

УДК 544.526.5 : 544.526.2 : 661.715.4

**О.А.Опанасенко, С.В.Рябов, С.І.Сінельніков, С.В.Лаптії****СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ,  
МОДИФІКОВАНОГО  $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНВМІСНИМИ ПОЛІМЕРАМИ**

Синтезовано зразки діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ), модифікованого  $\beta$ -циклодекстринвмісними полімерами. Отримані полімери досліджено методами УФ- та ІЧ-спектроскопії. Показано, що модифікація  $\text{TiO}_2$  має значний позитивний вплив на процеси сорбції та фотодеградації метилоранжу. Модифікований фотокаталізатор є перспективним для очищення водних ресурсів від органічних забруднювачів.

*ВСТУП.* Однією з найбільших проблем сьогодення є постійне зростання кількості органічних забруднювачів у повітрі та стічних водах, а також загальне погіршення екологічного стану навколишнього середовища [1, 2].

У процесах очистки природних вод від забруднюючих речовин природного та техногенного походження, при органічному синтезі, дезінфекції та детоксикації води, видаленні газоподібних забруднюючих речовин із повітря дедалі ширше застосовується гетерогенний фотокаталіз на напівпровідникових матеріалах [3].

Наразі в очисних системах здебільшого встановлюють гетерогенні фотокаталізатори-напівпровідники, створені на основі діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ). Ефективним методом збільшення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення  $\text{TiO}_2$  на відповідний носій, що дає змогу збільшити питому поверхню каталізатора і, відповідно, полегшити доступ реагентів до його активних центрів [4, 5].

Перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізатора є використання системи, які містять  $\text{TiO}_2$  та циклодекстрини [6], що дає змогу пришвидшити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

Циклодекстрини (ЦД) — циклічні олігосахариди, які завдяки своїй унікальній будові здатні утворювати комплекси типу господар—гість з багатьма органічними субстратами. Внутрішня порожнина молекули ЦД гідрофобна, і саме завдяки цьому відбувається утворення комплексів включення у водних розчинах з іншими молекулами різної природи [7]. Ця властивість ЦД

дозволяє очищувати воду від органічних забруднювачів.

У роботі [8] показано позитивний вплив добавок водорозчинних  $\beta$ -ЦД-похідних на фотодеградацію метилоранжу в присутності  $\text{TiO}_2$ . Однак ці добавки мають певні вади, а саме нездатність до багаторазового застосування, а також труднощі з видаленням відпрацьованих домішок після очистки води. Одним із способів усунення цих проблем є щеплення полімерів на поверхню  $\text{TiO}_2$ , на якій містяться ОН-групи, що можуть утворювати зв'язки з  $\beta$ -ЦД-вмісним полімером. Така модифікація забезпечує рівномірний розподіл полімерного покриття, що уможливило ефективне багаторазове використання фотокаталізатора.

Відомо, що зв'язки  $\text{Ti-O-C}$  є гідролітично нестійкими, однак, наприклад, зв'язки  $\text{Ti-O-Si}$  досить стійкі до гідролізу [9]. Такі політитанорганосилоксани досліджувались як фотокаталізатори для фотодеградації метиленового блакитного [10]. Було встановлено [11], що на поверхню  $\text{TiO}_2$  досить легко щепляться кремнійорганічні мономери в кількості  $\sim 2\%$ . У зв'язку з цим полімер прищеплювали двома способами: 1) щеплення ненасичених мономерів з реакційноздатними кремнійорганічними групами на поверхню  $\text{TiO}_2$  з подальшою кополімеризацією останніх з ненасиченими похідними  $\beta$ -ЦД для утворення зшитих полімерів; 2) одержання похідних  $\beta$ -ЦД з реакційноздатними кремнійорганічними ненасиченими групами з подальшим утворенням зшитого полімеру на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

Найбільш поширеним та зручним методом для отримання ненасичених похідних  $\beta$ -ЦД є використання похідних малеїнової кислоти. Слід

зазначити, що такі сполуки (малеїнати  $\beta$ -ЦД) майже не гомополімеризуються, але утворюють кополімери з різними ненасиченими мономерами. Тому важливим етапом було здійснити підбір відповідних акрилатних мономерів, які кополімеризуються з малеїнатами  $\beta$ -ЦД.

Мета цієї роботи — синтез циклодекстрин-вмісних полімерів і, відповідно, модифікація  $\text{TiO}_2$  полімерними сполуками на основі  $\beta$ -ЦД, вивчення фізико-хімічних властивостей зазначених об'єктів і дослідження їх ефективності у процесі фотодеградації метилоранжу у воді.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Для проведення експериментальної роботи використовували такі реагенти:  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД), молекулярна маса ( $M$ ) 1135 фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина); малеїновий ангідрид (МА),  $M = 98$ ; триетиламін (ТЕА),  $M = 101$ ; метилоранж (МО),  $M = 327$ ; акриламід (АА),  $M = 85$ ; етилендиметакрилат (ЕГДМА),  $M = 198$ ; діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ),  $M = 185$ ; гідроксietилметакрилат (ГЕМА),  $M = 130$ ; метакрилова кислота (МАК),  $M = 86$ ; метилен-біс-акриламід (МБАА),  $M = 154$ ; амонію персульфат (АПС),  $M = 228$ ; титан (IV) оксид модифікації анатаз, чистота  $\geq 99\%$ ; триетоксисилілпропілзіоціанат (ТЕСПІ),  $M = 247$ ; триметоксисилілпропілметакрилат (ТСПМ),  $M = 248$  фірми Aldrich.

Розчинники — дистильована вода, ізопропіловий спирт (ІПС), ацетон (ч.д.а.), диметилформамід (ч.д.а.), висушений і перегнаний.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) у діапазоні частот 190–800 нм. Використовуючи УФ-спектри, визначали концентрацію МО в розчині. Перебіг реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за допомогою прилада з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Малеїнати  $\beta$ -ЦД.** За основу синтезів  $\beta$ -ЦД похідних, що використовувались у даній роботі ( $\beta$ -ЦД-(Мал)<sub>5</sub>), було взято методика, описану в літературі [9].

**Кремнійорганічні похідні  $\beta$ -ЦД (триетоксисилілпропіл-уретани  $\beta$ -ЦД).** Триетоксисилілпропіл-уретан  $\beta$ -ЦД 2:1 (ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1.135 г) розчинили в 7 мл ДМФА, при перемішуванні та охолодженні на водяній бані (20 °С) додали 2 ммоль (0.49 г) ТЕСПІ, перемішували 5

год при 80 °С і залишили при кімнатній температурі на добу. Відігнали основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висадили у 40 мл суміші ацетону з гексаном в об'ємному співвідношенні 1:1, висушили при 50 °С до сталої ваги. Вихід 70 %. ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 4:1 та ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 8:1 синтезували за аналогічною методикою.

**Малеїнати триетоксисилілпропілуретанів  $\beta$ -ЦД (ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал).** 1 ммоль ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 1:2 (1.63 г) розчиняли в 10 мл ДМФА, при перемішуванні та охолодженні на водяній бані (20 °С) додавали 6 ммоль (0.588 г) МА, потім 6 ммоль триетиламіну (0.606 г) перемішували 2 год при 70 °С і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт висаджували у 40 мл ацетону та промивали ацетоном декілька разів, висушували при 50 °С до сталої ваги. Вихід 80 %.

**Полімери на основі кремнійорганічних похідних  $\beta$ -ЦД (полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД).** 1 ммоль ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1 (1.63 г) розчиняли в 15 мл суміші ІПС з водою в об'ємному співвідношенні 4:1, додавали 0.1 г 0.1 N HCl, витримували при перемішуванні та температурі 70 °С протягом 3 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт у вигляді осаду відфільтровували та промивали декілька разів водою і висушували при 70 °С до сталої ваги. Вихід 80 %.

**Полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 4:1 та полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 8:1** отримували за аналогічною методикою.

Для синтезу модифікованого  $\text{TiO}_2$  спочатку створювали зв'язуюче органо-неорганічного шару на поверхні  $\text{TiO}_2$  (апретували).

**Апретування малеїнатом ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал.** Наважку 3 г  $\text{TiO}_2$  диспергували в 6 мл ІПС, додавали 0.03 г ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал, перемішували півгодини, а потім прибавили 1 мл 0.1 N HCl. Витримували при 80 °С протягом 3 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували декілька разів, висушували при 70 °С до сталої ваги. Вихід 90 %.

**Апретування мономером ТСПМ.** Наважку 1.5 г  $\text{TiO}_2$  диспергували в 5 мл ІПС, додавали 0.015 г (або 0.03 г) ТСПМ, перемішували півгодини, а потім прибавляли 0.07 мл 0.1 N HCl. Витримували при температурі 40 °С протягом 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували декілька разів, висушували при 50 °С до сталої ваги. Вихід 85 %.

**Створення основного полімерного шару на по-**

верхні  $\text{TiO}_2$ . Наважку 0.1 ммоль (0.32 г)  $\beta$ -ЦД-(Мал)<sub>5</sub> розчиняли в 2 мл суміші ІПС з водою в об'ємному співвідношенні 1:1, додавали по 0.5 ммоль (0.18 г) ДЕАЕМ та 0.2 г ЕГДМА. Перемішували при кімнатній температурі до розчинення суміші, додавали 0.02 г АПС, потім 1.01 г апретованого  $\text{TiO}_2$  (згідно з наведеним вище), витримували при температурі 80 °С протягом 3 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували декілька разів, висушували при 70 °С до сталої ваги. Вихід 80 %.

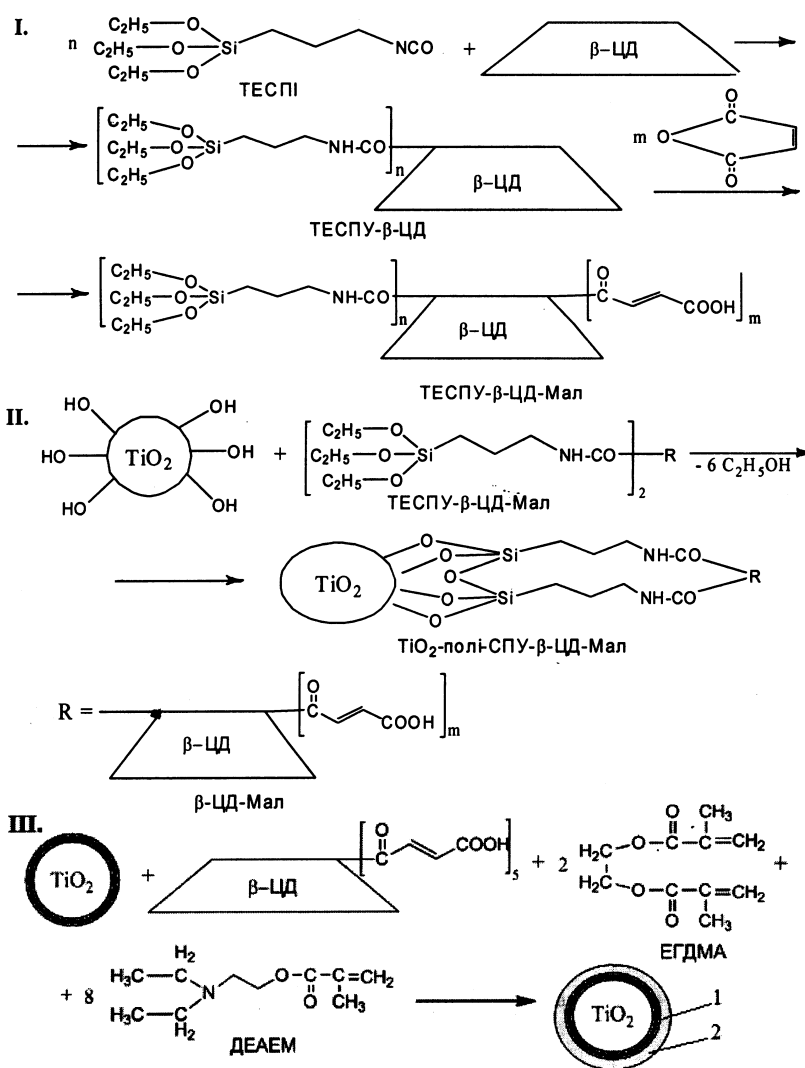
Усі інші зразки отримані аналогічно, вони відрізнялися між собою мольним співвідношенням компонентів. Синтез модифікованого  $\text{TiO}_2$  відображено на схемах 1 і 2.

**Методика проведення фотодеградації МО.** Експеримент проводили у конічній колбі (25 мл), суміш постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки, опромінюючи УФ-лампкою потужністю 26 Вт з максимумом при довжині хвилі  $\lambda = 365$  нм. Початкова концентрація МО — 30 ppm, концентрація модифікованого  $\text{TiO}_2$  — 2.65 г/л. Тривалість УФ-опромінення становила від 10 до 220 хв. Оцінювали швидкість перебігу процесу фотодеградації барвника за величиною відношення  $C/C_0$ . Встановлено залежність  $C/C_0$  від часу опромінення для фотодеградації МО на  $\text{TiO}_2$ , яка описується рівнянням:

$$C/C_0 = 1.161 \cdot e^{-0.0186\tau},$$

де  $C_0$  — вихідна концентрація МО;  $C$  — концентрація МО через певний проміжок часу;  $\tau$  — тривалість УФ-опромінення, хв.

Сорбційні властивості зразків модифікованого  $\text{TiO}_2$  перевіряли у водному середовищі за такою схемою. Брالی вихідний розчин метилоранжу з концентрацією 0.012 %. У конічних колбах готували розчини, що склалися з 15 мл води та 5 мл вихідного розчину МО, потім додавали по 20 мг зразків фотокаталізаторів у кожену колбу. Витримували при перемішуванні протягом 1, 2

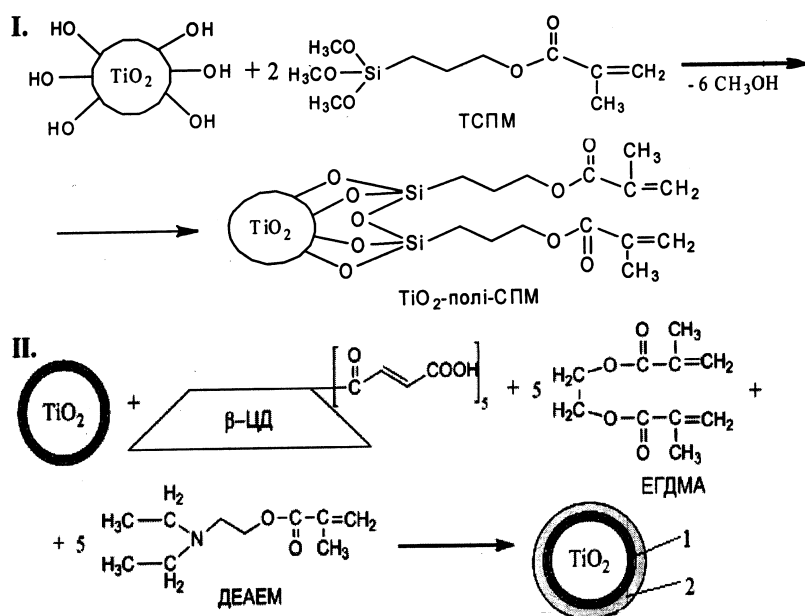


Синтез модифікованого  $\text{TiO}_2$  (зразок М-1): 1 — зв'язуючий шар ТСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал; 2 — основний полімерний шар;  $n = 2, 4, 8$ ;  $m = 6$ .

Схема 1.

год та доби, розчини центрифугували і визначали залишкову концентрацію МО методом УФ-спектроскопії на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** При взаємодії ОН-груп  $\beta$ -циклодекстрину з кремнійвмісним ізоціанатом в ІЧ-спектрі  $\beta$ -ЦД з'являється ряд смуг поглинання, які однозначно пов'язані з появою уретанових груп — це смуги поглинання з  $\nu$  1537 (деформаційне коливання NH), 1732 ( $\nu$  C=O), 1254  $\text{cm}^{-1}$  (амід III). Крім цього, спостерігаються зміни в розподілі інтенсивності смуг в області 1000—1200  $\text{cm}^{-1}$ , де лежить поглинання



Синтез модифікованого  $\text{TiO}_2$  (зразок М-3): 1 — зв'язуючий шар полі-СПМ; 2 — основний полімерний шар.

Схема 2.

глюкозидного кільця і глюкозидного містка  $\beta$ -ЦД, за рахунок накладання поглинання групи  $\text{Si-O-C}$  ( $\nu$   $\text{Si-O-C}$  1078, 1103  $\text{cm}^{-1}$ ).

В області валентних (2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ ) і деформаційних коливань  $\text{CH}_2$  (1300–1450  $\text{cm}^{-1}$ )  $\beta$ -ЦД також є зміни, оскільки накладається поглинання групами  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  кремнійвмісного фрагмента. Смуги поглинання з  $\nu$  774 і 956  $\text{cm}^{-1}$  відносяться до коливань фрагменту  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-Si-C}$ . Зростає інтенсивність усіх смуг поглинання, пов'язаних з уретановим кремнійвмісним фрагментом, якщо при синтезі взято співвідношення  $\beta$ -ЦД : NCO = 1:8. Водночас зменшується інтенсивність  $\nu$  OH  $\beta$ -ЦД з  $\nu$  = 3400  $\text{cm}^{-1}$ , з'являється  $\nu$  NH з частотою 3330  $\text{cm}^{-1}$ .

Після зшивання у спектрі зникають смуги поглинання  $\nu$  2973, 2887  $\text{cm}^{-1}$  (валентні коливання групи  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), зменшується інтенсивність смуги поглинання  $\nu$  = 774  $\text{cm}^{-1}$ , а 956 зсувається в область 909  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  Si-C). Спостерігається збільшення інтенсивності  $\nu$  OH = 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Падає інтенсивність також  $\nu$  1078, 1103  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  Si-O-C) і зростає інтенсивність  $\nu$  = 1036 ( $\nu$  Si-O-Si) та поглинання, характерне для кільця  $\beta$ -ЦД. Після зшивання  $\nu$  C=O уретану зсувається в бік низьких частот від 1732 до 1707  $\text{cm}^{-1}$ . Натомість  $\delta$  NH зміщу-

ється в бік вищих частот від 1537 до 1542  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить, імовірно, про зміцнення водневих зв'язків.

Після модифікації  $\text{TiO}_2$  кремнійорганічними полімерами на ІЧ-спектрі з'являється плече в області 940  $\text{cm}^{-1}$ , що характеризує зв'язки Ti-O-Si. Смуги поглинання валентних коливань зв'язків Ti-O-Ti знаходяться в межах від 450 до 800  $\text{cm}^{-1}$ . У спектрі модифікованого  $\text{TiO}_2$ , на відміну від вихідного зразка, з'являються характерні смуги поглинання, притаманні як для груп  $\beta$ -ЦД ( $\nu$  = 1044  $\text{cm}^{-1}$  відноситься до коливань C-O-груп глюкозидного кільця  $\beta$ -ЦД), так і для мономерів, що входять до складу кополімеру: для ЕГДМА характерні смуги поглинання  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1730  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1158, 1260  $\text{cm}^{-1}$ ; ДЕАЕМ характеризують смуги поглинання  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1730  $\text{cm}^{-1}$ , естерного  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1150, 1240  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1). Наявність даних смуг у спектрі модифікованого  $\text{TiO}_2$  підтверджує, що щеплення полімеру на його поверхню відбулося.

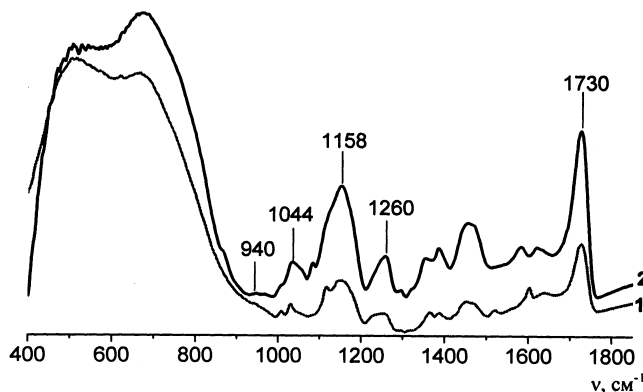


Рис. 1. ІЧ-спектри модифікованого  $\text{TiO}_2$ : 1 — зразок М-2, 2 — М-3.

Для отриманих полімерів ТСПУ- $\beta$ -ЦД було досліджено сорбційні властивості та вплив на фотодеградацію МО у присутності  $\text{TiO}_2$ . Як видно з табл. 1,  $\text{TiO}_2$  майже не сорбує МО — концентрація барвника практично не змінювалася, а найкращі значення сорбції одержані для зразків 1 та 2. Однак зразок 1 має кращі фотокаталітичні та сорбційні властивості, тому саме полімер на його основі використано при синтезі

Т а б л и ц я 1

## Фізико-хімічні властивості полі-ТСПУ-β-ЦД

Зразок	β-ЦД:ТЕСПУ, моль	Сорбція, А		Фотодеградація, C/C <sub>0</sub>	
		мг/г	%	30 хв	150 хв
1	1:2	0.9	30	0.72	0.07
2	1:4	0.9	30	0.79	0.07
3	1:8	0.2	6.6	0.87	0.1
TiO <sub>2</sub>	—	0.05	1.6	0.73	0.08

Т а б л и ц я 2

Склад зразків модифікованого TiO<sub>2</sub>

Зразок	Зв'язуючий (апретний) шар		Основний полімерний шар
	Апрет, %	Вихідний компонент	
М-1	1	ТЕСПУ-β-ЦД-β-ЦД(Мал) <sub>5</sub> : ДЕАЕМ : Мал : ЕДМА = 1:8:2	
М-2	1	ТЕСПУ-β-ЦД-β-ЦД(Мал) <sub>5</sub> : ДЕАЕМ : Мал : ЕДМА = 1:5:5	
М-3	1	ТСПМ	—
М-4	2	ТСПМ	—

зв'язуючого шару між поверхнею TiO<sub>2</sub> та β-ЦД-вмісним полімером. Зв'язування з основним шаром полімеру проводили, обробляючи його малейновим ангідридом, при цьому утворювались ненасичені реакційноздатні групи.

Фотодеградацію МО досліджували на 4 зразках модифікованого TiO<sub>2</sub> оптимального складу (за співвідношенням попередньо підібраних компонентів) (табл. 2). Швидкість фотодеградації МО у присутності описаних вище зразків порівнювали зі швидкістю перебігу цього процесу з використанням немодифікованого TiO<sub>2</sub>. Без фотокаталізаторів повне знебарвлення барвника відбувалося через 4 год. На наступному етапі було здійснено перевірку ефективності впливу модифікованого TiO<sub>2</sub> на фотодеструкцію МО (рис. 2).

Отримані результати досліджень свідчать про те, що модифікація TiO<sub>2</sub> має значний позитивний вплив на процес фотодеградації барвника. Слід відзначити, що зра-

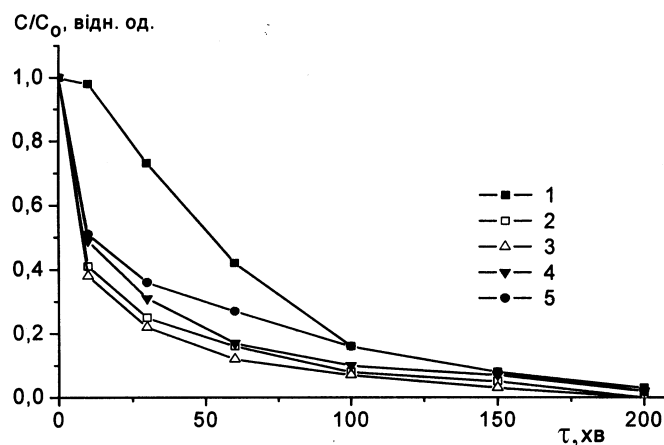
зки модифікованого TiO<sub>2</sub>, які містять у складі зв'язуючого шару β-ЦД (М-1, М-2), є ефективнішими за інші. Як видно з рис. 2, збільшення вмісту зв'язуючого шару з 1 до 2 % негативно позначається на ефективності впливу модифікованого TiO<sub>2</sub> на перебіг досліджуваного процесу.

Паралельно з фотодеградацією МО відбувається сорбція його поверхневим полімерним шаром модифікованого TiO<sub>2</sub>. Визначено ефективність абсорбції (А) барвника за описаною вище методикою. Як видно з табл. 3, вихідний TiO<sub>2</sub> майже не сорбує МО — концентрація барвника майже не змінювалася протягом доби. Однак сорбційна здатність зразків модифікованого TiO<sub>2</sub> на порядок більша. Отримані результати досліджень свідчать про те, що для зразків модифікованого TiO<sub>2</sub>, які містять у складі зв'язуючого шару β-ЦД (М-1, М-2), характерна майже удвічі більша сорбційна здатність. Збільшення вмісту зв'язуючого шару з 1 до 2 % (зразки М-

Т а б л и ц я 3

Сорбційні властивості модифікованого TiO<sub>2</sub>

Зразок	Адсорбція, %		
	60 хв	120 хв	Доба
М-1	23	30	68
М-2	26	36	70
М-3	7	15	30
М-4	17	26	30
TiO <sub>2</sub>	1	1.6	1.6

Рис. 2. Вплив модифікованого TiO<sub>2</sub> на фотодеградацію МО (склад зразків наведено в табл. 2).

3, М-4) не впливає на ефективність сорбції зразками МО за добу, але швидкість сорбції зростає теж удвічі.

При проведенні експериментів помічено, що під час седиментації модифікованого  $\text{TiO}_2$  після сорбції барвника не відбувається розділення його на шари, тобто отримано рівномірно забарвлений осад. Це в свою чергу є додатковим підтвердженням прищеплення полімеру на поверхню  $\text{TiO}_2$ .

**ВИСНОВКИ.** Отже, отримано зразки діоксиду титану, модифіковані  $\beta$ -циклодекстринвмісними полімерами, які показали позитивний вплив на швидкість фотодеградації метилоранжу. Встановлено, що зразки модифікованого  $\text{TiO}_2$ , що містять у складі зв'язуючого шару  $\beta$ -ЦД (М-1, М-2), є ефективнішими за інші (М-3, М-4) для процесу сорбції та фотодеструкції барвника.

Збільшення вмісту зв'язуючого шару від 1 до 2 % у зразках М-3, М-4 негативно позначається на ефективності перебігу фотодеструкції барвника, однак не впливає на ефективність сорбції його даними зразками.

Слід зазначити, що отриманий модифікований фотокатализатор має перспективи використання в очищенні водних ресурсів не тільки для деградації метилоранжу, а й для знешкодження інших барвників та забруднювачів довкілля.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовані образці діоксида титану ( $\text{TiO}_2$ ), модифіцированого  $\beta$ -циклодекстринсодержащими полімерами. Полученные полимеры исследованы методами УФ- и ИК-спектроскопии. Показано, что модификация  $\text{TiO}_2$  имеет значительное положительное влияние на процессы сорбции и фотодеградации метилоранжа. Модифицированный фо-

токатализатор перспективен для очистки водных ресурсов от органических загрязнителей.

**SUMMARY.** The samples of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) modified by  $\beta$ -cyclodextrin-containing polymers were synthesized. The obtained polymers were studied by UV- and IR-spectroscopy. The research results indicate that the  $\text{TiO}_2$  modification has a significant positive impact on the methyl orange photodegradation. It was established that the modified  $\text{TiO}_2$  samples containing  $\beta$ -cyclodextrin in binder layer are more effective than the other for the dye sorption and photodestruction. It should be noted that the obtained modified photocatalyst is promising for its using in the water treatment process from organic pollutants.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Gogate P.R., Pandit A.B. // J. Adv. Environ. Res. -2004. -8. -P. 501—551.
2. US EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, 40 CFR, pt 63, 2006.
3. Gaya U.I., Abdullah A.H. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. -2008. -9. -P. 1—12.
4. Федотова М.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 2009.
5. Wang Guanghui, Purong Qi, Xiaofei Xue et al. // J. Chemosphere. -2007. -№ 67. -P. 762—769.
6. Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang et al. // J. Hazard. Materials. -2006. -№ 133. -P. 85—91.
7. Li S., Perdy W.C. // Chem. Rev. -1992. -92. -P. 1457—1470.
8. Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельніков С.І., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. -2013. -36, № 1. -С. 130—135.
9. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. -М.: Изд-во АН СССР, 1962.
10. Матюшов В.Ф., Толстов А.Л., Лебедев Е.В. // Укр. хим. журн. -2014. -80, № 5–6. -С. 53—57.
11. Головань С.В., Матюшов В.Ф., Климчук Д.А. // Там же.-2010. -76, № 9. -С. 72—74.