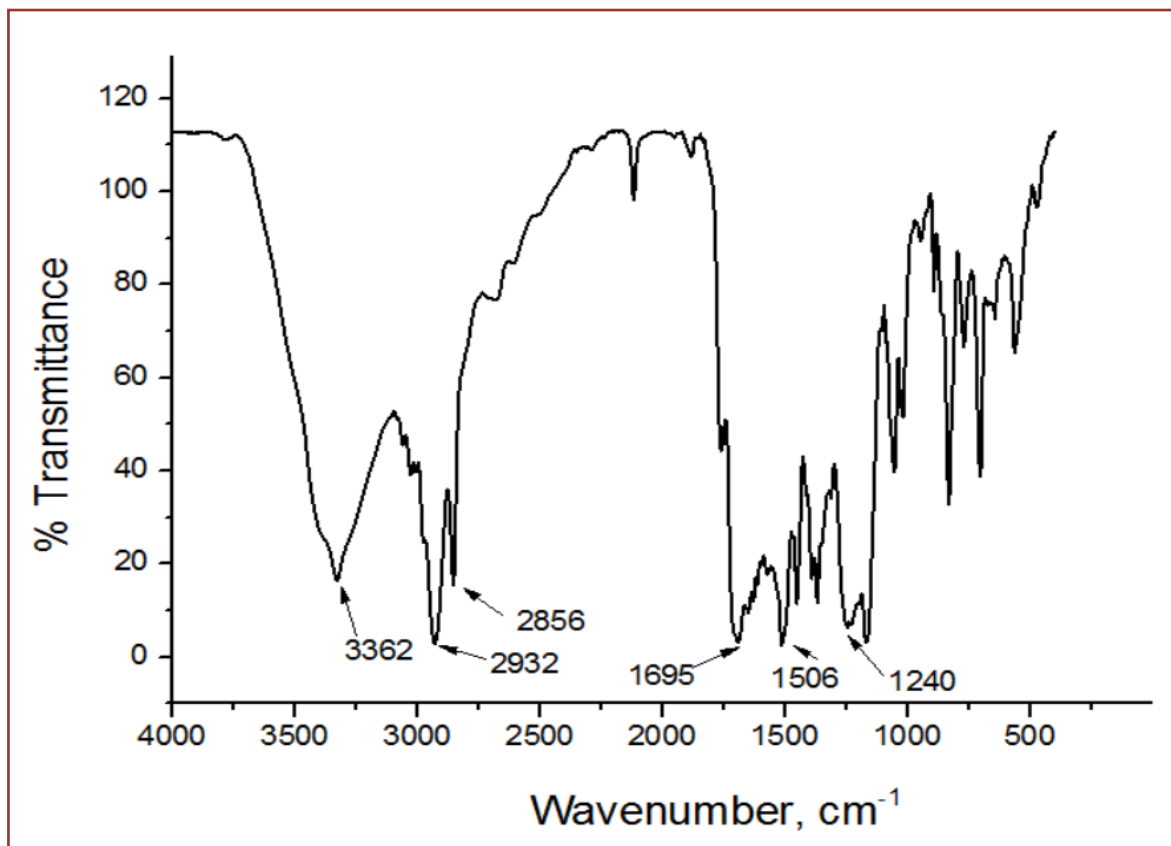


Рис. 22 ІЧ-спектр полімеру АКС-1

Наступним етапом синтезу було нанесення полімеру на силікагель. Існує декілька методик, найуживанішими є осадження полімеру на неорганічний носій безпосередньо під час його утворення, інший метод полягає у змоченні мінеральної складової ненасиченим розчином полімеру та упарюванні розчинника, при цьому нашарування проходить достатньо рівномірно. Так як під час синтезу полімерного компонента випадав осад (сечовина), більш доцільним було використання другого метода. Зважували силікагель та полімер АКС-1 у масовому співвідношенні 6:1,5 та 6:3 заливали безводним ТГФ та залишали на 2 години. Змочену розчинником суміш випарювали на роторному випарювачі при температурі 40-65°C. Отримані композити залишали сушитись на добу.

Перевіряли склад та структуру композитів за допомогою ІЧ-спектроскопії, для порівняння знімали спектр чистого силікагелю. На Рис. 23 зображений спектр поглинання композиту SiO₂/АКС-1 з вихідним масовим вмістом органічного компонента 20%. Червона лінія – чистий вихідний SiO₂, чорна – композит SiO₂/АКС-1 з вихідним масовим вмістом органічного компонента 20%. За підтвердження хімічної будови композиту відповідають

смуги: 1100 cm^{-1} (Si-O валентні коливання), 1520 cm^{-1} (N-H деформаційні та N-C=O валентні), 1669 cm^{-1} (валентні коливання води та силанолу) , 2940 cm^{-1} (C-H ароматичні валентні коливання), 3500 cm^{-1} (O-H валентні коливання).

Наявність полімерного компоненту на силікагелі перевіряли за допомогою термогравіметричного аналізу (Рис. 24). На графіках представлені криві DTA (червона лінія) та TGA (синя лінія) для чистого вихідного силікагелю (А) та композиту $\text{SiO}_2/\text{AKS-1}$ з вихідним масовим вмістом органічного компоненту 20% (В). Композит виявився недостатньо висушеним, такий висновок можемо зробити через пік зменшення маси при температурі 46°C , отже, треба збільшити час та умови сушіння композиту.

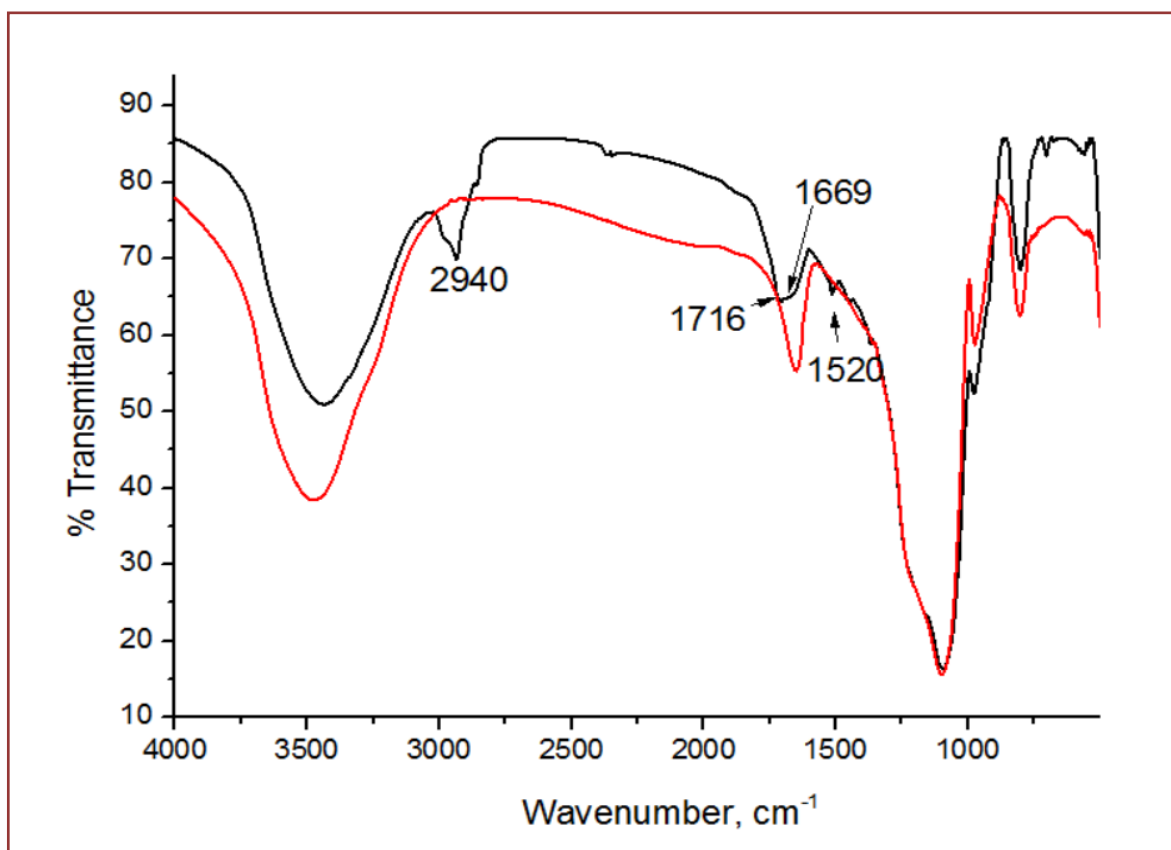


Рис. 23 ІЧ-спектр композиту $\text{SiO}_2/\text{AKS-1}$ з вихідним масовим вмістом органічного компоненту 20%

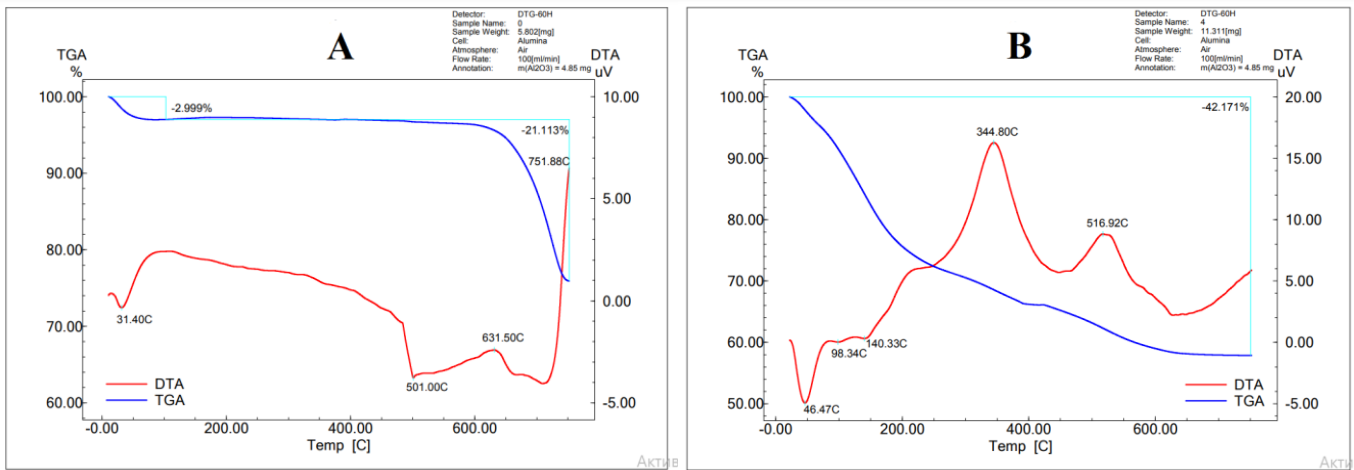


Рис. 24 Термогравіметричний аналіз композиту $\text{SiO}_2/\text{AKS-1}$ з вихідним масовим вмістом органічного компоненту 20%

*Синтез композиту на основі полі(аміностиролу), модифікованого *вос-S-бензил-L-цистеїном*.* Першим етапом був синтез полі(аміностиролу) з 4-вініланаліну (Схема 3). Детальний порядок радикальної полімеризації зображено на Схемі 4. До 4-вініланіліну додавали 0,05 мольних еквівалентів АіБН. В атмосфері аргону реакційну суміш гріли 10 годин при перемішуванні за температури 70°C. Хімічну структуру продукту та чистоту реакційної суміші перевіряли за допомогою ЯМР-спектроскопії (Рис. 25). δ_{H} (400 МГц, ДМСО, ТМС): 7.15, 5.50 (СН ароматичні), 5.15 (NH_2), 1.35 (СН аліфатичні), 1.25-1.30 (CH_2 аліфатичні).

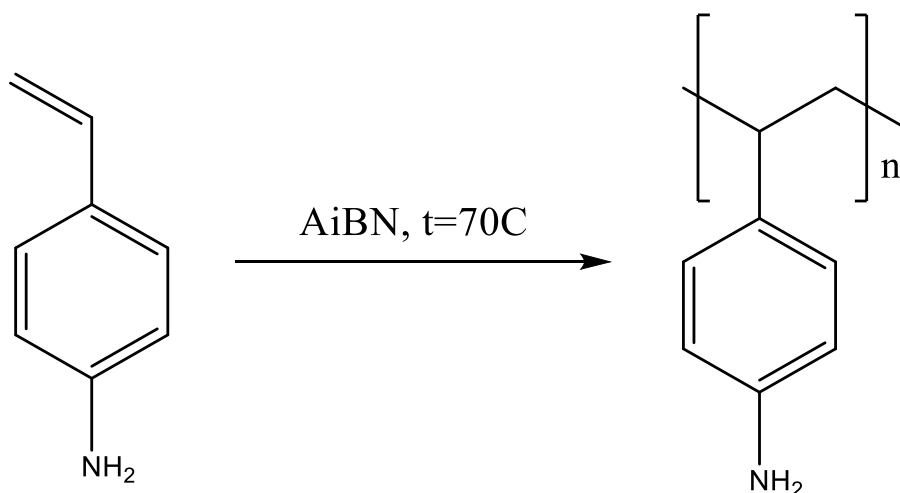


Схема 3. Загальна схема синтезу полі(аміностиролу).

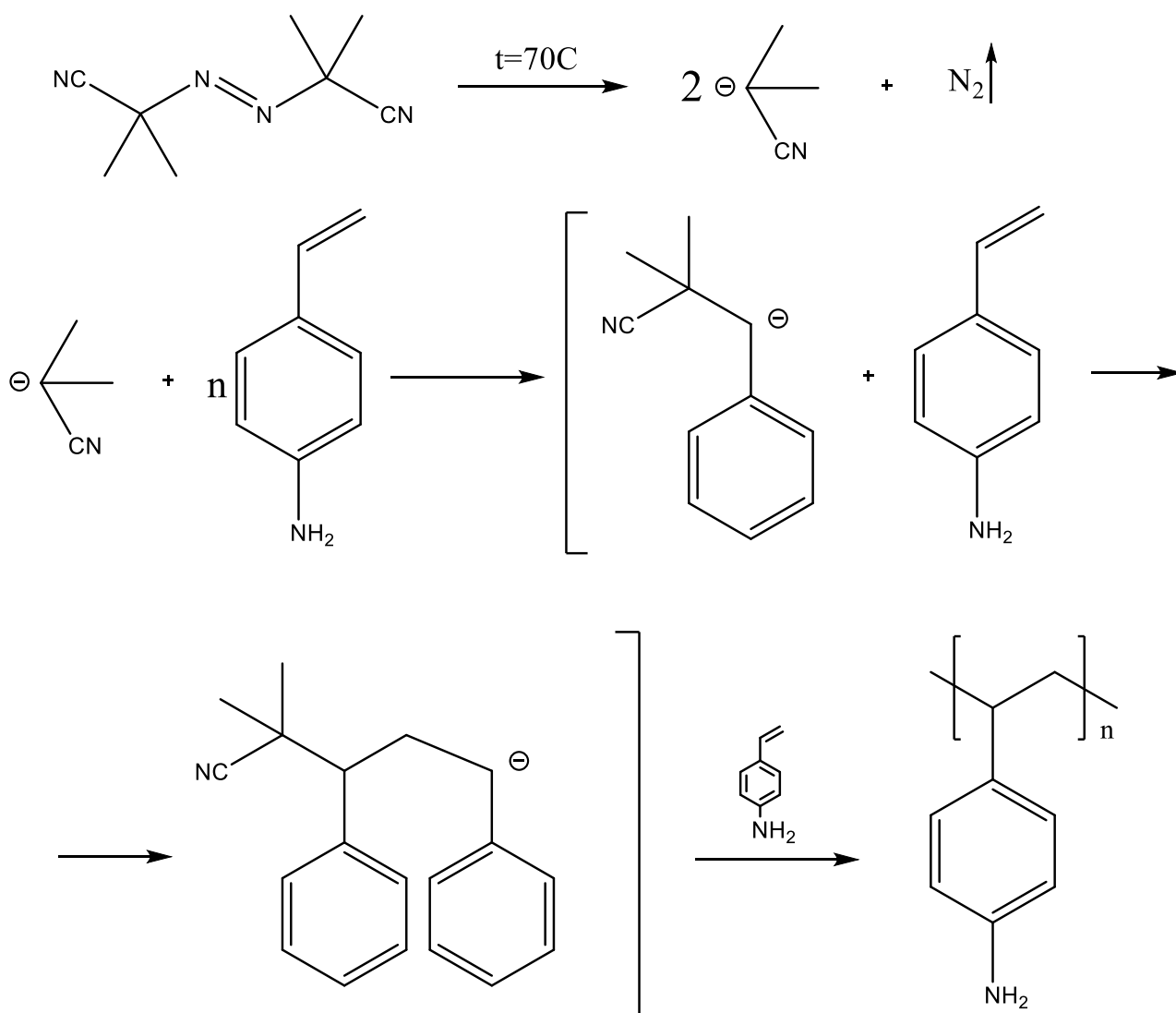


Схема 4. Детальна схема радикальної полімеризації 4-вініланіліну.

Наступним етапом була реакція модифікації отриманого полі(аміностиролу) *вос-S*-бензил-*L*-цистеїном за Схемою 5, 6. Методика така ж, як і для полі(вінілфенолу). Полі(аміностирол) розчиняли в безводному ТГФ та залишали перемішуватись на 2 дні для достатнього розчинення. Виявилось, що вихідна реакційна суміш містить певну кількість зшитого полімеру, що не розчиняється в ТГФ, тому ми відфільтрували останній та продовжили синтез. Розчин охолоджували снігом до температури 13°C , при перемішуванні додавали *вос-S*-бензил-*L*-цистеїну (0,5 еквівалентів), еквімолярну кількість 1,3-дициклогексилкарбодііміду (ДЦК) та 4-диметиламінопіридин (ДМАП) (0,05 еквівалентів). Після додавання у реакційну суміш останнього реагента,

спостерігали виділення білого осаду (сечовини). Хід реакції контролювали методом тонкошарової хроматографії в системі етилацетат:гексан 5:1. R_f : 0 (полі(аміностирол)), 0,47 (вос-S-бензил-L-цистеїн), 0, 0,65 та 0,92 (продукт реакції), 0 (сечовина).

Виділення. Від сечовини позбувалися за допомогою вакуумного фільтрування на скляному фільтрі. Фільтрат концентрували і осаджували в дистильовану воду. Вихід склав 95%.

Хімічну структуру та чистоту перевіряли методом ЯМР-спектроскопії (Рис. 26): δ_H (400 МГц, ДМСО, ТМС): 7.28, 7.18, 6.91, 6.78 (СН бензольних кілець) 2.73 (2Нb), 1.47 (3СН₃) та ІЧ-спектроскопії (Рис. 27): 1520 см⁻¹ (N-H деформаційні та N-C=O валентні), 1612 см⁻¹ (валентне коливання C=O в складі амідної групи), 2930 см⁻¹ (C-H ароматичні валентні коливання), 3380 см⁻¹ (N-H валентні коливання).

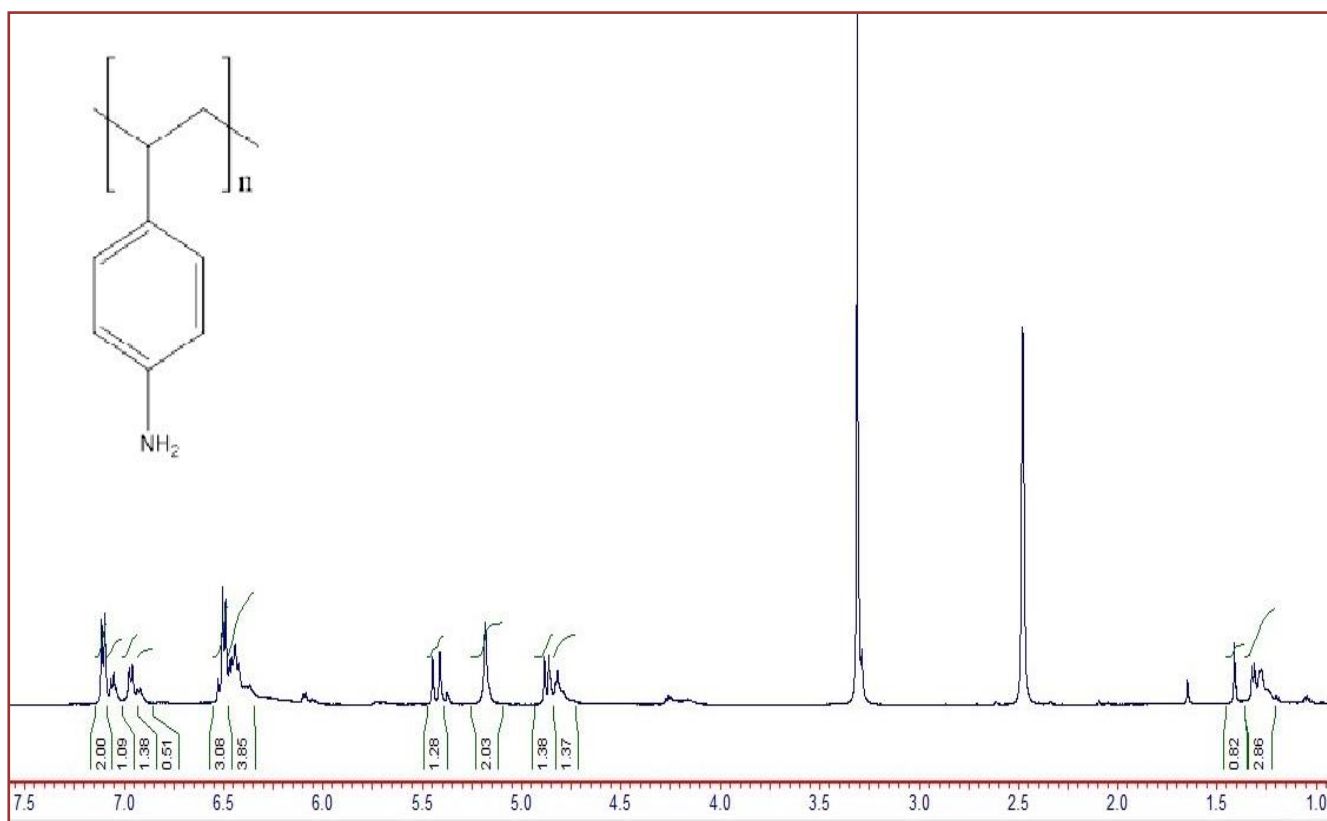


Рис. 25 ¹H ЯМР-спектр вихідного полі(аміностиролу)

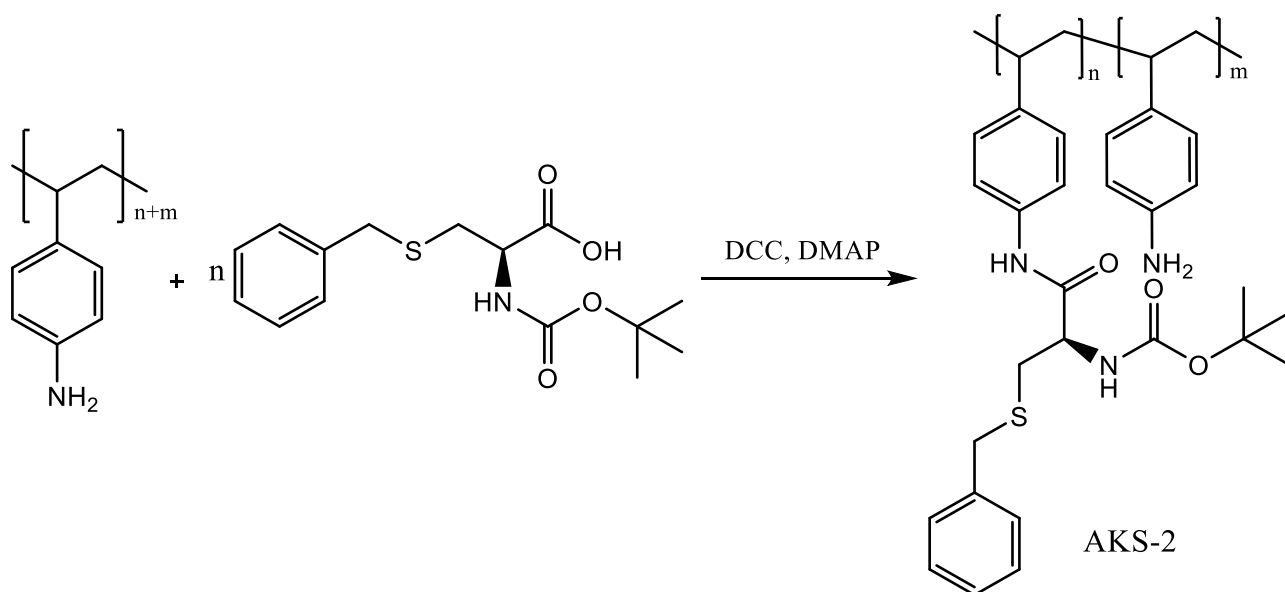


Схема 5. Синтез полімеру на основі полі(аміностиролу), модифікованого *rac*-S-бензил-L-цистеїном – AKS-2.

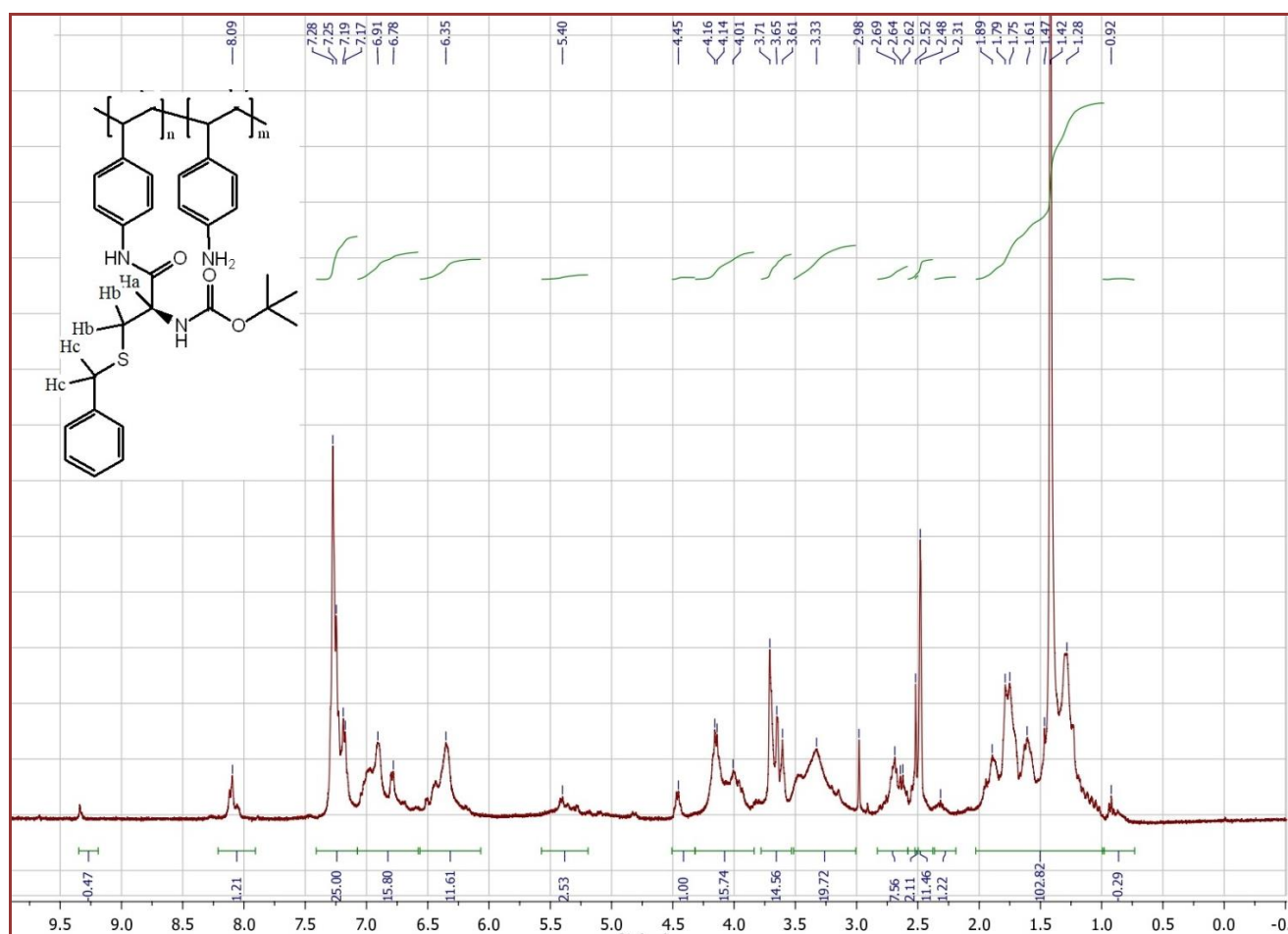


Рис. 26 ^1H ЯМР-спектр полімеру AKS-2

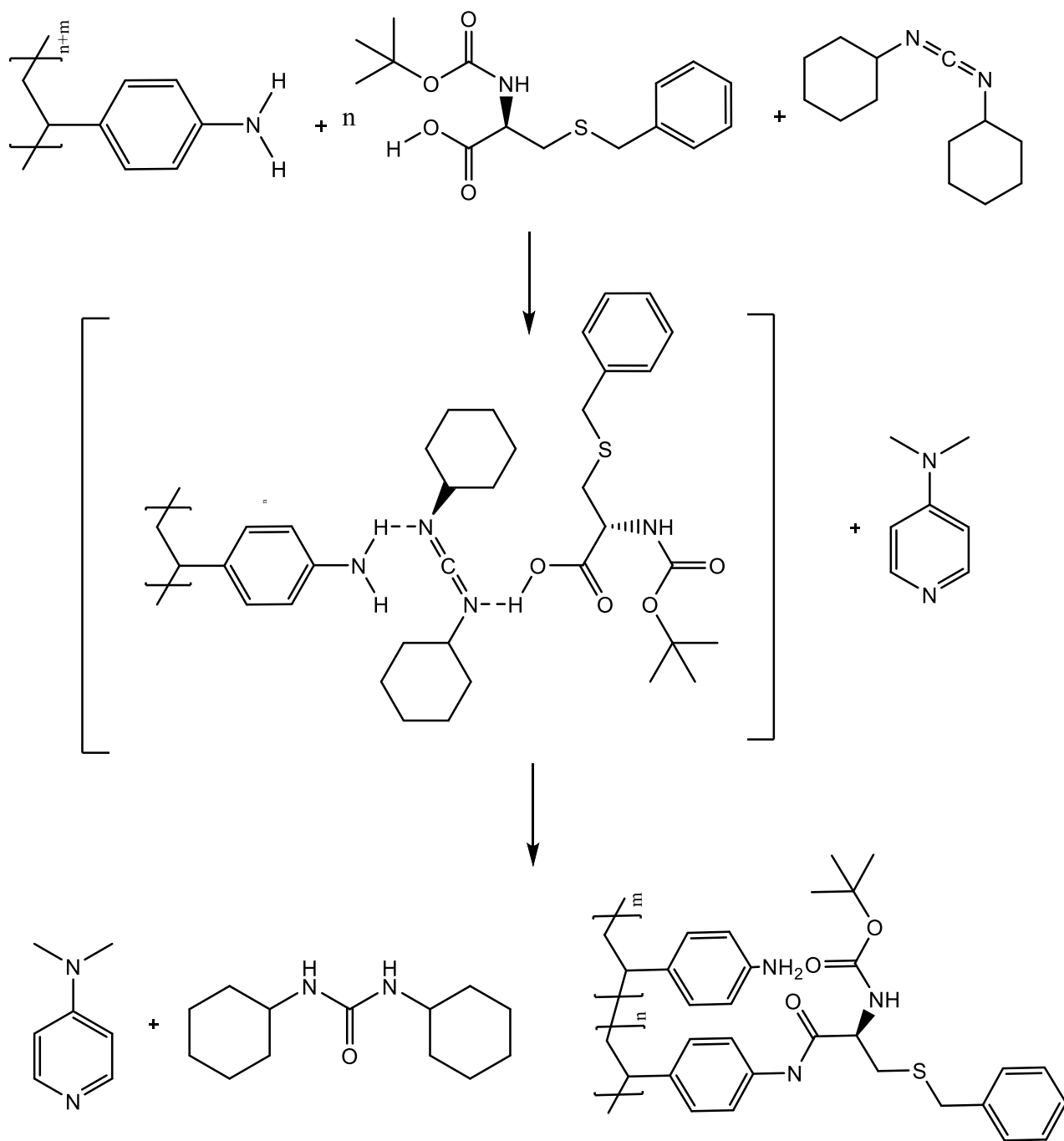


Схема 6. Детальна схема синтезу полімеруАКС-2.

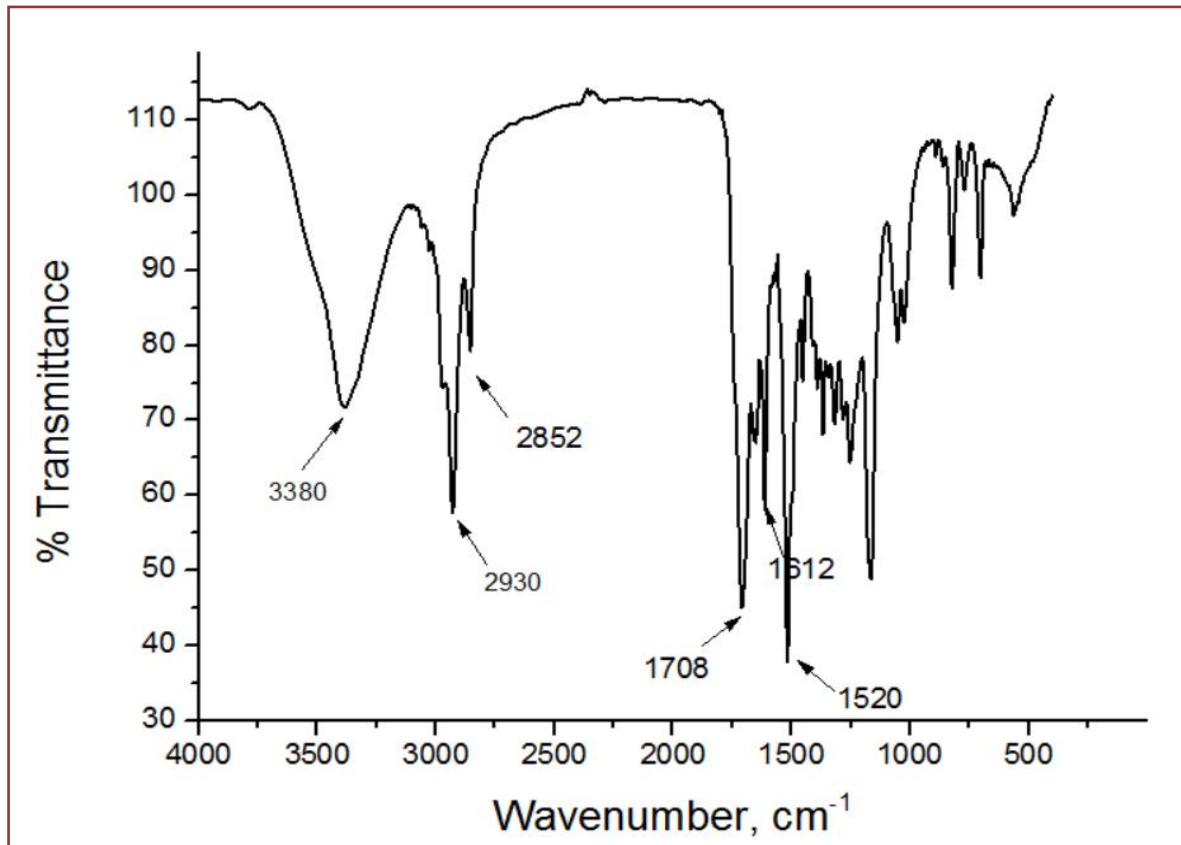


Рис. 27 ІЧ-спектр полімеру АКС-2

Наступним етапом синтезу було нанесення полімеру на силікагель. Як і у випадку з полі(оксистиролом) змочували силікагель ненасиченим розчином полімеру та упарювали розчинник. Зважували силікагель та полімер АКС-1 у масовому співвідношенні 6:1,5 заливали безводним ТГФ та залишали на 2 години. Змочену розчинником суміш випарювали на роторному випарювачі при температурі 40-65°C. Отримані композити залишали сушитись на декілька діб.

Отже, синтезовано 3 орґано-мінеральні композити на основі одержаних полімерів, а саме SiO₂/АКС-1 з масовим вмістом орґанічного компонента 20% та 33% та SiO₂/АКС-2 з масовим вмістом орґанічного компонента 20%. Одержані композити відправлені на дослідження сорбційних властивостей та вивчення морфології поверхні.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано методом полімераналогічних перетворень модельні комплексотвірні водонерозчинні полімери на основі полі(аміностиролу) та полі(оксистиrolу), модифіковані *rac-S*-бензил-*L*-цистеїном.
2. Синтезовано 3 органо-мінеральні композити на основі одержаних полімерів, а саме $\text{SiO}_2/\text{AKS-1}$ з масовим вмістом органічного компонента 20% та 33% та $\text{SiO}_2/\text{AKS-2}$ з масовим вмістом органічного компонента 20%.
3. Одержані композити є перспективними для адсорбції благородних та важких металів у воді.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kristi Pullen Fedinick, Mae Wu, Erik D. Olson Threats on Tap: Widespread Violations Highlight Need for Investment in Water Infrastructure and Protections, 2017 [Електронний ресурс]: <https://www.nrdc.org/resources/threats-tap-widespread-violations-water-infrastructure>;
2. E. S. Yanovska, L. O. Vretik, O. Kondratenko, O. A. Nikolaeva, D. Sternik & O. Yu. Kychkyruk Synthesis and Adsorption Properties of 4 –Vinylpyridine, Styrene and Maleic Anhydride Copolymer in Situ Immobilized on Silica Surface. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2018, 672:1, p.104-114;
3. The Seven Ages of Materials E&T Magazine, Engineering & Technology, 2019 [Електронний ресурс] : <https://eandt.theiet.org/content/articles/2019/09/the-seven-ages-of-materials/>;
4. М.К. Сокольская, А.С. Колосова, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов. Фундаментальные исследования, 2017, № 10-2, с. 290–295;
5. Polymer matrix composites: properties and applications - matmatch, 2020 [Електронний ресурс]: <https://matmatch.com/learn/material/polymer-matrix-composites>;
6. Перфилов В.А. Строительное материаловедение. Технология конструкционных материалов: учебное пособие. ВолГАСУ, 2014, с.104;
7. Галимов, Л.В. Тарасенко, М.В. Унчикова, А.Л. Абдуллин Материаловедение для автомобилистов: учебное пособие. Изд-во КНИТУ-КАИ, 2012, с.457;
8. F. L. Matthews and R. D. Rawlings Polymer-matrix composites. Composite Materials. Woodhead Publishing, 1999, p. 168–205;
9. Polymer matrix composites applications in many industries. Bicerano & Associates Consulting, 2020 [Електронний ресурс]: <https://www.polymerexpert.biz/industries/173-composites>;

10. Roth J, Albrecht V, Nitschke M, Bellmann C, Simon F, Zschoche S, Michel S, Luhmann C, Grundke K, Voit B Surface functionalization of silicone rubber for permanent adhesion improvement. *Langmuir*, 2008, 24: 12603–12611;
11. Susan Seifert, Frank Simon, Giesela Baumann, Michael Hietschold, Andreas Seifert, and Stefan Spange Adsorption of Poly(vinyl formamide-co-vinyl amine) (PVFA-co-PVAm) Polymers on Zinc, Zinc Oxide, Iron, and Iron Oxide Surfaces. *Langmuir* 2011, 27: 14279–14289;
12. Simon F, Dragan ES, Bucatariu F Reactive polyelectrolyte multilayers onto silica particles. *Reactive and Functional Polymers*, 2008, 68: 1178–1184;
13. Marcela Mihai, Ecaterina Stela Dragan Hybrid organic/inorganic composites based on silica and weak synthetic polyelectrolytes. *Mater Sci*, 2011, 46: 5723–5731;
14. Florin Bucatariu, Frank Simon, Gheorghe Fundueanu, Ecaterina Stela Dragan. *Colloid Polym Sci*, 2012, 289:33–41;
15. V.Ye. Levytski, A.S. Masyuk, O.V. Suberlyak Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers. *Вопросы химии и химической технологии*, 2017, № 6, с.68-74;
16. Peerasak Paoprasert, Josef W. Spalenska, Dane L. Peterson, Rose E. Ruther, Robert J. Hamers, Paul G. Evans and Padma Gopalan Grafting of poly(3-hexylthiophene) brushes on oxides using click chemistry. *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20: 2651–2658;
17. Tertykh V.A., Polishchuk L.M., Yanovska E.S., Dadashev A.D. Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers. *Adsorption Sci Technology*, 2008, 26:59;
18. О. В. Слисенко, Е. В. Лебедев Синтез гибридных нанокomпозитов на основе органофункционализированного силикагеля. *Украинский химический журнал*, 2013, Т. 79, № 9., с. 51-57;

19. Пальшин В. А. Полимер-опосредованный синтез и свойства органо-кремнистых наночастиц. Диссертация и автореферат по ВАК РФ 02.00.06;
20. A. D. Pomogailo Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. RUSS CHEM REV, 2000, 69 (1), 53–80;
21. М. А. Гуменная, А. В. Шевчук, В. В. Бойчук, Н. С. Клименко В. В. Шевченко Влияние химической природы концевых групп на структуру и свойства амино и гидроксилсодержащих олигомерных силсесквиоксанов. УДК, 2007, 678.664:678.84;
22. О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, Т. Б. Гонтар, И. В. Шуба Исследование гибридных органо-неорганических золь SiO₂ — прекурсоров композиционных биокерамических материалов. Сб. научных трудов «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Каравелла, 2010, №110, с.307-312 УДК, 666.762;
23. Dadashev A.D., Tertykh V.A., Yanovska E.S., Yanova K.V. Ion-exchange properties of modified silica with bound amides of polyhexamethyleneguanidine and maleic or o-phthalic acids. Chemistry, Physics and Technology of Surface, 2012, 3:419;
24. Ryabchenko K., Yanovska E., Melnyk M., Sternik D., Kichkiruk O., Tertykh V. Adsorption properties of bentonite with in situ immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V). Mater Sci, 2016, 22:249;
25. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Wong C.S., Hanafiah M.A.K.M. Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites. J Appl Polym Sc, 2012, 125:2417;
26. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Занина Е.В., Румер И.А., Коновалова Н.А., Левушкин Д.С. Синтез сорбентов на основе крупнодисперсного силикагеля, содержащих нанометровые частицы соединений Ag, для локализации летучих соединений радиоактивного иода из паровоздушной среды. Радиохимия, 2012, Т. 54, № 4, с. 338-347;

27. Imtithal Sheeta , Ahmad Kabbanib , Hanafy Holail Imtithal Sheet et al. Removal of Heavy Metals Using Nanostructured Graphite Oxide, Silica Nanoparticles and Silica/ Graphite Oxide Composite. *Energy Procedia*, 2014, 130 – 138;
28. M. Elkady, M. El-Aassar, and H. Hassan Adsorption profile of basic dye onto novel fabricated carboxylated functionalized Co-polymer nanofibers. *Polymers*, 2016, vol. 8, no. 5, p. 177;
29. F. Checkol, A. Elfwing, G. Greczynski, S. Mehretie, O. Inganäs, and S. Admassie Highly stable and efficient lignin-PEDOT/PSS composites for removal of toxic metals. *Advanced Sustainable Systems*, 2018, vol. 2, no. 1, Article ID 1700114;
30. F. Medhat Bojnourd and M. Pakizeh Preparation and characterization of a nanoclay/PVA/PSf nanocomposite membrane for removal of pharmaceuticals from water. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 162, p. 326–338;
31. Yanovska E.S., Nikolaeva O.A., Kondratenko O.U., Vretik L.O Sorption properties of saponite clay, in situ modified by poly(4-vinylpyridine-costyrene), towards Cu(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) and Fe(III) ions. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 2019, V. 07, I. 02;
32. Susan Seifert, Frank Simon, Giesela Baumann, Michael Hietschold, Andreas Seifert, and Stefan Spange Adsorption of Poly(vinyl formamide-co-vinyl amine) (PVFA-co-PVAm) Polymers on Zinc, Zinc Oxide, Iron, and Iron Oxide Surfaces. *Langmuir*, 2011, 27(23):14279-89;
33. Xiangfeng Yue, Jianhai Zhao, Huanhuan Shi, Yongzhi Chi, Muhammad Salam Preparation of composite adsorbents of activated carbon supported MgO/MnO₂ and adsorption of Rhodamine B. *Water Sci Technol*, 2020, 81 (5): 906–914;
34. Florin Bucatariu, Dana Schwarz, Marius Zaharia, Christine Steinbach, Claudiu-Augustin Ghiorghita, Simona Schwarz, Marcela Mihai Nanostructured polymer composites for selective heavy metal ion sorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, V. 603, 125211;

35. Florin Bucatariu, Claudiu-Augustin Ghiorghita, Marius-Mihai Zaharia, Simona Schwarz, Frank Simon, and Marcela Mihai Removal and Separation of Heavy Metal Ions from Multicomponent Simulated Waters Using Silica/Polyethyleneimine Composite Microparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 33, 37585–37596;
36. Elina Yanovska, Lyudmyla Vretik, Dariusz Sternik, Olga Kychkiruk, Olena Nikolaeva, Iana Buriachenko In situ polymerization of 4-(methacryloylamino) phenyl-2-methylacrylate on the surface of silica gel. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 2016, V. 04, I. 02;
37. Baojiao Gao, Yuechao Gao, Yanbin Li Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly(amidoxime)/SiO₂ towards heavy metal ions. *Chemical Engineering Journal*, 2010, V. 158, I. 3, p. 542-549;
38. Кузнецова Т.В. Реакции комплексообразования платины и иридия с азот-, серо- и фосфорсодержащими полимерными лигандами. Диссертация 02.00.01 СПб., 2004 151 с. РГБ ОД, 61:05-2/186;
39. Peerasak Paoprasert, Josef W. Spalenka, Dane L. Peterson, Rose E. Ruther, Robert J. Hamers, Paul G. Evans and Padma Gopalan Grafting of poly(3-hexylthiophene) brushes on oxides using click chemistry *Journal of Materials Chemistry*, 2010, I. 13;
40. Ran Xu, Min Jia, Feng Ting Li Sorption of Ag⁺, Cu²⁺ on Thiol-Functionalized Poly (Acrylic Acid)/SiO₂ Composite Nanofiber Membranes. *Advanced Materials Research Vols*, 2011, 356-360, p. 488-492;
41. Лосев В. Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов. Автореферат диссертации. Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл, 2007, 42 с. ;

42. Florin Bucatariu, Ecaterina Stela Dragan, and Frank Simon Synthesis and Characterization of Novel Organic/Inorganic Hybrid Material with Short Peptide Brushes Generated on the Surface. *Biomacromolecules*, 2007, V. 8, No. 92955;
43. Frank Simon, Ecaterina Stela Dragan , Florin Bucatariu, F. Simon Reactive polyelectrolyte multilayers onto silica particles. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68, 1178–1184;
44. Westman EH, Ek M, Enarsson LE, Wågberg L Assessment of antibacterial properties of polyvinylamine (PVAm) with different charge densities and hydrophobic modifications. *Biomacromolecules*, 2009, 10:1478–1483;
45. Illergård J, Enarsson LE, Wågberg L, Ek M Interactions of hydrophobically modified polyvinylamines. Adsorption behavior, *Colloid Polym Sci*, 2011, 289:33–41;
46. Florin Bucatariu, Frank Simon, Gheorghe Fundueanu, Ecaterina Stela Dragan Design of silica microparticles with oligopeptide brushes and their interaction with proteins. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289:33–41;
47. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР, 1984;
48. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, 1971;
49. Л. П. Антоненко, І. М. Дейкун, В. Г. Плосконос Додаткові розділи очистки та рекуперації промислових викидів підприємств з перероблення рослинної сировини. НТУУ «КПІ», 2012, 34 с;