

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Євстіфєєвої Владислави Михайлівни

**«Модельні органо-мінеральні сорбенти
силікагель\полі(аміностирол) та силікагель\полі(оксистирол)»**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

д. х. н., доц. Людмила ВРЕТІК

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Ірина САВЧЕНКО

“ ____ ” _____ 2023 р.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

«Модельні органо-мінеральні сорбенти

силікагель\полі(аміностирол) та силікагель\полі(оксистирол)»

Робота присвячена синтезу та дослідженню композитів на основі полімерів, які містять в собі азометиновий фрагмент, $-NH_2$ та $-OH$ модифіковані групи, як активних сорбентів йонів деяких металів, та які є нерозчинними у воді. Синтезовані полімери та композити були дослідженні методом ЯМР та ІЧ спектроскопії, також досліджено їх сорбційні властивості. Один із синтезованих композитів виявився перспективним сорбентом важких металів, що задає напрямок подальшої модифікації полімерів на основі полі(аміностиролу).

Ключові слова:

органонеорганічний сорбент, основи Шиффа, полі-N-(4-вінілфеніл)-4-нітрофенілметанімін, полі-N-(4-вінілфеніл)-4-антраценметанімін, сорбційна здатність.

"Model organo-mineral sorbents

silica\poly(aminostyrene) and silica\poly(oxystyrene)"

The work is devoted to the synthesis and research of composites based on polymers that contain an azomethine fragment, $-NH_2$ and $-OH$ modified groups as active complexing agents, and are insoluble in water. Synthesized polymers and composites were studied by NMR and IR spectrometry, and their sorption properties were also investigated. The synthesized composites turned out to be promising heavy metal sorbents, and also set the direction for further modification of polymers based on poly(aminostyrene).

Key words: organo-mineral sorbent, Schiff bases, poly-N-(4-vinylphenyl)-4-nitrophenylmethaneimine, poly-N-(4-vinylphenyl)-4-anthracenylmethaneimine, sorption properties.

ЗМІСТ

Умовні позначення.....	5
Вступ.....	6
РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	8
1.1 Використання полімерів для очищення води від тяжких металів.....	8
1.2 Класифікація органо-неорганічних композитів.....	12
1.3 Гібридні органо-неорганічні композити для очистки стічних вод від тяжких металів	16
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ.....	19
2.1. Вихідні речовини та Матеріали.....	19
2.1.1 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу композиту на основі полі(4-гідроксифенолу).....	19
2.1.2 Методика синтезу композиту на основі полі(4-гідроксифенолу).....	20
2.1.3 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу модельних полімерів.....	20
2.1.4 Методика синтезу полімеру 1.....	22
2.1.5 Методика синтезу полімеру 2.....	22
2.1.6 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу композиту на основі полімеру 2.....	23
2.1.7 Методика синтезу композиту на основі полімеру 2.....	24
2.2 Методи дослідження.....	25
2.2.1 Тонкошарова хроматографія.....	25

2.2.2 ЯМР-спектроскопія.....	25	
2.2.3 ІЧ-спектроскопія.....	26	
2.2.4 Визначення сорбційної здатності.....	27	
2.2.5 Атомно-абсорбційна спектрометрія.....	27	
РОЗДІЛ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ		
ДАНИХ.....		28
Висновки.....	36	
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	37	
Додатки.....	38	

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

ПАС - полі(аміностирол)

ПВФ - полі(вінілфенол)

КЕ-ПАС - полі(N-(2-карбоксиетил)-4-аміностирол),

ТШХ - тонкошарова хроматографія

ІЧ - інфрачервоний

АІБН - 2,2'-азобісізобутиронітрил

ТГФ - тетрагідрофуран

ppm - parts per million (частинок на мільйон)

ММ - молекулярна маса

м. ч. – мільйонна частка

ВСТУП

У навколишнє середовище викидається широкий спектр токсичних неорганічних і органічних хімікатів, промислових відходів, що спричиняють серйозне забруднення води, повітря та ґрунту. Забруднення води токсичними іонами металів стали серйозною екологічною проблемою. Важкі метали (такі як Pt, Pd, Ag, Cu, Cd, Pb, Hg, Ni, Co, Zn тощо) є природними складовими земної кори і присутні в навколишньому середовищі, як результат вивітрювання та ерозії материнських порід. Окрім природних джерел забруднення, також іони важких металів потрапляють до екосистеми через антропогенні причини, такі як: хімічні виробництва, обробка металів, зварювання, виробництво сплавів, фарбування, добувна металургія, гальванічна, шкіряна та акумуляторна промисловість; а також з використанням металовмісних добрив і пестицидів.

Ці іони металів, навіть у низьких концентраціях, погіршують водні ресурси та питну воду, легко накопичуються в організмі людини протягом усього харчового ланцюга, викликаючи різноманітні захворювання та розлади. Отже, необхідно видалити ці іони з промислових стоків для їх подальшої безпечної утилізації.

Забруднення води, викликане біологічною, сільськогосподарською та промисловою діяльністю, стало науковою проблемою, оскільки воно становить пряму загрозу життю або нестачі води. Таким чином, для боротьби із забрудненням води надзвичайно важливо розробити наноматеріали та зрозуміти їхні властивості.

Селективне видалення іонів металів із водних розчинів було важливою темою в попередніх дослідженнях, які продемонстрували, що хелатні смоли виявились дуже корисними, для аналітичних і промислових застосувань. Велика кількість хелатних груп такі як амінокислоти, амінофосфонові кислоти, основи Шиффа, 8-

гідроксихіноліни, 1,10-фенантроліни, амідоксими та інші тепер включені в полімерні матриці [\[1\]](#).

За останні десятиліття в якості абсорбентів важких металів використовували різні матеріали, такі як: полімери природного та синтетичного походження, неорганічні сорбенти та, нарешті, органо-неорганічні композити.

Ми розглядаємо водонерозчинні полімерні матеріали, що містять $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ та $-\text{N}=\text{C}$ - групи, які наносяться на неорганічний носій, у якості якого був обраний силікагель.

РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Використання полімерів для очищення води від іонів металів

В роботі 1974 [2] року було вперше описано використання полі(п-аміностиролу) разом з іншими природними полімерами, які мають аміногрупу, для видалення іонів важких токсичних металів з водного середовища. Зв'язування металів субстратом вимірювали після врівноваження протягом одного дня в розчині солі металу, після чого субстрат фільтрували та сушили на повітрі. Для перевірки адсорбції металу полімером було здійснено 3 вимірювання: 1) зважування субстрату; 2) визначення концентрації металу на порції висушеного, врівноваженого та закисненого з $\text{HNO}_3/\text{KMnO}_4$ субстрату, використовуючи специфічний атомно-абсорбційний спектрометр з ацетиленовим пальником; 3) пряме визначення концентрації металів на врівноваженому субстраті використовуючи рентгенівську флуоресцентну спектроскопію.

Дослідження демонструє можливість використання природних аміно-полімерів у якості ефективних зв'язувачів з важкими металами і відкриває можливості для їх використання в сфері водоочищення.

Таблиця 1.1. Початковий вміст металу (ppm) в корі, мілограніті, хітозані та ПАС до стабілізації з соляним розчином, визначений за допомогою рентгено-флуоресцентної спектроскопії

	Кора червоного дерева	Кора дугласії	Кора чорного дуба	Мілограніт	Мілограніт	Хітозан	Полі-(аміностирол)
--	-----------------------	---------------	-------------------	------------	------------	---------	--------------------

Ca	-	12 400	47 200	12200	9220	5180	-
Ti	-	-	-	5700	3000	-	-
Cr	-	-	-	7760	6440	-	-
Mn	38	340	84	-	-	-	-
Fe	2930	146	574	85 000	81000	123	107
Ni	9	-	-	-	-	-	11
Cu	26	-	-	508	487	15	9
Zn	128	14	31	1460	740	15	11
Sr	28	77	324	181	150	118	-
Zr	-	-	-	134	121	-	-
Pb	-	-	15	963	963	-	5
Ba	-	-	-	830	810	-	-
Br	-	-	-	-	-	-	71

Таблиця 1.2. Вміст металу після стабілізації з водним розчином солі (%)

Сіль	Кора дуба	Мілограніт	Хітозан	ПАС
HgCl ₂	11.3	13.0	45.5	46.8
HgNO ₃			25.4	
CdCl ₂	2.7	3.2	20	1.1
Pb(NO ₃) ₂	13.6	8.9	42.0	3.4
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂			18.8	8.1

ZnCl ₂	4.2	2.4	16.5	3.4
Co(NO ₃) ₂	2.3	0.85	10.2	0.45
NiCl ₂	1.4	0.7	12.8	0.1
Cr(NO ₃) ₃		3.5	2.1	0.13
CuCl ₂	2.3	1.0	13.5	7.2
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂			6.5	
FeCl ₃	2.6	5.7		0.28
Mn(NO ₃) ₂	0.6		7.1	
AgNO ₃	7.5	5.5	23.7	16.3
AuCl ₃ x HCl			48.4	39.6
PtCl ₄ x 2HCl	1.4	11	41	36.5
PdCl ₃	9.6	11.4	37.8	8.6
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄			27.8	3

А вже автори статті 2011 року [3] доліджували мідь-селективні хелатні смоли на основі полі(п-аміностиролу) з подальшою його модифікацією і утворенням карбоксильованого поліаміностиролу.

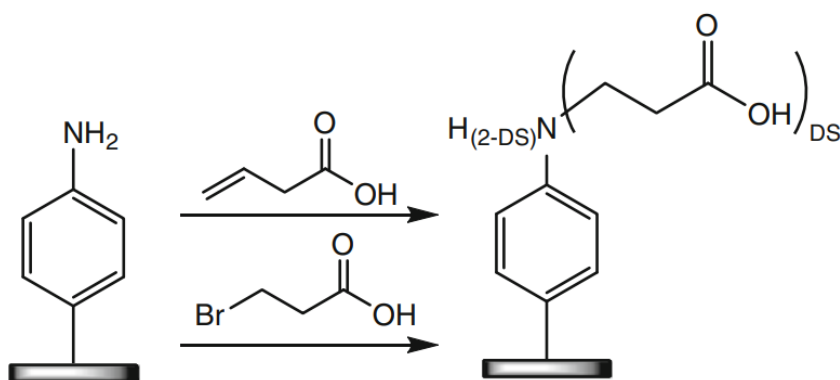
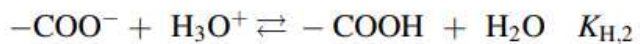
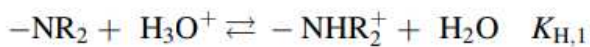


Рисунок 1.1. Синтез КЕ-ПАС

В роботі був проведений синтез, визначена залежність складу та ступеню заміщення азоту, від умов синтезу, кінетика адсорбції. Автори зазначили, що при виборі подібних полімерів слід пам'ятати про амфотерність і наявність рівноваг



Саме тому важливим фактором є те, що для ефективної роботи подібних субстратів рН має бути 7-8.

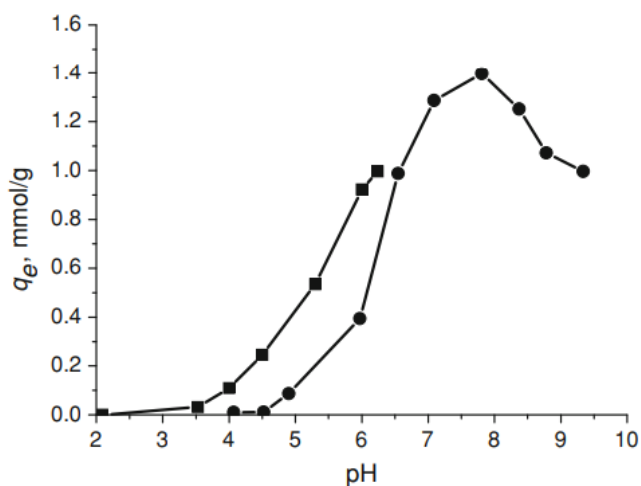


Рисунок 1.2. Вплив рН на адсорбцію Cu^{2+} на KE-ПАС з водних розчинів, з відкоригованим рН з використанням HCl і KOH (зафарбований квадрат) або 0,1 М амоній-ацетатних буферів (зафарбований круг)

Для порівняння були проведені контрольні виміри сорбції суміші іонів металів (Co, Ni, Cu та Cd, Zn, Cu) смолами ПАС та KE-ПАС. Цей експеримент виявив гарну селективність до іонів міді, як ПАС так і KE-ПАС (хоча здатність сорбувати першого помітно нижча (0,5ммоль\г) порівняно з другим (1,3 ммоль\г)).

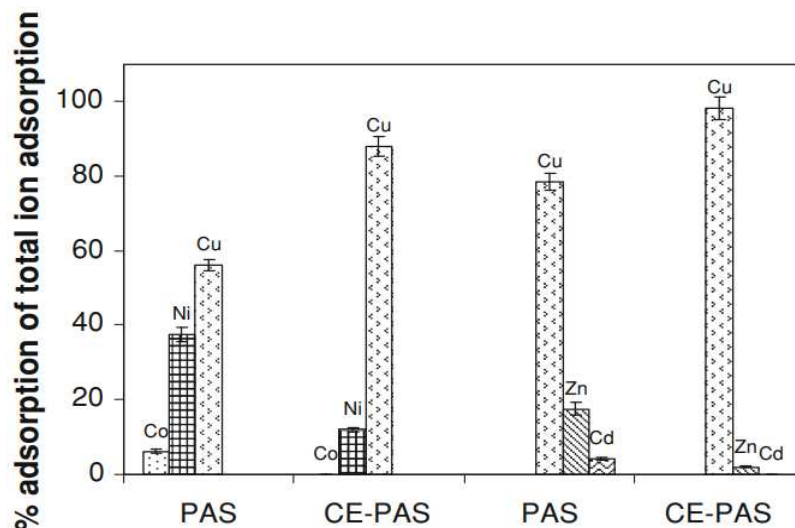


Рисунок 1.3. Селективність сорбції металів хелатними смолами на основі ПАС із розчинів, що містять Cu^{2+} , Ni^{2+} , і Co^{2+} або Cu^{2+} , Zn^{2+} , і Cd^{2+} іони в еквівалентних концентраціях 0,5 мМ, 25 С і рН 7,5 (0,1 М амоній-ацетатний буфер)

1.2 Класифікація органо-неорганічних композитів

З часом прості полімерні та неорганічні матеріали становили все менший науковий інтерес, оскільки на їх зміну приходили нові композитні матеріали - органо-неорганічні комплекси.

У статті 2014 [4] року автори розглядають роль композитних матеріалів у очищенні води від іонів важких металів. Досліджувані сполуки були класифіковані, були досліджені абсорбційні характеристики металів, селективність до металів, у тому числі і в залежності від функціональних груп, залежність цих характеристик від рН та умов синтезу.

Органо-неорганічні гібридні полімери — це класи матеріалів, структура яких включає органічні та неорганічні одиниці, які взаємодіють між собою на молекулярному рівні. Ці матеріали поділяються на два класи за ознакою взаємодії органічних і неорганічних компонентів.

У I класі між органічною та неорганічною компонентою існують слабкі взаємодії, такі як водневий зв'язок, Ван-дер-Вальсовська взаємодія, π - π або інші слабкі електростатичні взаємодії. В II класі ці два компоненти є з'єднані між собою міцними ковалентними або координаційними зв'язками. Органічно-

неорганічний гібридні полімери отримують золь-гель методом; методом самоскладання; складання або дисперсія нанобудівельних блоків; ієрархічні структури та взаємопроникні сітки.

Золь-гель метод є дешевим і низькотемпературним методом отримання прозорих і однорідних твердих матеріалів високої чистоти з молекулами з низькою ММ і можливістю контролювати хімічний склад продуктів. Сполуки, що синтезуються золь-гель методом мають багато застосувань у супергідрофобних поверхнях, електролітах, біосенсорах тощо.

Цей процес здійснюється у воді та органічних розчинниках, а вихідними речовинами зазвичай є метал галогеніди (в органічних розчинниках) та алкоксиди металів, такі як $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{SiR}'(\text{OR})_3$, $\text{Ti}(\text{OR})_3$ тощо.

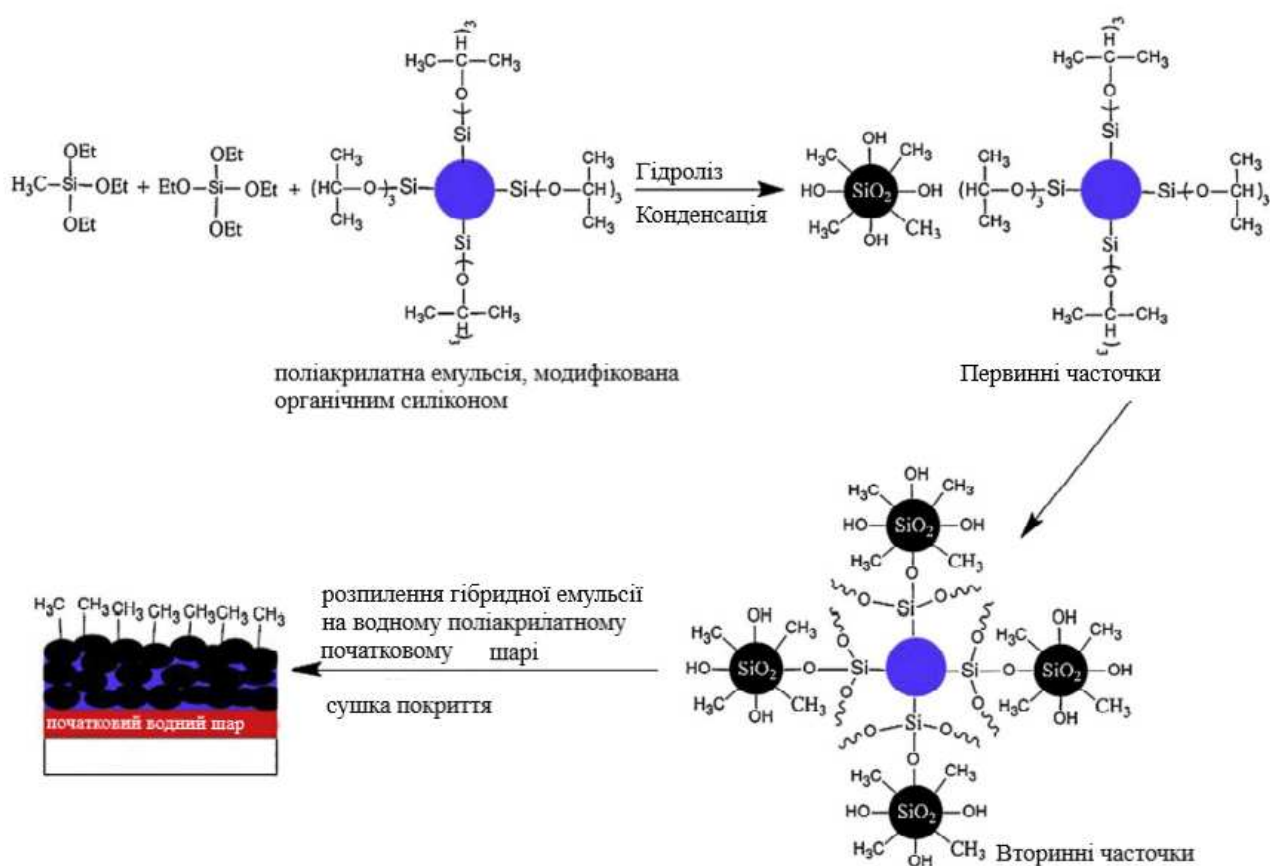


Рисунок 1.4. Синтез супер-гідрофобних матеріалів, отриманих золь-гель методом з органо-неорганічної гібридної емульсії.

Ці матеріали підлягають серії гідроліз (або негідролітичний процес в органічних розчинниках) і реакції конденсації, які через механізми нуклеофільного заміщення призводять до утворення золь. Золь — це колоїдний

розчин, у якому окремі частинки слабо взаємодіють одна з одною і внаслідок реакцій зшивання перетворюються на інтегровану мережа (мокрый гель). Ця структура при подальших процесах сушіння перетворюється в гель.

Незважаючи на алкоксиди кремнію, реакції гідролізу алкоксидів інших металів у воді надто швидкі, реакція гідролізу алкоксидів кремнію, як правило, каталізується кислотою або основою. Сітки діоксиду кремнію, утворені в умовах, що каталізуються кислотою, є щільними, а сітки утворені в присутності основи пористі та пухкі.

Органічні *in situ*- або постфункціоналізовані наночастинки. У цьому методі реакційноздатні органічні групи міцно зв'язані з поверхнею неорганічної частини іонними або ковалентними взаємодіями. Ці органічні групи або щеплені до попередньо сформованих наночастинок (постфункціоналізація) або включені під час синтезу наночастинок (функціоналізація *in-situ*). Цей метод використовується для оксидів металів (наприклад TiO_2), халькогеніди (наприклад, CdSe), металевих наночастинок (наприклад, Au) і поліоксометалатів (наприклад $\gamma\text{-[SiW}_{10}\text{O}_{36}]_8$) тощо.

Шаруваті сполуки — це регулярні шари двовимірних неорганічних компонентів. Ці сполуки такі як глина, використовуються як наповнювачі в органо-неорганічних гібридних композитах. Деякі приклади нанокомпозитів: поліанілін-монтморилоніт, поліанілін- V_2O_5 , полі-N-вінілкарбазол-графеноксид тощо. Ці сполуки включені в органічні полімери як (а) структура, розділена на фази, в якій полімер не може входити в неорганічні шари, і неорганічний компонент диспергується як агрегати або частинки всередині полімерної матриці; (б) інтеркальована структура, в якій один або більше полімерних ланцюгів входять в простір між шарами неорганічних компонентів, що призводить до збільшення міжшарових проміжків та (в) відшарування структури, в яку вбудовуються полімерні ланцюги між неорганічними шарами

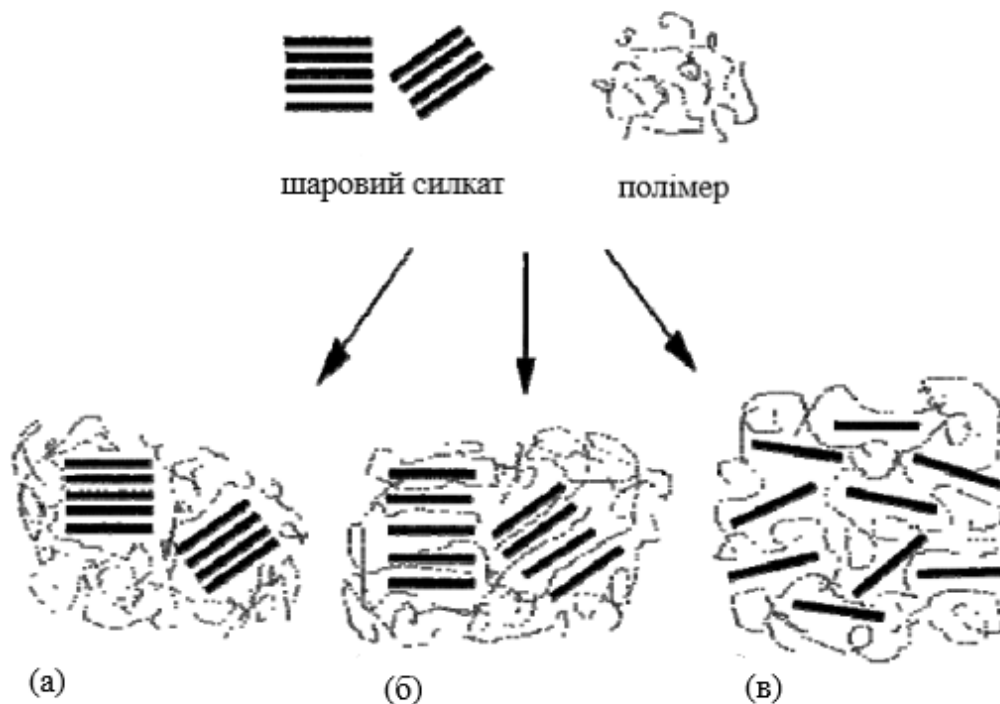


Рисунок 1.5. Схематичне зображення різних типів композитів, отриманих шляхом взаємодії шароватої сполуки з полімерами: (а) розділені фази; (б) інтеркальований і (в) відшаровані структури.

Отже органіко-неорганічні композити на викликають великий науковий інтерес, адже в них функціональна варіація органічних матеріалів поєднується з перевагами, а саме міцністю і термічною стійкістю неорганічного субстрату. Ці матеріали мають сильну спорідненість до вибраних іонів металів (катіони або оксианіони) і відносно високу сорбційну здатність іонів металів; можуть використовуватися для очищення стічних вод і видалення важких металів у твердому стані. Вони модифіковані функціональними групами для високоефективної сорбції іонів важких металів. Хоча сорбенти аналогічні активованому вугіллю використовується регулярно через його низьку вартість і високу сорбційну здатність, різні комбінації органічних і неорганічних фрагментів дають нам велику кількість гібридних сорбентів, які можна використовувати в різних експериментальних умовах, є багаторазовими та можуть бути приготовані для селективної сорбції важких металів і в деяких випадках діють як суперсорбенти.

1.3 Гібридні органо-неорганічні композити для очистки стічних вод від тяжких металів

Для науково-дослідницької роботи ми обрали основи Шиффа, як ефективні сорбенти. В статті 2011 [5] іммобілізацією лігандів основи Шиффа на поверхні $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ синтезовано три адсорбенти змішаних оксидів і досліджено їх на видалення $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Pb}(\text{II})$ із водних розчинів. Час контакту для досягнення рівноваги для максимальної сорбції становив 120 хв. Було встановлено, що ці гетерогенні ліганди є ефективними сорбентами для видалення іонів важких металів із розчину, при цьому $\text{Si}/\text{Al}\text{-pr}\text{-N}=\text{саліциловий альдегід}$ має високу сорбційну здатність для іонів $\text{Cd}(\text{II})$, а $\text{Si}/\text{Al}\text{-pr}\text{-N}=\text{піридин-2-карбальдегід}$ має високу адсорбційну здатність для іонів $\text{Pb}(\text{II})$.

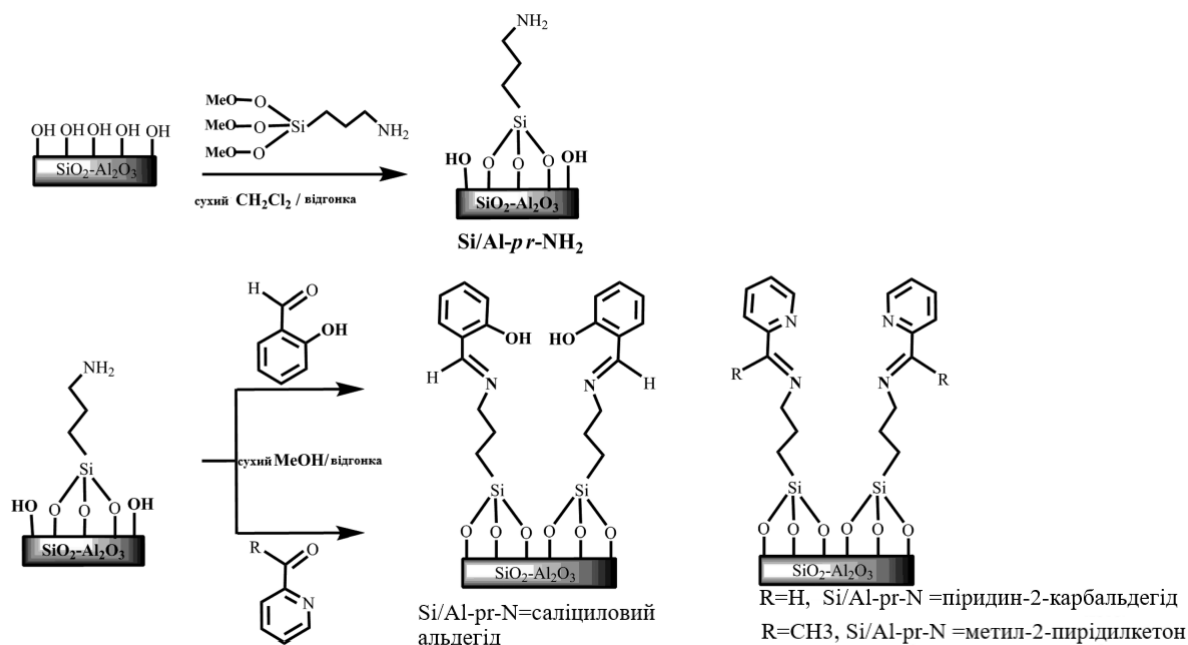


Рисунок 1.6. Процедура іммобілізації лігандів основ Шиффа на змішаному оксиді $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Сорбцію іонів важких металів вивчали з точки зору кінетики псевдопершого та псевдодругого порядку, також до даних рівноважної адсорбції застосовували моделі ізотерм Фрейндліха, Ленгмюра та Ленгмюра-Фрейндліха. Експерименти з сорбції проводили в змінних умовах: 0,1 г іммобілізованої на неорганічний носій основи Шиффа струшували з 30 мл неорганічного забруднювача, в концентраціях між 5 і 100 мг/л при температурі 25 С. Час, необхідний для досягнення рівноваги визначали попередніми кінетичними

вимірюваннями. Після центрифугування при 3000 об/хв протягом 30 хв рідку фазу відокремлювали і визначали концентрацію розчиненої речовини атомно-абсорбційною спектрофотометрією. Кількість абсорбованої речовини визначали за формулою: $q_e = V(C_0 - C_e)/m$, де C_0 та C_e - початкова і рівноважна концентрація солі металу (мг/л), V - об'єм розчину (л), m - кількість адсорбенту (г). Це рівняння припускає, що зміна об'єму рідкої фази є незначна, оскільки концентрація розчиненої речовини мала, а об'єм, що займає сорбент теж невеликий. Кількість важких металів, абсорбованих на зразку, розраховували за допомогою попереднього побудованої калібрувальної кривої. В якості металів, що досліджували були обрані Pb(II) та Cd(II)

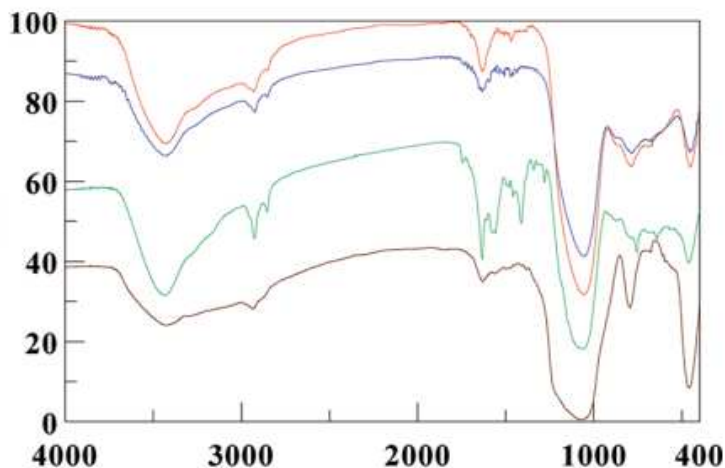
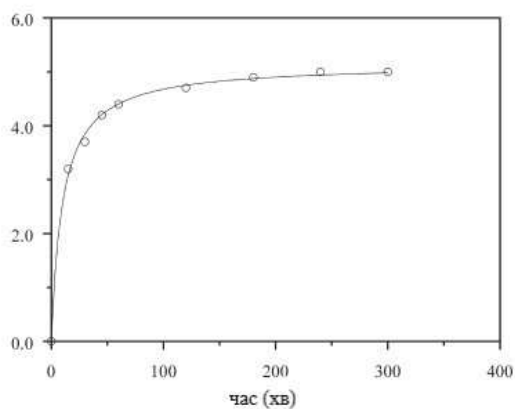


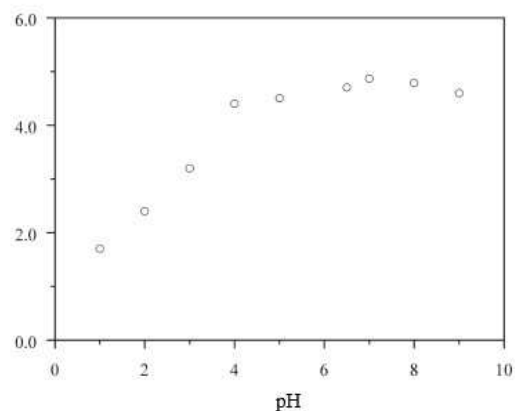
Рисунок 1.7. ІЧ-спектри основ Шиффа, іммобілізованих на SiO₂/Al₂O₃

Червоний - Si/Al-pr-N=метил-2-піридилкетон ($\nu(\text{C-H})$ аліф. - 2927 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-H})$ аром. - 3066 cm^{-1} ; $\nu(\text{NH})$ - 1545 – 1560 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=N})$ - 1635 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ - 1590 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} ; скелетні коливання (ring) - 1458 cm^{-1}); **синій** - Si/Al-pr-N=піридин-2-карбальдегід ($\nu(\text{C-H})$ аліф. - 2925 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-H})$ аром. - 3064 cm^{-1} , 3052 cm^{-1} ; $\nu(\text{NH})$ - 1550 – 1560 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=N})$ - 1635 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ - 1540 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} ; скелетні коливання (ring) - 1457 cm^{-1} , 750 cm^{-1}); **зелений** - Si/Al-pr-N=саліцилальдегід ($\nu(\text{C-H})$ аліф. - 2925 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-H})$ аром. - 3068 cm^{-1} , 3056 cm^{-1} ; $\nu(\text{NH})$ - 1545 – 1560 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=N})$ - 1633 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ - 1540 cm^{-1} ; скелетні коливання (ring) - 1457 cm^{-1} , 760 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-O})$ - 1278 cm^{-1}); **коричневий** - Si/Al-pr-NH₂ ($\nu(\text{C-H})$ аліф. - 2933 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} ; $\nu(\text{NH})$ - 1545 cm^{-1} – 1560 cm^{-1})

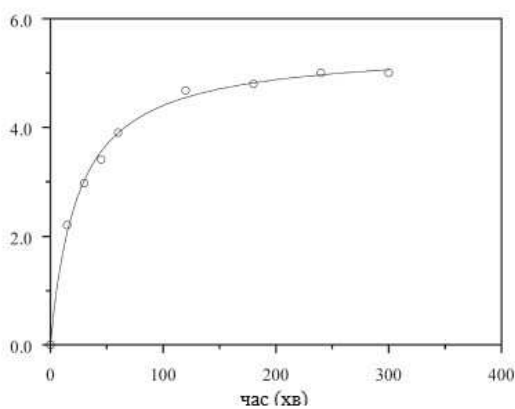
На основі досліджень були побудовані залежності абсорбції від часу та рН



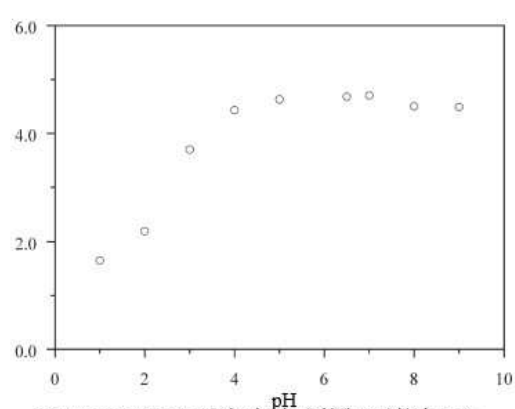
Кінетика абсорбції Pb(II) на Si/Al-pr-N=піридин-2-карбальдегіду при кімнатній температурі



Вплив рН на адсорбцію іонів Pb(II) на Si/Al-pr-N=піридин-2-карбальдегіді



Кінетика адсорбції іонів Cd(II) на Si/Al-pr-N=саліциловому альдегіді за кімнатної температури.



Вплив рН на адсорбцію іонів Cd(II) на Si/Al-pr-N=саліциловому альдегіді

Рисунок 1.7. Вплив часу та рН на абсорбцію

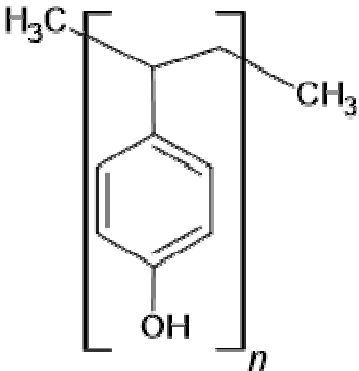
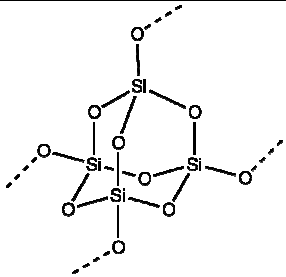
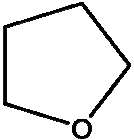
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. Вихідні речовини та матеріали

2.1.1 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу композиту на основі полі(4-гідроксифенолу)

Для синтезу композиту на основі полі(4-гідроксифенолу) були використані полі(4-гідроксифенол), сорбент SiO_2 , ТГФ.

Таблиця 2.1. Вихідні речовини для синтезу модельних полімерів

Назва сполуки	Структурна формула	Характеристики
полі(4-гідроксифенол)		
SiO_2		W=99,8%, класифікації «хч», Mw=88,11г/моль d=0,902 г/см ³ , , T _{кип} =77-78°C
ТГФ		W=99,9%, безводний, класифікації «хч», Mw=72,11г/моль, d=0,8892 г/см ³ , T _{пл} =-108,4 °С, T _{кип} =66°C

Використане лабораторне обладнання: круглодонна колба на 100 мл, дефлегматор, аналітичні ваги, бунзен, фільтр Шота, роторний випарювач.

2.1.2 Методика синтезу композиту на основі полі(4-гідроксифенолу)

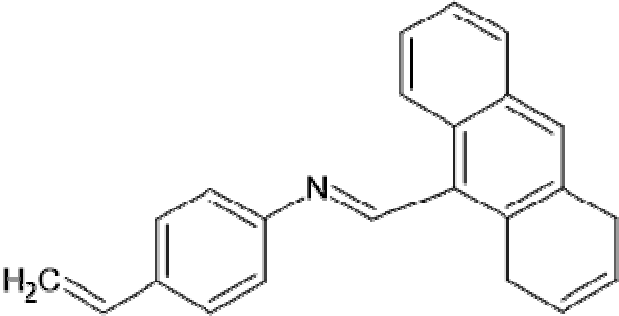
У круглодонній колбі на 100 мл змішували 50 мл ТГФ, 3 г полі(4-гідроксифенолу) та 7 г SiO₂ Реакційну суміш повісили на ротор і мішали без вакууму при t = 35°C протягом 30 хв, після чого упарювали ТГФ при t = 40°C. Отримали 9,1 г композиту, контроль якості був проведений методом ІЧ спектроскопії (Додаток 1).

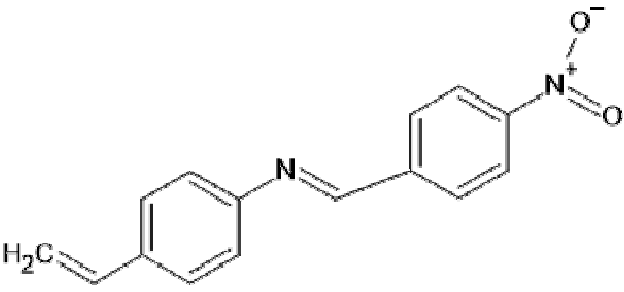
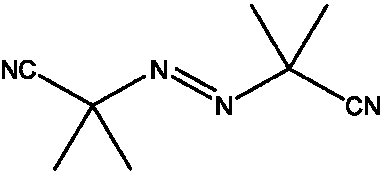
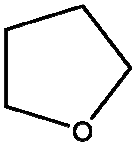
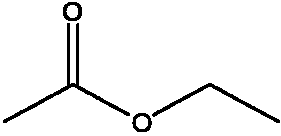

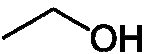
2.1.3 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу модельних полімерів

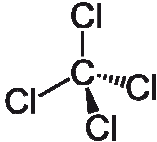
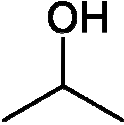
Для синтезу модельних полімерів використовували , полі-N-(4-вінілфеніл)-4-антраценметанімін (далі мономер 1) та полі-N-(4-вінілфеніл)-4-нітрофенілметанімін (далі мономер 2), АІБН, ТГФ, гексан, етанол, етилацетат, CCl₄, ізопропанол. (Табл. 1)

Перед початком синтезу ТГФ переганяли при атмосферному тиску над натрієм. Мономер перекристалізували в етиловому спирті та контролювали чистоту методом ТШХ в системі гексан:етилацетат 6:4, а також ЯМР-спектроскопією. Обладнання: пробірка на 10 мл, термостат, фільт Шотта, бунзен, склянка для ТШХ на 250 мл, аналітичні ваги.

Таблиця 2.2. Вихідні речовини для синтезу модельних полімерів

Назва сполуки	Структурна формула	Характеристики
мономер 1		

мономер 2		
АІВН		
ТГФ		W=99,9%, безводний, класифікації «хч», M _w =72,11г/моль, d=0,8892 г/см ³ , T _{пл} =-108,4 °С, T _{кип} =66°С
етилацетат		W=99,8%, класифікації «хч», M _w =88,11г/моль d=0,902 г/см ³ , , T _{кип} =77-78°С
гексан		W=95%, класифікації «хч», M _w =86,18г/моль d=0,655 г/см ³ , , T _{кип} =69°С
етиловий спирт		

CCl ₄		W=99,9%, безводний, класифікації «хч», M _w =72,11г/моль, d=0,8892 г/см ³ , T _{пл} =-108,4 °С, T _{кип} =66°С
ізопропіловий спирт		

2.1.4 Методика синтезу полімеру 1

У пробірці на 10 мл розчинили 0,2 г мономеру у 2 мл CCl₄, додавали 1% АІБН (0,002 г). В атмосфері аргону реакційну суміш гріли 34 годин в термостаті за температури 70°С, додаючи додатковий 1% АІБН через 7, 13 19,5 та 27 год від початку полімеризації.

Проходження полімеризації експериментально контролювали методом ТШХ розчину в системі гексан:етилацетат 6:4 в якій R_f полімеру 0, а R_f мономеру 0,8, аж до моменту, поки на ТШХ майже не буде спостерігатись мономер.

Після закінчення полімеризації розчин виливали в 20 мл гексан, в якому полімер випадав з залишками мономеру. Суміш фільтрували на скляний фільтр Шотта при вакуумі, промивали етилацетатом, для очищення від мономеру та сушили на повітрі за кімнатної температури.

Вихід близько 7%.

Після виділення полімер аналізували методом ТШХ, ЯМР та ІЧ.

2.1.5 Методика синтезу полімеру 2

У пробірці на 10 мл розчинили 0,2 г мономеру у 2 мл ТГФ, додавали 1% АІБН (0,002 г). В атмосфері аргону реакційну суміш гріли 25,5 годин в термостаті за температури 60°С, додаючи додатковий 1% АІБН через 5,5, 9,5 та 16 год від початку полімеризації.

Проходження полімеризації експериментально контролювали методом ТШХ розчину в системі CHCl_3 :етилацетат 1:1, в якій R_f полімеру 0, а R_f мономеру 0,9, поки на ТШХ майже не буде спостерігатись мономер.

Після закінчення полімеризації розчин виливали в 20 мл гексан, в якому полімер випадав з залишками мономеру. Суміш фільтрували на скляний фільтр Шотта при вакуумі, промивали етилацетатом, для очищення від мономеру та сушили на повітрі за кімнатної температури.

Вихід близько 50%.

Після виділення полімер аналізували методом ТШХ, ЯМР та ІЧ.

2.1.6 Вихідні речовини та лабораторне обладнання для синтезу композиту на основі полімеру 2

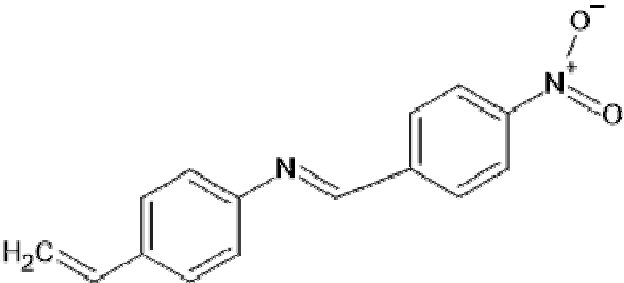
Для синтезу композиту на основі полімеру 2 використовували мономер з фрагментом основи Шифа 2, АІБН, ТГФ, етиловий спирт, SiO_2 . Табл. 2)

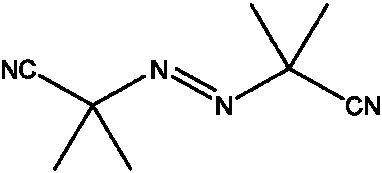
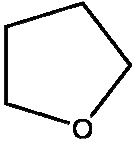
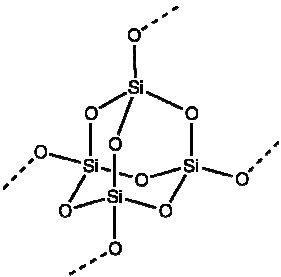

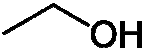
Обладнання: трьохгорлий реактор на 100 мл, дефлегматор, плитка з перемішуванням, термометр, якір, аналітичні ваги, бунзен, фільтр Шота.

Перед початком синтезу ТГФ переганяли при атмосферному тиску над натрієм.

Мономер перекристалізовували в етиловому спирті та контролювали чистоту методом ТШХ в системі CHCl_3 :етилацетат 1:1, а також ЯМР-спектроскопією.

Таблиця 2.3 Вихідні речовини для синтезу композиту

Назва сполуки	Структурна формула	Характеристики
мономер 2		

АІБН		
ТГФ		W=99,9%, безводний, класифікації «хч», M _w =72,11г/моль, d=0,8892 г/см ³ , T _{пл} =-108,4 °С, T _{кип} =66°С
SiO ₂		W=99,8%, класифікації «хч», M _w =88,11г/моль d=0,902 г/см ³ , , T _{кип} =77-78°С
гексан		W=95%, класифікації «хч», M _w =86,18г/моль d=0,655 г/см ³ , , T _{кип} =69°С
етиловий спирт		

2.1.7 Методика синтезу композиту на основі полімеру 2

У реакторі на 500 мл розчинили 3 г мономеру у 30 мл ТГФ, додавали 2% АІБН (0,06 г) та 6 г SiO₂. В атмосфері аргону реакційну суміш гріли 25 годин в термостаті за температури 60°С, додаючи додатковий 1% АІБН через 6 та 18,5 год від початку полімеразації.

Проходження полімеризації експериментально контролювали методом ТШХ розчину в системі СНСІ₃:етилацетат 1:1, в якій R_f полімеру 0, а R_f мономеру 0,9, поки на ТШХ майже не буде спостерігатись мономер.

Після закінчення полімеризації розчинник випарювали на роторному випарювачі, осад, що утворився заливали гексаном, фільтрували на скляний фільтр Шотта під вакуумом, промивали етилацетатом, для очищення від мономеру та сушили на повітрі за кімнатної температури.

Вихід близько 50%.

Після виділення полімер аналізували методом ТШХ, ЯМР та ІЧ.

2.2 Методи дослідження

Під час виконання роботи речовини аналізували за допомогою ЯМР- та ІЧ-спектроскопії для визначення хімічного складу та чистоти синтезованих речовин, а також ТШХ задля визначення наявності домішок.

2.2.1 Тонкошарова хроматографія

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) - є методом розділення та очищення хімічних сполук за допомогою руху розчину речовини через створений на підкладці тонкий шар з фіксованим хімічним складом. ТШХ є швидким та ефективним методом, який використовують у багатьох галузях хімії, біології та фармацевтиці.

Загальна методика проведення тонкошарової хроматографії хімічних речовин:

1. Підготовка зразка
2. Підготовка підкладки
3. Підготовка тонкого шару
4. Підготовка хроматографічної камери
5. Нанесення зразка
6. Рух елюенту
7. Визначення результатів

2.2.2 ЯМР-спектроскопія

Метод ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) є одним з найбільш потужних методів аналізу речовини, який дозволяє визначити структуру та хімічний склад молекул. Він базується на явищі ядерного магнітного резонансу, який виникає при взаємодії магнітного поля та радіочастотних хвиль з ядрами атомів у

молекулах речовини. При цьому ядра атомів у молекулі переходять зі свого стану з нижчою енергією в стан з більш високою енергією. ЯМР-спектр потім відображає ці переходи та дозволяє визначити характеристики молекули, такі як кількість та тип ядер атомів, хімічну структуру та ін.

Загальна методика зняття ЯМР-спектру речовини складається з наступних етапів:

1. Підготовка зразка
2. Розміщення зразка у спеціальному приладі
3. Зняття спектру
4. Аналіз та інтерпретація спектра

2.2.3 ІЧ-спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ) - це метод аналізу, що використовується для вивчення взаємодії інфрачервоного випромінювання з речовинами. Він базується на тому, що молекули речовин поглинають та розсіюють інфрачервоне випромінювання на деяких діапазонах частот, що залежать від їх хімічного складу та структури. ІЧ спектроскопія є дуже корисним методом аналізу хімічних речовин, який застосовують для визначення хімічного складу та структури різних речовин, таких як органічні сполуки, білки, полімери, фармацевтичні препарати та інші. ІЧ спектроскопія також застосовується в біології, медицині, аналітичній хімії та інших галузях науки та технології.

Додатково, важливо зазначити, що під час проведення ІЧ спектроскопії необхідно враховувати вплив інших факторів, таких як вологість, температура, освітлення, які можуть впливати на результати вимірювання. Також, для отримання більш точного та надійного результату необхідно проводити калібрування пристрою перед кожним вимірюванням.

Загальна методика зняття ІЧ спектру речовини:

1. Підготовка пристрою
2. Підготовка зразка
3. Проведення вимірювання
4. Обробка результатів

2.2.4 Визначення сорбційної здатності

Композит SiO_2 \полімер 2 був відправлений на дослідження сорбційних властивостей за Cu (II), Cd (II), Pb (II) та Fe (III) в статичному режимі [13]. При цьому 0,1 г композиту контактували з 25-100 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів. Взаємодія відбувалася протягом 10, 30, 60, 90 хв і доби при механічному струшуванні. Рівноважну концентрацію іонів металу фіксували атомно-абсорбційною спектроскопією. Робочі розчини нітратів обраних металів для дослідження сорбційних властивостей модифікованого силікагелю готували з наборів «стандартних зразків розчинів» цих солей 1 M HNO_3 в концентраціях 1 і 10 мг/мл. Для створення середовища з рН 4 використовували фталатний буферний розчин з набору «Стандартні буферні розчини», до відмітки рН 2,8 доводили додаванням 0,1 М оцтової кислоти, яку готували з фіксаналу.

2.2.5 Атомно-абсорбційна спектрометрія

Метод базується на здатності атомів вибірково поглинати електромагнітне випромінення при різних довжинах хвиль. Атомно-адсорбційний спектрофотометр використовується для вимірювання поглинання світла атомами речовини у розчині чи газі.

Стандартний метод зйомки атомно-адсорбційного спектру:

1. Підготовка проби
2. Налаштування спектрофотометра на необхідну довжину хвилі
3. Базове калібрування
4. Зйомка спектру
5. Обробка даних

РОЗДІЛ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

За останні роки композитні матеріали стали перспективними матеріалами, які використовують в різних сферах нашого життя.

Композитні матеріали можна визначити як матеріали, які складаються з двох або більше хімічно і фізично різних фаз, розділених окремим інтерфейсом. Різні системи розумно поєднувати, щоб отримати матеріали з більшим функціоналом, досягти якого неможливо за використання жодного компонента окремо.

Зі збільшенням населення Землі розвиток та індустріалізація відбуваються швидше і стають основним джерелом забруднення води. Вода в озерах, річках, підземних водах і різних водних джерелах забруднюється важкими металами і металоїдами через утилізацію відходів з високим вмістом металів, зростання промислових зон, використання добрив, тваринного гною, електронних відходів, осаду стічних вод, пестицидів, зрошення стічних вод, вугілля тощо. Вплив важких металів розглядають, як гостро-токсичний та нейротоксичний, може пошкодити нирки, призвести до розвитку різних видів раку, пошкодити печінку і легені; кістки можуть стати крихкими; також є ймовірність смерті в разі великої кількості металів в організмі.

В останні десятиліття полімерні та нанокомпозитні адсорбенти на основі полімерів стали перспективними матеріалами для видалення різноманітних забруднюючих речовин із забруднених вод з точки зору високої механічної міцності, відмінних гідравлічних характеристик, високої стабільності та регульованої хімії поверхні [6].

Особливий інтерес до себе викликають полімери, що включають в себе нітроген, а саме основи Шиффа ([5] - [7]).

Під час вибору молекул для написання роботи, нами були дослідженні композити на основі полі(аміностиролу) та полі(оксистиролу), модифіковані *вос-S-бензил-L-цистеїном* (SiO₂\AKS-2 та SiO₂\AKS-1 відповідно), а також синтезований композит SiO₂\полі-оксистирол.

Синтез композитного матеріалу відбувався за допомогою нанесення розчину полі-оксистиrolу на сілікагель та подальшого випарювання розчинника. Структуру композиту визначали за допомогою ІЧ-спектроскопії (додаток 1)

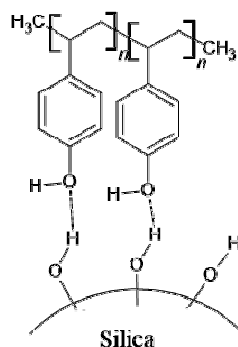


Рисунок 3.1. Синтез композиту сілікагель\полі-оксистиrol.

На жаль, жодний з досліджених зразків не проявив тих властивостей, на які ми очікували і сорбція металів була на тому ж рівні, що і у звичайного сілікагелю, або нижче.

Тому для досліджень нами була обрана пара композитів, SiO₂ та полімерів, що є похідними поліаніліну (Рис. 3.2 і Рис. 3.3).

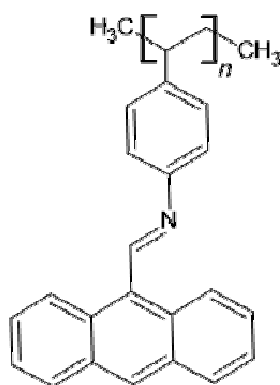


Рисунок 3.2. Полімер 1

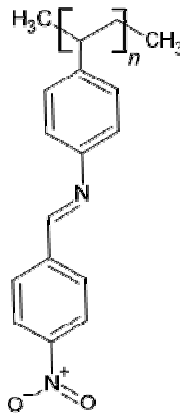


Рисунок 3.3. Полімер 2

Ці полімери мають низку переваг, таких як:

- 1) азометинові фрагменти;
- 2) електронодонорні фрагменти;
- 3) невелика молекулярна маса, за рахунок об'ємних фрагментів.

Таким чином, метою роботи є успішний синтез та дослідження сорбційних властивостей композитів, на основі полімерів, що в своїй структурі мають азометинові фрагменти.

Синтез композиту на основі полімерів з азометиновим фрагментом

Першим етапом було створення модельних полімерів Полімер 1 і Полімер 2, для цього мономері перекристалізували в етиловому спирті: розчиняли в етиловому спирті при температурі 50°C; висаджували в 10 об'ємів гексану; після випадіння кристалічного осаду фільтрували під вакуумом на фільтр Шотта; після просушування на повітрі протягом доби знімали спектри, які наведені в додатках (Додаток 2 і Додаток 3).

Спектр мономеру 1 - δH (400 МГц, ДМСО, ТМС): 5.3 м.ч.; 5.8 м. ч. (d, 1H) - вінільні термінальні Н; 6,75 м.ч. (dd, 1H) - вінільний Н; 7,3-7,9 м.ч. - антраценові Н (8H); 8 (d, 2H) - орто Н бензольного кільця; 8,5 м.ч. (s, 1H) - азометиновий Н; 8,8 м.ч. (d, 2H) - мета Н бензольного кільця; 9,7 м.ч. (s, 1H) - пара Н антрацену.

Спектр мономеру 2 - δH (400 МГц, ДМСО, ТМС): 5.3 м.ч.; 5.8 м.ч. (d, 1H) - вінільні термінальні Н; 6,7 м.ч. (dd, 1H) - вінільний Н; 5.3 м.ч. (d, 2H) - орто Н бензольного кільця; 5,8 м.ч. (d, 2H) - мета Н бензольного кільця; 8 м.ч. (d, 2H) -

орто Н нітробензолу; 8,3 м.ч. (d, 2H) - мета Н нітробензолу; 8,5 м.ч. (s, 1H) - азометиновий Н.

Після підбору розчинників для синтезу полімеру 1 був обраний CCl_4 , а для полімеру 2 - ТГФ

Схема синтезу полімеру 1 наведено на рис. 3.4, 3.5

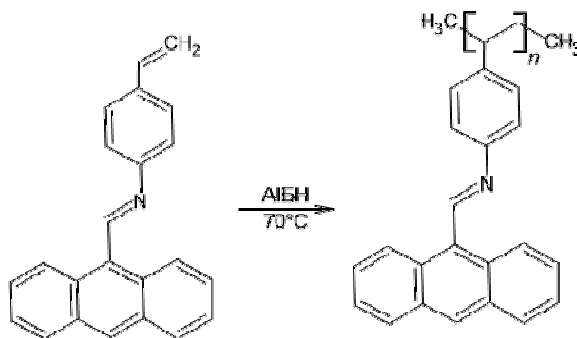


Рисунок 3.4. Схема синтезу полімеру 1

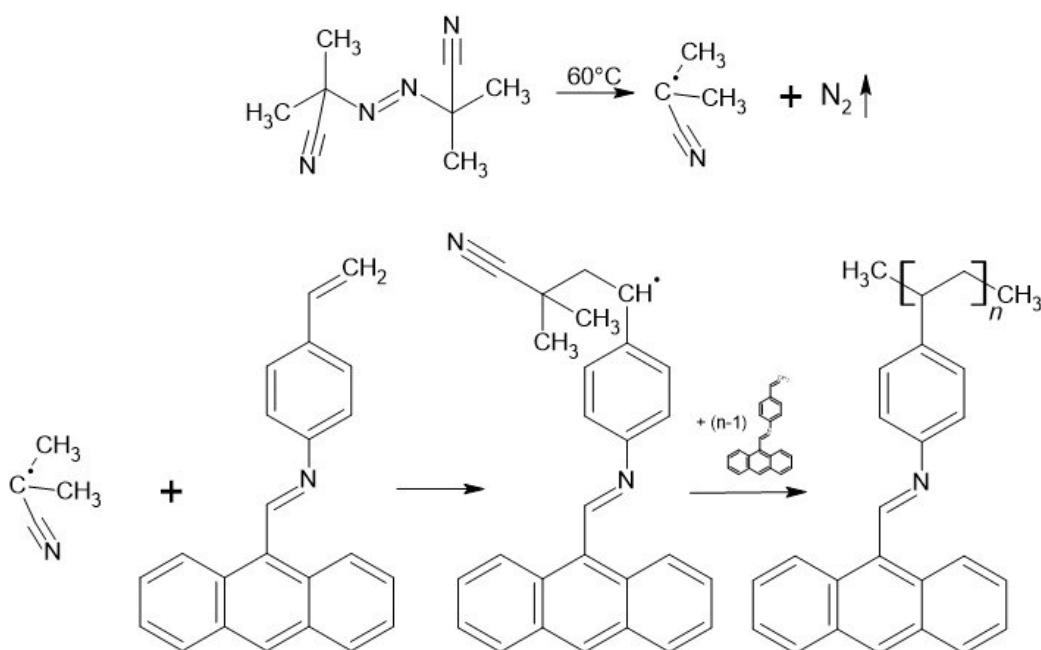


Рисунок 3.5. Детальна схема радикальної полімеризації полімеру 1

До 10 %-го розчину мономеру 1 в CCl_4 додавали 0,1 еквіваленту ініціатора АІБН, розчин дегазували та, в атмосфері аргону, нагрівали в термостаті до температури 70°C протягом 34 годин. Через 7 годин реакції додавали 0,1 еквівалент АІБН, ще через 13 годин аліквоту було висаджено в ізопропіловий спирт, в якому мономер розчинний, а полімер нерозчинний, але осаду не було

виявлено, та додали ще 0,1 еквівалент АІБН. Таку саму операцію було проведено через 19,5 та 27 годин, аж поки через 34 години, на аліквоті не було виявлено пухкий жовтий осад. Також з аліквоти була проведена ТШХ в системі гексан:етилацетат 6:4; на хроматограмі все ще був присутній мономер. Реакційну суміш висаджували в гексан, після чого фільтрували під вакуумом на фільтр Шотта та промивали етил ацетатом, щоб відмити від вихідного мономера. Не дивлячись на це, на ЯМР спектрі (Додаток 4) (δ H (400 МГц, ДМСО, ТМС): 0,85-2 м.ч. - аліфатичні СН та СН₂; 5,25 м.ч., 5,75 м.ч., 6,5 м.ч. - залишки вінільних СН та СН₂; 7-7,6 м.ч. - антраценовий цикл; 8 м.ч. - орто Н бензольного кільця; 8,8 м.ч. - азометиновий Н; 9 м.ч. - мета Н бензольного кільця; 9,7 м.ч. - пара Н антрацену) ми все одно спостерігаємо залишки мономера. Вихід кінцевого полімеру після 34 годин полімеризації близько 7%, тож було вирішено, що використання цього полімеру є недоцільним, з огляду на ускладнену полімеризацію.

Схема синтезу полімеру 2 наведена на рис. 3.6, 3.7

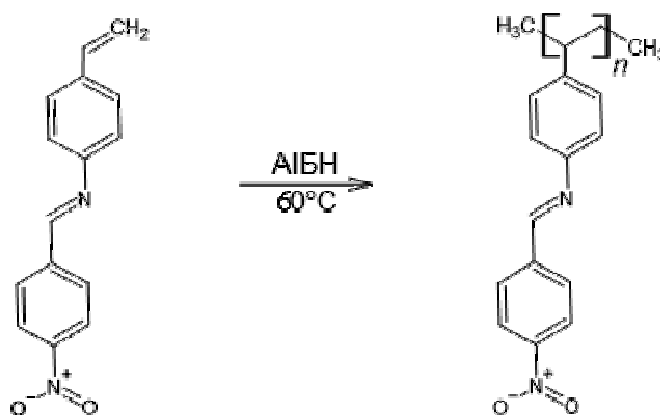


Рисунок 3.6. Схема синтезу полімеру 2

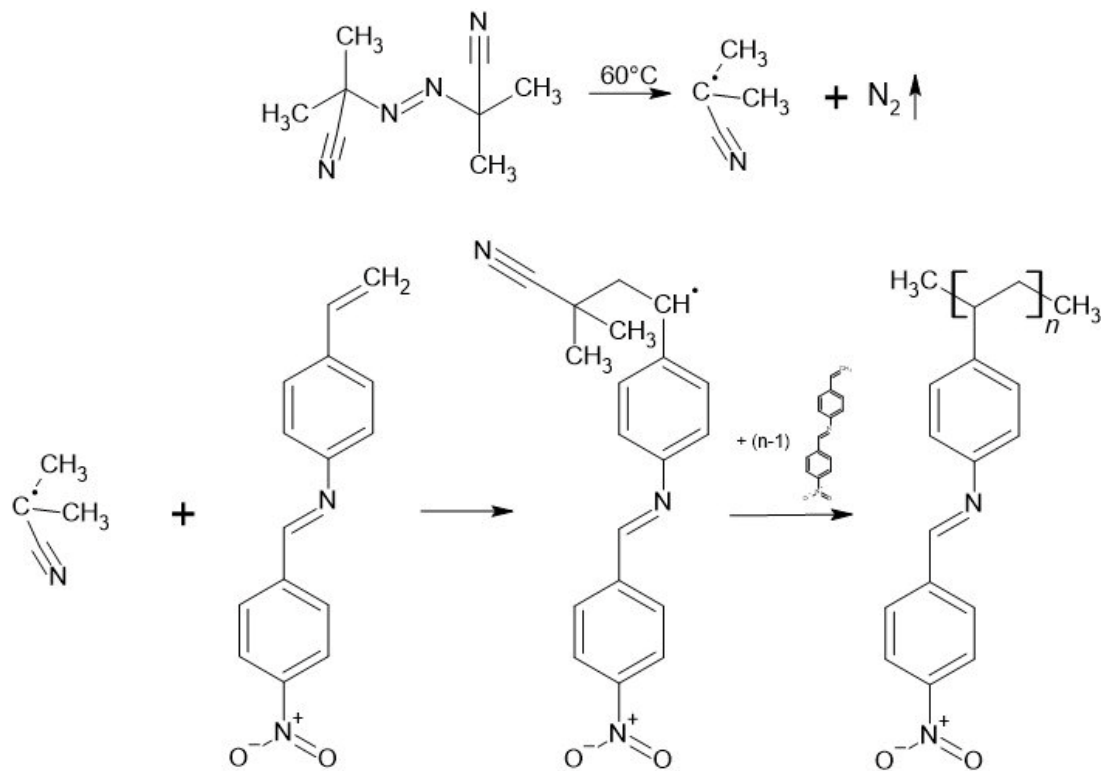


Рисунок 3.7. Детальна схема радикальної полімеризації полімеру 2

До 10 %-го розчину мономеру 1 в ТГФ додавали 0,1 еквіваленту ініціатора АІБН, розчин дегазували та, в атмосфері аргону, нагрівали в термостаті до температури 60°C протягом 25,5 годин. Через 5,5, 9,5 та 16 год від початку полімеризації методом ТШХ контролювали наявність мономеру а також додавали 1% АІБН. Через 25,5 год, мономер майже не спостерігався. Реакційну суміш висаджували в гексан, осад, що утворився, фільтрували під вакуумом на фільтр Шотта, промивали етилацетатом, та знімали ЯМР спектр (Додаток 5): (δ H (400 МГц, ДМСО, ТМС): 0,85-2 м.ч. - аліфатичні СН та СН₂; а також уширені малопомітні піки 6,5-9 м.ч., що відповідають ароматичним та азометиновому Н). Вихід полімеру близько 60%, що є прийнятним для наших подальших досліджень.

Наступним етапом є синтез композиту на основі полімеру 2. Схема синтезу композиту наведена на рис. 3.8.

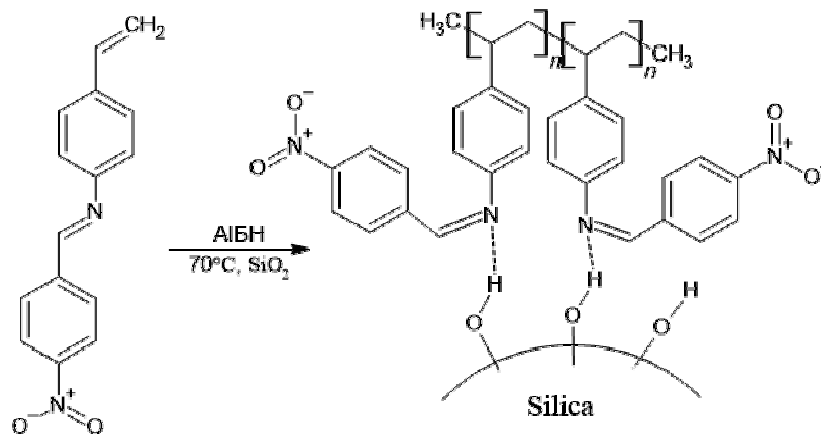


Рисунок 3.8. Синтез композиту на основі полімеру 2

Композит був синтезованим *in-situ* в присутності SiO_2 . Для цього у реакторі на 500 мл розчиняли 3 г полімеру у 30 мл ТГФ, додавали 6 г SiO_2 та 2% (0,06) ініціатора АІБН. Суміш дегазували та нагрівали на плитці з магнітним якірцем при температурі 60°C протягом 25 год в атмосфері аргону. Після проведення реакції реакційну суміш випарвали на роторному випарювачі при температурі 45°C , утворений осад заливали гексаном, фільтрували на фільтр Шотта під вакуумом та промивали етилацетатом. Осад сушили в сушильній шафі протягом ночі та знімали ІЧ-спектр, також був знятий спектр SiO_2 та полімеру, для порівняння. (Додаток 6, 7). На спектрі композиту бачимо інтенсивний сигнал при 1100 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням Si-O-Si ; сигнали при 1350 см^{-1} та 1500 см^{-1} , які відповідають симетричним та асиметричним валентним коливанням N-O ; сигнал при 1600 см^{-1} , який відповідає валентним коливанням C=N в азометині; також сигнал при 2900 см^{-1} , який відповідає валентним коливанням аліфатичним C-H .

Маса отриманого композиту становить 4,4 г.

Композит SiO_2 \полімер 2 був відправлений на дослідження сорбційних властивостей за Cu (II) , Cd (II) , Pb (II) та Fe (III) в статичному режимі.

Адсорбційну здатність (A) розраховували за формулою:

$$A = (c_0 - [M]) \times V \setminus m$$

де c_0 – початкова молярна концентрація металу, $[M]$ – збалансована молярна концентрація металу, V – об'єм робочого розчину, m – маса адсорбенту (г).

Швидкість сорбції (R) розраховували згідно з рівнянням:

$$R = (m_{ads} \setminus m_0) \times 100\% = (m_0 - [m] \setminus m_0) \times 100$$

де m_0 – маса металу у вихідному розчині (мкг), m_{ads} – маса адсорбованого металу, $[m]$ – маса збалансованого металу після головної сорбції, яка була знайдена $[m] = C \times V$, де C – рівноважна концентрація металу (мг/мл) і V – об'єм розчину в рівновазі (мл). Рівноважну концентрацію металів визначали атомно-абсорбційним аналізом.

Проміжні дослідження Додаток 8 – Додаток 10

Таблиця 3.1. Порівняння сорбційної ємності синтезованих композитів на основі силікагелю щодо іонів Cu(II) Cd(II) та Pb(II) у статичному режимі проведення сорбції.

Йон	Сорбційна ємність, ммоль/г			
	Вихідний силікагель	SiO ₂ \AKS-1 (33 мас.%)	SiO ₂ \AKS-2 (20 мас.%)	SiO ₂ \полімер 2 (33 мас.%)
Cu(II)	0,006	0,005	0,004	0,011
Cd(II)	0,006	0,003	0,004	0,005
Pb(II)	0,006	0,002	0,002	0,002

ВИСНОВКИ

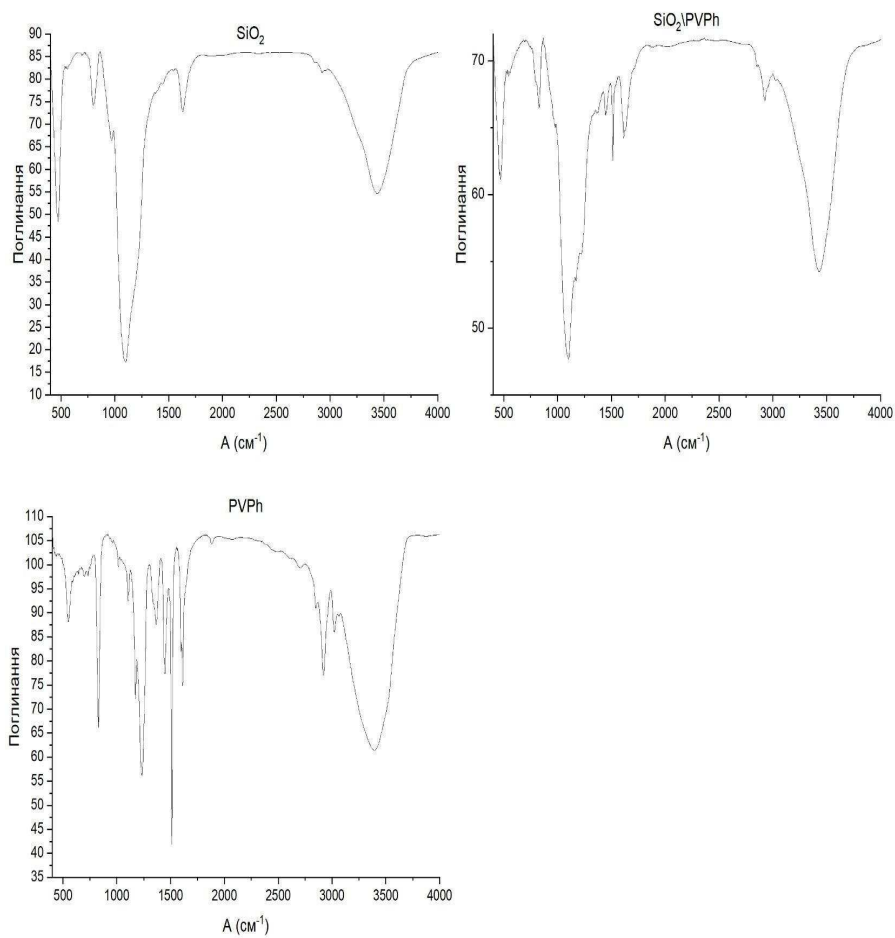
1. Методом радикальної полімеризації синтезовано два модельних водонерозчинних полімери полі-N-(4-вінілфеніл)-4-антраценметанімін та полі-N-(4-вінілфеніл)-4-нітрофенілметанімін
2. Вихід полі-N-(4-вінілфеніл)-4-антраценметаніміна після полімеризації протягом 34 годин становив близько 7%, а вихід полі-N-(4-вінілфеніл)-4-нітрофенілметаніміна після полімеризації протягом 25,5 годин становив близько 60%, тому для синтезу композиту був обраний полі-N-(4-вінілфеніл)-4-нітрофенілметанімін.
3. Синтезовано композит SiO_2 / полі-N-(4-вінілфеніл)-4-нітрофенілметанімін, з масовим вмістом полімеру 33%. Вихід становив 50%.
4. Досліджено сорбційну здатність синтезованого нами композиту SiO_2 / полі-N-(4-вінілфеніл)-4-нітрофенілметанімін, а також композитів SiO_2 / AKS-1, SiO_2 / AKS-2 на основі яких можна зробити висновок, що азометинний фрагмент є кращим комплексоутворювачем, порівняно з попередньо синтезованими матеріалами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method.
- [2] Masri, M. S., Reuter, F. W., & Friedman, M. (1974). Binding of metal cations by natural substances.
- [3] Skorik, Y. A. (2011). Carboxyethylated polyaminostyrene for selective copper removal.
- [4] Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review.
- [5] Arshadi, M., Ghiaci, M., & Gil, A. (2011). Schiff Base Ligands Immobilized on a Nanosized SiO₂–Al₂O₃ Mixed Oxide as Adsorbents for Heavy Metals.
- [6] Mamba B. B., Mishra A. K., Vunain E. (2016) Overview of polymer composites for heavy metal removal
- [7] Alhokbany N., Ahamad T., Naushad Mu., Saad M. Alshehri (2019) Feasibility of toxic metal removal from aqueous medium using Schiff-base based highly porous nanocomposite: Adsorption characteristics and post characterization
- [8] Koike C., Imai Y., Noguchi R., Chihara H., Tsuchiyama A., Ohtaka O. (2011) IR-spectra of silica (SiO₂) polymorphs
- [9] Kitayama T., Hatada K. (2004) NMR Spectroscopy of Polymers
- [10] Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M. (2020) Structure Determination of Organic Compounds. Fifth Edition.
- [11] Almeida R.M., Guiton T.A., Pantano C.G. (1990) Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy.
- [12] Zaki Z. M., Haggag S. S., Soayed A. A. (2006) Studies on Some Schiff Base Complexes of CoII, NiII and CuII Derived from Salicylaldehyde and O-Nitrobenzaldehyde
- [13] Savchenko I., Yanovska E., Vretik L., Sternik D., Kychkyruk O. (2021) Syntheses, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by poly[8-methacroyloxy-quinoline]

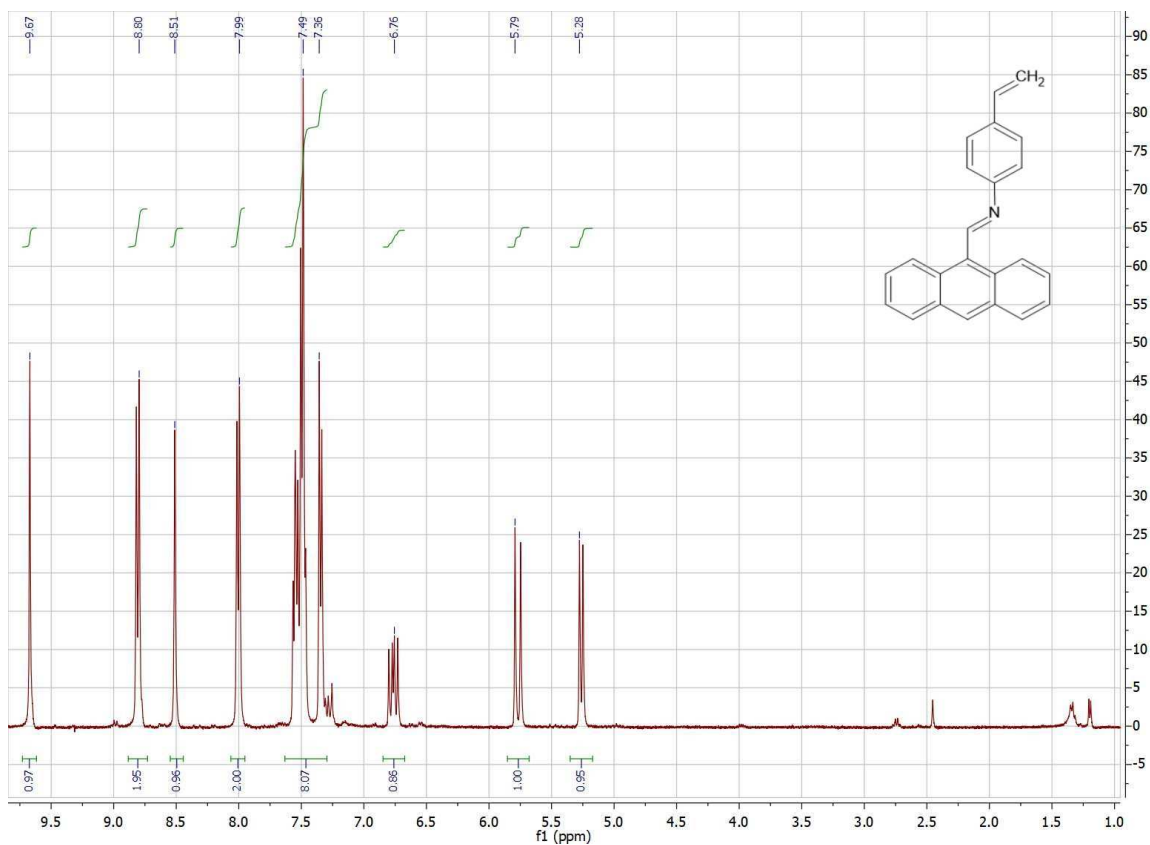
ДОДАТКИ

Д.1 ІЧ-спектри сілікагелю, полі-оксистиролу та композиту сілікагель\полі-оксистирол

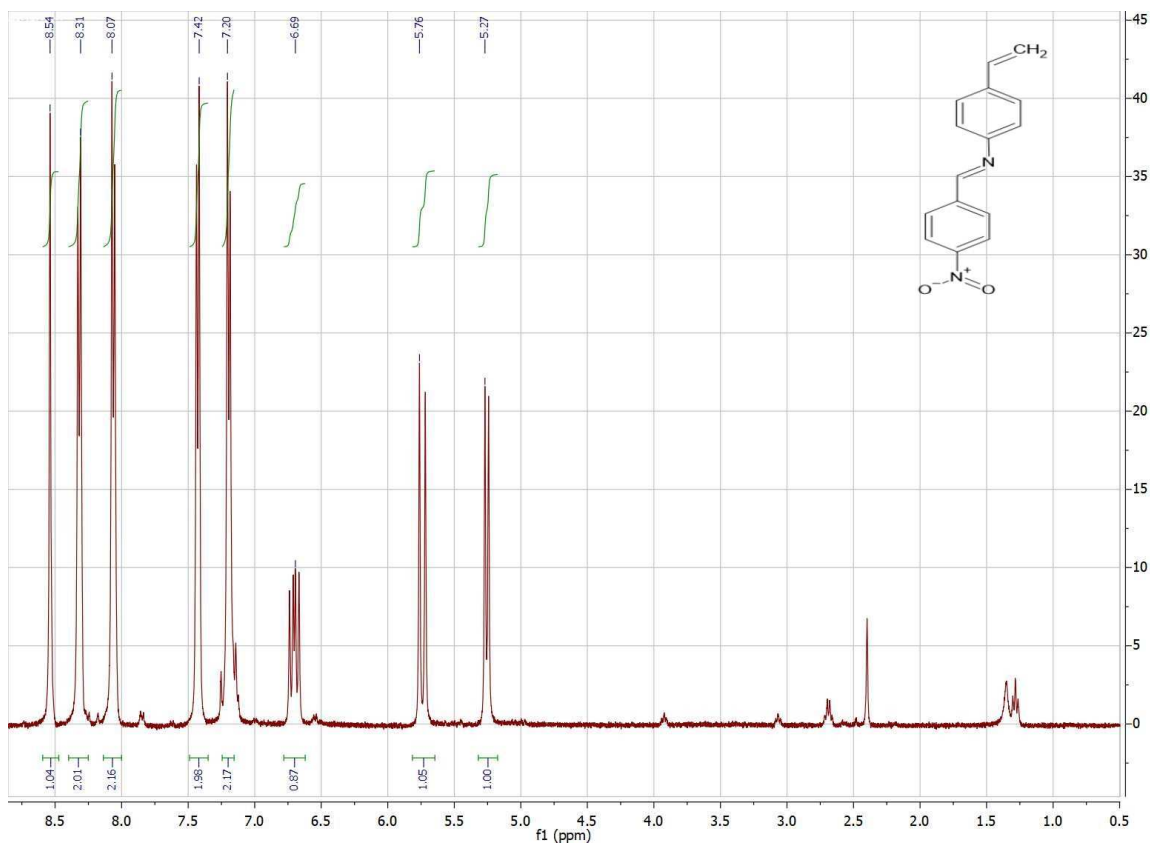


Додаток 1. ІЧ-спектри сілікагелю, полі-оксистиролу та композиту сілікагель\полі-оксистирол

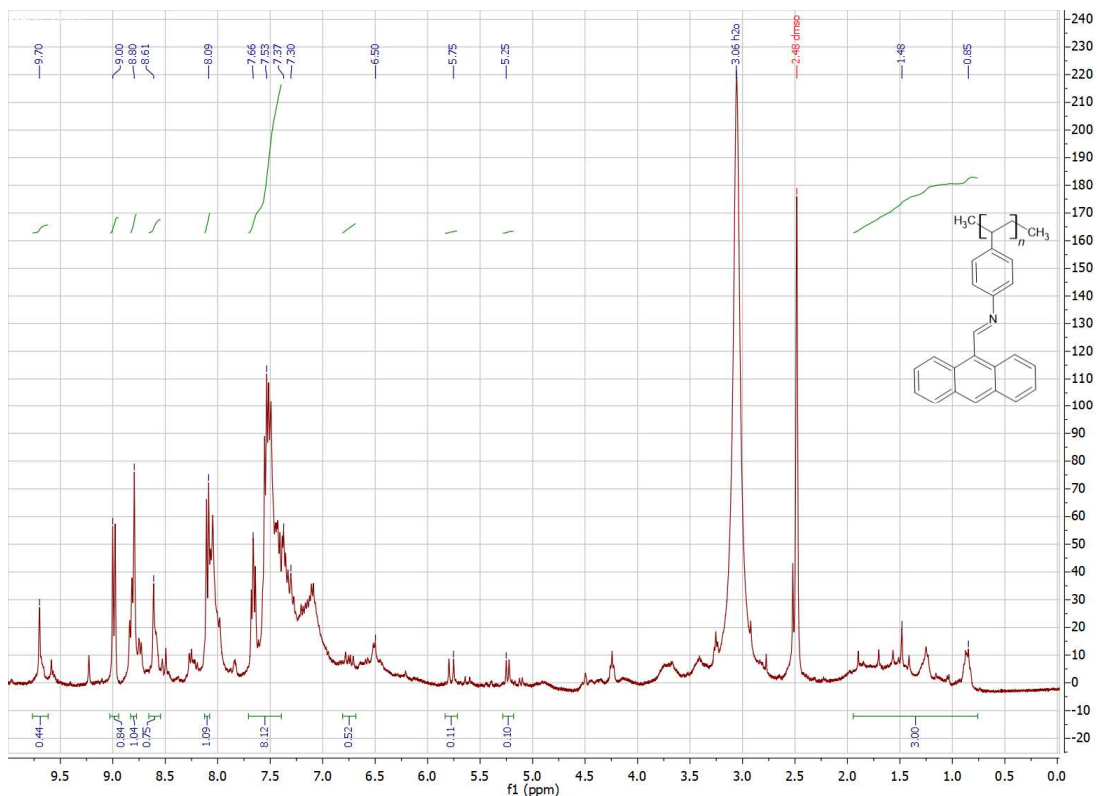
ЯМР-спектри вихідних мономерів та їх гомополімерів



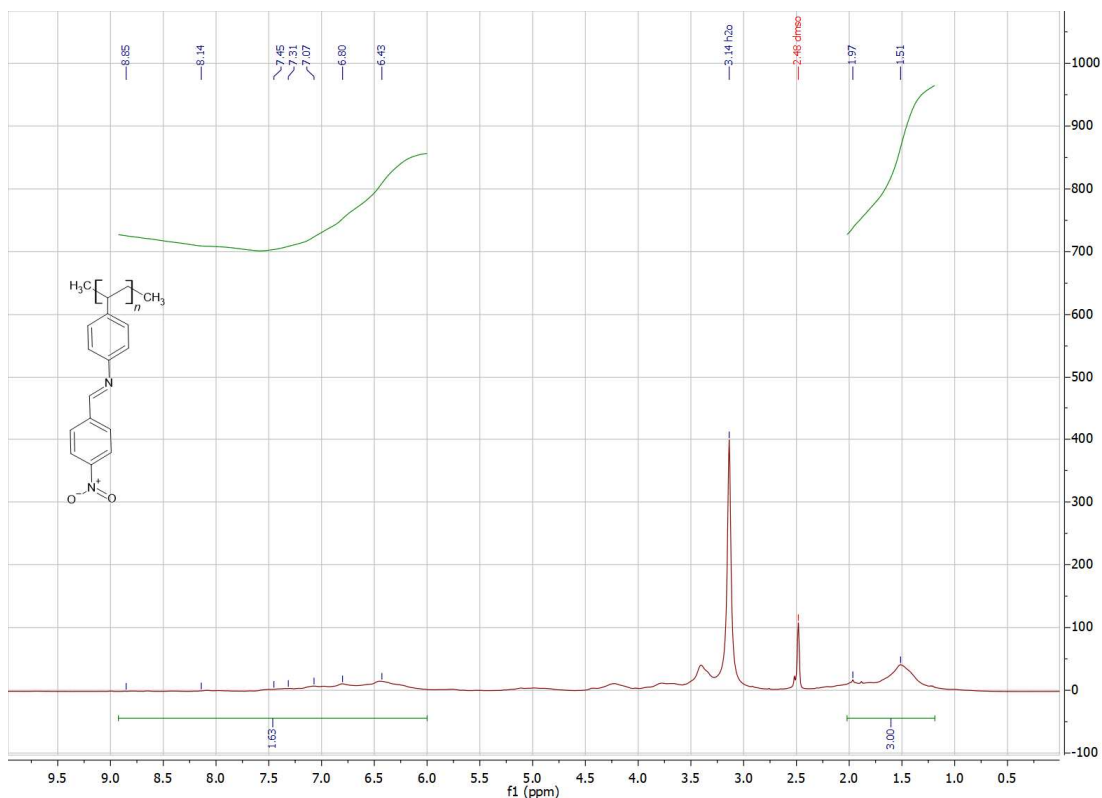
Додаток 2. ЯМР-спектр мономеру 1



Додаток 3. ЯМР-спектр мономеру 2

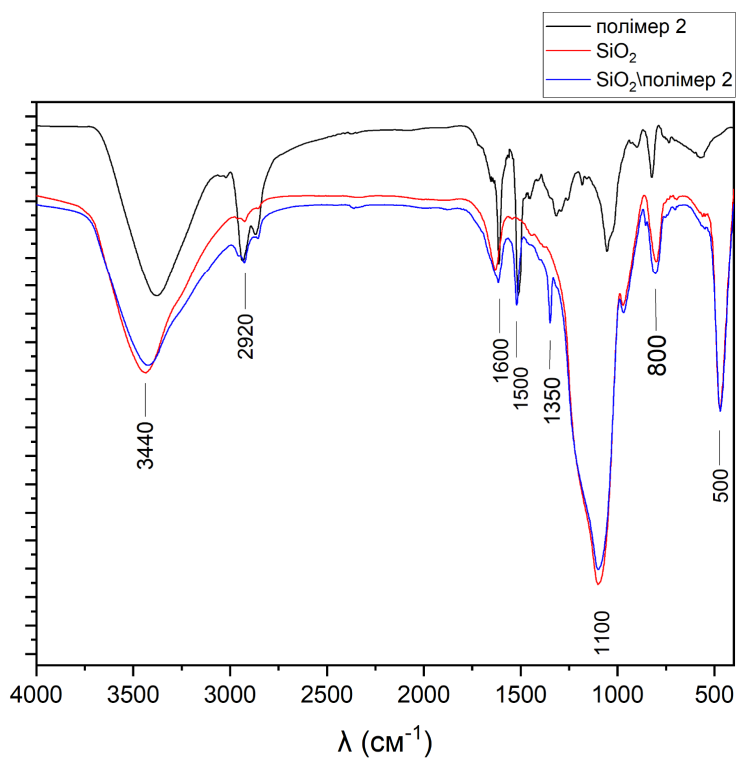


Додаток 4. ЯМР спектр полімеру 1

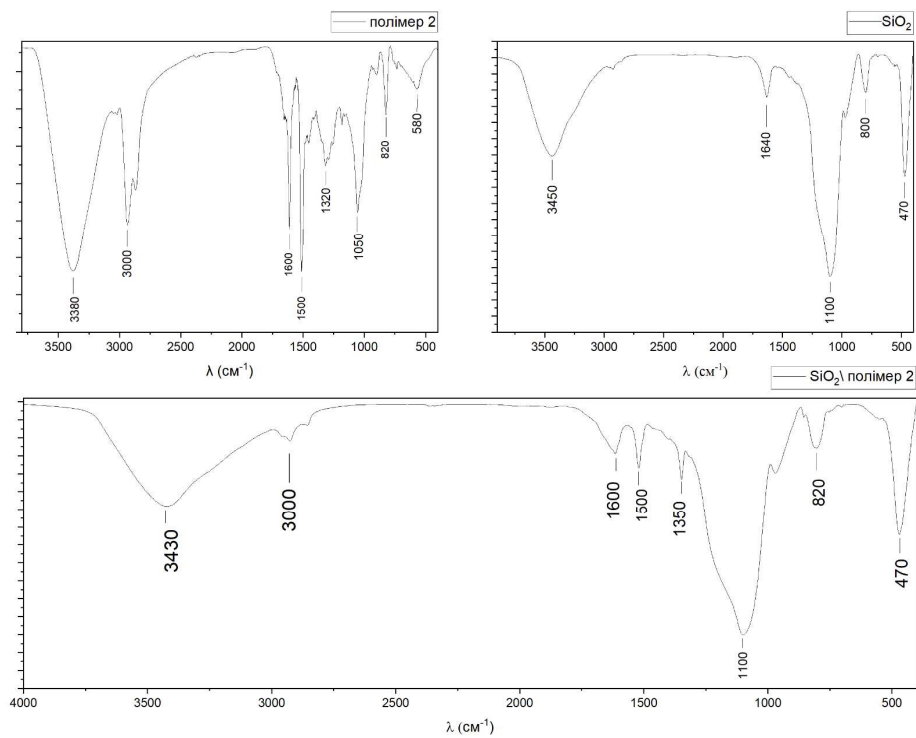


Додаток 5. ЯМР спектр полімеру 2

Д.2 ІЧ спектри полімеру 2, вихідного мінерального носія SiO₂ та композиту SiO₂\полімер 2



Додаток 6. ІЧ спектри полімеру 2, SiO₂, композиту SiO₂\полімер 2



Додаток 7. ІЧ спектри полімеру 2, SiO₂, композиту SiO₂\полімер 2

**Д.3 Характеристика сорбційних властивостей SiO₂\полімер 2 щодо іонів
Купруму (II), Плюмбуму (II) та Кадмію (II)**

Додаток 8. Характеристика сорбційних властивостей SiO₂\полімер 2 щодо іонів
Купруму (II) у статичному режимі проведення сорбції.

C_{Cu}^0 МГ/Л	C_{Cu}^0 , ММОЛЬ/Л	[Cu], МГ/Л	[Cu], ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції (R), %	Сорбційна ємність (A),МГ/Г	Сорбційна ємність (A), моль/Г
1,74	0,027	0,48	0,008	72,41	0,315	0,005
3,7	0,058	2,29	0,036	38,11	0,3525	0,006
9,3	0,145	7,68	0,120	17,42	0,405	0,006
18,2	0,284	15,3	0,239	15,93	0,725	0,011
29,7	0,464	28,2	0,441	5,05	0,375	0,006

Додаток 9. Характеристика сорбційних властивостей SiO₂\полімер 2 щодо іонів
Плюмбуму (II) у статичному режимі проведення сорбції.

C_{Pb}^0 МГ/Л	C_{Pb}^0 , ММОЛЬ/Л	[Pb], МГ/Л	[Pb], ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції (R), %	Сорбційна ємність (A), МГ/Г	Сорбційна ємність (A), ММОЛЬ/Г
1	0,005	0,15	0,001	85,00	0,2125	0,001
4	0,019	2,15	0,010	46,25	0,4625	0,002
7,5	0,036	5,6	0,027	25,34	0,475	0,002
16	0,077	14,9	0,072	6,88	0,275	0,001

Додаток 10. Характеристика сорбційних властивостей SiO₂\полімер 2 щодо іонів Кадмію (II) у статичному режимі проведення сорбції.

C⁰_{Cd}, МГ/Л	C⁰_{Cd}, ММОЛЬ/Л	[Cd], МГ/Л	[Cd], ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції (R), %	Сорбційна ємність (A), МГ/Г	Сорбційна ємність (A), ММОЛЬ/Г
1,77	0,016	1,02	0,009	42,37	0,188	0,002
2,82	0,025	2,34	0,021	17,02	0,120	0,001
8,7	0,078	7,2	0,064	17,24	0,375	0,003
17,4	0,155	15,1	0,135	13,22	0,575	0,005