

На правах рукописи



Садыков Тимур Тагирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАНИЛИНОВ И СЕРЫ, ХИТОЗАНА, УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Мустафин Ахат Газизьянович

Официальные оппоненты:

Некрасов Александр Александрович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» Российской академии наук, заведующий лабораторией электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах

Юсупов Азат Равилевич, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы», директор Института физики, математики, цифровых и нанотехнологий

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «12» декабря 2024 года в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, e-mail: ismagilovaas@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., доцент



Исмагилова Альбина Сабирьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Модификация полианилина (ПАНИ) представляет собой актуальное направление в области создания новых функциональных материалов, поскольку позволяет достичь заданных свойств полимера, таких как улучшенная проводимость, повышенная стабильность и специфические адсорбционные характеристики. Введение различных заместителей в цепочку ПАНИ или добавок в реакционную среду во время получения полимеров открывает возможность целенаправленного изменения его структуры и функциональных свойств. Такие модификации могут значительно расширить область применения ПАНИ, начиная от сенсорных устройств и заканчивая материалами для хранения энергии и катализа.

Модификация ПАНИ различными добавками, такими как сера, хитозан и углеродные нанотрубки (УНТ), позволяет целенаправленно изменять его свойства, увеличивая сорбционную емкость и устойчивость к регенерации. Однако, несмотря на большое количество исследований, направленных на изучение отдельных аспектов адсорбционных свойств ПАНИ, комплексное исследование влияния различных модифицирующих добавок на адсорбционные свойства остается недостаточно изученным. В частности, важной задачей является понимание механизмов взаимодействия полимерных композитов с различными типами адсорбатов, такими как органические красители и ионы тяжелых металлов, в различных условиях среды.

В данном исследовании сделана попытка не только улучшить сорбционные свойства ПАНИ, но и изучить природу и механизмы адсорбции как органических, таких как, краситель метиловый оранжевый (МО), так и неорганических веществ (ионы шестивалентного хрома). Эти соединения широко применяются в научных исследованиях вследствие их высокой распространённости в промышленных процессах, а также разнообразия механизмов их взаимодействия с адсорбентами. Это позволяет более полно охарактеризовать адсорбционные свойства исследуемых материалов. Таким образом, результаты исследования представляют собой не только научный интерес, но и обладают значительным прикладным потенциалом, что делает тему работы актуальной и востребованной в современной науке.

Степень разработанности темы исследования

В последние десятилетия активно проводятся исследования, направленные на улучшение физико-химических свойств ПАНИ путём его модификации. Существует несколько основных подходов, среди которых наиболее распространены использование допирующих агентов, введение функциональных заместителей, синтез сополимеров и создание композитов на основе ПАНИ.

Введение различных заместителей в структуру ПАНИ, например, алкильных, алкоксильных, гидроксильных и других функциональных групп, позволяет существенно изменять его свойства. Эти изменения включают улучшение растворимости в органических растворителях, повышение термической стабильности и изменение спектральных характеристик. Сополимеры ПАНИ демонстрируют улучшенные электропроводные и механические свойства, что расширяет их применение, особенно в системах хранения энергии и катализаторах.

Основная масса публикаций по изучению адсорбентов сосредоточена на создании композитов на основе ПАНИ и его производных с использованием различных добавок как органической, так и неорганической природы. Это связано с их высоким потенциалом в качестве адсорбентов, которые способны улучшать взаимодействие с различными типами загрязнителей и эффективно извлекать их из растворов за счёт адсорбции на поверхности. Такие композиты обладают уникальными характеристиками, которые способствуют улучшению сорбционных свойств и увеличению селективности по отношению к различным веществам.

Современные исследования направлены на дальнейшее совершенствование методов получения и модификации ПАНИ, что позволит расширить область его практического применения.

Цели и задачи

Цель диссертационной работы: разработка новых композиционных материалов на основе производных полианилина и серы, хитозана, углеродных нанотрубок, обладающих улучшенными адсорбционными свойствами.

Задачи:

1. Получить полианилин, его производные, а также композиты на их основе с использованием различных добавок, таких как сера, хитозан и углеродные нанотрубки.
2. Изучить физико-химические свойства полученных композитов с использованием методов ИК-, УФ-спектроскопии, РФА, ТГА, анализа размера частиц и элементного анализа для определения структуры и состава полученных материалов.
3. Оценить влияние различных добавок на адсорбционные свойства полученных материалов по отношению к красителю МО и ионам Cr (VI), изучить природу и механизмы адсорбционного взаимодействия.
4. Провести сравнительный анализ кинетических характеристик адсорбции и параметров изотерм адсорбции для полученного набора полимеров и композитов.

Научная новизна

В работе впервые получены композиты на основе производных ПАНИ и серы, хитозана, углеродных нанотрубок, а также установлены их основные физико-химические свойства.

Впервые исследованы адсорбционные свойства ряда орто-производных ПАНИ, а также их композитов с серой, хитозаном, углеродными нанотрубками, в отношении удаления из водных растворов красителя метилового оранжевого и ионов шестивалентного хрома, установлены природа и механизмы адсорбционного взаимодействия.

Обнаружено, что объёмные заместители в орто-положении полимерной цепи ПАНИ оказывают влияние как на выход полимеров и композитов в процессе их получения, так и на их физико-химические свойства, включая адсорбционные характеристики.

Показано, что введение добавок, таких как хитозан и углеродные нанотрубки, способно в значительной мере повышать максимальную адсорбционную ёмкость композитов.

Разработаны новые подходы к модификации ПАНИ и его производных, которые открывают возможности для расширения его применения в области материаловедения.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в углублении знаний о механизмах модификации ПАНИ и его производных, с использованием серы, хитозана и углеродных нанотрубок, а также в понимании влияния этих добавок на структуру и адсорбционные свойства полимерных композитов. Результаты исследования вносят вклад в развитие теории адсорбции и полимерной химии, расширяя представления о возможностях применения модифицированных ПАНИ в сорбционных процессах.

Практическая значимость работы обусловлена получением новых композитов на основе производных ПАНИ и серы, хитозана, углеродных нанотрубок, обладающих более высокими адсорбционными свойствами.

Положения, выносимые на защиту

1. Способы получения ПАНИ, его производных и композитов на их основе с добавками серы, хитозана и углеродных нанотрубок.
2. Физико-химические свойства синтезированных полимеров и композитов, установленные с помощью различных методов – УФ- и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, анализа размера частиц и элементного анализа.
3. Данные о природе и механизмах адсорбционных процессов, протекающих в реакционных системах «полимеры (композиты) + краситель МО + вода» и «полимеры (композиты) + ионы Cr (VI) + вода».
4. Сравнительный анализ количественных параметров, характеризующих адсорбцию в исследуемых реакционных системах.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов исследования подтверждается обширными экспериментальными данными, полученными с использованием современных физико-химических методов анализа. Полученные общие выводы сопоставимы с результатами, достигнутыми другими исследователями.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, таких как: VI-IX Всероссийских молодежных конференциях «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2021, 2022, 2023, 2024), IV-VII Всероссийских молодежных конференциях «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2020, 2021, 2022, 2023), II Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых» (Уфа, 2021), XXII Международной научно – практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2021» (Saint Petersburg, 2021), IX международной конференции-конкурса «Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений» «Polymer material Contest – 2021» (Воронеж, 2021), VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов» (Уфа, 2023), XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2023), двенадцатом Международном междисциплинарном молодежном симпозиуме «LFPM-2023» (Ростов-на-Дону, 2023), VI международной научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых учёных, преподавателей «Актуальные проблемы техносферной безопасности» (Ульяновск, 2024).

Методология и методы исследования

Полимеры, а также композиты на их основе были получены методом классической окислительной полимеризации мономеров под действием персульфата аммония. УФ-спектры снимали на спектрофотометре Shimadzu 2600. ИК-спектры измеряли на инфракрасном спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 с Фурье-преобразованием. Фазовый состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на настольном порошковом рентгеновском дифрактометре TDM-20. Элементный анализ проводился с использованием элементного анализатора SDCHN636. Анализ размера частиц проводился на дифракционном лазерном анализаторе SALD-7101. Термогравиметрические кривые регистрировались на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в атмосфере азота от 30 до 900°C.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 23 научных труда, из которых – 5 это научные статьи, в том числе: 1 статья в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, 4 статьи в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus; 2 патента Российской Федерации, а также 16 работ в трудах всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора

Автор принимал участие на всех этапах научно-исследовательского процесса: от формулировки цели, задач до выполнения экспериментальных исследований и подготовки публикаций и диссертации. Все выводы основываются на данных, полученных непосредственно автором.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 184 страницах и включает 16 схем, 18 таблиц и 53 рисунка. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, включающего 257 наименований, и приложения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90316\20.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, апробация.

Первая глава (**литературный обзор**) представляет обзор современных данных о синтезе, модификации и свойствах ПАНИ и его производных. Особое внимание уделено анализу физико-химических характеристик этих материалов, их структурных особенностей, а также сорбционных свойств в отношении органических и неорганических соединений. Рассмотрены основные подходы к улучшению адсорбционной эффективности полианилиновых материалов, включая разработку композитов с различными функциональными добавками. В заключении сформулированы ключевые выводы, обобщены результаты анализа, а также указаны перспективные направления для дальнейших исследований.

Вторая глава (**экспериментальная часть**) содержит методики получения полимеров и композитов, методы их физико-химического анализа, а также методы расчета сорбционных характеристик материалов в отношении адсорбции органических и неорганических веществ.

В третьей главе (**обсуждение результатов**) представлены результаты исследований и их обсуждение.

1. Получение полимеров и композитов

В соответствии с поставленной целью, первоначально были получены ПАНИ и его производные путем окислительной полимеризации соответствующего мономера под действием персульфата аммония (ПСА) в растворе соляной кислоты (схема 1). Детальное описание получения полимеров изложено в тексте диссертационной работы. Условия получения и выходы полимеров представлены в таблице 1. Стоит отметить, что наличие объёмного заместителя значительно влияет на выход полимера.

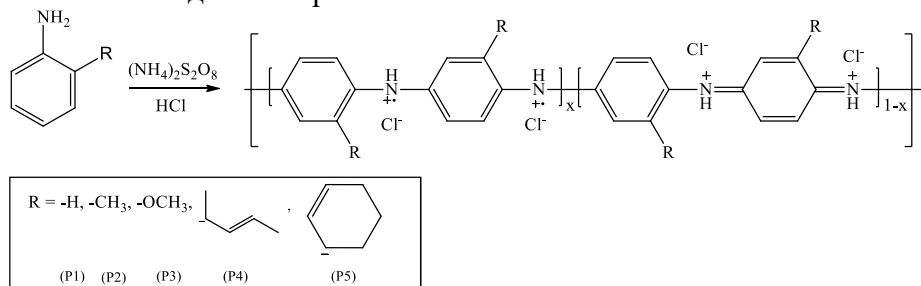


Схема 1. Окислительная полимеризация производных анилина под действием ПСА в растворе соляной кислоты.

Таблица 1. Условия получения полимеров.

Шифр	Мономер	[Мономер], моль/л	[(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈], моль/л	Выход, %
P1	Анилин	0.1	0.1	88
P2	2-метиланилин	0.1	0.1	70
P3	2-метоксианилин	0.1	0.1	61
P4	2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилин	0.1	0.1	52
P5	2-[циклогексен-2-ил]анилин	0.1	0.1	48

Профиль потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ), позволяющий изучить процесс полимеризации анилина показан на рис. 1. Протекание реакции можно оценить с помощью характеристических точек на профилях ПРЦ. Исходя из графиков ПРЦ можно выделить несколько последовательных стадий: период индукции (t_i); накопление нерастворимого пернигранилина (ПН) (t_1), ускорение реакции и полное расходование ПСА (t_{max}); образование эмеральдиновой соли путем восстановления ПН (t_e).

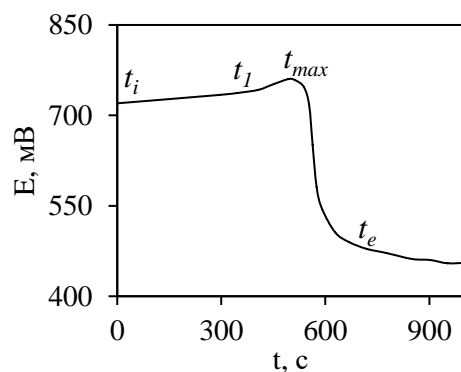


Рис. 1. Профиль ПРЦ окислительной полимеризации анилина.

По аналогичной методике, были получены композиты различных производных анилина с серой с тем отличием, что использовалось различное мольное соотношение серы в реакционной смеси (таблица 2). Сера была получена методом *in situ* путем добавления раствора полисульфида кальция CaS_5 к солянокислому раствору соответствующего мономера. Показано, что наличие серы в реакционной массе влияет не только на выход композитов, но и на профиль ПРЦ (рис. 2). Предполагается, что изменения формы профиля обусловлены инертной природой серы, а снижение скорости реакции, то есть достижения максимума, связано с образованием серы в ходе реакции.

Таблица 2. Условия получения композитов с серой.

Шифр	Мономер	[Мономер], моль/л	$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, моль/л	Раствор CaS_5 , г	Выход, %
P1S1	Анилин	0.1	0.1	1	64
P1S2				5	32
P1S3				10	19
P2S1	2-метиланилин	0.1	0.1	1	47
P2S2				5	22
P2S3				10	14
P3S1	2-метоксианилин	0.1	0.1	1	36
P3S2				5	17
P4S1	2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилин	0.1	0.1	1	21
P4S2				5	16
P4S3				10	11
P5S1	2-[циклогексен-2-ил]анилин	0.1	0.1	1	26
P5S2				5	20

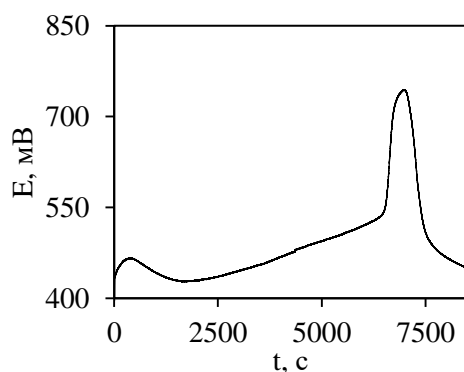


Рис. 2. Профиль ПРЦ окислительной полимеризации анилина в присутствии серы.

В рамках исследования была изучена возможность модификации полимерной структуры добавлением хитозана и УНТ. Подробные методики получения указаны в разделе 3.2. Схема и условия получения композитов представлены в таблице 3 и 4.

Таблица 3. Условия получения композитов с хитозаном.

Шифр	Мономер	[Мономер], моль/л	$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, моль/л	Хитозан, г
P1X1	Анилин	0.1	0.1	0.5
P1X2				1.0
P1X3				1.5
P2X1	2-метиланилин	0.1	0.1	0.5
P2X2				1.0
P2X3				1.5
P3X1	2-метоксианилин	0.1	0.1	0.5
P3X2				1.0
P3X3				1.5
P4X2	2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилин	0.1	0.1	1.0
P5X2	2-[циклогексен-2-ил]анилин	0.1	0.1	1.0

Таблица 4. Условия получения композитов с УНТ.

Шифр	Мономер	[Мономер], моль/л	$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, моль/л	УНТ, г
P1C1	Анилин	0.1	0.1	0.018
P1C2				0.093
P2C1	2-метиланилин	0.1	0.1	0.021
P2C2				0.107
P3C1	2-метоксианилин	0.1	0.1	0.025
P3C2				0.123
P4C2	2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилин	0.1	0.1	0.161
P5C2	2-[циклогексен-2-ил]анилин	0.1	0.1	0.173

2. Физико-химические свойства материалов

Физико-химические свойства сопряженных полимеров, таких как ПАНИ и его производных, а также их композитов с различными добавками, включая серу, хитозан и УНТ, в значительной степени зависят от условий синтеза и состава реакционной смеси.

В данном разделе проводится комплексный анализ структуры и физико-химических свойств полимеров и композитов с использованием УФ- и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа (ТГА) и элементного анализа. С помощью данных методов было исследовано влияние добавок на структурные особенности полимерной матрицы, выявлены характерные полосы поглощения и изменения в кристаллической и аморфной структурах. Анализ размеров частиц позволил оценить морфологические изменения, а ТГА – изучить термическую стабильность материалов. Элементный анализ обеспечил точную количественную оценку состава синтезированных образцов, позволяя выявить содержание ключевых элементов, что важно для понимания эффективности внедрения добавок и их влияния на структуру и свойства полимеров и композитов.

Таким образом, комплексное использование этих методов позволило детально исследовать взаимосвязь между условиями синтеза, структурой и физико-химическими свойствами полученных материалов, что имеет решающее значение для понимания их природы и возможных функциональных характеристик.

2.1. УФ-спектроскопия

Известно, что в большинстве случаев ПАНИ и его производные имеют два максимума поглощения в областях 300 и 600 нм, соответствующих π - π^* -электронному переходу в

бензоидном фрагменте и $n\text{-}\pi^*$ -электронному переходу в хиноидном фрагменте макромолекулярной цепи (рис. 3). На спектре **P1** отчетливо видны характерные полосы поглощения ПАНИ при 312 нм и 626 нм, соответствующие электронным переходам в бензоидных и хиноидных кольцах.

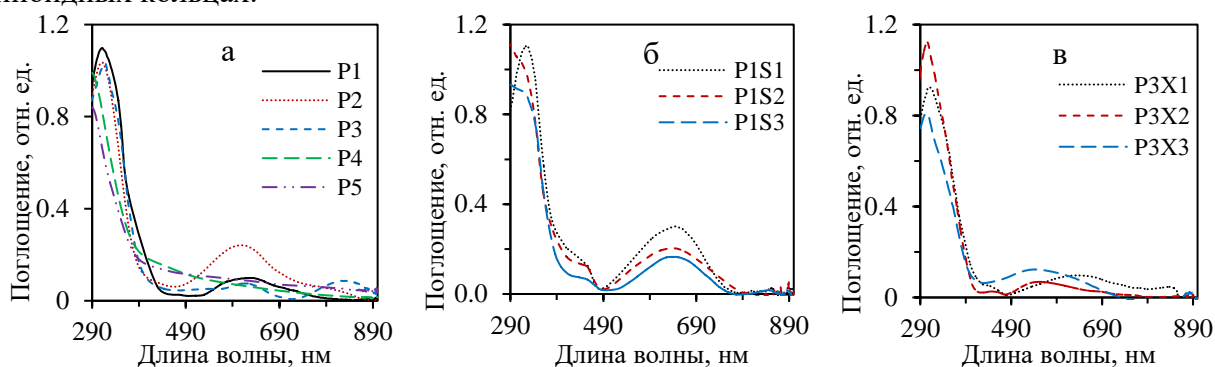


Рис. 3. УФ-спектры полимеров (а) и композитов (б, в).

Введение различных заместителей в орто-положение анилинового фрагмента ПАНИ оказывает значительное влияние на смещение области поглощения около 300 нм. Алкильные группы приводят к гипсохромному смещению за счёт увеличения торсионного угла и нарушения плоской структуры полимера, что связано со стерическими эффектами. В отличие от них, алкоксигруппы вызывают bathochромное смещение, так как атом кислорода меньше деформирует цепь, что обуславливает электронные эффекты. Для полимеров **P2** и **P3** наблюдаются такие сдвиги поглощения — гипсохромное до 308 нм для **P2** и bathochромное до 318 нм для **P3**. У полимеров **P4** и **P5** отсутствие пика в области 620 нм связано с нарушением сопряжения в полимерной цепи под воздействием объёмных заместителей. Подробное описание этих эффектов представлено в разделе 3.3.1. Несмотря на включение различных добавок, таких как сера, хитозан и УНТ, реакция получения проходит по стандартному механизму, при котором сохраняется основная структура ПАНИ. Хотя в некоторых случаях наблюдаются небольшие смещения положений пиков, большинство полос поглощения в спектре соответствует характерным группам ПАНИ, что указывает на сохранение его ключевых структурных элементов.

2.2. ИК-спектроскопия

С помощью ИК-спектроскопии определены основные полосы поглощения, отвечающие ключевым структурным фрагментам ПАНИ (рис. 4). Характерные полосы поглощения наблюдаются около 1600 и 1500 см^{-1} , указывающие на колебания бензоидных и хиноидных фрагментов. Пики поглощения в области $3413\text{--}3388\text{ см}^{-1}$ указывают на валентные колебания связи N–H. Три пика в области $2868\text{--}2968\text{ см}^{-1}$ характерны для связи C–H в алифатическом заместителе. Основные типы колебаний указаны в таблице 5.

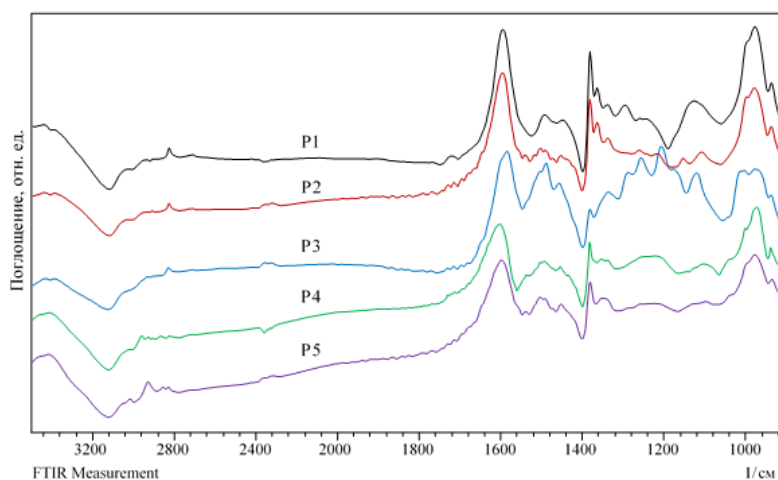


Рис. 4. ИК-спектры полученных полимеров **P1-P5**.

Таблица 5. Основные типы колебаний в ИК спектрах **P1-P5**.

Полимер	Волновое число, см ⁻¹							
	B-NH ⁺ -Q	C-N	C-N ⁺	N-B-N	N=Q=N	N-H	Ar C-H	C-H
P1	1128	1340	1297	1497	1598	3394	2832	981
P2	1154	1339	1301	1499	1599	3393	2831	980
P3	1122	1338	1291	1489	1585	3388	2832	1004
P4	1147	1340	1290	1497	1604	3413	2830	1000
P5	1134	1341	1288	1500	1600	3412	2830	983

ИК-спектры полученных композитов с хитозаном демонстрируют характерные полосы как для хитозана, так и для структуры ПАНИ, с некоторыми сдвигами в сторону более низких волновых чисел (рис. 5). Так, полоса при 1643 см⁻¹, характерная для хитозана C=O в амидных группах (-NHCOCH₃), сместилась до 1602 см⁻¹. Полосы поглощения связи C-O-C претерпели сдвиги: от 1156 до 1135 см⁻¹, от 1078 до 1073 см⁻¹. Подобные изменения наблюдаются в ИК-спектрах всех композитов при различных соотношениях компонентов (см. раздел 3.3.2.)

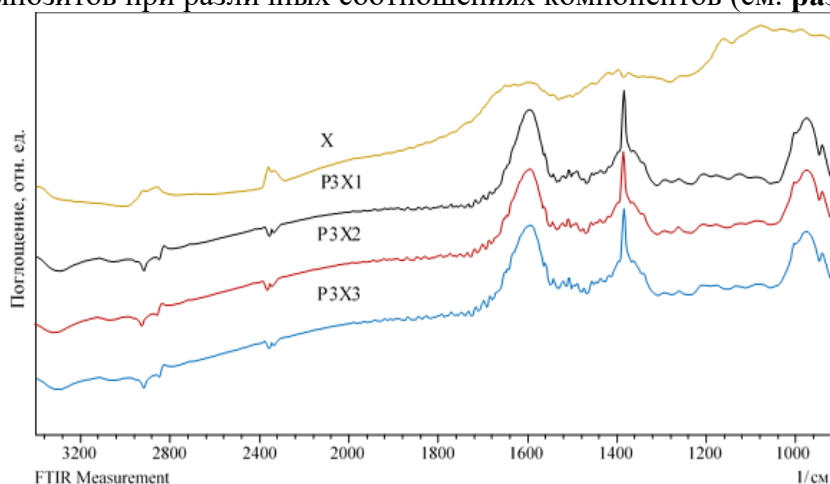


Рис. 5. ИК-спектры хитозана (X) и композитов **P3X1-P3X3**.

2.3. Элементный анализ

Элементный анализ является важным инструментом для определения состава полимеров и композитных материалов, обеспечивая точное количественное содержание ключевых элементов, таких как углерод, водород, азот и хлор, которые критически важны для структуры полимерной цепи и функциональных групп. Элементный анализ полимеров **P1-P5** продемонстрировал сохранение основной структуры полианилина и его производных, что подтверждается высоким содержанием углерода и азота, характерным для этих материалов (табл. 6).

Таблица 6. Элементный анализ полимеров.

Образец	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	S (%)
P1	55.13	3.52	11.13	10.41	2.79
P2	55.85	5.13	8.81	7.25	2.77
P3	55.61	5.08	7.13	5.45	3.03
P4	55.24	6.00	5.64	5.27	2.63
P5	59.76	6.16	5.46	5.07	2.82

Элементный анализ полимеров **P1-P5** продемонстрировал увеличение содержания углерода и водорода по мере введения углеводородных заместителей в ароматическое кольцо анилина. Так, содержание углерода возросло с 55.13% в образце **P1** до 59.76% в **P5**, что связано с присутствием метильных, метокси-, бутильных и циклогексенильных групп, обогащающих

полимерную структуру дополнительными атомами углерода. Содержание водорода также увеличилось с 3.52% в **P1** до 6.16% в **P5**, что обусловлено ростом молекулярной массы заместителей.

Элементный анализ композитов с серой, хитозаном и УНТ демонстрирует значительные изменения в составе полимеров, что указывает на влияние данных добавок на их структуру и свойства (изложено в **разделе 3.3.3.**). В композитах с серой наблюдается уменьшение содержания углерода и азота по мере увеличения доли серы (табл. 7). Так, содержание углерода снижается с 45.93% до 19.29%, а серы увеличивается до 63.65% в образцах **P1S1-P1S3**, что подтверждает влияние серы на структуру полимеров. Аналогичные тенденции наблюдаются и при анализе других композитов, где с ростом содержания серы происходит уменьшение содержания основных структурных единиц полимера.

Таблица 7. Элементный анализ композитов с серой.

Образец	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	S (%)
P1S1	45.93	3.30	9.60	7.89	12.39
P1S2	29.85	1.72	5.76	2.92	46.46
P1S3	19.29	1.06	4.13	1.89	63.65
P2S1	50.92	4.48	8.06	5.61	13.51
P2S2	32.56	2.18	4.91	2.32	48.64
P2S3	21.84	1.24	3.42	2.13	64.29
P3S1	51.05	4.69	7.13	3.46	10.96
P3S2	33.94	2.76	4.31	1.03	44.58
P3S3	21.20	1.75	3.14	0.54	64.42

2.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ полимеров **P1-P5** показал характерные для ПАНИ дифракционные пики в области 2θ 15.6°, 20.5° и 25.5°, указывающие на аморфную структуру с упорядоченностью бензоидных и хиноидных фрагментов (рис.6а). Для полимеров **P3-P5** наблюдаются смещённые пики в области 12° и 19°, что связано с влиянием объемных заместителей на структуру полимерных цепей.

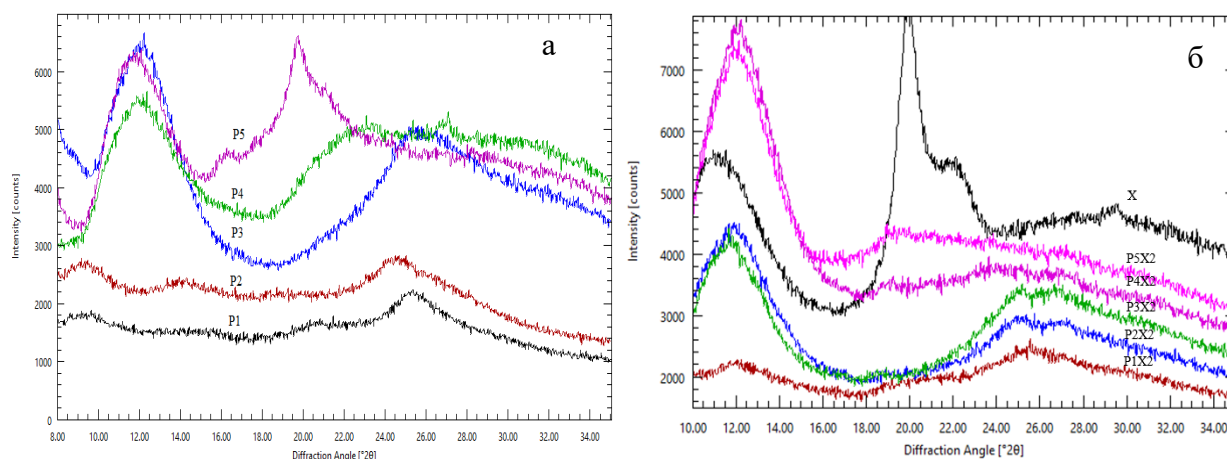


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы полимеров (а) и композитов с хитозаном (б).

Анализ композитов с хитозаном продемонстрировал новые дифракционные полосы в диапазоне 11.9°, 18.7°, 20.7°, 24.9° и 26.7°, указывая на формирование новой морфологической структуры за счёт взаимодействия полимера с функциональными группами хитозана (рис. 6б). В других композитах с хитозаном наблюдаются аналогичные изменения, что свидетельствует о значительном влиянии добавок на структуру и свойства материалов (подробнее в **разделе 3.3.4.**).

2.5. Анализ размера частиц

Полимеры **P1-P3** характеризуются основным пиком распределения размеров частиц в диапазоне 10-20 мкм, что указывает на относительно узкое и однородное распределение частиц (рис. 7). В то время как для полимеров **P4** и **P5** наблюдается более широкое распределение

размеров частиц — от нескольких микрон до более чем 100 мкм, что может быть связано с их структурными особенностями или условиями синтеза.

В композитах с добавками, такими как сера, хитозан и УНТ, отмечается смещение пика распределения частиц в сторону увеличения их размеров. На рис. 8 показано распределение размеров частиц полимера **P2** и композитов с различными добавками. Наиболее значительное увеличение наблюдается при введении УНТ, что может быть связано с агрегацией и образованием крупных агрегатов в структуре композита. Более подробная информация о распределении размеров частиц представлена в разделе 3.3.5.

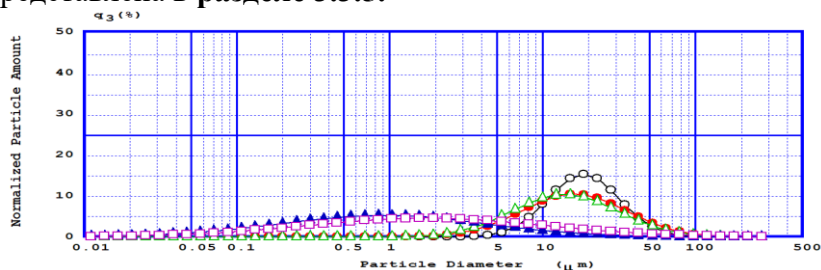


Рис. 7. Размер частиц полимеров **P1-P5**: ○ – P1; ● – P2; ▲ - P3; ▲ – P4; □ – P5.

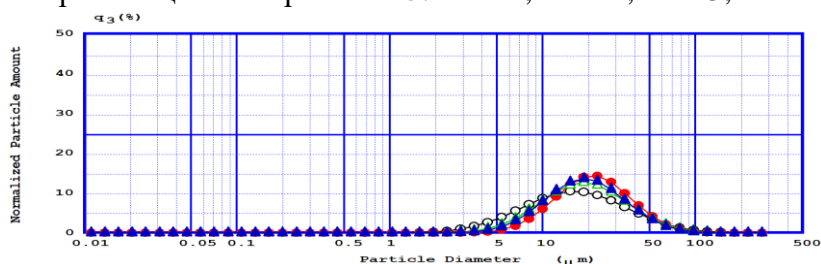


Рис. 8. Размер частиц полимера **P2** и его композитов: ○ – P2; ● – P2S1; ▲ - P2X2; ▲ – P2C2.

2.6. Термическая стабильность

Для определения термической стабильности использовали метод ТГА. Кривые ТГА, полученные в атмосфере N_2 в диапазоне температур 20-900°C при скорости нагрева 10°C/мин, показаны на рис. 9.

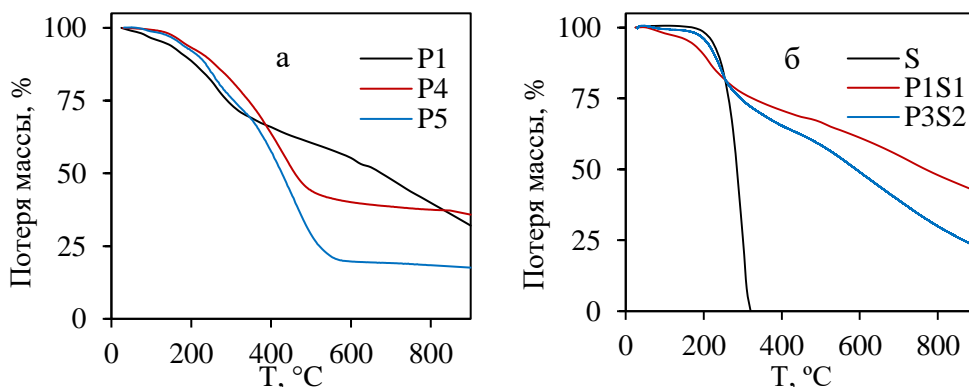


Рис. 9. Профили кривых ТГА полимеров **P1, P4, P5** (а) и композитов с серой (б).

Для **P1** характерно два этапа термодеструкции: 1) потеря влаги и допирующего агента в диапазоне 70-150°C; 2) медленное снижение веса с 200°C, связанное с карбонизацией ПАНИ (рис. 9а). При нагревании выше 600°C в инертной атмосфере ПАНИ подвергается карбонизации с высоким выходом углеродного продукта, содержание азота в котором достигает 15 % массы. Для полимеров **P4-P5** на второй стадии в диапазоне 150–300°C происходит разрыв связи С–С между основной полимерной цепью и заместителем; на третьей стадии 300–600°C начинается деструкция основной полимерной цепи.

ТГА позволяет определить содержания серы в композите (рис. 9б). Термическое разложение чистой серы наблюдается в диапазоне 170 до 320°C. Для композитов **P1S1** и **P3S2** отчётливо проявляется стадия потери массы в данном диапазоне температур, что указывает на

присутствие серы в их составе. Также отмечается повышение общей термической стабильности композитов с серой.

Анализ физико-химических свойств полимеров и их композитов (УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, РФА, ТГА, элементный анализ и анализ размера частиц) позволяет выявить влияние добавок на структуру и свойства материалов. УФ-спектроскопия показала изменение спектров поглощения, связанное с изменением степени сопряжения в структуре ПАНИ при введении серы, хитозана и УНТ. ИК-спектроскопия подтвердила сохранение структуры ПАНИ в композитах, выявив новые полосы поглощения, свидетельствующие о взаимодействии добавок с полимером. Элементный анализ показал изменения элементного состава, подтверждая модификацию полимерной структуры. ТГА продемонстрировал снижение термостабильности полимеров при введении объемных заместителей и позволил количественно оценить содержание серы в композитах. РФА показал сохранение аморфной структуры ПАНИ, однако добавки вызвали смещение дифракционных пиков, что связано с изменением межмолекулярных взаимодействий. Анализ размера частиц указал на формирование более крупных агрегатов в композитах. Полученные данные подтверждают влияние добавок на свойства полимеров, позволяя целенаправленно изменять характеристики материалов.

3. Изучение адсорбционных свойств

3.1. Адсорбция красителя метилового оранжевого

Актуальность изучения адсорбции красителей связана с необходимостью разработки и исследования новых материалов с высокими сорбционными характеристиками. В качестве модельного соединения для оценки адсорбционных свойств был выбран краситель МО — распространённый представитель класса азокрасителей. Этот краситель является катионным, что делает его удобным объектом для изучения взаимодействий между адсорбатом и поверхностью адсорбентов. Исследование адсорбции МО позволяет не только оценить сорбционные свойства материалов, но и выявить механизмы взаимодействия, что способствует более глубокому пониманию процессов адсорбции в целом.

Для проведения эксперимента были приготовлены растворы МО с концентрацией 20 мг/л, в которые добавляли 5 мг каждого полимера **P1-P5**. Растворы непрерывно перемешивались и в течение времени от 5 до 60 минут проводился отбор проб для определения концентрации МО. На основе полученных данных были получены значения адсорбционной ёмкости (Q_t) и построены кинетические кривые адсорбции (рис. 10).

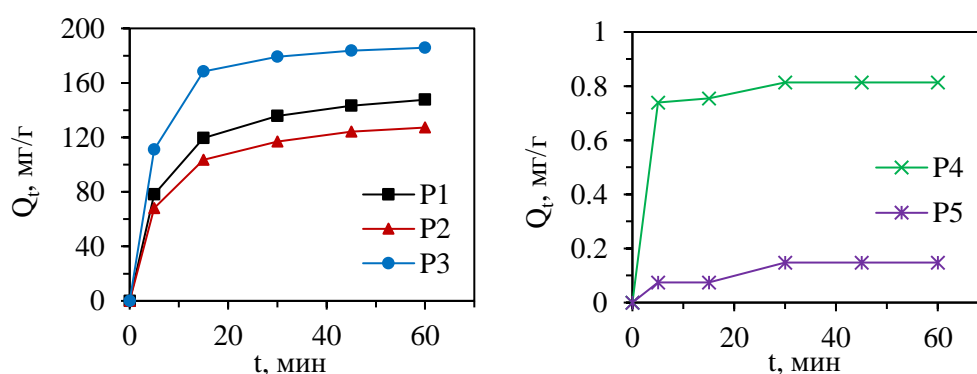


Рис. 10. Кинетические кривые адсорбции МО на **P1-P5**.

Равновесные значения адсорбционной ёмкости (Q_e) для полимеров **P1-P3** составили 147.3, 127.2 и 185.8 мг/г соответственно.

Полимеры **P4** и **P5** продемонстрировали значительно более низкую адсорбционную ёмкость, по сравнению с **P1-P3**, равную 0.8 и 0.2 мг/г соответственно, что объясняется наличием объёмных заместителей в полимере.

В разделе 3.3.7.1. представлены данные, демонстрирующие влияние начальной концентрации МО, pH раствора и температуры на адсорбционную ёмкость полимеров **P1-P3**.

Для анализа кинетических и термодинамических параметров адсорбции МО использовались полимеры **P1-P3**, поскольку для полимеров **P4-P5** расчет этих параметров был затруднён из-за их низкого значения адсорбционной ёмкости.

Для исследования кинетики адсорбции МО на полимерах **P1-P3** были применены модели псевдопервого и псевдовторого порядка. Эти модели позволили оценить механизмы управления процессами адсорбции и более точно интерпретировать полученные экспериментальные данные.

Графики, построенные в координатах уравнений кинетических моделей (рис. 11), и данные, представленные в таблице 8, демонстрируют, что модель псевдовторого порядка наиболее достоверно описывает процесс адсорбции для всех исследованных полимеров. Значения коэффициентов корреляции для этой модели достигают 0.999, что свидетельствует о высокой степени соответствия между расчетными и экспериментальными значениями Q_e .

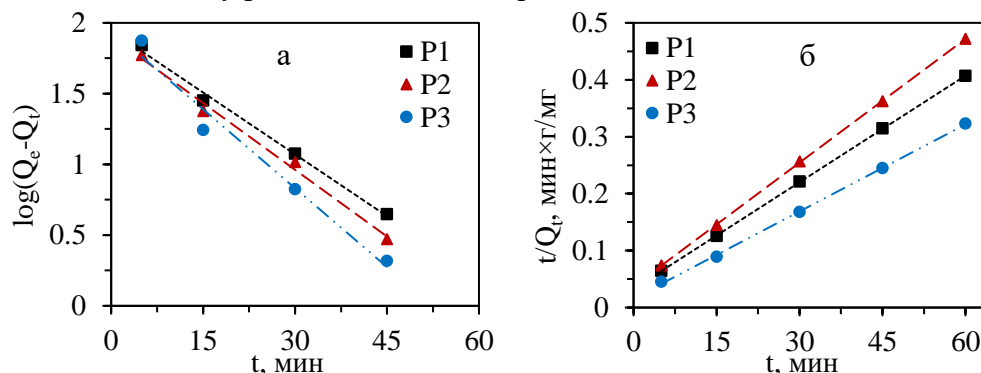


Рис. 11. Кинетические модели адсорбции псевдопервого (а) и псевдовторого порядка (б).
Таблица 8. Параметры и коэффициенты регрессии кинетических моделей адсорбции МО на **P1-P3**.

Полимер	Параметры			
	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
P1	R^2	0.993	R^2	0.999
	k_1 , 1/мин	0.067	k_2 , мин×г/мг	0.001
	Q_e эксп, мг/г	147.6	Q_e эксп, мг/г	147.6
	Q_e расч, мг/г	88.0	Q_e расч, мг/г	161.3
P2	R^2	0.992	R^2	0.999
	k_1 , 1/мин	0.073	k_2 , мин×г/мг	0.001
	Q_e эксп, мг/г	127.2	Q_e эксп, мг/г	127.2
	Q_e расч, мг/г	80.4	Q_e расч, мг/г	138.9
P3	R^2	0.972	R^2	0.999
	k_1 , 1/мин	0.085	k_2 , мин×г/мг	0.002
	Q_e эксп, мг/г	185.8	Q_e эксп, мг/г	185.8
	Q_e расч, мг/г	88.3	Q_e расч, мг/г	196.1

Изотермы адсорбции являются важным инструментом для описания взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом в различных системах. Были построены линейные изотермы адсорбции в координатах уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 12). Высокие значения коэффициентов корреляции, соответствующие модели Ленгмюра, позволили вычислить значение максимальной адсорбционной ёмкости (Q_m) полимеров (таблица 9).

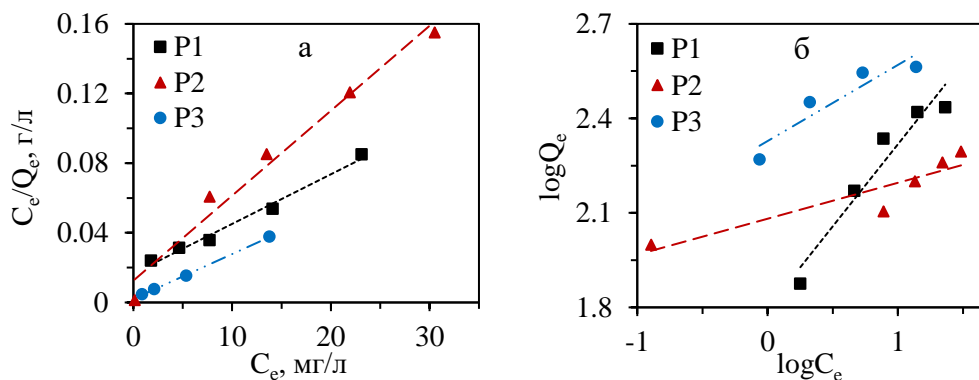


Рис. 12. Изотермы адсорбции Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б).

Таблица 9. Параметры изотермических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО на полимерах **P1-P3**.

Полимер	Изотерма адсорбции			
	Ленгмюра		Фрейндлиха	
P1	R^2	0.987	R^2	0.931
	K_L , л/мг	0.169	K_F	62.6
	Q_m , мг/г	357.1	n	1.9
P2	R^2	0.976	R^2	0.843
	K_L , л/мг	0.389	K_F	120.6
	Q_m , мг/г	204.1	n	8.8
P3	R^2	0.999	R^2	0.867
	K_L , л/мг	1.238	K_F	212.8
	Q_m , мг/г	384.6	n	4.1

Анализ полученных данных показывает, что максимальная адсорбционная ёмкость составила 357.1, 204.1 и 384.6 мг/г для полимеров **P1-P3**. Эти данные свидетельствуют о высокой способности полимеров **P1-P3** к адсорбции МО.

Исследованы композиты на основе полимеров **P1-P3**, модифицированные серой, хитозаном и УНТ, с целью оценки их эффективности в удалении МО из водного раствора. Результаты исследования демонстрируют, что модификация полимеров серой оказывает значительное влияние на их адсорбционные свойства (рис. 13). Так, наблюдается увеличение адсорбционной емкости композитов **P1S1** и **P1S2**, относительно полимера **P1**. Однако при увеличении количества серы в композите адсорбционная ёмкость понижается, указывая на возможную блокировку активных центров. Аналогичные закономерности наблюдаются для других композитов. Подробный анализ кинетических кривых адсорбции МО на композитах представлен в разделе 3.3.7.1.

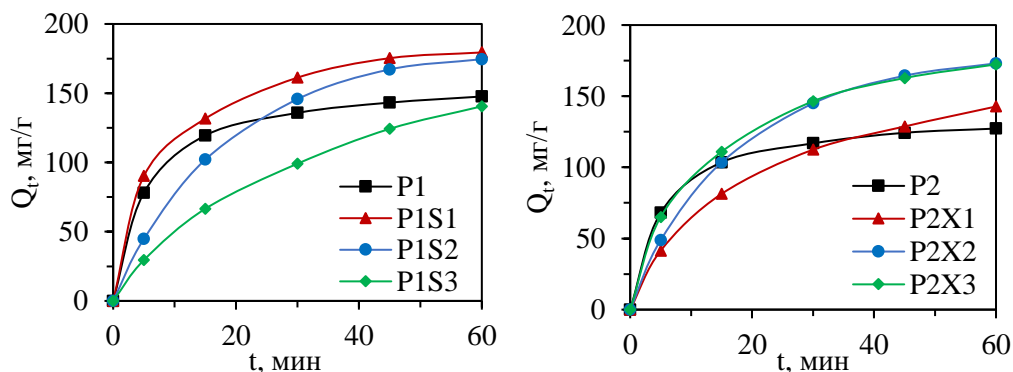


Рис. 13. Кинетические кривые адсорбции МО на композитах.

Для изучения зависимости адсорбционной ёмкости от концентрации МО были выбраны несколько композитов из предложенного ряда, на основании полученных данных построены графики на рис. 14.

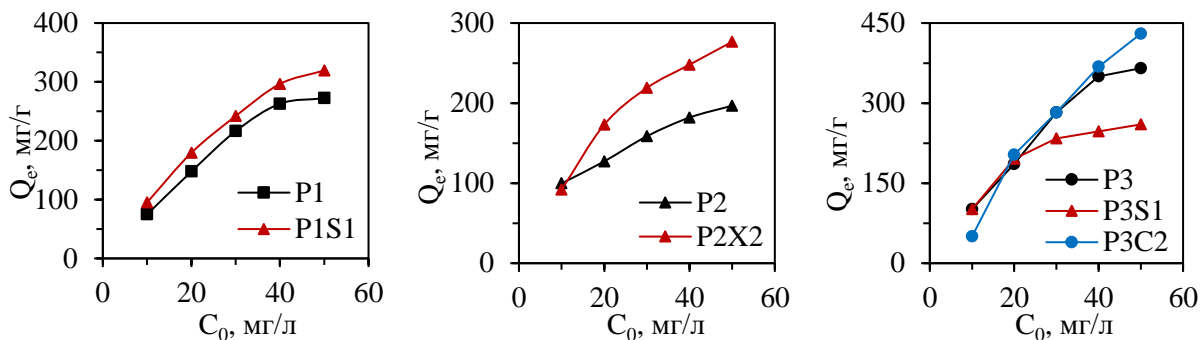


Рис. 14. Зависимость равновесной адсорбционной ёмкости композитов от концентрации МО.

При увеличении концентрации МО до 50 мг/л насыщение активных центров на полимерах, вероятно, происходит быстрее, чем на композитах, что связано с меньшим количеством доступных адсорбционных центров. Композиты же, обладая большим числом активных центров, демонстрируют улучшенные сорбционные свойства при более высоких концентрациях МО.

Для данных композитов применены изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, что позволило определить основные параметры адсорбции МО (рис. 15, табл. 10).

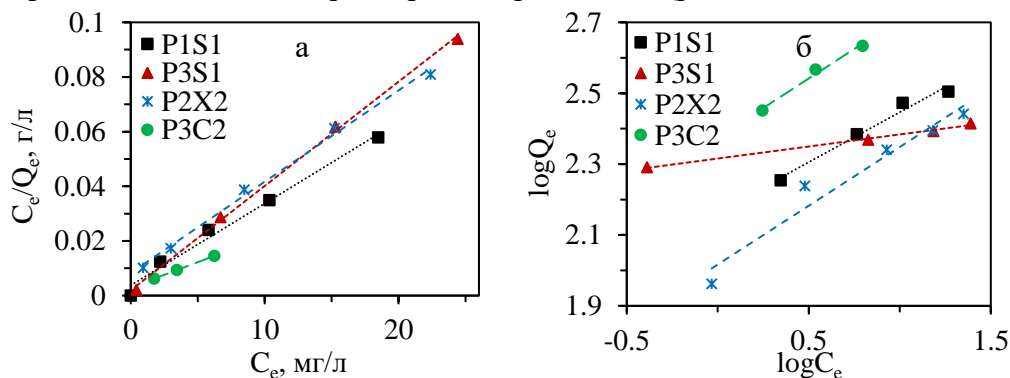


Рис. 15. Изотермы адсорбции Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б).

Таблица 10. Параметры изотермических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО на полимерах **P1-P3**.

Композит	Изотерма адсорбции			
	Ленгмюра		Фрейндлиха	
P1S1	R^2	0.997	R^2	0.995
	K_L , л/мг	0.389	K_F	146.6
	Q_m , мг/г	357.1	n	3.7
P3S1	R^2	0.999	R^2	0.939
	K_L , л/мг	7.8	K_F	210.8
	Q_m , мг/г	256.4	n	14.6
P2X2	R^2	0.988	R^2	0.903
	K_L , л/мг	0.358	K_F	96.5
	Q_m , мг/г	294.1	n	2.9
P3C2	R^2	0.988	R^2	0.987
	K_L , л/мг	0.704	K_F	247.8
	Q_m , мг/г	526.3	n	3.4

Анализ адсорбционных свойств композитов выявил значительные изменения по сравнению с полимерами **P1-P3**. Данные показали, что композит **P1S1**, модифицированный серой, обладает максимальной адсорбционной ёмкостью 357.1 мг/г, с высоким коэффициентом корреляции $R^2 = 0.997$ по изотерме Ленгмюра. Для композита **P3S1** значение максимальной адсорбционной ёмкости составило 256.4 мг/г ($R^2 = 0.999$), что ниже значения для полимера **P3**. У

композиата **P2X2**, наблюдается увеличение адсорбционной ёмкости до 294.1 мг/г по сравнению с полимером **P2**. Наибольший прирост ёмкости наблюдается у композиата **P3C2** с УНТ (526.3 мг/г).

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о том, что модификация полианилинов хитозаном и углеродными нанотрубками позволяет существенно повысить величину адсорбционной ёмкости при удалении красителя МО по сравнению с исходными полимерами **P1-P3**.

Для практического применения полимерных адсорбентов ключевыми параметрами являются их стабильность и возможность многократного использования.

Для полимеров **P1-P3** была исследована возможность регенерации после каждого цикла адсорбции (рис.16). Регенерация осуществлялась путем погружения полимера в раствор соляной кислоты с целью десорбции адсорбированного МО, после чего полимер промывался дистиллированной водой, сушился и вводился в новый цикл адсорбции.

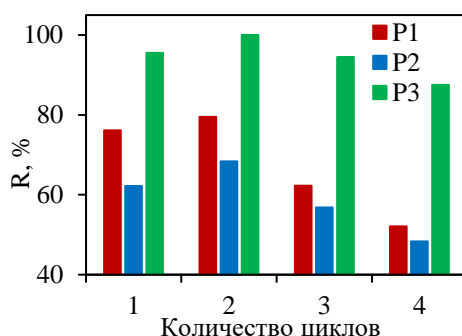


Рис. 16. Возможность повторного использования **P1-P3** для удаления МО.

Во втором цикле адсорбции наблюдалось увеличение эффективности удаления (R) МО для всех полимеров, что связано с активацией адсорбционных центров, способствующих усилению электростатического взаимодействия между МО и ПАНИ. Снижение эффективности адсорбции, наблюдаемое в последующих циклах, обусловлено неполной регенерацией и частичной утратой полимера в процессе регенерации.

3.2. Адсорбция ионов шестивалентного хрома

Изучение адсорбционных свойств ПАНИ, его производных и их композитов в отношении удаления ионов Cr (VI) способствует расширению представления о возможностях этих материалов для сорбции различных типов адсорбатов.

Для проведения эксперимента были приготовлены растворы дихромата калия с концентрацией 50 мг/л, в которые добавляли 10 мг каждого полимера **P1-P5**. Кинетические кривые адсорбции Cr (VI) на полимерах **P1-P3** представлены на рис. 17.

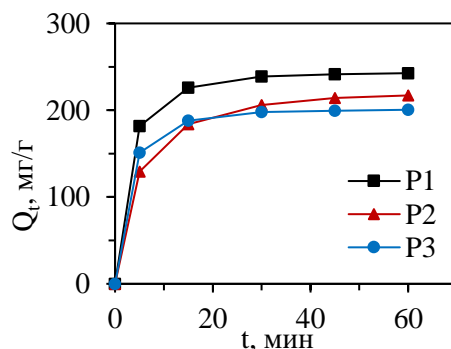


Рис. 17. Кинетическая кривая адсорбции ионов Cr (VI) на **P1-P3**.

После 60 минут контакта было достигнуто устойчивое сорбционное равновесие, при котором значения равновесной адсорбционной ёмкости для полимеров **P1-P3** составили 242.7, 217.0 и 200.6 мг/г соответственно. Полимеры **P4** и **P5** показали крайне низкие значения адсорбционной ёмкости и поэтому были исключены из дальнейшего анализа кинетических и термодинамических параметров адсорбции ионов Cr (VI).

В разделе 3.3.7.2. представлены данные, демонстрирующие влияние начальной концентрации ионов Cr (VI), pH раствора и температуры на адсорбционную ёмкость полимеров **P1-P3**.

При исследовании кинетики адсорбции ионов Cr (VI) на полимерах **P1-P3**, данные наилучшим образом соответствовали модели псевдвторого порядка (рис. 18, табл. 11). На это указывают высокие значения коэффициентов корреляции для модели псевдвторого порядка, которые составляют 0.999 для полимеров **P1-P3**. Важно отметить, что рассчитанные по этой модели значения адсорбционной ёмкости близки к экспериментальным значениям.

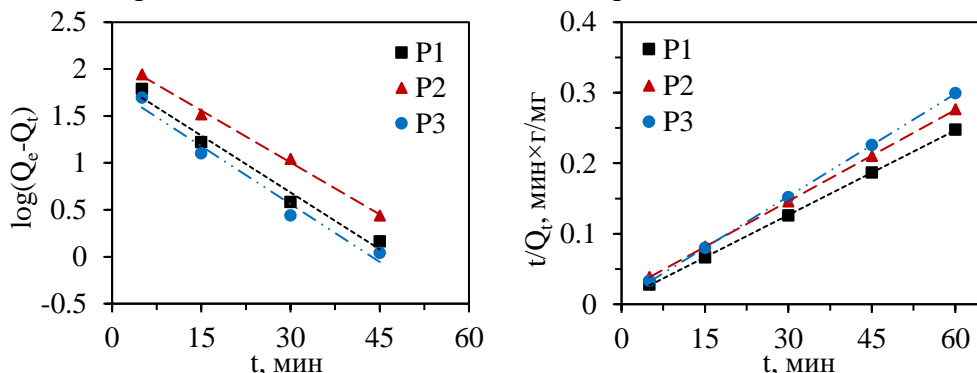


Рис. 18. Кинетические модели адсорбции псевдопервого (а) и псевдвторого порядка (б).
Таблица 11. Параметры и коэффициенты регрессии кинетических моделей адсорбции Cr (VI) на **P1-P3**.

Полимер	Параметры			
	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
P1	R^2	0.979	R^2	0.999
	$k_1, 1/\text{мин}$	0.093	$k_2, \text{мин} \times \text{г}/\text{мг}$	0.002
	$Q_e \text{ эксп}, \text{мг}/\text{г}$	242.7	$Q_e \text{ эксп}, \text{мг}/\text{г}$	242.7
	$Q_e \text{ расч}, \text{мг}/\text{г}$	78.9	$Q_e \text{ расч}, \text{мг}/\text{г}$	250.0
P2	R^2	0.997	R^2	0.999
	$k_1, 1/\text{мин}$	0.085	$k_2, \text{мин} \times \text{г}/\text{мг}$	0.001
	$Q_e \text{ эксп}, \text{мг}/\text{г}$	217.0	$Q_e \text{ эксп}, \text{мг}/\text{г}$	217.0
	$Q_e \text{ расч}, \text{мг}/\text{г}$	129.4	$Q_e \text{ расч}, \text{мг}/\text{г}$	232.6
P3	R^2	0.974	R^2	0.999
	$k_1, 1/\text{мин}$	0.095	$k_2, \text{мин} \times \text{г}/\text{мг}$	0.003
	$Q_e \text{ эксп}, \text{мг}/\text{г}$	200.6	$Q_e \text{ эксп}, \text{мг}/\text{г}$	200.6
	$Q_e \text{ расч}, \text{мг}/\text{г}$	62.5	$Q_e \text{ расч}, \text{мг}/\text{г}$	208.3

На основании анализа изотерм адсорбции, представленных на рис. 19, можно сделать вывод, что модель изотермы Ленгмюра наилучшим образом описывает исследуемый процесс адсорбции.

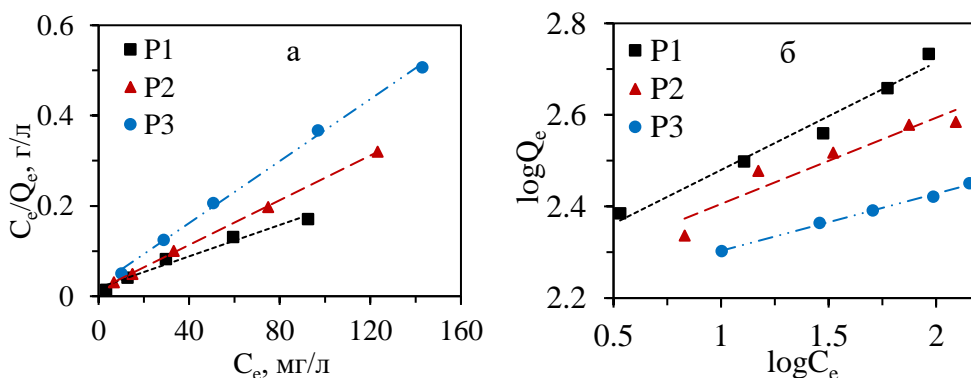


Рис. 19. Изотермы адсорбции Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б).

Максимальная адсорбционная ёмкость составила 588.2 мг/г для **P1**, 400.0 мг/г для **P2** и 294.1 мг/г для **P3**. Параметры представлены в таблице 12.

Таблица 12. Параметры изотермических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции Cr (VI) на полимерах **P1-P3**.

Полимер	Изотерма адсорбции			
	Ленгмюра		Фрейндлиха	
P1	R ²	0.976	R ²	0.973
	K _L , л/мг	0.090	K _F	175.8
	Q _m , мг/г	588.2	n	4.3
P2	R ²	0.999	R ²	0.905
	K _L , л/мг	0.171	K _F	164.9
	Q _m , мг/г	400.0	n	5.3
P3	R ²	0.998	R ²	0.996
	K _L , л/мг	0.137	K _F	150.8
	Q _m , мг/г	294.1	n	8.0

Результаты исследования адсорбционных свойств композитов показали, что модификация полимеров оказала значительное влияние на их адсорбционную ёмкость по отношению к ионам Cr (VI) (рис. 20). Так, для всех композитов наблюдается понижение адсорбционной ёмкости относительно полимеров **P1-P3**.

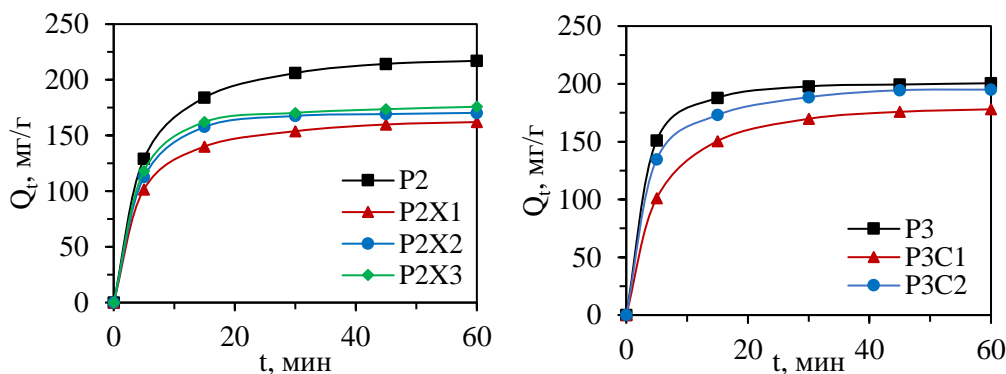


Рис. 20. Кинетические кривые адсорбции МО на композитах.

Для изучения зависимости адсорбционной ёмкости от концентрации ионов Cr (VI) выбраны несколько композитов, что позволило построить графики на рис. 21.

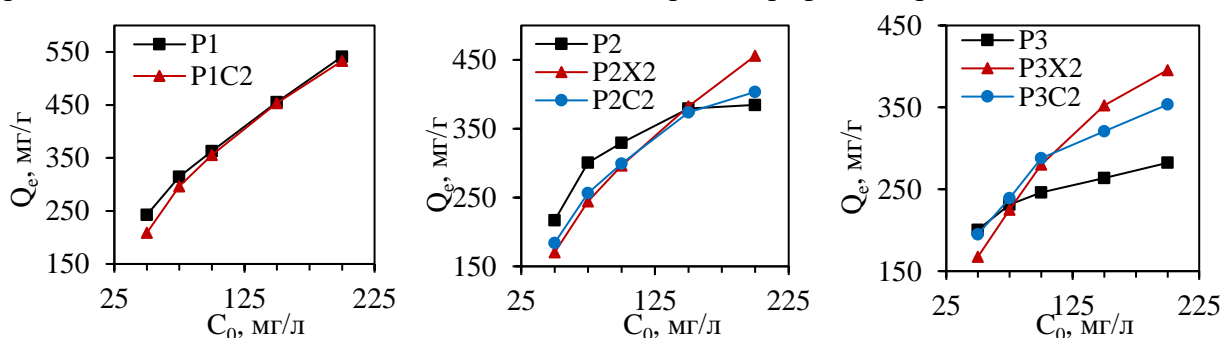


Рис. 21. Зависимости равновесной адсорбционной ёмкости композитов от концентрации ионов Cr (VI).

Аналогичная закономерность, как и в случае адсорбции МО, наблюдается и для ионов Cr (VI) при увеличении начальной концентрации адсорбата. Композиты, обладая большим числом активных центров, демонстрируют более высокие значения адсорбционной ёмкости при высоких концентрациях ионов Cr (VI).

Для этих композитов были применены модели изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 22), которые также позволили определить ключевые параметры адсорбционного процесса.

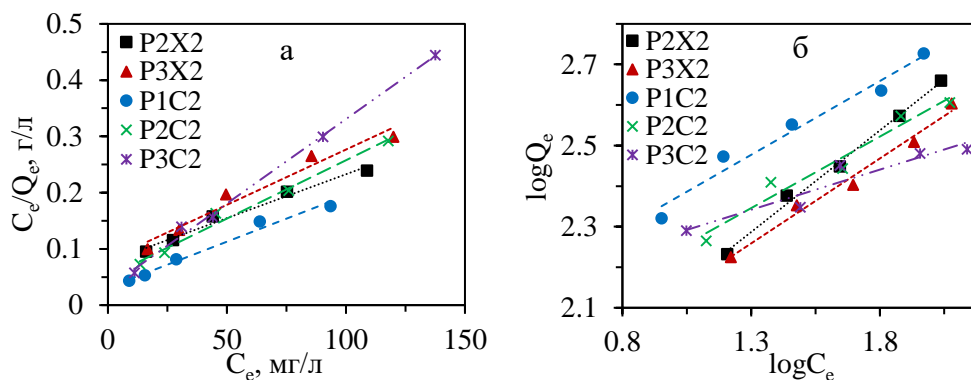


Рис. 22. Кинетические кривые адсорбции МО на композитах.

Результаты исследования показали, что композиты обладают более высокой адсорбционной ёмкостью по сравнению с полимерами **P1-P3**. (таблица 13).

Таблица 13. Параметры изотермических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции Cr (VI) на композитах.

Полимер	Изотерма адсорбции			
	Ленгмюра		Фрейндлиха	
P2X2	R^2	0.987	R^2	0.981
	K_L , л/мг	0.021	K_F	43.1
	Q_m , мг/г	625.0	n	1.9
P3X2	R^2	0.984	R^2	0.978
	K_L , л/мг	0.025	K_F	51.8
	Q_m , мг/г	500.0	n	2.4
P1C2	R^2	0.981	R^2	0.967
	K_L , л/мг	0.052	K_F	100.9
	Q_m , мг/г	625.0	n	2.8
P2C2	R^2	0.985	R^2	0.959
	K_L , л/мг	0.042	K_F	77.1
	Q_m , мг/г	476.2	n	2.8
P3C2	R^2	0.996	R^2	0.902
	K_L , л/мг	0.098	K_F	121.3
	Q_m , мг/г	333.3	n	5.05

Максимальная адсорбционная ёмкость композита **P2X2** составила 625.0 мг/г, что значительно превышает этот показатель для полимера **P2** (400.0 мг/г). Композит **P3X2** достиг значения максимальной адсорбционной ёмкости в 500.0 мг/г, что существенно выше исходного значения для **P3** (294.1 мг/г). Для композита **P1C2** максимальная адсорбционная ёмкость составила 625.0 мг/г, что превосходит показатель для полимера **P1** (588.2 мг/г). Эти данные свидетельствуют о том, что модификация полимеров хитозаном и углеродными нанотрубками существенно улучшает их адсорбционные характеристики.

Заключение

Исследование физико-химических свойств полимеров и их композитов с серой, хитозаном и углеродными нанотрубками показало, что все образцы обладают уникальными характеристиками, обусловленными их химическим составом и структурой. Анализ ИК-спектроскопии подтвердил присутствие ключевых функциональных групп, отвечающих за адсорбционные свойства материалов. УФ-спектроскопия и рентгенофазовый анализ позволили детально изучить электронную структуру и фазовый состав полимеров и их композитов, выявив изменения в электронной структуре и кристаллической решетке, вызванные модификацией полимерной матрицы. Результаты анализа размера частиц и элементного состава подтвердили равномерное распределение компонентов в композитах и значительное изменение морфологических характеристик в сравнении с исходными полимерами.

Адсорбционные исследования продемонстрировали высокую эффективность полимеров и их композитов в удалении различных загрязнителей, включая краситель метиловый оранжевый и ионы шестивалентного хрома. Композиты показали значительно улучшенные адсорбционные свойства по сравнению с исходными полимерами, что обусловлено их модифицированной поверхностью и повышенной доступностью активных центров.

Исследование возможности регенерации полимеров **P1-P3** показало их способность к многократному использованию, что является важным критерием для их практического применения. Полимер **P3**, в частности, проявил наивысшую регенерационную способность, сохранив до 87% своей адсорбционной эффективности даже после четвертого цикла регенерации.

Таким образом, проведенное исследование подтвердило важность разработанных подходов к описанию и созданию новых материалов на основе ПАНИ и его производных. Полученные результаты подчеркивают значимость дальнейших исследований в данной области, способствующих улучшению свойств материалов и их применимости в широком спектре задач.

Перспективным направлением дальнейших исследований является использование ПАНИ и его композитов в электрохимических источниках тока, таких как аккумуляторы. Полимеры на основе ПАНИ обладают высокой электрохимической стабильностью и способностью к обратимым окислительно-восстановительным процессам, что делает их перспективными для использования в литий-ионных и литий-серных батареях. Введение серосодержащих компонентов, таких как полисульфид лития, в полимерную матрицу ПАНИ может способствовать улучшению циклов заряд-разряд и повышению стабильности аккумуляторов. В частности, композиты с добавлением полисульфида лития могут эффективно использоваться в литий-серных (Li-S) батареях, улучшая их долговечность и стабильность при длительных циклах эксплуатации.

Кроме того, перспективным является изучение люминесцентных свойств полимеров на основе ПАНИ и их композитов. Введение различных функциональных групп и добавок в полимерную матрицу позволяет изменять свойства излучения, делая такие материалы пригодными для использования в оптоэлектронных устройствах. Особый интерес представляет изучение люминесцентных свойств композитов после адсорбции красителя MO, так как в процессе адсорбции происходит формирование композита с MO, который может проявлять улучшенные оптические свойства. Исследование этих свойств может открыть новые возможности для применения таких материалов в электронике и фотонике, например, при создании датчиков или люминесцентных устройств.

Таким образом, дальнейшее развитие исследований в этих направлениях может способствовать разработке новых материалов на основе ПАНИ, применимых в энергетике, электронике и экологии, что подчеркивает важность проведенных исследований.

Основные выводы

1. Получены и изучены новые материалы на основе полианилина и его производных с различными добавками, такими как сера, хитозан и углеродные нанотрубки. Применение методов УФ-, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, анализа размера частиц и элементного анализа позволило установить структурные особенности и состав исследуемых материалов, что стало основой для дальнейшего изучения их адсорбционных свойств.

2. Показано, что добавки серы, хитозана и углеродных нанотрубок в композитах не нарушают основные характерные полосы поглощения в УФ- и ИК-спектрах, соответствующие бензоидным и хиноидным фрагментам, приводя лишь к их незначительным смещениям. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили аморфную структуру полимеров, а также показали образование новой морфологической структуры в композитах.

3. Обнаружено, что зависимости величины адсорбции от равновесных концентраций красителя MO и ионов Cr (VI) в синтезированных полимерах и композитах подчиняются уравнению Ленгмюра ($R^2 \sim 0.98 \div 0.99$).

4. Установлено, что полимеры **P1-P3** продемонстрировали высокие адсорбционные свойства в отношении удаления красителя MO и ионов Cr (VI) (в отличие от **P4** и **P5**). Максимальные адсорбционные ёмкости полимеров по MO составили 357.1 мг/г, 204.1 мг/г и 384.6

мг/г, а по ионам Cr (VI) – 588.2 мг/г, 400.0 мг/г и 294.1 мг/г для **P1**, **P2** и **P3** соответственно. Низкие адсорбционные свойства полимеров **P4** и **P5** связаны, очевидно, со стерическими затруднениями, обусловленными наличием объёмных боковых заместителей.

5. Установлено, что композиты с добавками, такими как хитозан, углеродные нанотрубки, способны повышать адсорбционные свойства полимеров **P1-P3** в отношении MO и ионов Cr (VI). Композит **P2X2** продемонстрировал максимальную адсорбционную ёмкость 303.0 мг/г по MO, что значительно превосходит исходную ёмкость **P2**, а композит **P3C2** показал наибольшую ёмкость среди всех исследованных образцов – 555.6 мг/г. Для адсорбции ионов Cr(VI) композит **P1C2** достиг максимальной ёмкости 625.0 мг/г, что также превосходит показатель исходного **P1**. Композиты **P2C2**, **P3X2** и **P3C2** продемонстрировали улучшенные результаты с адсорбционными ёмкостями 476.2 мг/г, 500.0 мг/г и 384.6 мг/г соответственно, значительно превышая характеристики исходных полимеров **P2** и **P3**.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации:

1. **Садыков Т.Т.** Синтез нового композита на основе полианилина / Садыков Т.Т., Андриянова А.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 3. – С. 609-613.

Статьи в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

2. Andriianova A.N. Synthesis and Physicochemical Properties of Poly [2-(1-methylbut-1-en-1-yl) aniline] and Its Copolymers / Andriianova A.N., **Sadykov T.T.**, Mustafin A.G. // ChemistrySelect. – 2021. – Т. 6, № 34. – С. 8942-8949.

3. **Sadykov T.T.** Synthesis and physico-chemical properties of composites based on polyaniline and nanosized sulfur / Sadykov T.T., Massalimov I.A., Mustafin A.G. // Polymer Bulletin. – 2024. – Т. 81, № 3. – С. 2757-2776.

4. Andriianova A.N. A kinetic analysis of thermal decomposition of ortho-substituted polyaniline derivatives / Andriianova A.N., **Sadykov T.T.**, Mustafin A.G. // Polymer Bulletin. – 2024. – Т. 81, № 3. – С. 2701-2718.

5. **Sadykov T.T.** Adsorption of anionic methyl orange dye by polyaniline, poly (o-methylaniline) and poly (o-methoxyaniline) / Sadykov T.T., Syakaev R.S., Andriianova A.N., Mustafin A.G. // International Journal of Chemical Kinetics. – 2024. – Т. 56, № 2. – С. 81-95.

Материалы всероссийских и международных конференций:

6. **Садыков Т.Т.** Новые композитные материалы на основе полианилина и наноразмерной серы / Садыков Т.Т., Андриянова А.Н., Сякаев Р.С., Мустафин А.Г. // IV Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» тезисы докладов, 19-20 ноября 2020 г. – Уфа, 2020. – С. 157.

7. **Садыков Т.Т.** Синтез и изучение физико-химических свойств композитов на основе полианилина и наноразмерной серы / Садыков Т.Т., Андриянова А.Н. // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, Томский политехнический университет, 17-20 мая 2021 г. – Томск, 2021. – С. 369-370.

8. **Садыков Т.Т.** Синтез нового композита на основе полианилина / Садыков Т.Т., Андриянова А.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. // II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция, посвященная 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых», Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, 25-28 мая 2021 г. – Уфа, 2021. – С. 146-147.

9. **Садыков Т.Т.** Исследование проводимости композитов на основе полианилина и наноразмерной серы / Садыков Т.Т., Юлдашева А.А., Андриянова А.Н. // VI Всероссийская

молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» тезисы докладов, 20-21 мая 2021 г. – Уфа, 2021. – С. 262-264.

10. **Sadykov T.T.** Synthesis of a new polyaniline-based composite / Sadykov T.T., Andriianova A.N., Mustafin A.G. // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2021», St Petersburg University, 06-10 September 2021. – St Petersburg, 2021. – P. 465.

11. **Садыков Т.Т.** Исследование полимеризации анилина в присутствии частиц серы / Садыков Т.Т., Андриянова А.Н., Мустафин А.Г. // IX Международная конференция-конкурс «Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений», Воронежский государственный университет, 14-15 сентября 2021 г. – Воронеж, 2021. – С. 68-70.

12. Сякаев Р.С. Новые производные полианилина и композиты на их основе в качестве адсорбента тяжёлых металлов и красителей / Сякаев Р.С., **Садыков Т.Т.**, Андриянова А.Н. // V Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» тезисы докладов, 18-19 ноября 2021 г. – Уфа, 2021. – С. 123-124.

13. Камалова Г.Ф. Изучение влияния рН среды на сорбцию ионов меди (II) поли-о-анизидином / Камалова Г.Ф., **Садыков Т.Т.**, Андриянова А.Н. // VII Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» тезисы докладов, 19-20 мая 2022 г. – Уфа, 2022. – С. 225.

14. Сякаев Р.С. Сорбция метилового оранжевого композитом полианилин/хитозан / Сякаев Р.С., **Садыков Т.Т.**, Мустафин А.Г. // VI Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» тезисы докладов, 17-18 ноября 2022 г. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2022. – С. 150-151.

15. Сякаев Р.С. Исследование композита поли-орто-анизидин/унт в качестве адсорбента для красителя метилового оранжевого / Сякаев Р.С., **Садыков Т.Т.**, Мустафин А.Г. // VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Современные технологии композиционных материалов», Уфимский университет науки и технологий, 13-14 апреля 2023 г. – Уфа, 2023. – С. 128-134.

16. Юльметова В.Н. Сорбция ионов хрома (VI) полимерным композитом / Юльметова В.Н., **Садыков Т.Т.** // XXXIII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию со дня рождения проф. В.Ф. Барковского, Екатеринбург, 24–27 апреля 2023 г. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2023. – С. 211.

17. Силаева В.Б. Изучение сорбционных свойств композита поли-о-циклогексениланилина/хитозан по удалению красителя метилового оранжевого / Силаева В.Б., Садыков Т.Т. // VIII Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки», 25-26 мая 2023 г. – Уфа, 2023. – С. 284-285.

18. **Садыков Т.Т.** Влияние рН на адсорбционную способность производных полианилина при удалении метилового оранжевого / Садыков Т.Т., Петров И.С. // VII Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений», 23-24 ноября 2023 г. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2023. – С. 164.

19. **Садыков Т.Т.** Изучение адсорбции метилового оранжевого на производных полианилина / Садыков Т.Т. // Двенадцатый Международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем», 26-28 декабря 2023 г. – Ростов-на-Дону, 2023. – Т. 2. – С. 115-116.

20. **Садыков Т.Т.** Изучение адсорбционных свойств поли-о-анизида в отношении удаления ионов хрома (VI) / Садыков Т.Т., Исхакова Л.И. // VI Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы техносферной безопасности», 20-24 мая 2024 г. – Ульяновск: УлГТУ, 2024. – С. 133-134.

21. Исхакова Л.И. Сорбция ионов хрома (VI) на композите поли-о-толуидин/углеродные нанотрубки / Исхакова Л.И., **Садыков Т.Т.** // IX Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки», 23-24 мая 2024 г. – Уфа, 2024. – С. 198-199.

Патенты Российской Федерации:

22. Способ получения растворимых электроактивных монозамещенных полианилинов / Мустафин А.Г., Садыков Т.Т., Андриянова А.Н., Биглова Ю.Н., Шарафутдинов В.М., Абдрахманов И.Б. // Патент РФ № 2760263. Дата регистрации 23.11.2021.

23. Способ получения электропроводящего композита на основе полианилина и наноразмерной серы / Мустафин А.Г., Садыков Т.Т., Андриянова А.Н., Биглова Ю.Н., Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Абдрахманов И.Б. // Патент РФ № 2762741. Дата регистрации 22.12.2021.

Автор выражает искреннюю благодарность:

- *научному руководителю, д.х.н., проф. Мустафину А.Г. за наставления и всестороннюю поддержку;*
- *к.х.н. Андрияновой А.Н. за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах выполнения диссертационного исследования;*
- *лаборатории органических функциональных материалов Уфимского института химии УФИЦ РАН, и, в частности, научным сотрудникам к.х.н. Латыповой Л.Р. и Усмановой Г.С. за помощь в синтезе соединений, поддержку и ценные профессиональные советы;*
- *моим друзьям – Саттаровой А.Ф., Петрову И.С., Псянчину А.А. за неоценимую поддержку.*