

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИ(*n*-ХЛОРМЕТИЛСТИРОЛА) ТИОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© В. П. Махмутова<sup>1,2</sup>, А. П. Родионова<sup>1</sup>, А. В. Мехаев<sup>1</sup>, О. В. Корякова<sup>1</sup>,  
Е. Ф. Жилина<sup>1</sup>, А. В. Пестов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
E-mail: omarovalera@list.ru

Поступила в Редакцию 24 мая 2022 г.

После доработки 1 сентября 2022 г.

Принята к публикации 6 октября 2022 г.

*Разработаны методы химической модификации поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола) тиосалициловой кислотой с использованием подхода «синтез в геле». Максимальная степень функционализации продуктов достигает 70 и 74% в случае поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола) соответственно при использовании двукратного мольного избытка тиосалициловой кислоты в присутствии основания. Состав продуктов охарактеризован данными элементного анализа, особенности их строения установлены с помощью ИК-Фурье-спектроскопии и термогравиметрии с синхронным ИК-спектрометрическим анализом продуктов разложения. Выявлено, что тиосалициловая кислота проявляет как *S*-, так и *O*-нуклеофильность в реакциях с поливинилхлоридом и поли(*n*-хлорметилстиролом). Материалы, полученные на основе производных поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола), продемонстрировали высокую сорбционную способность по отношению к ионам ряда Ирвинга–Уильямса.*

Ключевые слова: поливинилхлорид; поли(*n*-хлорметилстирол); тиосалициловая кислота; синтез в геле  
DOI: 10.31857/S0044461822070064; EDN: DMMUMC

Разработка новых методов осуществления полимераналогичных превращений существенно расширяет возможности использования полимеров, производимых в многотоннажных количествах. Путем формирования новых с необходимыми структурными параметрами боковых функциональных групп на основной цепи полимера можно получать функциональные материалы с широким спектром применения. Этот подход успешно реализован в реакциях с поливинилхлоридом и поли(*n*-хлорметилстиролом), имеющими в своей структуре атомы хлора, которые могут быть замещены различными нуклеофильными реагентами. Для модификации поливинилхлорида применяют серосодержащие реагенты, такие как ароматические тиолы [1] для получения антибактериальных полимеров, тиомочевину [2] и тиоцианаты [3] для синтеза сорбентов ионов металлов. Взаимодействие поливинилхлорида с тиосалициловой кислотой ис-

пользовали в процессах получения гибких и высокопрочных материалов на основе поливинилхлорида [4]. Функционализация 2-меркапто-1,3,4-тиадиазолом поли(*n*-хлорметилстирола) позволила получить сорбционный материал, обладающий селективностью и высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Hg(II) [5], а катионом метилпирролидиния — анионообменные мембраны с высокой щелочной химической стабильностью и ионной проводимостью [6]. При взаимодействии поли(*n*-хлорметилстирола) с *N*-метилтиомочевинной [7] получили хелатообразующую смолу, характеризующуюся не только высокой селективностью по отношению к ионам Hg(II) в присутствии других ионов металлов, но и хорошей способностью к регенерации.

Тиосалициловая кислота проявляет амбидентные нуклеофильные свойства в реакциях замещения [8], а также является комплексообразующим соединением

[9]. Последнее обуславливает возможность проявления сорбционных свойств материалов на основе этого соединения [10]. Взаимодействие тиосалициловой кислоты с силанами позволяет получить материалы, образующие фотоактивные комплексные соединения с лантанидами [11], а модифицирование тиосалициловой кислотой силикагеля — сорбенты для извлечения ионов Pb(II) из различных жидкостей [12].

Цель исследования — разработка методики химического модифицирования поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола) тиосалициловой кислотой с высокой степенью функционализации для получения сорбционных материалов на основе синтетических гидрофобных полимерных матриц полиэтилена и полиметилстирола.

### Экспериментальная часть

В работе использовали низкомолекулярный поливинилхлорид (Sigma-Aldrich, кат. номер 81388). Поли(*n*-хлорметилстирол) синтезировали по методике [13]. Тиосалициловую кислоту (98%), диметилформамид (99%), 1,4-диоксан (99%), триэтиламин (99%) и тетрабутиламмоний иодистый (98%) (все — AlfaAesar) использовали без дополнительной очистки. Дистиллированную воду для промывания образцов и приготовления растворов получали с помощью дистиллятора ДЭ-4 ТЗМОИ (АО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов»). В качестве вспомогательных реагентов использовали ацетат меди(II) моногидрат (ч.), ацетат цинка (ч.д.а.) и ацетат кобальта тетрагидрат (ч.) (все — ООО «АО Реахим»), ацетат никеля(II) тетрагидрат (ч.), гидроксид натрия (ч.д.а.) и уксусную кислоту ледяную (х.ч.) (все — АО «Вектон») и аммиак водный (ч.д.а., ООО «Сигма Тек»).

С,Н,N,S-Анализ проводили на автоматическом анализаторе Perkin Elmer модели PE 2400, серии II. Содержание хлора определяли меркурометрическим титрованием. Степень функционализации рассчитывали по данным элементного анализа по формуле

$$N = \frac{n}{\frac{C}{S} - 7}, \quad (1)$$

где  $N$  — степень функционализации,  $n$  — число атомов углерода в структурном звене исходного полимера,  $\frac{C}{S}$  — атомное отношение углерода и серы, 7 — число атомов углерода в тиосалициловой кислоте.

Строение полученных производных подтверждали данными ИК-Фурье-спектроскопии с помощью спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом. Термогравиметрические исследования с синхронным дифференциально-термическим анализом проводили с использованием TGA/DSC-термоанализатора (Mettler Toledo) при скорости нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup> в среде аргона (60 мл·мин<sup>-1</sup>). ИК-спектры отходящих газов зарегистрированы на приборе Nicolet iS 10 с TGA/FTIR-приставкой компании Thermo Scientific (температура газовой линии и газовой ячейки 220°C).

Взаимодействие поливинилхлорида с тиосалициловой кислотой осуществляли следующим образом: смесь 1.22 мл диметилформамида, 0.5 г поливинилхлорида, 2.47 г тиосалициловой кислоты, 1.62 г триэтиламина и 0.30 г тетрабутиламмония иодистого выдерживали в течение 18 ч при 153°C. После охлаждения полученный продукт диспергировали в 50 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровывали, последовательно промывали 10%-ным водным раствором NaOH и дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили до постоянной массы при 20°C. Выход 0.45 г (46.3%). Найдено (%): С 60.98, Н 5.82, N 1.49, S 13.48, Cl 1.00. Степень функционализации 0.70.

Взаимодействие поли(*n*-хлорметилстирола) с тиосалициловой кислотой осуществляли следующим образом: смесь 1.92 мл 1,4-диоксана, 0.4 г полихлорметилстирола, 1.20 г тиосалициловой кислоты и 0.14 г тетрабутиламмония иодистого выдерживали в течение 18 ч при 101°C. После охлаждения полученный продукт диспергировали в 50 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровывали, последовательно промывали 10%-ным водным раствором NaOH и дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили до постоянной массы при 20°C. Выход 0.48 г (88%). Найдено (%): С 70.71, Н 5.96, S 8.97, Cl 1.00. Степень функционализации 0.74.

Сорбционные свойства по отношению к ионам ряда Ирвинга–Уильямса изучали следующим образом: 0.1000 г сорбента перемешивали при 20°C в течение 24 ч с 8 мл раствора, содержащего ацетаты Cu(II), Co(II), Zn(II) и Ni(II) с концентрацией металлов 1275, 1486, 1324 и 1285 мг·л<sup>-1</sup> соответственно, в аммиачно-ацетатном буферном растворе с концентрацией ацетата аммония 0.1 моль·л<sup>-1</sup>, pH 5.60. Сорбционную емкость рассчитывали по разнице между начальной и равновесной концентрациями металла в растворе, определяемыми методом атомно-эмиссионного анализа на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer).

### Обсуждение результатов

В работе предпринята попытка функционализации поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола) тиосалициловой кислотой в условиях гомогенного геля (схема 1). Использование двукратного мольного избытка тиосалициловой кислоты и триэтиламина как основания приводит к увеличению степени функционализации по сравнению с эквимольным взаимодействием реагентов, а трехкратного — к меньшей функционализации по сравнению с двукратным (табл. 1).

Это может быть обусловлено протеканием побочной реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида, которая в большей степени реализуется при избытке реагентов. Такая же зависимость наблюдалась и ранее при взаимодействии поливинилхлорида с тиомочевой [2].

При проведении реакции с поли(*n*-хлорметилстиролом) введение большего количества тиосалициловой кислоты в реакционную смесь повышает степень функционализации. При модифицировании поливинилхлорида использование трехкратного избытка

Схема 1

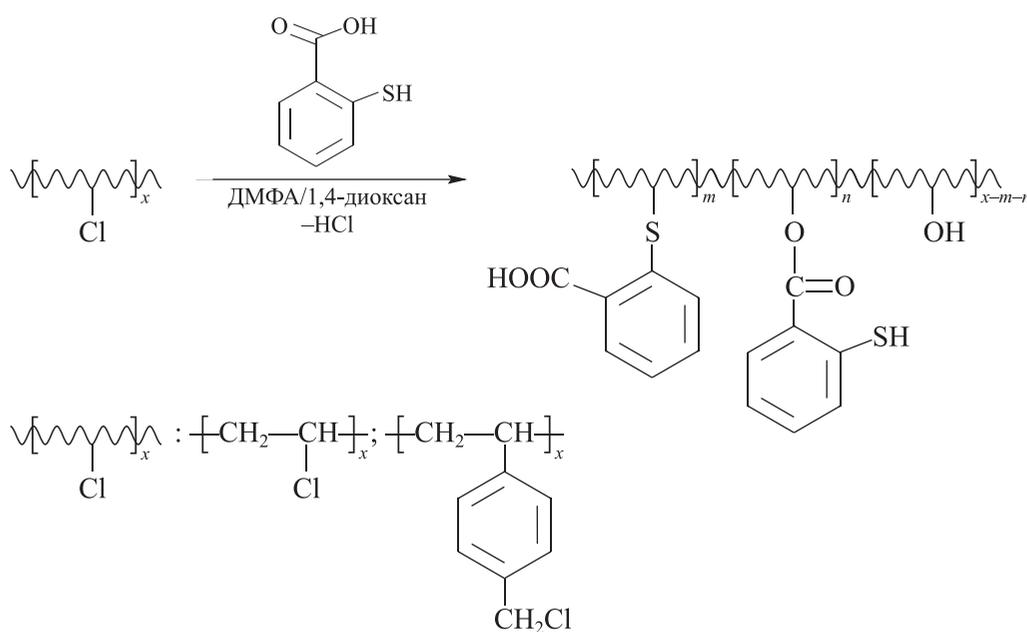


Таблица 1

Характеристики состава продуктов взаимодействия тиосалициловой кислоты с поливинилхлоридом и поли(*n*-хлорметилстиролом) при различном составе исходных реагентов

Состав реакционной смеси (мольное соотношение)	Элементный состав продуктов, %			Степень функционализации полимера, %
	C	S	Cl	
Поливинилхлорид: тиосалициловая кислота: триэтиламин:				
1:1:1	49.78	12.58	<2	56
1:2:2	49.82	13.48	<1	70
1:2:0	48.81	12.49	<1	58
1:3:3	55.48	10.33	<3	36
Поли( <i>n</i> -хлорметилстирол): тиосалициловая кислота:				
1:1	65.19	8.26	<1	64
1:2	64.73	8.97	<1	74
1:3	64.77	9.01	<1	73

Примечание. Условия проведения реакций: модифицирование поливинилхлорида — растворитель N,N-диметилформамид, концентрация поливинилхлорида 30%, температура реакции 150°C; модифицирование поли(*n*-хлорметилстирола) проводили в 1,4-диоксане при концентрации полимера 16.8% при 100°C, длительность процессов 18 ч.

тиосалициловой кислоты не приводит к увеличению степени функционализации, что может быть связано с отсутствием возможности протекания реакции дегидрохлорирования. Поли(*n*-хлорметилстирол) более реакционноспособен при взаимодействии с тиосалициловой кислотой, чем поливинилхлорид, поэтому более высокая степень функционализации достигается без использования основания и при существенно меньшей температуре проведения реакции.

При сопоставлении ИК-спектров (рис. 1) тиосалициловой кислоты и модифицированного поливинилхлорида обращает на себя внимание исчезновение полосы поглощения валентных колебаний S—H-связей  $2526\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре модифицированного поливинилхлорида, из чего следует, что в реакции принимает участие меркаптогруппа. Вместо широкой полосы поглощения с несколькими максимумами в области  $3000\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям O—H-связей в кислотах, появляется полоса поглощения с максимумом  $3386\text{ см}^{-1}$ . Присутствие карбоксильных групп в виде соли в продуктах модифицирования поливинилхлорида подтверждается наличием полосы поглощения при  $1552\text{ см}^{-1}$ . Появление полосы поглощения карбонильной группы при  $1698\text{ см}^{-1}$  (C=O вал.) может быть следствием того, что тиосалициловая кислота выступает в качестве амбидентного нуклеофила, т. е. взаимодействие происходит не только

по S-нуклеофильному центру в меркаптогруппе, но и по O-нуклеофильному центру в карбоксильной группе (схема 1). Исчезновение интенсивной полосы  $\sim 609\text{ см}^{-1}$  дополнительно свидетельствует об удалении хлора вследствие реакций нуклеофильного замещения.

Те же изменения наблюдаются и в ИК-спектрах продукта функционализации тиосалициловой кислотой поли(*n*-хлорметилстирола) (рис. 1). Таким образом, в реакции с поли(*n*-хлорметилстиролом) происходит взаимодействие с тиосалициловой кислотой по обоим нуклеофильным центрам кислоты (схема 1).

В продуктах превращений поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола) содержание хлора незначительно (табл. 1), величина степени функционализации меньше 100%. Зафиксировать полосу поглощения, соответствующую связи C=C, образующуюся в результате побочной реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида, не удалось из-за возможного перекрытия с полосами поглощения ароматического кольца и карбоксилатной группы. Из данных элементного анализа продуктов нейтрализации с помощью NaOH следует, что молярное соотношение полимер:натрий составляет 1:1, что свидетельствует о присутствии в составе продукта гидроксильных групп.

Таким образом, при взаимодействии поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола) с тиосалициловой кислотой (схема 2) в условиях использова-

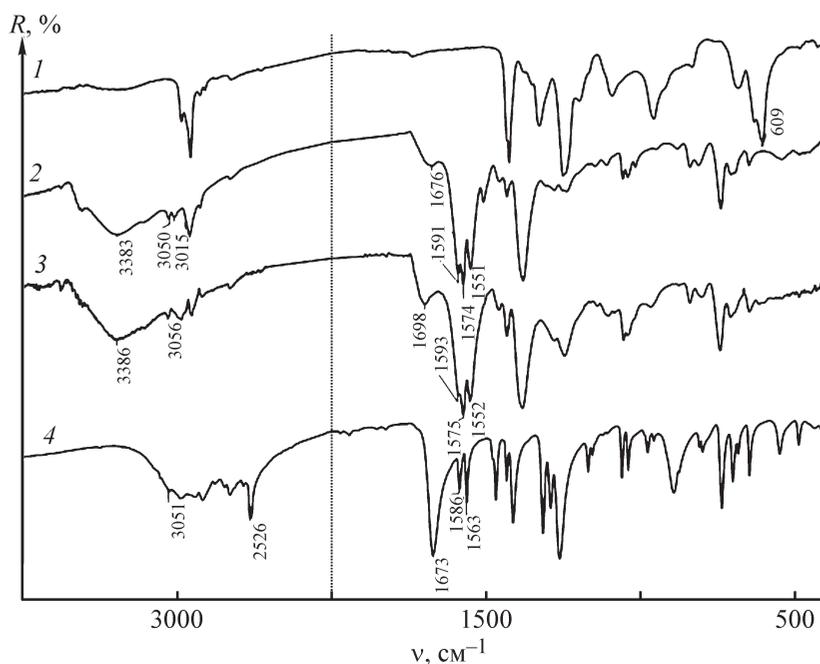
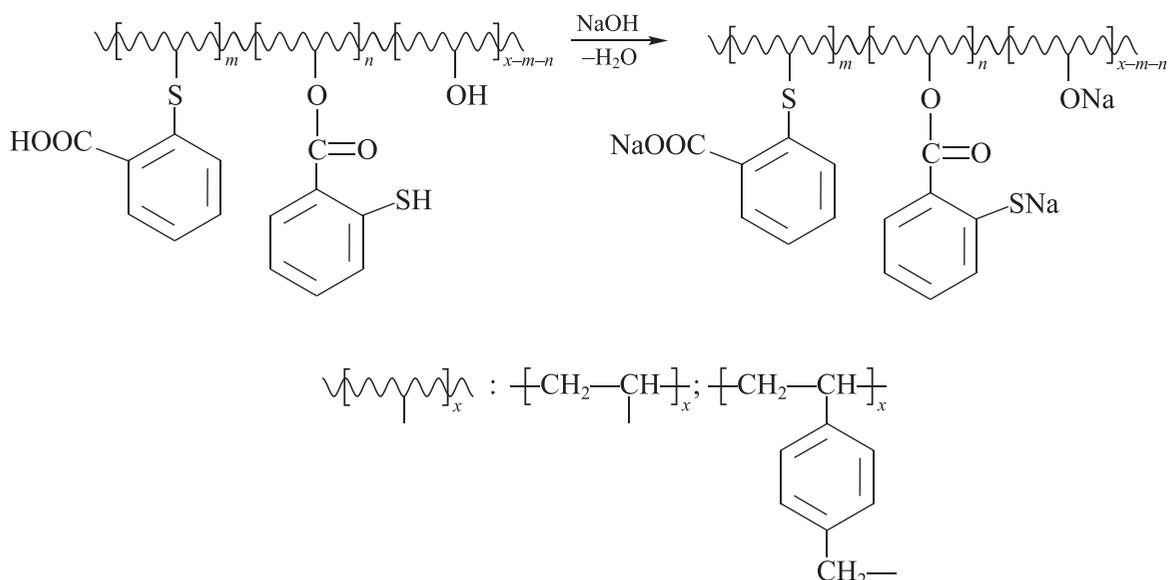


Рис. 1. ИК-спектры.

1 — поливинилхлорид; 2 — поли(*n*-хлорметилстирол), модифицированный тиосалициловой кислотой; 3 — поливинилхлорид, модифицированный тиосалициловой кислотой; 4 — тиосалициловая кислота.

Схема 2



ния менее сильных оснований Бренстеда побочным процессом рассматриваемых реакций является нуклеофильное замещение вместо дегидрохлорирования, которое протекает в случае использования более основного реагента — тиомочевины [2, 14].

Для дополнительного подтверждения строения полученных производных поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола) использовали термический анализ с синхронной ИК-спектрометрической регистрацией продуктов деструкции (рис. 2). Потеря массы образца модифицированного поливинилхлорида при 50–200°C связана с выделением физически адсорбированного остаточного количества воды

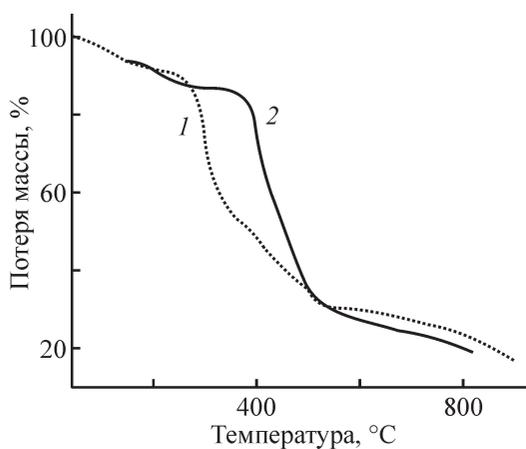
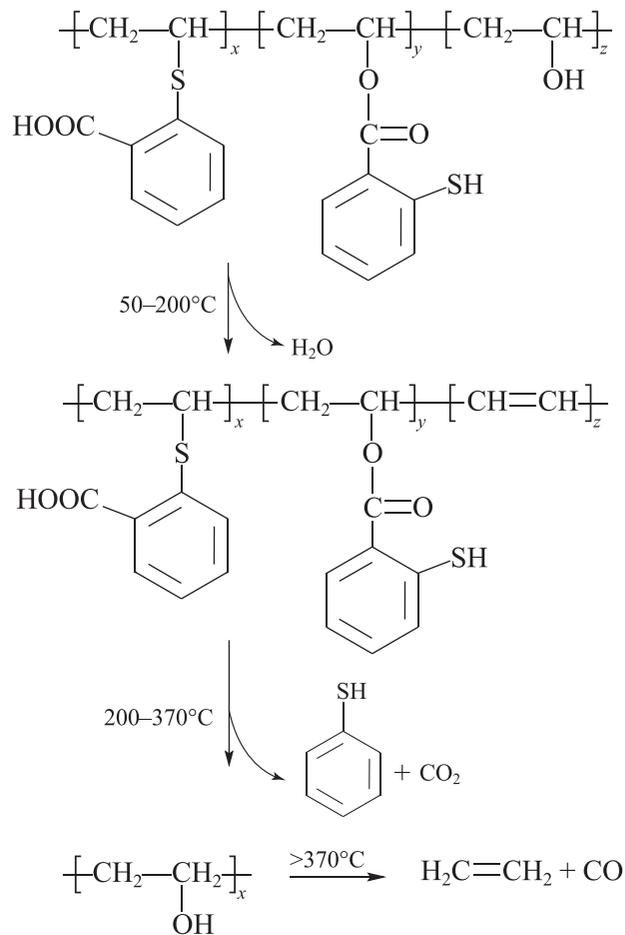


Рис. 2. Термограммы.

1 — поливинилхлорид, модифицированный тиосалициловой кислотой; 2 — поли(*n*-хлорметилстирол), модифицированный тиосалициловой кислотой.

(схема 3). Уменьшение массы образца при 200–370°C соответствует началу деструкции тиосалицилатно-

Схема 3



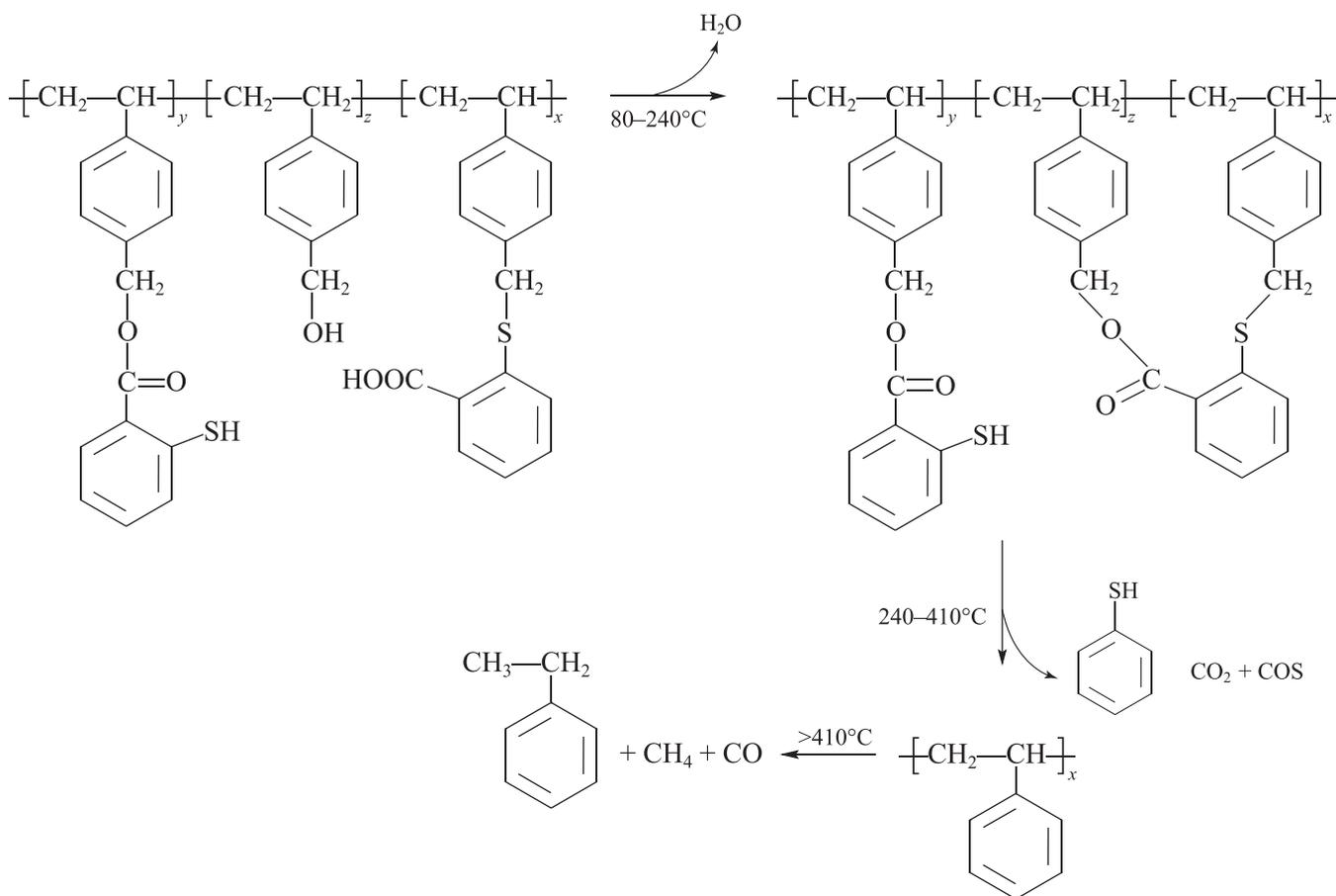
го фрагмента с образованием в качестве основных продуктов  $\text{CO}_2$  и тиофенола. Образование большого количества  $\text{CO}_2$  подтверждает, что в большей степени реакция с тиосалициловой кислотой проходит по S-нуклеофильному центру. При температуре  $370^\circ\text{C}$  начинают выделяться  $\text{CO}$  и алифатические соединения, что свидетельствует о начале деструкции цепи полимера.

При нагревании продукта функционализации поли(*n*-хлорметилстирола) первый участок потери массы в 5.6% наблюдается в области  $80\text{--}240^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о выделении остаточного количества физически адсорбированной воды (схема 4). В интервале температур  $240\text{--}410^\circ\text{C}$  происходит деструкция фрагмента тиосалициловой кислоты с образованием  $\text{COS}$ , тиофенола и  $\text{CO}_2$ . При температуре  $410^\circ\text{C}$  начинают выделяться алкил- и алкенилбензолы, метан и  $\text{CO}$ , что говорит о начале деструкции цепи полимера. Таким образом, термический анализ с ИК-спектрометрической регистрацией продуктов деструкции подтверждает протекание функционализации поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстиро-

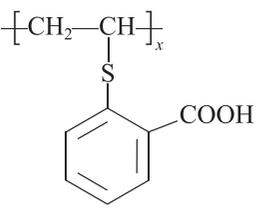
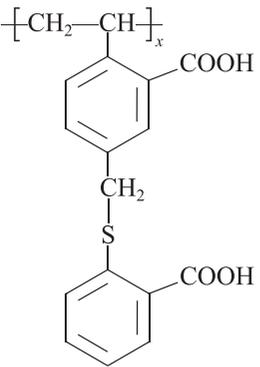
ла) тиосалициловой кислотой. Внедрение фрагмента тиосалициловой кислоты в цепь поливинилхлорида повышает термическую устойчивость полимера в 1.6 раза по сравнению с исходным [15], а температуры начала деструкции полимерной цепи полученного модифицированного поли(*n*-хлорметилстирола) и исходного хлорметилированного полистирола в значительной степени не различаются [5].

Сорбционную активность полученных производных поливинилхлорида и поли(*n*-хлорметилстирола) со степенью функционализации 70 и 74% соответственно оценивали по отношению к ионам ряда Ирвинга–Уильямса в аммиачно-ацетатном буферном растворе при pH 5.6 (табл. 2). Несмотря на высокую гидрофобность за счет углеводородной полимерной матрицы и ароматической природы пendantsкой группы, полученные продукты демонстрируют высокую сорбционную емкость по отношению к ионам переходных металлов, превышающую  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ , что в 2 раза больше емкости сорбента, полученного модифицированием поливинилхлорида гетероциклическим тиолом [16].

Схема 4



**Таблица 2**  
Сорбционные характеристики производных тиосалициловой кислоты по отношению к ионам ряда Ирвинга–Уильямса

Полимер	Степень функционализации, %	Селективность, %				Общая сорбционная емкость, ммоль·г <sup>-1</sup>
		Co(II)	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	
	70	10	57	13	19	1.344
	74	8	63	10	18	1.182

Примечание. Условия сорбции: аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 5.6, 20°C, длительность процессов 24 ч.

Преимущественное содержание карбоксильных групп в сорбентах обеспечивает селективность взаимодействия в ряду  $Zn < Cu > Ni > Co$ . Этот ряд соответствует правилу Ирвинга–Уильямса, характеризующему относительную устойчивость комплексных соединений среди ионов указанных металлов. При сопоставимой степени функционализации продукт на основе поли(*n*-метилстирола) показал меньшую общую емкость и большую селективность к ионам Cu(II) по сравнению с сорбентом на основе полиэтилена (табл. 2). Селективность по отношению к остальным ионам металлов не превысила 19%. Такое поведение сорбентов, вероятно, обусловлено присутствием гидроксильных групп, повышающих аффинность полимерной матрицы к ионам металлов. Действительно, гидроксилсодержащие сорбенты на основе полисахаридов с функциональной группой тиосалициловой кислоты демонстрируют высокую емкость, но низкую селективность [10].

### Выводы

Синтезированные в данной работе производные полиэтилена и поли(*n*-метилстирола), содержащие фрагменты тиосалициловой кислоты, характеризуются высокой общей емкостью по отношению к

ионам переходных металлов и селективностью по отношению к ионам Cu(II). Показано, что в реакции с поливинилхлоридом и поли(*n*-хлорметилстиролом) тиосалициловая кислота проявляет свою амбидентную нуклеофильную природу, формируя как S-, так и O-замещенные звенья полимеров с максимальной степенью замещения, равной 70 и 74% соответственно. В качестве побочного процесса наблюдается нуклеофильное замещение хлора на гидроксильные группы, присутствие которых увеличивает гидрофильность материалов на основе полимерных матриц гидрофобной природы.

### Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП САОС), действующего на базе Института органического синтеза им. И. Я. Пастовского УрО РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. П. Родионова и А. В. Пестов синтезировали модифицированные тиосалициловой кислотой поливинилхлорид и поли(*n*-хлорметилстирол) и провели их идентификацию; В. П. Махмутова провела исследование сорбционных свойств полученных продуктов; А. В. Мехаев провел термогравиметрические исследования модифицированных образцов; О. В. Корякова и Е. Ф. Жилина провели ИК-спектроскопическое исследование полученных продуктов и установили их строение.

### Информация об авторах

Махмутова Валерия Павловна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1205-0980>

Родионова Алена Павловна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0421-2994>

Мехаев Александр Владимирович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-2243>

Корякова Ольга Васильевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7081-8367>

Жилина Екатерина Федоровна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1657-440X>

Пестов Александр Викторович, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>

### Список литературы

- [1] *Herrero M., Quémener E., Ulvé S., Reinecke H., Mijangos C., Grohens Y.* Bacterial adhesion to poly(vinylchloride) films: Effect of chemical modification and water induced surface reconstruction // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2006. V. 20. N 2–3. P. 183–195. <https://doi.org/10.1163/156856106775897801>
- [2] *Родионова А. П., Землякова Е. О., Корякова О. В., Мехаев А. В., Азарова Ю. А., Братская С. Ю., Пестов А. В.* Химическая модификация поливинилхлорида с использованием тиомочевины // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 6. С. 1248–1251 [*Rodionova A. P., Zemlyakova E. O., Koryakova O. V., Mekhaev A. V., Azarova Yu. A., Bratskaya S. Yu., Pestov A. P.* Chemical modification of polyvinyl chloride with thiourea // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 6. P. 1248–1251. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2548-6>].
- [3] *Kameda T., Fukuda Y., Grause G., Yoshioka T.* Chemical modification of rigid poly(vinyl chloride) by the substitution with nucleophiles // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 116. N 1. P. 36–44. <https://doi.org/10.1002/app.31452>
- [4] *Jia P., Ma Y., Kong Q., Xu L., Hu Y., Hu L., Zhou Y.* Graft modification of polyvinyl chloride with epoxidized biomass-based monomers for preparing flexible polyvinyl chloride materials without plasticizer migration // *Mater. Today Chem.* 2019. V.13. P. 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.04.010>
- [5] *Zhou H., Zheng J., Wang H., Wang J., Song X., Cao Y., Fang L., Feng Y., Xiong C.* Preparation of a novel chloromethylated polystyrene-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole chelating resin and its adsorption properties and mechanism for separation and recovery of Hg(II) from aqueous solutions // *Water Sci. Technol.* 2017. V. 76. N 7. P. 1915–1924. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.292>
- [6] *Li H., Kraglund M. R., Reumert A. K., Ren X., Aili D., Yang J.* Poly(vinyl benzyl methylpyrrolidinium) hydroxide derived anion exchange membranes for water electrolysis // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. N 30. P. 17914–17922. <https://doi.org/10.1039/c9ta04868e>
- [7] *Zhuo W., Xu H., Huang R., Zhou J., Tong Z., Xie H., Zhang X.* A chelating polymer resin: Synthesis, characterization, adsorption and desorption performance for removal of Hg(II) from aqueous solution // *J. Iran. Chem. Soc.* 2017. V. 14. N 12. P. 2557–2566. <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1190-1>
- [8] *Ogawa M., Sakuma K., Okamoto H., Koyanagi J., Nakayama K., Tanaka A., Yamamoto K.* Synthesis of phenyl furyl sulfides and phenyl furyl ethers by nucleophilic substitution of nitrofurans // *J. Heterocycl. Chem.* 2007. V. 44. N 5. P. 1145–1148. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570440527>
- [9] *Nikolic M. V., Mijajlovic M. Z., Tomovic D. L., Bukonjic A. M., Jevtic V. V., Ratkovic Z. R., Trifunovic S. R., Radic G. P.* Synthesis and characterization of zinc(II)-complexes with *s*-alkyl derivatives of thiosalicylic acid // *Serb. J. Exp. Clin. Res.* 2018. V. 19. N 2. P. 113–117. <https://doi.org/10.1515/SJECR-2017-0005>
- [10] *Alp Arıcı T., Özcan A. S., Özcan A.* Biosorption characteristics of Cu(II) and Cd(II) ions by modified alginate // *J. Polym. Environ.* 2020. V. 28. P. 3221–3234. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01844-2>
- [11] *Yan B., Lu H.-F.* Lanthanide-centered covalently bonded hybrids through sulfide linkage: Molecular assembly, physical characterization, and photoluminescence // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. N 13. P. 5601–5611. <https://doi.org/10.1021/ic7021825>
- [12] *Dogan C. E., Akcin G.* Solid phase extraction and determination of lead in water samples using silica gel homogeneously modified by thiosalicylic acid // *Anal. Lett.* 2007. V. 40. N 13. P. 2524–2543. <https://doi.org/10.1080/00032710701585016>
- [13] *Нестеров Д. В., Родионова А. П., Мехаев А. В., Патрина А. Н., Корякова О. В., Жилина Е. Ф., Пестов А. В.* Разработка метода хлорметилиро-

- вания полистирола с использованием подхода «синтез в геле» // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 6. С. 1149–1153 [*Nesterov D. V., Rodionova A. P., Mekhaev A. V., Patrina A. N., Koryakova O. V., Zhilina E. F., Pestov A. V.* Development of the method of polystyrene chloromethylation using the synthesis in gel approach // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. N 6. P. 1149–1153. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3197-0>].
- [14] *Moulay S.* Chemical modification of poly(vinyl chloride) — Still on the run // *Prog. Polym. Sci.* 2009. V. 35. N 3. P. 303–331. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.001>
- [15] *Navarro R., Bierbrauer K., Mijangos C., Goiti E., Reinecke H.* Modification of poly(vinyl chloride) with new aromatic thiol compounds. Synthesis and characterization // *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. N 3. P. 585–591. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.015>
- [16] *Silva A. C. P., Jorgetto A. O., Wondracek M. H. P., Saeki M. J., Pedrosa V. A., Colmenares Y. N., Mastelaro V. R., Sutili F. K., Martines M. A. U., Pasta P. C., Castro G. R.* A Global pollutant (PVC-polyvinyl chloride) applied as heavy metal binder from aqueous samples: Green principles from synthesis to application // *Environ. Technol.* 2021. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1934560>
-