

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



САДЫКОВ ТИМУР ТАГИРОВИЧ

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Мустафин А.Г.

Уфа - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

БЛАГОДАРНОСТИ.....	4
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПАНИ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	14
1.1. ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ	15
1.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ	15
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	16
2.1. Производные ПАНИ.....	16
2.2. Композиты ПАНИ и его производных	18
3. ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТОВ.....	20
3.1. Факторы, влияющие на адсорбцию	21
3.2. Адсорбенты.....	23
3.2.1. Неорганические и органические адсорбенты	24
3.2.2. Полимерные адсорбенты	25
3.2.3. Композитные и нанокompозитные адсорбенты.....	29
3.3. Адсорбенты на основе ПАНИ и его производных	31
3.3.1. ПАНИ.....	32
3.3.2. Поли(орто-фенилендиамин)	37
3.3.3. Поли(мета-фенилендиамин)	38
3.3.4. Поли(пара-фенилендиамин)	39
3.3.5. Сополимеры ПАНИ.....	40
3.4. Нанокompозиты на основе ПАНИ.....	42
3.4.1. Композиты ПАНИ/биополимеры.....	43
3.4.2. Композиты ПАНИ/неорганические материалы	48
3.5. Механизм адсорбции	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ	58

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	59
2.1. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ	59
2.2. ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	59
2.3. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ.....	61
2.3.1. Получение полимеров	61
2.3.2. Получение композитов с серой	62
2.3.3. Получение композитов с хитозаном	64
2.3.4. Получение композитов с углеродными нанотрубками.....	66
2.4. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	68
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	75
3.1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	75
3.2. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ	79
3.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ	84
3.3.1. УФ-спектроскопия	86
3.3.2. ИК-спектроскопия	89
3.3.3. Элементный анализ.....	94
3.3.4. Рентгенофазовый анализ.....	97
3.3.5. Анализ размера частиц	100
3.3.6. Термическая стабильность.....	103
3.3.7. Изучение адсорбционных свойств	105
3.3.7.1. Адсорбция красителя метилового оранжевого.....	105
3.3.7.2. Адсорбция ионов шестивалентного хрома	126
3.3.7.3. Исследования возможности регенерации полимеров.....	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	144
ВЫВОДЫ.....	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	148
ПРИЛОЖЕНИЕ	175

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ:

- ПАНИ – полианилин
- ПП – полипиррол
- ПТ – политиофен
- МО – метиловый оранжевый
- МС – метиленовый синий
- КК – конго красный
- ОЖ – оранжевый Ж
- МЗ – малахитовый зеленый
- SA – сурфуламиновая кислота
- CA – лимонная кислота
- ТА – таурин
- DI – деионизированная вода
- ПСА – пероксодисульфат аммония
- ПоФДИ - поли(орто-фенилендиамин)
- ПмФДА - поли(мета-фенилендиамин)
- ПпФДА - поли(пара-фенилендиамин)
- FTIR – инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием
- ПАНИмСФДА – поли(анилин-со-м-сульфофенилендиамин)
- ПАНИСА – поли(анилин-со-5-сульфо-2-анизидин)
- ПАНИДАН – поли(анилин-со-1,8-диаминонафталин)
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ПП-ПАНИ – поли(пиррол-со-анилин)
- ПАНФД – поли(анилин-со-м-фенилендиамин)
- ПАНАБК – поли(анилин-со-3-аминобензойная кислота)
- ПАНИ/ЗРШ – полианилин/зола рисовой шелухи
- ПАНИ/КХ – полианилин/крахмал

ПАНИ/ХТ – полианилин/хитозан

ПАНИ/ДС – полианилин/декстрин

ПАНИ/БВП – полианилин/бактериальные внеклеточные полисахариды

ПАНИ/ЛЦ – полианилин/лигноцеллюлоза

ПАНИ/АК – полианилин/альгинат кальция

ПпФДА/ХТ - поли(пара-фенилендиамин)/хитозан

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ПАНИ/АУ – полианилин/активированный уголь

ПАНИ/ВОГ – полианилин/восстановленный оксид графена

ПНМА – поли(N-метиланилин)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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. Соплимеры 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 MO 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 MO + 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ПАНИ — один из наиболее известных проводящих полимеров, который привлекает внимание ученых благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, простоте синтеза и стабильности. Первые упоминания о соединениях, подобных ПАНИ, относятся к середине XIX века. В 1862 году Генри Летхэм впервые описал получение полимеризованного анилина, заметив образование окрашенного продукта в результате электролиза сульфата анилина [1]. Однако настоящий интерес к ПАНИ возник значительно позже, в конце 20 века, когда была осознана его способность изменять проводимость при легировании различными кислотами [2]. Это открытие стало поворотным моментом в исследовании проводящих полимеров, что привело к их активному изучению и широкому применению.

Важный вклад в развитие исследований ПАНИ внесли работы Shirakawa, Heeger и MacDiarmid в 1970-1980-х годах. Они продемонстрировали, что проводимость ПАНИ можно существенно повысить путем окислительно-восстановительного допирования, тем самым открыв новые перспективы для использования этого полимера в различных областях [3]. За свои работы по исследованию проводящих полимеров, включая ПАНИ, эти ученые в 2000 году были удостоены Нобелевской премии по химии [4]. Это признание подчеркнуло значимость ПАНИ как материала для создания новых технологий.

1. Методы синтеза ПАНИ и его производных

ПАНИ и его производные могут быть синтезированы несколькими способами, основными из которых являются химическая и электрохимическая полимеризация. Химический способ основан на применении различных окислителей, среди которых выделяются персульфаты калия и аммония, бихромат калия, а также хлорид железа (III). [5-11]. Процесс полимеризации осуществляется в различных средах, начиная от кислых водных растворов и заканчивая органическими растворителями, такими как N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), метанол и другие.

[12-15]. С другой стороны, электрохимическая полимеризация осуществляется на поверхности электродов из благородных металлов, графита или стекла с проводящим покрытием [6], и имеет преимущество в возможности контроля процесса и одновременного анализа свойств продукта *in situ*.

1.1. Химический синтез

Химическая полимеризация анилина и его производных обычно проводится в кислой среде при низком pH (от 0 до 2), где окислители активируют мономеры, способствуя их полимеризации. В случаях, когда мономеры нерастворимы в водной среде, применяются органические растворители. Процесс полимеризации включает несколько стадий, начиная с формирования мономерных звеньев и заканчивая их организацией в полимерные цепи. Полимер, полученный таким образом, отличается высокой степенью сопряженности благодаря преобладанию связей типа "голова-хвост" между мономерными звеньями [16].

Процесс полимеризации производных анилина аналогичен процессу получения незамещенного ПАНИ, однако условия могут изменяться в зависимости от заместителей в ароматическом кольце. Эти заместители могут значительно влиять на реакционную способность мономера: электронодонорные и слабые электроноакцепторные группы способствуют образованию стабильных радикалов, что замедляет полимеризацию [17], тогда как сильные электроноакцепторные группы делают радикалы нестабильными, полностью препятствуя полимеризации [18]. Чтобы решить эту проблему, вводятся электронодонорные группы, которые компенсируют снижение электронной плотности и улучшают реакционную способность мономеров [19-21].

1.2. Электрохимический синтез

Электрохимический метод синтеза ПАНИ и его производных имеет значительные преимущества по сравнению с традиционным химическим подходом, так как позволяет получать полимеры высокой чистоты без

необходимости их отделения от исходной реакционной смеси. Этот метод включает анодное окисление мономеров на рабочем электроде, который может быть выполнен из различных материалов, таких как благородные металлы, стеклоуглерод, графит и покрытое металлами или их оксидами стекло [6, 22-24]. Электрохимическая полимеризация может проводиться в гальваностатическом, потенциостатическом или потенциодинамическом режимах в трехэлектродной ячейке, что позволяет контролировать процесс и получать однородные продукты, особенно при циклическом варьировании потенциала [25].

На электрохимический процесс также сильно влияют заместители в молекуле анилина: электронодонорные группы снижают потенциал окисления, что облегчает образование полимера, тогда как электроноакцепторные группы увеличивают положительный заряд на атоме азота, дестабилизируя его и затрудняя полимеризацию [13, 25, 26].

2. Физико-химические свойства

2.1. Производные ПАНИ

ПАНИ обладает уникальными физико-химическими свойствами, однако его применение ограничивается низкой растворимостью в органических растворителях и слабой адгезией к другим материалам. Введение различных функциональных групп в ароматическое кольцо мономера значительно повышает растворимость ПАНИ как в органических, так и в неорганических средах. Например, метильные и метоксильные группы увеличивают растворимость в полярных растворителях, таких как ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидон, метанол и ацетон [27-29]. Галогенпроизводные и тиофеновые группы также способствуют повышению растворимости в полярных и неполярных растворителях соответственно [30-32].

Допирование оказывает значительное влияние на растворимость ПАНИ: наличие заряженных групп вдоль макромолекулярной цепи улучшает растворимость как в воде, так и в органических растворителях [25, 26, 33].

ПАНИ также известен своей окислительно-восстановительной активностью, которая проявляется в образовании нескольких различных форм с уникальными свойствами.

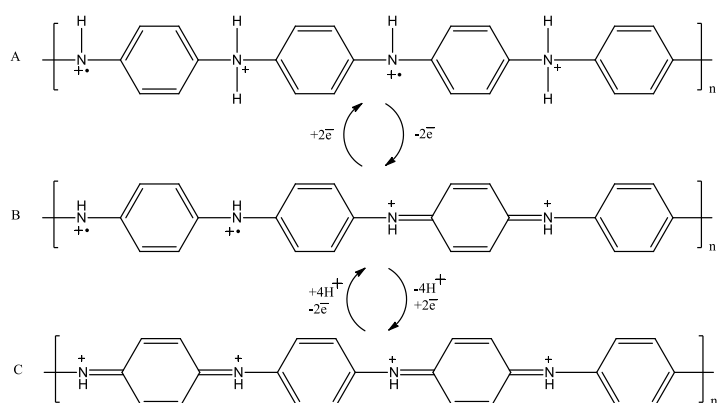


Схема 1. Окислительно-восстановительные переходы ПАНИ:

А- лейкоэмеральдин, В- эмеральдин, С- пернигранилин.

Основные формы включают лейкоэмеральдин (полностью восстановленный, с низкой проводимостью), эмеральдин (полуокисленный, проводящий) и пернигранилин (полностью окисленный, с низкой проводимостью), каждая из которых характеризуется разной степенью окисления, цветом и проводимостью [28, 34]. Переходы между этими формами зависят от условий окружающей среды, таких как pH и наличие окислителей или восстановителей.

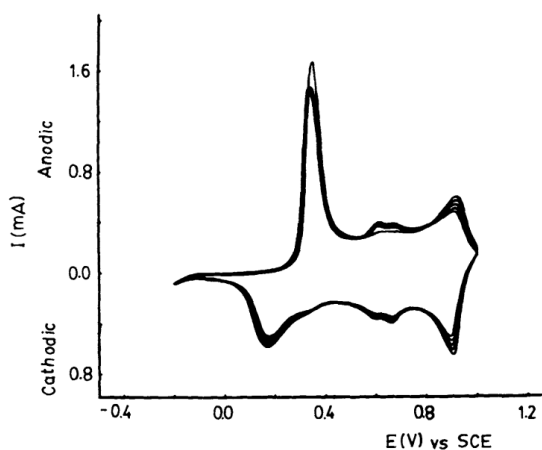


Рис. 1. ЦВА ПАНИ относительно насыщенного каломельного электрода в водном растворе HBF_4 [35].

Циклическая вольтамперограмма ПАНИ представлена на рис. 1 [35]. Наиболее стабильной формой ПАНИ является эмеральдин, которая

существует при потенциалах от +0.2 до +0.8 В. При потенциалах ниже +0.2 В ПАНИ переходит в полностью восстановленную форму лейкоэмеральдина, тогда как пернигранилин, являющийся полностью окисленной формой, наблюдается при потенциалах выше +0.8 В [34].

При увеличении приложенного потенциала выше +0.8 В происходит необратимая переокисленность полимера, что может привести к появлению дополнительных пиков на циклической вольтамперограмме (ЦВА), свидетельствующих о потере электроактивности материала [34, 36]. Эти особенности делают ПАНИ и его производные перспективными для применения в различных устройствах, где требуются изменяемые проводимость и реактивность в зависимости от внешних условий.

2.2. Композиты ПАНИ и его производных

В последние годы большое внимание уделяется исследованию композитов на основе ПАНИ, поскольку они позволяют сочетать и усиливать свойства как самого ПАНИ, так и добавляемых к нему материалов. Композиты ПАНИ находят широкое применение благодаря их адаптируемости к различным условиям и требованиям, что делает их перспективными для использования в самых разных областях.

Например, композиты ПАНИ с углеродными нанотрубками демонстрируют улучшенные электропроводящие свойства и стабильность, что делает их подходящими для использования в качестве сенсоров и биосенсоров. Исследования показывают, что такие композиты имеют высокую чувствительность к изменениям в биологических средах, что позволяет использовать их для диагностики заболеваний и контроля уровня различных биомолекул [37]. В другом исследовании композиты ПАНИ с графеном продемонстрировали повышенную проводимость и механическую прочность, что делает их перспективными для применения в суперконденсаторах и батареях, обеспечивая высокую плотность энергии и долгий срок службы устройств [38].

Композиты ПАНИ с металлоксидами, такими как TiO_2 или ZnO , активно изучаются для применения в качестве фотокатализаторов и сенсоров газов. Эти материалы обладают высокой фотокаталитической активностью и могут использоваться для разложения органических загрязнителей в воде или воздухе, что делает их важными для экологических приложений [39]. В частности, композит ПАНИ/ ZnO был успешно использован для детектирования аммиака, демонстрируя высокую чувствительность и быстрый отклик [40].

Кроме того, композиты ПАНИ с металлическими наночастицами, такими как серебро или золото, показывают улучшенные антибактериальные свойства, что открывает возможности для их использования в медицинских приложениях, включая создание покрытий для имплантатов и устройств, подверженных бактериальному обрастанию [41]. Например, композит ПАНИ/ Ag показал значительное снижение бактериальной активности благодаря комбинации проводящих свойств ПАНИ и антибактериальной активности серебра [42].

Таким образом, разнообразие композитов на основе ПАНИ и их уникальные свойства позволяют использовать их в различных областях, от сенсорных устройств до фотокатализаторов и биомедицинских материалов. Это подчеркивает важность дальнейших исследований в этой области для разработки новых решений для защиты окружающей среды, медицинских технологий и электроники.

Исследования в области композитов на основе ПАНИ не ограничиваются только повышением механической стабильности и электропроводности материалов. Значительное внимание уделяется также их применению в экологически важных задачах, таких как исследование адсорбционных свойств в отношении удаления красителей и ионов металлов из водных сред.

3. Применение материалов на основе сопряженных полимеров в качестве адсорбентов

Очистка окружающей среды от загрязнений, таких как красители и ионы тяжелых металлов, представляет собой актуальную проблему современности. Загрязнение водных и почвенных ресурсов подрывает экологическое равновесие и влияет на здоровье человека. В связи с этим, поиск эффективных методов удаления загрязнителей становится предметом широких научных исследований.

В настоящем литературном обзоре проанализированы различные подходы к удалению красителей и ионов тяжёлых металлов с применением адсорбентов, основанных на сопряжённых полимерах. Особое внимание уделено факторам, влияющим на эффективность адсорбции, разновидностям адсорбентов, их характеристикам и возможностям применения в процессах очистки.

Методы удаления красителей и ионов тяжелых металлов

Существует широкий спектр технологий, включающих ионный обмен, физико-химическое осаждение, мембранные фильтрационные системы, электрохимические методы, обратный осмос, экстракционное разделение с использованием растворителей, а также процессы адсорбции. Эти подходы широко применяются для эффективного удаления ионов тяжёлых металлов из водных растворов и сточных вод [43]. С другой стороны, для удаления красителей из водных растворов и сточных вод применялись такие методы, как химическое окисление, коагуляция, электрохимические процессы, аэробная и анаэробная микробная деградация, мембранные технологии разделения, а также адсорбция [44, 45].

Среди разнообразных методов удаления ионов тяжёлых металлов и красителей из водных растворов и сточных вод, адсорбция признана одним из наиболее эффективных и перспективных подходов для водоочистки [46, 47]. Адсорбция превосходит другие методы в гибкости и простоте конструкции, начальной стоимости, эксплуатации и нечувствительности к токсичным

загрязнителям. Кроме того, она не приводит к образованию вредных веществ [48, 49].

3.1. Факторы, влияющие на адсорбцию

Процесс адсорбции ионов тяжёлых металлов и красителей зависит от множества факторов, включая рН среды, дозировку адсорбента, продолжительность контакта, концентрацию исходных ионов или красителей, а также температуру системы [50-52]. Оптимизация этих условий может существенно помочь в разработке методов удаления ионов тяжелых металлов и красителей.

Влияние рН. Изменение рН среды может существенно влиять на степень ионизации молекулы адсорбата, а также на поверхностные характеристики адсорбента, что, в свою очередь, отражается на эффективности процесса адсорбции [53-55]. Таким образом, начальный рН раствора является ключевым фактором, определяющим адсорбционную ёмкость материала при процессах очистки воды. Более того, зависимость сорбционной активности от рН обусловлена как химической природой металлов и красителей в растворе, так и степенью ионизации функциональных групп самого адсорбента [54].

Дозировка адсорбента. Адсорбентом называется материал, способный адсорбировать молекулы газов, жидкостей или твердых тел без физических или химических изменений [56]. Дозировка адсорбента является важным параметром, который определяет его сорбционную ёмкость в условиях конкретного эксперимента или рабочего процесса [51, 52]. Как правило, увеличение количества адсорбента способствует росту процента удаления загрязнителей. Это связано с тем, что увеличение массы адсорбента приводит к увеличению числа активных сорбционных центров на его поверхности, что, в свою очередь, повышает его способность эффективно поглощать ионы металлов или красители при минимальных затратах адсорбента [54].

Время контакта. Время контакта играет роль в определении скорости связывания и удаления опасных загрязнителей. Этот параметр важен для

оптимального использования адсорбента в практических условиях и определения наилучшего времени для полного удаления конкретного металла/красителя [51, 52, 57]. Обычно эффективность адсорбции увеличивается с увеличением времени контакта до достижения оптимального значения, после чего остается примерно постоянной.

Исходная концентрация ионов тяжелых металлов/красителей.

Начальная концентрация ионов тяжелых металлов/красителей является важным фактором, определяющим скорость адсорбции и эффективность процесса [52, 58, 59]. Количество тяжелых металлов/красителей, которые могут быть адсорбированы, зависит от исходной концентрации этих веществ. Влияние начальной концентрации ионов тяжёлых металлов или красителей связано с их взаимодействием с доступными активными центрами на поверхности адсорбента. Чем выше начальная концентрация, тем интенсивнее конкуренция за сорбционные участки, что оказывает значительное влияние на эффективность адсорбции [54]. Обычно при повышении начальной концентрации тяжёлых металлов или красителей процент их удаления снижается, что может быть связано с насыщением сорбционных центров на поверхности адсорбента. Однако увеличение начальной концентрации часто приводит к росту адсорбционной ёмкости, что, вероятно, обусловлено более интенсивной диффузией молекул при высоких концентрациях загрязнителей [54].

Влияние температуры. Температура является важным фактором, влияющим на адсорбционную способность адсорбента, так как она может изменять кинетику процесса адсорбции, а также термодинамические характеристики системы, что может либо увеличивать, либо снижать эффективность сорбции. Если дозировка адсорбции возрастает с повышением температуры, то адсорбция является эндотермическим процессом [50, 60]. В этом случае повышение температуры может способствовать увеличению подвижности ионов тяжелых металлов/молекул красителя и активности центров адсорбции. Однако уменьшение адсорбционной емкости с

повышением температуры указывает на то, что адсорбция является экзотермическим процессом. В этом случае адсорбционные силы между ионами тяжелых металлов/молекулами красителя и активными центрами на поверхности адсорбента уменьшаются из-за снижения количества доступных мест адсорбции [61-63].

3.2. Адсорбенты

Адсорбенты являются важным классом материалов, применяемых в процессах очистки и сорбции загрязнителей из окружающей среды. Они обладают способностью притягивать и удерживать молекулы или ионы загрязнителей на своей поверхности, обеспечивая эффективную очистку среды от различных вредных веществ. Классификация адсорбентов может быть основана на различных критериях, таких как их происхождение, химическая природа или физические свойства. Основными типами адсорбентов являются неорганические, органические и полимерные материалы, а также композитные и нанокompозитные адсорбенты.

Неорганические адсорбенты представляют собой как природные, так и синтетические минеральные материалы, такие как активированный уголь, кремнезём, алюминий и другие. Эти вещества обладают высокой удельной поверхностью и значительной сорбционной способностью, что делает их эффективными в удалении разнообразных загрязнителей.

Органические адсорбенты включают в себя широкий спектр органических веществ, таких как полифенолы, силикагели и целлюлоза. Эти материалы обладают специфическими сорбционными характеристиками и широко используются для очистки воды, воздуха и промышленных сточных вод.

Полимерные адсорбенты, к которым относятся полиэлектролиты и сополимеры, демонстрируют превосходные адсорбционные свойства благодаря своей молекулярной структуре, которую можно адаптировать для достижения необходимых характеристик.

Композитные и нанокompозитные адсорбенты представляют собой комбинацию различных материалов, где один из компонентов является активным адсорбентом. Нанокompозитные адсорбенты, включающие наночастицы или наноструктуры, обладают уникальными свойствами, такими как большая поверхность и высокая способность к адсорбции. Благодаря этим свойствам, нанокompозитные адсорбенты проявляют высокую эффективность даже при очистке среды от загрязнителей с низкой концентрацией.

3.2.1. Неорганические и органические адсорбенты

В настоящее время наиболее широко используемыми адсорбентами для удаления ионов тяжёлых металлов и красителей из сточных вод и водных растворов являются наночастицы оксидов металлов, такие как TiO_2 , SiO_2 , MnO , ZnO и Fe_2O_3 , а также углеродные нанотрубки, графен, оксид графена, цеолиты и гидроксипатит [64-86]. Эти материалы обладают более высокой адсорбционной способностью по сравнению с сельскохозяйственными отходами и эффективно удаляют различные загрязнители из воды. Их способность к адсорбции варьирует в пределах от 0.003 до 1119 мг/г в зависимости от типа загрязнителя. Структура и размеры адсорбентов играют важную роль в их адсорбционной способности.

Неорганические и органические адсорбенты обычно обладают большей эффективностью по сравнению с отходами сельскохозяйственной деятельности в удалении загрязнителей из воды. Это можно объяснить несколькими факторами:

1. Специфичность адсорбции: Неорганические и органические адсорбенты часто имеют поверхности с определенными химическими и физическими свойствами, которые специфически взаимодействуют с загрязнителями в воде. Они могут образовывать химические связи, электростатические взаимодействия или физическое поглощение загрязнителей, что способствует более эффективной и селективной адсорбции.

2. Поверхностная активность: Поверхностная активность адсорбентов характеризуется наличием большой удельной поверхности, что обеспечивает

большее количество активных участков для взаимодействия с загрязняющими веществами. Это способствует повышению адсорбционной ёмкости и улучшает скорость удаления загрязнителей из водных растворов, делая процесс более эффективным.

3. Физико-химические свойства: Неорганические и органические адсорбенты могут быть целенаправленно модифицированы для повышения их сорбционных свойств. Такие модификации позволяют улучшить эффективность взаимодействия с определёнными загрязнителями, увеличивая селективность, ёмкость адсорбции и устойчивость к различным условиям среды. Например, изменение поверхности адсорбента, добавление функциональных групп или изменение пористости и структуры материала могут повысить его адсорбционную ёмкость и селективность.

4. Устойчивость: Адсорбенты обычно обладают высокой химической и механической устойчивостью, что позволяет им сохранять свои адсорбционные свойства в широком диапазоне условий эксплуатации. Они могут быть эффективными даже в присутствии различных факторов, таких как изменение pH, температуры или наличие других химических соединений в воде.

Все эти факторы в совокупности делают неорганические и органические адсорбенты более эффективными в удалении загрязнителей из воды по сравнению с отходами сельскохозяйственной деятельности. Однако, важно отметить, что эффективность адсорбции зависит от конкретных свойств адсорбента и свойств загрязнителей, и может различаться в каждом конкретном случае.

3.2.2. Полимерные адсорбенты

В последние десятилетия полимерные адсорбенты стали перспективной альтернативой традиционным адсорбентам благодаря их большой поверхности, регулируемому химическому составу поверхности, механической прочности, контролируемому размеру пор и возможности регенерации в мягких условиях [87-89]. Обычно полимерные материалы

эффективно адсорбируют множество загрязняющих веществ. Они могут быть классифицированы на полисахариды и функционализированные полимеры.

Полисахариды. Молекулы углеводов, такие как крахмал, декстран, хитозан, целлюлоза, альгинат и другие, состоят из длинных цепей моносахаридных звеньев, связанных гликозидными связями, которые могут гидролизироваться на составляющие моносахариды или олигосахариды [90]. Эти материалы активно применяются в качестве адсорбентов для эффективного удаления ионов тяжёлых металлов и красителей из сточных вод и водных растворов, демонстрируя высокую эффективность в процессах очистки [90-97]. Полисахариды действительно демонстрируют высокую адсорбционную способность благодаря наличию разнообразных функциональных групп, таких как гидроксильные, аминные, амидные и карбоксильные группы. Эти группы способны вступать во взаимодействие с различными загрязнителями в водной среде, что способствует эффективной адсорбции и очищению воды от вредных веществ.

Альгинат, который является одним из полисахаридов, действительно известен своей высокой адсорбционной способностью. Карбоксильные функциональные группы, присутствующие в структуре альгината, играют особую роль в его адсорбционных свойствах (рис 1.) [92]. Эти функциональные группы способны образовывать хелатные комплексы с различными ионами, включая ионы тяжёлых металлов, что значительно повышает эффективность удаления таких загрязнителей из водных растворов [91].

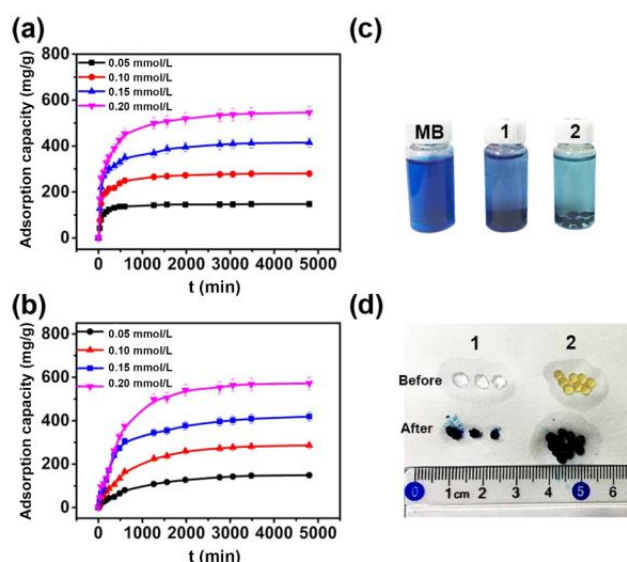


Рис. 2. Влияние начальной концентрации метиленового синего (МС) на адсорбционную способность гранул альгината натрия, (а) сшитые гранулы альгината натрия, (б) сшитые гранулы альгината натрия/НСl, (в) изображения адсорбции МС в равновесии, (г) изображения гранул до и после адсорбции МС в концентрации 0.02 ммоль/л; «1» — сшитые гранулы альгината натрия, а «2» — сшитые гранулы альгината натрия/НСl [92].

Также стоит отметить, что помимо альгината, другие полисахариды, такие как хитозан, пектины и целлюлоза, также обладают значительной адсорбционной способностью [93-97]. Их функциональные группы и структурные свойства позволяют эффективно взаимодействовать с различными загрязнителями и обеспечивать эффективную очистку воды [90].

Исследования в области использования полисахаридов в качестве адсорбентов для удаления загрязнителей из воды продолжают, и их потенциал как экологически чистых и эффективных материалов для очистки воды продолжает привлекать внимание исследователей и инженеров.

Функционализированные полимеры. Адсорбционная способность синтетических полимеров к удалению загрязнителей может быть улучшена путем введения функциональных групп в структуру мономер, таких как amino- и карбоксильные группы. Это связано с возможностью специфического взаимодействия между функциональными группами,

связанными с полимерной матрицей, и целевыми загрязнителями [87]. Функционализированные синтетические полимерные адсорбенты состоят из двух основных компонентов: хелатирующих функциональных групп и полимерной матрицы [98]. В исследованиях по очистке воды использовались различные функционализированные синтетические полимеры, такие как поли(амидоаминоакриловая кислота), поли(стирол-альт-малеиновый ангидрид), поли(N-винилкапролактam-со-малеиновая кислота), поли(акрилонитрил-со-стирол), поли(стирол-комалеиновая кислота) и поли(антраниловая кислота/4-нитроанилин/формальдегид) [87, 98-102]. В таблице 1 представлены результаты исследований по удалению ионов тяжелых металлов/красителей с использованием функционализированных полимеров. Из таблицы 1 видно, что повышение адсорбционной способности напрямую связано с присутствием хелатирующих групп в полимерных структурах. Наибольшую адсорбционную способность проявляет поли(амидоамино-со-акриловая кислота).

Таблица 1. Работы, посвященные адсорбции красителей и ионов металлов функционализированными полимерами.

Полимеры	Загрязнители	Q _m , мг/г	Ссылка
поли(амидоамино-со-акриловая кислота)	DR 31	3400	[87]
	DR 80	3448	
	AB 25	3500	
поли(стирол-альт-малеиновый ангидрид)	MB	344.83	[98, 101]
	RB	671.14	
	Zn(II)	15.03	
	Cu(II)	5.21	
	Fe(II)	24.50	
поли(N-винилкапролактam-со-малеиновая кислота)	R6G	2012	[102]
	MB	1441	
поли(стирол-со-малеиновая кислота)	C.I. BV 16	32.5	[100]
поли(антраниловая кислота/4-нитроанилин/формальдегид)	Fe(III)	9	[99]
	Co(II)	6.62	
	Ni(II)	5.32	
	Cu(II)	7.14	
	Zn(II)	4.05	
	Pb(II)	7.64	

3.2.3. Композитные и нанокompозитные адсорбенты

Композитные и нанокompозитные адсорбенты представляют собой важную категорию материалов, активно используемых для эффективного удаления ионов тяжёлых металлов и красителей из водных растворов и сточных вод. Эти материалы демонстрируют превосходные адсорбционные свойства, обладают оптимальной гранулометрической структурой, высокой химической и термической стабильностью, а также отличаются высокой воспроизводимостью и избирательностью по сравнению с чистыми органическими и неорганическими адсорбентами [103]. Ряд композитных и нанокompозитных адсорбентов, которые были предложены в работах [104-111], уже были внедрены в практику для эффективного удаления ионов тяжёлых металлов и красителей (рис. 3).

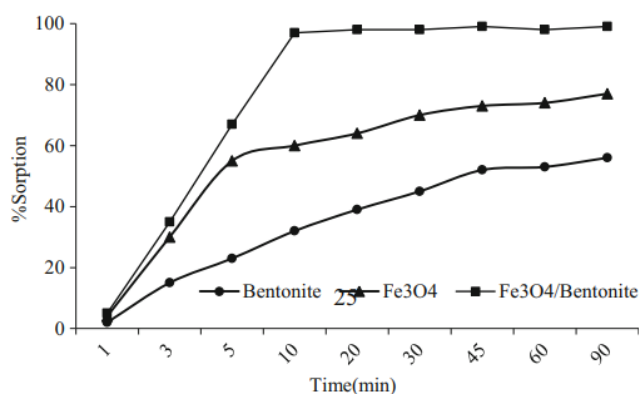


Рис. 3. Влияние времени контакта при адсорбции Co(II) на бентоните, Fe₃O₄ и композите Fe₃O₄/бентонит (50 мл Co(II) 800 мг/л) [106].

Среди полимерных нанокompозитах, основанных на проводящих полимерах, таких как ПАНИ и его производные, полипиррол (ПП), полиэтиленамин (ПЭА), полипиррол (ПП) и их нанокompозиты, получили значительное внимание благодаря своему потенциалу в адсорбции различных тяжёлых металлов и красителей, простоте синтеза, пористой структуре, возможности регенерации, не токсичности, нерастворимости в воде, экологичности, механической устойчивости и низкой стоимости [112-133].

Ряд работ демонстрирует высокие адсорбционные свойства ПП и ПТ, а также их нанокompозитов в отношении удаления ионов тяжёлых металлов

[113, 119-125, 127, 128, 130, 131]. ПП и ПТ характеризуются высокой электропроводностью и могут применяться в различных областях, включая адсорбцию. ПП, содержащий атомы азота в своей основной цепи, демонстрирует более высокую адсорбционную способность по сравнению с политиофеном ПТ, в структуре которого присутствуют атомы серы. Свободные электронные пары азота в ПП могут участвовать в химических взаимодействиях с загрязняющими веществами, что повышает его эффективность в процессах очистки воды. Это позволяет ПП более эффективно адсорбировать различные загрязнители, включая ионы тяжелых металлов и органические соединения (схема 2, 3) [115, 119]. Однако следует отметить, что помимо типа атомов в основной цепи, также важны другие факторы, такие как структура полимера, его поверхностные свойства и размеры частиц. Все эти факторы могут влиять на способность полимеров к адсорбции загрязнителей.

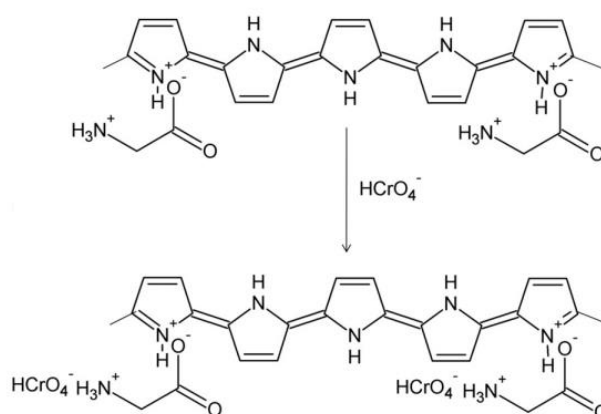


Схема 2. Возможный процесс адсорбции Cr(VI) адсорбентом PPy-gly [119].

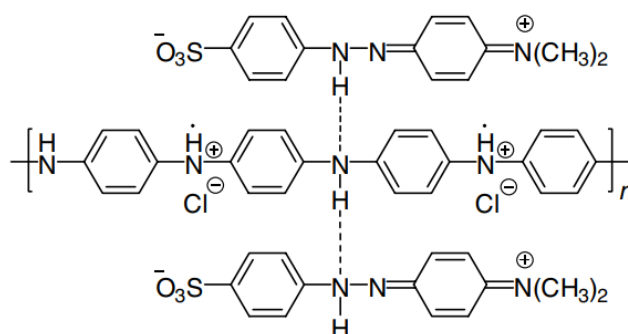


Схема 3. Предлагаемые межмолекулярные взаимодействия (H-связь) между МО и ПАНИ [115].

3.3. Адсорбенты на основе ПАНИ и его производных

ПАНИ и его производные представляют собой проводящие полимеры, которые привлекают значительное внимание в качестве наноадсорбентов благодаря своей простоте синтеза, электропроводности, низкой стоимости и устойчивости к окружающей среде [134-140]. Производные ПАНИ имеют аналогичную химическую структуру, но отличаются боковыми функциональными группами в разных положениях (орто-, мета- и пара-) относительно аминогруппы ПАНИ (схема 4) [140]. По сравнению с ПАНИ, производные ПАНИ обладают хорошей растворимостью в обычных органических растворителях, таких как ДМФА, ДМСО и N-метилпирролидон, но обладают низкой проводимостью [134].

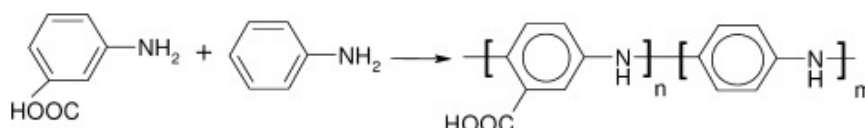


Схема 4. Схема реакции синтеза сополимера анилина с аминобензойной кислотой [140].

ПАНИ и его производные синтезируются путем полимеризации соответствующих мономеров в кислых условиях в присутствии пероксиинициатора. Производные ПАНИ обладают многофункциональностью благодаря наличию активной функциональной группы на повторяющемся звене полимерной цепи [134]. Благодаря наличию аминных и иминных функциональных групп в полимерных цепях, ПАНИ и его производные обладают высокой адсорбционной способностью, что делает их эффективными адсорбентами для удаления ионов тяжёлых металлов и красителей из сточных вод и водных растворов. В последние годы было проведено множество исследований, подтверждающих высокую эффективность ПАНИ и его производных в качестве наноадсорбентов для этих целей.

3.3.1. ПАНИ

Авторы работы [141] использовали однородные микросферы ПАНИ в качестве адсорбента для удаления МО. Изображения полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) микросфер, представлены на рис. 4. Результаты исследования показали, что адсорбционная емкость монослоя микросфер ПАНИ составляет 154.56 мг/г при рН выше 6. Изначально адсорбция преимущественно происходит на поверхности микросфер ПАНИ, что обеспечивает высокую скорость адсорбции. Однако, после достижения насыщения поверхностью, процесс адсорбции постепенно переходит во внутреннюю часть микросфер ПАНИ вследствие диффузии молекул МО в полимерную матрицу, что приводит к снижению скорости адсорбции.

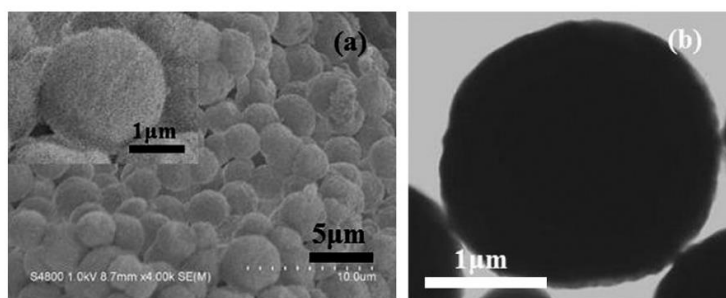


Рис. 4. СЭМ (а) и ПЭМ изображения микросфер ПАНИ (б) [141].

Исследовалось использование частиц ПАНИ для удаления Hg(II) из водных растворов [142]. Было установлено, что адсорбционная емкость частиц ПАНИ составляет 600 мг/г по ионам Hg(II). Оптимальное значение рН для эффективной адсорбции ионов Hg(II) составляет 5.5, поскольку при этом значении все азотсодержащие функциональные группы на полимерной матрице, включая имин, протонированный имин и амин, активно участвуют в процессах связывания и адсорбции ртути, обеспечивая максимальную эффективность удаления ионов Hg(II) [142].

Проведены исследования по адсорбции ионов Cr(VI) с использованием частиц ПАНИ в водных растворах. Было обнаружено, что тип растворителя (вода, ацетонитрил, этилацетат), используемого для синтеза ПАНИ, оказывает

влияние не только на способность ПАНИ удалять Cr(VI) из водных растворов, но и на морфологию ПАНИ. Было показано, что ПАНИ, синтезированный в воде, обладает наибольшей эффективностью удаления Cr(VI) (более 90%). Исследования позволили сделать вывод, что механизм удаления Cr(VI) с участием ПАНИ сочетает поверхностную адсорбцию и восстановление [143].

В работе [144] исследовалась способность эмеральдиновой соли ПАНИ, полученной химическим окислением, адсорбировать красители ОЖ (оранжевый Ж). Был предложен механизм, основанный на химическом взаимодействии ПАНИ с сульфонатной группой красителей ОЖ. Исследование показало, что процентное удаление красителя ОГ достигает 100% при более низких концентрациях красителя и pH 3.39 [144].

Авторы работы [145] изучали синтез олигоанилина (короткоцепочечного ПАНИ) для удаления Cr(VI) из водных растворов путем окисления анилина в присутствии 1,4-фенилендиамина, в качестве реагента, способного оборвать полимерную цепь в кислой водной среде. Было установлено, что максимальная адсорбционная ёмкость олигоанилина по отношению к Cr(VI) составляет 62.9 мг/г при pH 3 и температуре 20 °С. Также было замечено, что с увеличением температуры общая адсорбция хрома уменьшается, что свидетельствует о том, что процесс адсорбции хрома на сайтах $-NH_2$ ПАНИ является экзотермическим. [145].

В работе было исследовано адсорбционное поведение катионного красителя МС из водных растворов на нанотрубках полианилина (ПАНИ-НТ) [146]. Было обнаружено, что адсорбционная емкость нанотрубок ПАНИ составляет 4.8 мг/г при pH 10.01. В результате наблюдалось значительно более высокое значение адсорбции МС на нанотрубках ПАНИ по сравнению с обычным порошком ПАНИ (рис. 5). Это объясняется увеличением площади поверхности нанотрубок, что делает их более эффективным адсорбентом по сравнению с порошком ПАНИ.

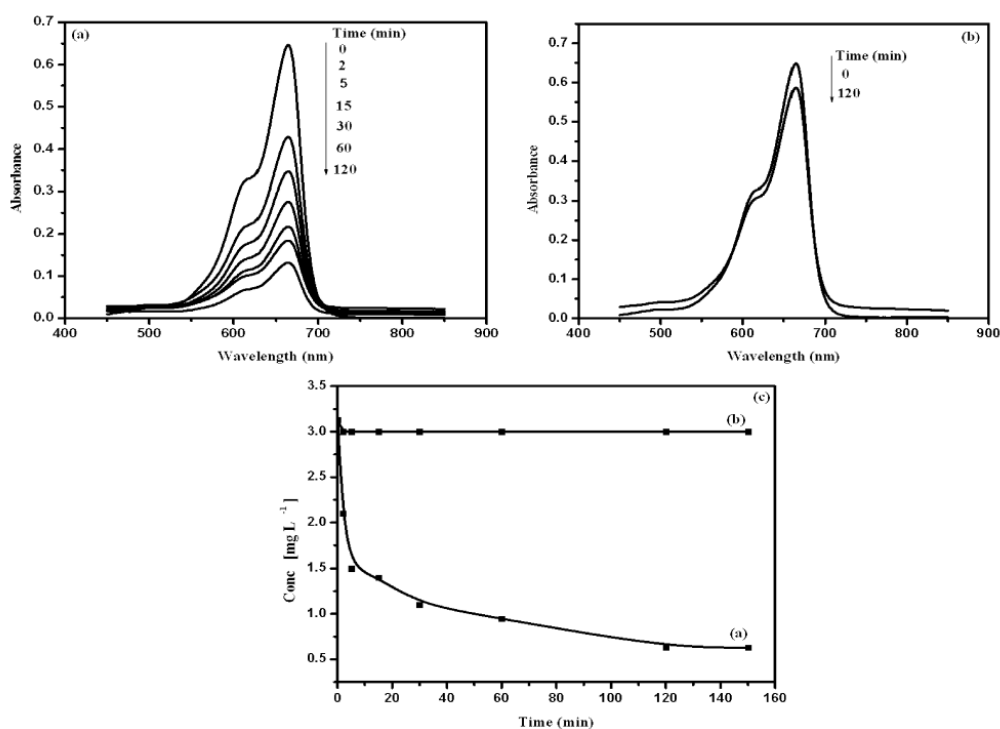


Рис. 5. Спектры поглощения с различным временем адсорбции красителя МС [3.1 мг л⁻¹] с 0.05 г ПАНИ-НТ (а), 0.05 г ПАНИ (б) в темноте при 25 °С и (в) зависимость концентрации от времени в присутствии ПАНИ-НТ (а) и ПАНИ (б) [146].

Авторы работы [147] применили частицы эмеральдиновой соли полианилина (ПАНИ-ЭС) в качестве адсорбента для удаления ионов Cr(VI) из водной среды. Результаты исследования показали, что присутствие других анионов в растворе оказывает минимальное влияние на эффективность удаления Cr(VI). Адсорбционная ёмкость ПАНИ-ЭС достигла 123,21 мг/г, что является весьма высоким показателем по сравнению с традиционными материалами на основе активированного угля.

В работе [148] исследовалась адсорбция МС гидрогелем ПАНИ, который был получен с использованием фитиновой кислоты в качестве легирующей примеси и сшивающего агента. При увеличении рН адсорбционная способность гидрогеля ПАНИ по отношению к МС значительно возрастает, в то время как при низком рН она имеет низкую адсорбционную способность. Это связано с положительно заряженной поверхностью адсорбента при низком значении рН. Максимальная адсорбция

(71.2 мг/г) достигается при pH 6.5. Предложенный механизм адсорбции представлен на схеме 5. Электростатические силы между катионным красителем МС и эмеральдиновым основанием ПАНИ приводят к адсорбции МС на гидрогеле ПАНИ.

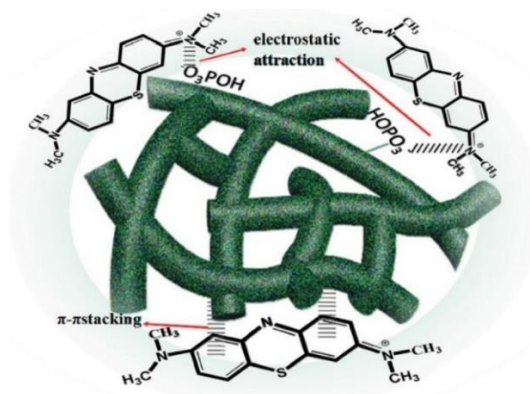


Схема 5. Схематическая иллюстрация процесса адсорбции и взаимодействия между гидрогелем ПАНИ и красителем МС [148].

В работе [149] был синетзирован ПАНИ, допированный различными кислотами (соляная кислота и *p*-толуолсульфокислота) для адсорбции анионных (МО (метилоранжевый), ОЖ, КК (конго красный)) и катионных красителей (МС, родамин-Б, МЗ) из водных растворов. Все эксперименты были проведены при pH 5, при котором было достигнуто максимальное значение адсорбции для ПАНИ, допированного соляной и *p*-толуолсульфокислотами в мольном соотношении 1:5. Проявляющаяся высокая селективность была отмечена в случае красителя ОЖ, и предполагаемый механизм адсорбции связан с химическим взаимодействием между полианилином (ПАНИ) и сульфонатной функциональной группой, присутствующей в структуре красителей [149].

Были проведены исследования наночастиц ПАНИ и одномерных наноструктур, полученные химическим окислением в протонных кислотах, таких как HCl, сурфуламиновая кислота (SA), лимонная кислота (CA), таурин (TA) и деионизированная (DI) вода, для сорбции ионов Cr(VI) [150]. Все синтезированные наноструктуры ПАНИ проявили эффективную адсорбцию Cr(VI), но эффективность адсорбции зависела от используемых протонных

кислот и молекулярной структуры ПАНИ. Наночастицы ПАНИ, полученные в присутствии HCl, показали наибольшую адсорбционную способность, за ними следовали наночастицы ПАНИ-SA, ПАНИ-СА, ПАНИ-ТА и ПАНИ-DI. Адсорбционная емкость хорошо коррелировала с уровнем окисления и протонирования ПАНИ, а pH раствора оказывало значительное влияние на адсорбцию Cr(VI), особенно для наночастиц ПАНИ-ТА и ПАНИ-DI. Был предложен механизм электростатической адсорбции, который включал восстановление Cr(VI) до Cr(III), на основе анализа спектров Фурье-преобразования инфракрасного излучения (FTIR), зета-потенциала и поверхностного заряда наночастиц ПАНИ до и после адсорбции Cr(VI) [150]. СЭМ изображения различных наноструктур ПАНИ, полученного в присутствии различных кислот, представлены на рис. 6, а данные по сорбции Cr(VI) приведены в таблице 2. Из представленных данных можно сделать вывод, что различные структуры ПАНИ, синтезированные различными методами, могут изменять эффективность адсорбции загрязняющих веществ.

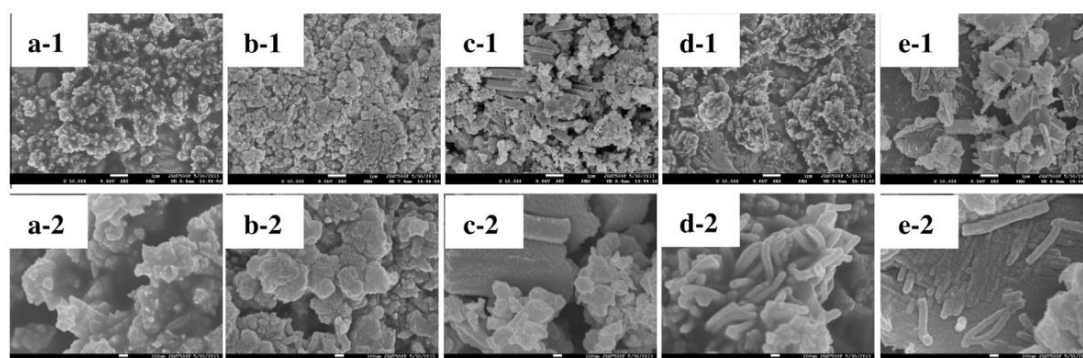


Рис. 6. СЭМ-фотографии (а) ПАНИ-HCl, (б) ПАНИ-SA, (в) ПАНИ-СА, (г) ПАНИ-ТА и (д) ПАНИ-DI с 10000-кратным (верхнее) и 50000-кратным (нижнее) увеличение [150].

Таблица 2. Значение адсорбционной ёмкости Cr(VI) на ПАНИ, допированных различными кислотами при 25°C [150].

Полимер	Q_m , мг/г
ПАНИ-HCl	182
ПАНИ-SA	164
ПАНИ-СА	145

ПАНИ-ТА	111
ПАНИ-ДИ	92

3.3.2. Поли(орто-фенилендиамин)

Li и соавторы исследовали сорбцию ионов Ag(I) и Hg(II) микроферами поли(орто-фенилендиамина) (ПоФДА), синтезированными химической полимеризацией мономеров оФДА персульфатом аммония (ПСА) при комнатной температуре [151]. Адсорбция ионов Ag(I) постоянно увеличивалась при изменении молярного соотношения окислитель/мономер от 3:1 до 1:1, достигая максимальной адсорбционной ёмкости в 533 мг/г при соотношении 1:1. Наибольшая эффективность адсорбции ионов Ag(I), достигающая 99.1%, наблюдалась при pH около 5.0, что указывает на оптимальные условия для удаления серебра из водных растворов. Предполагается, что механизм сорбции может включать хелатирование и окислительно-восстановительную реакцию между ионами Ag(I) и амин/иминными группами в цепях ПоФДА. Кроме того, конкурентная сорбция между Ag(I) и Hg(II) в растворе их смеси на микрочастицах ПоФДА показала преимущественную сорбцию Ag(I) [151].

В другой работе [152] сообщается о синтезе рыхлых микрофер ПоФДА путем химической полимеризации мономера оФДА (орто-фенилендиамина) персульфатом аммония (ПСА) при комнатной температуре для удаления ионов Cr(VI) из водных растворов. Максимальная адсорбционная емкость составила 98.23 мг/г, при времени контакта 1.5 часа, pH менее 4 и количестве адсорбента 0.4 г. Авторы работы [153] исследовали полые и твердые субмикроферы ПоФДА для удаления ионов Pb(II) из воды. Обе формы микрофер показали высокую адсорбционную емкость, равную 103.20 и 101.32 мг/г для полых и твердых субмикрофер ПоФДА соответственно. С использованием рентгенограмм было подтверждено наличие ионов Pb(II) на полимере ПоФД после проведения адсорбции. Рентгенограммы полых и твердых полимеров после адсорбции демонстрировали появление новых

острых пиков, указывающих на поглощение ионов Pb(II) полимером ПоФДА. Сравнение рентгенограмм чистого Pb(NO₃)₂ с пиками, образовавшимися после адсорбции, свидетельствует о химическом комплексобразовании ионов Pb(II) с функциональными группами полимера, а не физической адсорбции. Дополнительно были получены FTIR-спектры полимеров ПоФДА после адсорбции. Спектры показали смещение пика валентных колебаний -NH, указывающее на основные центры связывания ионов Pb(II) – группы NH₂. Уменьшение интенсивности пика, связанное с валентными колебаниями C=C хиноидного и бензоидного колец, подтверждает предпочтительное связывание ионов Pb(II) с группами =N- в хиноидных кольцах [153].

3.3.3. Поли(мета-фенилендиамин)

В последнее время многие исследователи синтезировали микрочастицы поли(мета-фенилендиамина) (ПмФДА) методом окислительной полимеризации для удаления ионов Pb(II), Hg(II), SO₃⁻, MC и Cr(VI) [154-158]. Установлено, что степень адсорбции ионов Pb(II), Hg(II), SO₃⁻, MC и Cr(VI) зависит от pH, концентрации и температуры раствора, а также от контактной время и доза микрочастиц ПмФДА. Самые высокие значения адсорбционной способности ионов Pb(II), Hg(II), SO₃⁻, MC и Cr(VI) составили 99.8%, 97.83, 95.1%, 96.1% и 96%, соответственно.

В некоторых исследованиях сообщалось об использовании наночастиц ПмФДА, полученных различными методами, для адсорбции Ag(I) и As(V) [159-163]. Su и другие авторы работ [161, 162] синтезировали ПмФДА в виде наностержней и полых наноструктур посредством включения MeOH (метиловый спирт) с помощью химической окислительной полимеризации и полимеризации с использованием диэтанолamina, соответственно. Адсорбционная способность Ag(I) на наностержнях ПмФДА и полых наноструктурах составляла 2073 и 2359.3 мг/г соответственно. Скорость полимеризации в MeOH медленнее, чем в H₂O, поэтому рост наночастиц происходит медленно.

Авторами работы [163] была проведена окислительная полимеризация, улучшения за счет совместного действия Cu^{2+} и NaOH , для синтеза наночастиц ПмФДА для использования в качестве адсорбента ионов Ag(I) . Возможный механизм был предложен на основе анализа потенциала разомкнутой цепи, FTIR-спектра и влияния pH. Было обнаружено, что Cu^{2+} образует сложные наночастицы с ароматическими аминами, что способствует эффективному переносу электронов во время полимеризации. Однако большое количество ионов H^+ выделяется при окислительной полимеризации, что может ограничивать процесс. Введение гидроксида натрия (NaOH) в раствор позволяет контролировать pH и поддерживать стабильность координации ионов Cu с органическими частицами. Это способствует эффективной полимеризации и увеличивает выход наночастиц полимера. Однако концентрация NaOH должна быть оптимальной, так как избыточное количество может снизить окисляемость окислителя и ограничить полимеризацию. Адсорбционная емкость Ag(I) на наночастицах ПмФДА оказалась равной 1767 мг/г [163].

3.3.4. Поли(пара-фенилендиамин)

Min и др. представили новый метод синтеза микроструктур поли(пара-фенилендиамина) (ПпФДА) с контролируемой морфологией с использованием УФ-лампы в качестве источника энергии окисления и поли(N-винилпирролидона) (ПВП) в качестве поверхностно-активного вещества [164]. Известно, что ПВП играет важную роль в контроле морфологии таких полимерных частиц, но он не влияет на внутреннюю структуру полимера. Исследования показали, что полимерные микроструктуры ПпФДА демонстрируют выдающуюся адсорбционную способность для удаления ионов Pb(II) из сточных вод, достигая максимальной адсорбционной ёмкости свыше 800 мг/г. Такие результаты подтверждают высокую эффективность ПпФДА в процессах очистки воды от ионов свинца [164].

Как уже упоминалось, морфология и химическая структура проводящих полимеров влияют на адсорбционную способность. Таким образом, наблюдается снижение максимальной адсорбции Pb(II) на производных ПФДА в порядке: микросферы ПпФДА, микрочастицы ПмФДА, полые микросферы ПоФДА. Однако, из-за различных условий адсорбции, использованных разными авторами, точное сравнение результатов затруднено.

3.3.5. Сополимеры ПАНИ

Сополимеризация представляет собой эффективный метод для повышения количества аминогрупп в полимерных цепях, что может улучшить адсорбционные свойства полимеров по отношению к ионам тяжелых металлов и красителей. В работе [165] были синтезированы наночастицы поли(анилин-со-м-сульфофенилендиамина) (ПАНИмСФДА) методом окислительной полимеризации анилина и м-сульфофенилендиамина в присутствии HCl при различных соотношениях мономеров. Целью исследования было изучение адсорбционных свойств этих наночастиц в отношении ионов Pb(II) и Hg(II). Наночастицы ПАНИмСФДА с соотношением анилин : м-сульфофенилендиамин = 70:30 обладали наибольшей адсорбционной емкостью для ионов Hg(II) (497.7 мг/г) и высокой степенью адсорбции (98.8%) [165].

В работе [166] были представлены наночастицы поли(анилин-со-5-сульфо-2-анизида) (ПАНИСА), полученные путем химической окислительной сополимеризации мономеров анилина и 5-сульфо-2-анизида. Эти наночастицы были использованы в качестве адсорбента ионов Hg(II) из водных растворов. Было сообщено о максимальной сорбционной емкости Hg(II), достигающей 2063 мг/г. Предложенный механизм адсорбции представлен на схеме 6 [166].

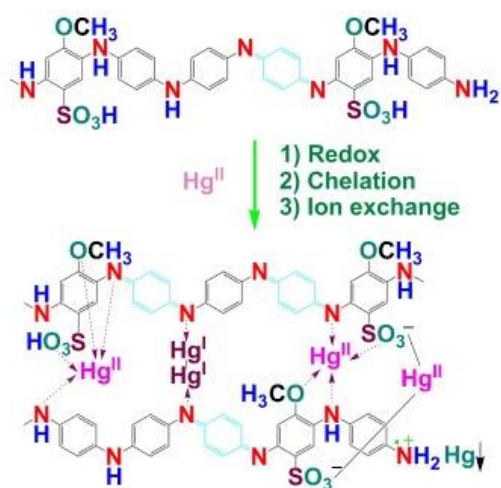


Схема 6. Механизм адсорбции ионов Hg(II) на ПАНИСА [166].

Другое исследование [167] представило сополимер поли(анилин-со-1,8-диаминонафталином) (ПАНИДАН), полученный методом сополимеризации путем химического окисления соответствующих мономеров для селективного удаления ионов Cr(VI). Показано, что сополимер ПАНИДАН обладает высокой адсорбционной емкостью в отношении удаления Cr(VI) в присутствии ионов K(I), Ca(II), Mg(II) и H₂PO₄(I), достигающей 154.7 мг/г. Был предложен механизм адсорбции, включающий процесс восстановления Cr(VI) до Cr(III) [167]. Анализ с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет определить изменения свойств поверхности микрокристаллов ZIF-67 до и после адсорбции. Спектры ЭДС показывают наличие нового сигнала, связанного с Cr, после адсорбции Cr(VI) на поверхности микрокристаллов ZIF-67. РФЭС-анализ подтверждает присутствие Cr(VI) на поверхности, где обнаружены характерные пики энергии связи для Cr(VI). Спектры РФЭС показывают два дублета, соответствующих Cr(VI) и Cr(III). Это указывает на частичное восстановление Cr(VI) до Cr(III) на поверхности микрокристаллов ZIF-67 в процессе адсорбции [167].

В работе [168] получен сополимер поли(пиррол-со-анилин) (ПП-ПАНИ) для удаления Cr(VI) из водных растворов. Максимальная адсорбционная ёмкость по отношению к ионам Cr(VI) достигла 227 мг/г при pH 2, дозировке

адсорбента 50 мг, времени контакта 400 минут, начальной концентрации Cr(VI) 100 мг/л и температуре 25 °С. Эти условия способствовали оптимальной адсорбции ионов Cr(VI) [168].

Авторы работы [169] представили сорбенты на основе сополимерных микрочастиц со многими функциональными группами, включая амино-, имино- и сульфогруппы. Эти микрочастицы были синтезированы химической окислительной полимеризацией м-фенилендиамина (мФДА) и п-сульфо-мфенилендиамина (СФД) в воде. Микрочастицы сополимера мФДА/СФД (50:50) показали максимальную адсорбционную способность по отношению к ионам Hg(II). Было показано, что эти микрочастицы обладают селективной адсорбцией до 99.9% для Hg(II) и Pb(II) [169].

В работах [52, 53] были разработаны новые наночастицы сополимеров поли(анилин-со-м-фенилендиамин) (ПАНФД) и поли(анилин-со-3-аминобензойной кислоты) (ПАНАБК) для удаления Cd(II), Co(II) и Pb(II) из водных растворов. В ходе исследования были изучены параметры, такие как pH, дозировка адсорбента, время контакта и начальная концентрация ионов металлов. Максимальный процент адсорбции для ионов Cd(II), Co(II) и Pb(II) составил 85%, 90% и 80% соответственно при pH 6, дозировке адсорбента 50 мг, времени контакта 70 минут и начальной концентрации 50 мг/л. Эти условия показали наилучшие результаты по удалению данных ионов металлов. Предложен механизм адсорбции, основанный на хелатообразовании между группами NH₂/COO⁻ и ионами Pb(II) [52].

3.4. Нанокompозиты на основе ПАНИ

Другие материалы, такие как природные полимеры, сельскохозяйственные отходы, неорганические материалы и органические молекулы, могут сочетаться с ПАНИ и его производными для создания нанокompозитов. Это позволяет увеличить площадь поверхности и изменить морфологию поверхности. В зависимости от включенных материалов, нанокompозиты на основе ПАНИ могут быть классифицированы как

полианилиновые нанокompозиты с природными, органическими или неорганическими материалами.

3.4.1. Композиты ПАНИ/биополимеры

Адсорбция различных ионов тяжелых металлов и красителей различными нанокompозитами на основе ПАНИ и его производных с использованием природных материалов является очень перспективным процессом с точки зрения доступности, возобновляемости и устойчивости источников материалов. Основным преимуществом этого типа биоадсорбента является его широкий диапазон эффективности. Недорогие материалы, такие как крахмал, декстрин, хитозан, рисовая шелуха, опилки и другие, были исследованы как возможные материалы для использования в качестве биоадсорбентов для удаления ионов тяжелых металлов и красителей [170-185].

Опилки являются побочным продуктом деревообрабатывающей промышленности, кроме того, их отличает дешевизна и легкодоступность. Поверхность опилок может быть легко покрыта наночастицами ПАНИ (размером от 50 до 100 нм), образуя нанокompозиты полианилин/опилки. Подобные нанокompозиты имеют способность связывать красители и ионы тяжелых металлов, о чем говорят многочисленные исследования [113, 115, 170, 171].

В работе [171] исследовали способность нанокompозита ПАНИ/опилки удалять ионы Cd(II) из водных растворов. Были исследованы различные физико-химические параметры, включая pH, начальную концентрацию ионов металлов, дозировку адсорбента и равновесное время контакта. Определено, что максимальная адсорбционная ёмкость для Cd(II) на нанокompозите ПАНИ/опилки составила 430 мг/г при pH 6, начальной концентрации ионов металла 40 мг/л, дозировке адсорбента 0.75 г и времени равновесного контакта 20 минут. Эти параметры способствовали оптимальной сорбции кадмия [171].

Рисовая шелуха является естественным побочным продуктом, который обычно получают из рисовой муки. Зола рисовой шелухи (ЗРШ) представляет

собой твердое вещество, полученное после сжигания рисовой шелухи [172]. Наноккомпозит ПАНИ/ЗРШ был получен путем осаждения ПАНИ на ЗРШ в процессе окислительной полимеризации. Несколько исследователей сообщили о наноккомпозите ПАНИ/ЗРШ в качестве адсорбента для удаления ионов тяжелых металлов/красителей из сточных вод [172-174]. Так авторы [172] синтезировали наноккомпозиты ПАНИ/ЗРШ диаметром около 50–100 нм для удаления ХПК (химическая потребность в кислороде), красителей, анионов, Cd(II) и Cu(II) из сточных вод хлопковой текстильной промышленности. Они предложили адсорбционный механизм комплексообразования между анионами или ионами тяжелых металлов и атомами азота групп $-N=C-$ за счет совместного использования их неподеленной пары электронов. ПАНИ/ЗРШ также исследовались в отношении удаления Hg(II) и Zn(II) из водного раствора. Процент удаления ионов Hg(II) и Zn(II) составил 95 и 85% соответственно [173, 174].

Крахмал, благодаря своей дешевизне, доступности и природному происхождению, может быть превращен в перспективный адсорбент. Авторы работы [175] получили наноккомпозит ПАНИ/крахмал (ПАНИ/КХ), который обладает высококристаллической структурой, а его неправильная форма частиц и шероховатая поверхность способствуют лучшей адсорбции молекул красителя (схема 7). Поверхность наноккомпозита протонируется при pH 3, что вызывает усиление электростатического притяжения анионных красителей и соответственно обеспечивает более высокую адсорбцию. Наноккомпозит ПАНИ/КХ показал высокую эффективность удаления RB5 (краситель реактивный синий 5) (99%) и RV4 (краситель реактивный фиолетовый 4) (98%) при pH 3. Основой механизма удаления осуществляется за счет образования водородных связей и электростатического взаимодействия между наноккомпозитом и красителями [175].

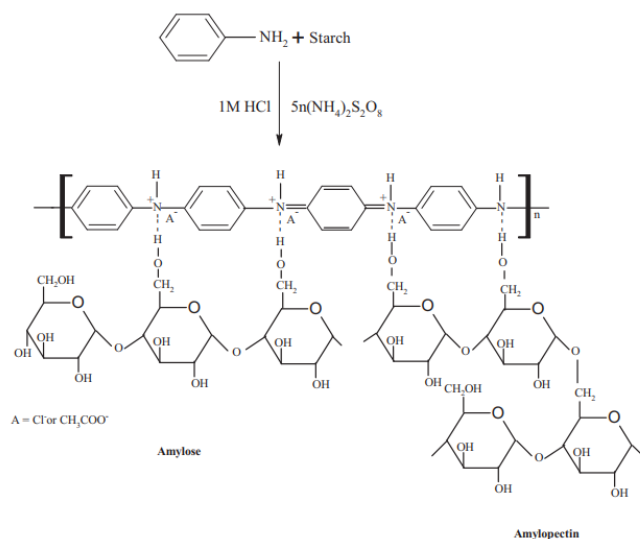


Схема 7. Схема получения композита ПАНИ/крахмал [175].

Хитозан, как природный полимер, также обладает привлекательными свойствами для адсорбции. Амино- и гидроксильные группы в структуре хитозана способствуют эффективной адсорбции различных загрязняющих веществ, таких как ионы тяжёлых металлов и органические красители. Однако его промышленное применение ограничивается рядом факторов, включая низкую механическую прочность, небольшую удельную площадь поверхности, чувствительность к изменениям pH и низкую пористость, что снижает эффективность в масштабных процессах очистки [176-180]. Для преодоления перечисленных ограничений хитозан часто комбинируют с другими материалами, такими как активированный уголь [181], поливиниловый спирт/цеолит [182], глиняные шарики и оксид магния [183, 184]. Эти добавки улучшают механическую прочность, увеличивают площадь поверхности и повышают стабильность хитозана, делая его более пригодным для промышленного применения в процессах очистки воды.

Был создан экологически чистый композит полианилин/хитозан (ПАНИ/ХТ), который показал улучшенную эффективность удаления сульфированного анионного красителя и несulfированного катионного красителя [185]. Отрицательно заряженные анионные красители удалялись с высокой эффективностью, в то время как эффективность удаления анионного МС была низкой. Эффективность удаления сульфированного анионного

красителя снижалась с увеличением его исходной концентрации из-за стерических затруднений и внутричастичной диффузии. Адсорбция происходила в кислой среде за счет химического притяжения между противоположно заряженными ионами. Экспериментальные данные подчинялись кинетике псевдвторого порядка и изотерме адсорбции Ленгмюра. Результаты анализа морфологии по снимкам показали пористую и гофрированную поверхность композита с размером частиц от 150 до 350 нм, а анализ методом ИК-Фурье показал участие amino- и гидроксильной группы в процессе адсорбции [185].

Авторы работы [186] использовали биоразлагаемый нанокompозит полианилин/декстрин (ПАНИ/ДС) для удаления ионов Cu(II) , Pb(II) и Cd(II) . Были выбраны оптимальные условия, включая дозировку нанокompозита 1 г/л, начальную концентрацию ионов тяжелых металлов 100 мг/л, время контакта 120 минут и pH 3-6. Экспериментальные результаты показывают, что нанокompозит обладает способностью удаления 52% Cu(II) , 48% Pb(II) и 26% Cd(II) . Как показывают данные, из-за меньшего ионного радиуса Cu(II) легче проникает в композитную матрицу по сравнению с Cd(II) и Pb(II) . В результате хелатирования катионов металлов полимерные цепи сжимаются, и доступные координационные центры блокируются после достижения равновесного состояния [186].

Был проведен синтез [187, 188] нанокompозита полианилин/бактериальные внеклеточные полисахариды (ПАНИ/БВП) в качестве адсорбента для удаления красителей реактивного бриллиантового синего R, реактивного оранжевого 16 и ремазола, на котором степень удаления составила 99%, 98% и 99.8%, соответственно. Синтез ПАНИ/БВП и механизм связывания красителей представлены на схеме 8 и 9. Основным механизмом адсорбции основывается на электростатическом взаимодействии между красителем и азотом, присутствующим в полимере.

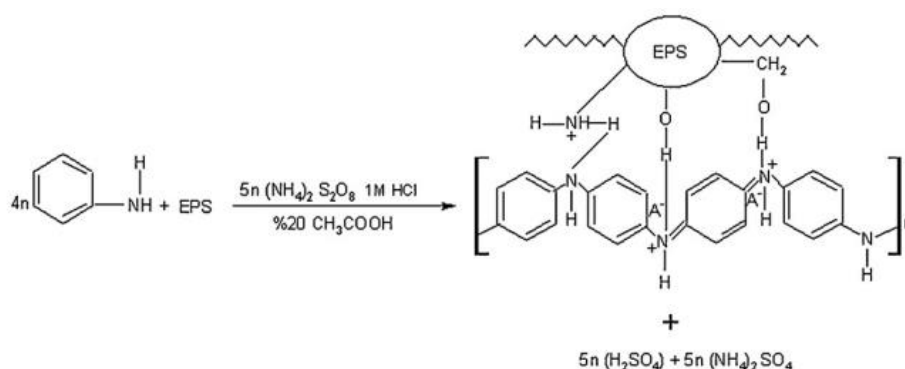


Схема 8. Схема получения композита ПАНИ/БВП [187, 188].

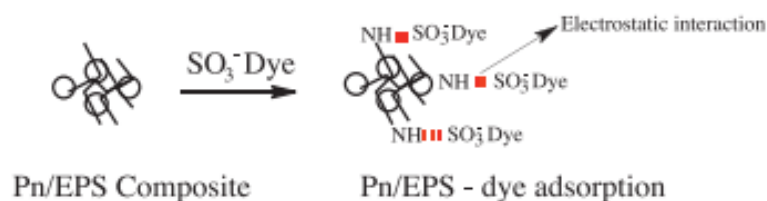


Схема 9. Схематичное изображения электростатического взаимодействия между композитом ПАНИ/БВП и красителем [188].

Авторы работы [189] представили нанокомпозит полианилин/лигноцеллюлоза (ПАНИ/ЛЦ) в качестве адсорбента для удаления красителя КК из водных растворов. В данном исследовании авторы выяснили, что в процессе удаления КК с использованием ПАНИ/ЛЦ наблюдаются различные взаимосвязи между факторами. Они обнаружили, что увеличение рН раствора и начальной концентрации красителя приводит к увеличению процента удаления. Однако, при дальнейшем повышении рН процент удаления снижается. Также было выяснено, что влияние начальной концентрации красителя и температуры взаимодействует антагонистически, однако при перекрестном взаимодействии этих факторов наблюдается синергизм, что приводит к более эффективному удалению красителя. Эти результаты указывают на важность оптимизации параметров процесса для достижения максимальной эффективности удаления красителя КК при использовании ПАНИ/ЛЦ. Максимальная адсорбционная емкость для КК на ПАНИ/ЛЦ составила 1672.5 мг/г при рН 4.29, начальной концентрации красителя 28.5 мг/л и дозировке адсорбента 0.69 г/л [189].

В работе [190] авторы использовали шарики альгината кальция (АК), покрытые нановолокнами полианилина (ПАНИ/АК), для удаления ионов меди и свинца из водных растворов. Эффективность удаления Cu(II) и Pb(II) достигала 90% в широком диапазоне рН от 3 до 7, что демонстрирует высокую эффективность данного композита в процессах сорбции металлов.

В работе [191] исследовали эффективность адсорбции некоторых композитов поли(алкилзамещенный анилин)/хитозан с замещенными анилинами, такими как N-метиланилин, N-этиланилин и 2-этиланилин. Нанокompозит поли(N-этиланилин)/хитозан показал самую высокую способность удаления Cr(VI) с адсорбционной емкостью 229.8 мг/г.

Авторы работы [192] создали нанокompозит поли(п-фенилендиамин)/хитозан (ПпФДА/ХТ) для удаления ионов меди (Cu(II)) из водных растворов. Максимальная адсорбционная способность для Cu(II) составила 650 мг/г при рН 6 и времени контакта 360 минут.

Исследования, представленные выше, демонстрируют потенциал ПАНИ/биополимерных композитов в области адсорбции различных загрязняющих веществ. Эти композиты обладают улучшенными свойствами по сравнению с отдельными компонентами и открывают новые перспективы для применения этих материалов в области материаловедения и наук об окружающей среде.

3.4.2. Композиты ПАНИ/неорганические материалы

Исследования по синтезу нанокompозитов на основе полимеров и неорганических материалов открывают значительные перспективы для их применения в промышленности, особенно в сфере очистки воды. В последнее время особое внимание уделяется разработке композитов на основе ПАНИ и его производных, модифицированных различными неорганическими наночастицами. Эти материалы демонстрируют высокую эффективность в удалении ионов тяжёлых металлов и красителей из водных растворов, что делает их перспективными для широкого использования в процессах водоочистки [193-203].

Для создания эффективных адсорбентов, используемых в процессах очистки воды, были применены различные неорганические наночастицы, такие как многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), графен, оксид графена, оксид циркония, фосфат циркония, Mn_2O_3 , вольфрамолибдофосфат, активированный уголь, а также наночастицы Mg/Al и Sb_2O_3 . Эти наноматериалы в сочетании с ПАНИ использовались для создания нанокомпозитов с высокой сорбционной способностью, что значительно улучшает их эффективность в удалении загрязнителей из водных растворов [195-203].

Gopal и соавторы использовали нанокомпозит на основе активированного угля, покрытого полианилином (ПАНИ/АУ), для удаления красителя прямой красный 23 (DR23) из водных растворов [193]. Было установлено, что адсорбционная способность нанокомпозита ПАНИ/АУ по отношению к красителю DR23 составляет 109.89 мг/г при pH 3. Согласно модели внутрипористой диффузии, основной вклад в процесс адсорбции DR23 на данном нанокомпозите вносит диффузия внутри пор, что подчеркивает важную роль пористой структуры материала в эффективной сорбции красителя [193].

Авторы следующей работы [194] синтезировали композит ПАНИ/ Sb_2O_3 , полученный химической окислительной полимеризацией в присутствии гидроксипропилцеллюлозы для удаления ионов свинца (II) из воды. Показано, что нанокомпозит ПАНИ/ Sb_2O_3 обладает высокой эффективностью удаления свинца(II) (92%) при оптимальных условиях, таких как pH 3, температура 25 °C и время контакта 30 минут [194].

Авторы работы [195] представили нанокомпозит ПАНИ/МУНТ, синтезированный методом окислительной полимеризации *in situ*, допированного додецилбензолсульфокислотой, в качестве эффективного адсорбента для удаления ионов хрома (VI) из воды. Изображения, полученные с помощью СЭМ, показаны на рис. 7. Исследования показали, что при оптимальных условиях, включающих pH 2, концентрацию ионов металлов 100

мг/л, дозировку адсорбента 0.02 г, температуру 30 °С и время контакта 6 часов, максимальная адсорбционная ёмкость составила 55.5 мг/г. Предполагается, что функциональные группы, такие как аминогруппы и иминогруппы, присутствующие на поверхности адсорбента и в его пористой структуре, играют ключевую роль в процессе адсорбции ионов хрома (VI), способствуя его эффективному удалению из раствора [195].

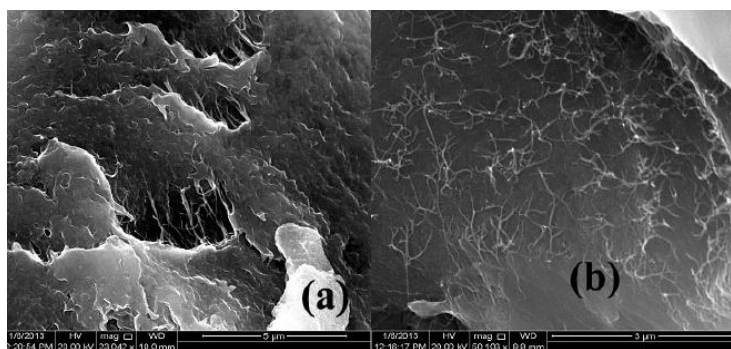


Рис. 7. СЭМ-изображения композита ПАНИ/МУНТ при различном увеличении (а) 23042х, (б) 50103х [195].

Похожие исследования были проведены другими группами ученых [196, 197]. В работе [196] исследовался композит ПАНИ/МУНТ в отношении удаления красителя МО. Максимальная адсорбционная ёмкость составила 149.25 мг/г, а данные лучше всего соответствовали изотерме Ленгмюра. Также было выяснено, что процесс адсорбции является благоприятным, так как значения константы Ленгмюра (R_L) и константы Фрейндлиха ($1/n$) были меньше 1. В ходе исследования была изучена возможность регенерации адсорбента, и результаты показали, что он успешно восстанавливается с использованием 1 М раствора HCl. Авторы работы [197] извлекали композитом ПАНИ/МУНТ краситель ализариновый желтый R из водных растворов. Полученные результаты показали высокую максимальную адсорбционную емкость 884.80 мг/г. Кинетика адсорбции была описана моделью псевдвторого порядка, а изотерма адсорбции лучше всего соответствовала модели Ленгмюра. Термодинамические параметры свидетельствуют о том, что процесс адсорбции является экзотермическим и спонтанным [197].

В работе [198], авторы разработали композит полианилин/углеродные нанотрубки (ПАНИ/УНТ) для увеличения адсорбционной емкости красителя МЗ. Композит показал значительно более высокую равновесную адсорбционную емкость 13.95 мг/г при начальной концентрации МЗ 16 мг/л, по сравнению с чистым ПАНИ, как показано на рис. 8. Наилучшее соответствие адсорбционных процессов наблюдалось с использованием модели Ленгмюра [198].

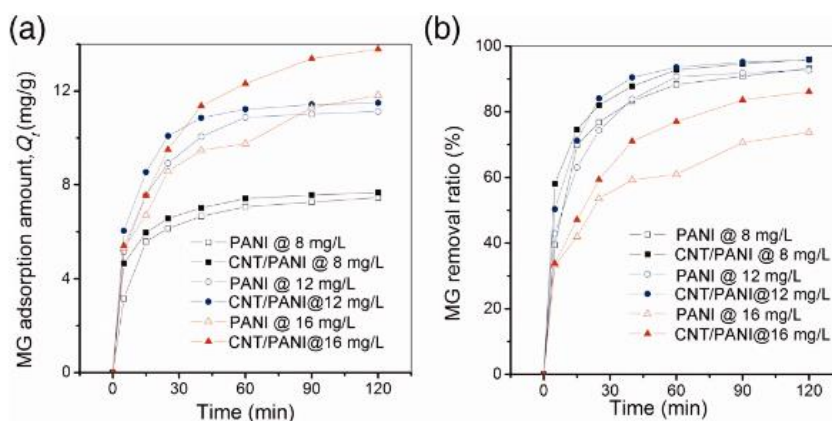


Рис. 8. Адсорбционное поведение чистого ПАНИ и композита ПАНИ/УНТ в растворах МЗ различной концентрации для определения (а) значения сорбционной емкости и (б) процента удаления красителя МЗ в зависимости от времени [198].

Авторы статьи [199] синтезировали нанокompозит ПАНИ/восстановленный оксид графена (ПАНИ/ВОГ) путем полимеризации анилина в присутствии оксида графена и последующего восстановления гидразин гидратом в качестве адсорбента для ионов ртути(II) в водных растворах. Максимальная адсорбционная емкость нанокompозита ПАНИ/ВОГ составила 1000 мг/г при pH 4 [199].

Ряд следующих работ демонстрируют использование металлов и их оксидов для создания композитов на основе ПАНИ [200-203]. Так, авторы работы [200] разработали нанокompозит ПАНИ/ ZrO_2 , синтезированный химическим методом с использованием персульфата аммония в качестве окислителя, для быстрого удаления красителя МС. Были изучены различные факторы, такие как начальная концентрация красителя, температура и

продолжительность контакта. Адсорбционная ёмкость нанокompозита ПАНИ/ ZrO_2 по метиленовому синему, рассчитанная на основе модели Ленгмюра для монослойной адсорбции, составила 77.51 мг/г при исходной концентрации 30 мг/л, дозировке адсорбента 0.01 г, времени контакта 40 минут и температуре 27 °С [200].

В работе [201] исследователи сообщили об успешном удалении ионов тяжёлых металлов, таких как свинец(II), никель(II) и кадмий(II), с использованием нанокompозита на основе полианилина (ПАНИ), легированного Mn_2O_3 . Максимальная адсорбционная ёмкость этого нанокompозита по отношению к ионам свинца(II), никеля(II) и кадмия(II) составила 437 мг/г, 494 мг/г и 480 мг/г соответственно при pH 6, температуре 35 °С, дозировке адсорбента 60 мг и времени контакта 60 минут [201].

Авторы статьи [202] использовали нанокompозит ПАНИ/ α -цирконийфосфат (ПАНИ/ α -ZrP), полученный методом окислительной полимеризации *in situ*, для адсорбции красителя MO из водных растворов. Было показано, что нанокompозит ПАНИ/ α -ZrP обладает высокой адсорбционной емкостью по отношению к MO (377.46 мг/г), превосходящей адсорбционную емкость нанотрубок ПАНИ (254.15 мг/г) и многих других адсорбентов. Адсорбция MO снижается с увеличением pH раствора при значениях pH выше 4, что объясняется электростатическими взаимодействиями между аминными и иминными группами на поверхности ПАНИ/ α -ZrP и молекулами красителя MO [202].

В работе [203] представили органо-неорганический гибридный материал, нанокompозит слоистых двойных гидроксидов ПАНИ/Mg/Al (ПАНИ/СДГ), полученный методом окислительной полимеризации *in situ*, для удаления Cr(VI) из воды. Было показано, что нанокompозит ПАНИ/СДГ обладает высокой способностью удаления Cr(VI) (393.70 мг/г), превосходящей способность удаления Cr(VI) на нанотрубках ПАНИ (198.67 мг/г) и многих других материалов в диапазоне pH от 2.5 до 5.4 при дозировке адсорбента 0.5 г/л и температуре 15 °С [203].

Таким образом, композиты ПАНИ с неорганическими наночастицами демонстрируют высокую адсорбционную емкость и эффективность в удалении различных загрязнителей из воды. Они представляют потенциальный интерес для разработки новых адсорбентов и технологий очистки воды.

3.5. Механизм адсорбции

Механизм адсорбции определяется множеством факторов, таких как наличие функциональных групп в адсорбенте и адсорбате, характеристики поверхности адсорбента, рН среды, а также тип взаимодействий между молекулами адсорбата и адсорбента, включая электростатические силы, хелатообразование и водородные связи [204].

Адсорбция красителей на полианилине (ПАНИ) и его производных может происходить через механизмы физической, химической адсорбции или их сочетание. Взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом включают π - π -взаимодействия, электростатическое притяжение и образование водородных связей, что обеспечивает высокую эффективность сорбции. Изменение рН среды также может оказывать влияние на адсорбцию красителей на ПАНИ, регулируя взаимодействия через π - π -связи и электростатические силы [205, 206].

Различные исследования, подкрепленные анализом спектров FTIR, помогают более полно понять механизм адсорбции красителей на ПАНИ и его композитах. Они подтверждают, что адсорбция происходит через различные типы взаимодействий, включая π - π -связи, электростатическое притяжение и химическую связь. Например, исследование, проведенное в работе [207] предложило комбинацию электростатического взаимодействия, π - π -взаимодействия и водородных связей в процессе адсорбции алмазного зеленого красителя ПАНИ и композитом ПАНИ/листья альстони. Взаимодействие осуществляется через образование водородных связей между иминными и аминными функциональными группами ПАНИ. Сопряженная структура ПАНИ взаимодействует с ароматическими кольцами красителя

через π - π -связи, а электростатическое притяжение происходит между положительно заряженной основной цепью ПАНИ и противоионом в соли красителя [207].

В работе [208] было показано, что в кислых средах сульфонирующая группа красителя ОЖ ионизируется, превращаясь в анионную форму, которая электростатически притягивается к положительно заряженным функциональным группам ПАНИ. В основных средах происходит блокирование диссоциации функциональных групп в красителе, что препятствует химическому взаимодействию с ПАНИ.

Другое исследование [209] изучало механизм взаимодействия катионных и анионных красителей с различными функциональными группами ПАНИ с использованием FTIR-анализа. Адсорбция кристаллического фиолетового происходит благодаря π - π -взаимодействию между ароматическими π -электронами ПАНИ и ароматическим кольцом красителя. Адсорбция метилового оранжевого объясняется совокупным влиянием нескольких факторов, включая π - π -взаимодействие, кислотно-основное взаимодействие по Льюису и водородные связи, которые возникают между функциональными группами полианилина (ПАНИ) и молекулами красителя. Эти взаимодействия способствуют эффективной адсорбции метилоранжа на поверхности адсорбента [209].

Адсорбция ионов металлов на ПАНИ может осуществляться через ионообмен, комплексообразование, хелатообразование или физическую адсорбцию. Взаимодействие между ПАНИ и ионами металлов может происходить через функциональные группы на ПАНИ, которые способны образовывать комплексы или координационные связи с ионами металлов. Также поверхностные свойства ПАНИ и изменение pH среды могут влиять на процесс адсорбции ионов металлов [210-215].

Авторы работы [210] показывают, что процесс адсорбции шестивалентного хрома на ПАНИ и его композитах может быть объяснен следующей цепочкой реакций: сначала анионы хрома электростатически

взаимодействуют с положительно заряженными аминогруппами ПАНИ. Затем происходит ионный обмен, в результате которого анион хрома замещает допант, уравнивающий положительный заряд ПАНИ (схема 10). Контакт с полимером приводит к восстановлению шестивалентного хрома в трехвалентное состояние, более безопасное и менее токсичное [210].

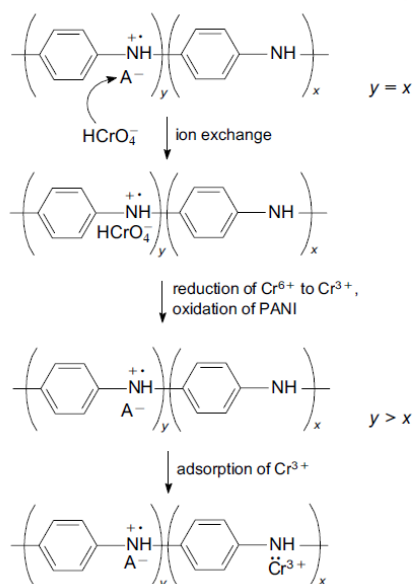


Схема 10. Предполагаемый механизм удаления Cr(VI) на ПАНИ [210].

Также известно, что катионы тяжелых металлов, таких как Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} и другие, могут эффективно адсорбироваться электропроводящими полимерами, благодаря взаимодействию с аминогруппами полимера через связывание с неподеленной электронной парой азота [211, 212].

В работе [213] описывается, что адсорбция ионов серебра на поли(N-метиланилине) (ПНМА) включает несколько механизмов, таких как поверхностная физическая адсорбция, хелатообразование, ионный обмен и окислительно-восстановительная адсорбция. Возможный механизм, представленный на схеме 11, заключается в следующем: на первом этапе быстрая физическая сорбция происходит благодаря слабым силам Ван-дер-Ваальса. Это связано с наличием большого числа активных центров адсорбции на поверхности нановолокон ПНМА и их самоорганизующихся микросфер с шероховатой поверхностью, что обеспечивает большое количество мест для связывания ионов серебра. Во-вторых, ионы серебра хелатируются с N-

содержащими группами цепей ПНМА с образованием между ними устойчивого комплекса. Ионообменная адсорбция также существует за счет ионного обмена между ионами серебра и активными протонами в цепях ПНМА, и это можно подтвердить по снижению pH раствора ионов серебра в процессе адсорбции. В-третьих, часть N-содержащих групп участвовала в окислительно-восстановительной адсорбции [214, 215], что требует относительно больших затрат времени. В процессе сорбции группы $-NH^+$ и бензоидные кольца ПНМА окисляются до групп $-N=$ и хиноидных колец соответственно, наряду с восстановлением ионов серебра до нанокристаллов серебра [216].

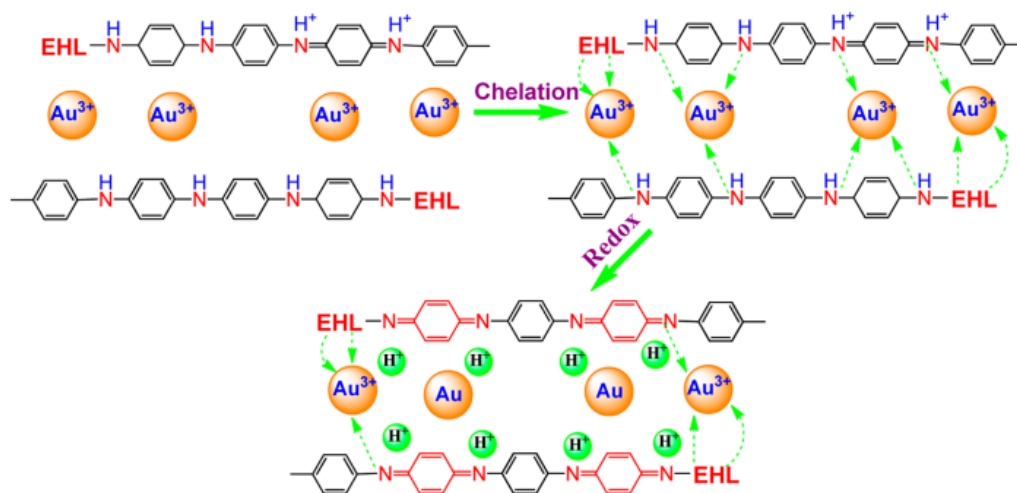


Схема 11. Возможный механизм сорбции ионов $Au(III)$ на композите ПАНИ [215].

Кроме того, свойства поверхности ПАНИ, такие как степень пористости, поверхностная заряженность, химический состав и структура поверхности, также играют важную роль в процессе адсорбции красителей и ионов металлов. Например, поверхностные группы на ПАНИ могут предоставлять активные центры для образования химических связей или комплексов с адсорбатами.

Размер и морфология полианилиновых материалов оказывают значительное влияние на их способность к адсорбции красителей и ионов металлов. Увеличение поверхностного объема или наличие большего числа

активных центров на материале могут привести к увеличению площади поверхности доступной для взаимодействия с адсорбатами [214].

Размер частиц адсорбентов имеет большое значение, поскольку большая поверхность может обеспечить большее количество активных мест для адсорбции загрязнителей. Например, наночастицы ПАНИ с меньшим диаметром обладают большей поверхностной площадью по сравнению с более крупными частицами, что способствует увеличению количества активных центров и повышает адсорбционные свойства материала [217-220].

Морфология ПАНИ также может влиять на его адсорбционные свойства. Например, материалы на основе ПАНИ с пористой структурой имеют большую поверхность и объем пор, что позволяет эффективно улавливать и удерживать адсорбаты. Пористые структуры могут обеспечить механизмы диффузии и взаимодействия между адсорбатами и поверхностью материала, что способствует улучшению адсорбции красителей и ионов металлов [221]. Увеличение размеров и формирование пористой структуры полианилиновых материалов значительно повышает их удельную поверхность и количество активных центров, что способствует улучшению адсорбционной эффективности. Благодаря этому ПАНИ и его производные находят широкое применение в качестве эффективных адсорбентов для удаления красителей и ионов металлов из различных водных сред, демонстрируя высокие показатели очистки.

Понимание этих механизмов адсорбции на ПАНИ и его производных является важным для разработки эффективных методов удаления красителей и ионов металлов из различных водных растворов. Исследования в этой области позволят лучше понять взаимодействия между ПАНИ и адсорбатами, а также оптимизировать процессы адсорбции для различных применений.

Заключение по литературному обзору

ПАНИ признан одним из наиболее перспективных проводящих полимеров благодаря своим уникальным электрическим и химическим свойствам, а также высокой способности к модификации. Эти особенности делают ПАНИ универсальным материалом для применения в различных областях, включая адсорбцию загрязнителей, сенсоры и электрохимические устройства.

Рассмотрение возможностей ПАНИ началось с анализа разнообразных методов его химической и физической модификации. Эти методы включают сополимеризацию с другими мономерами, введение различных функциональных групп и использование наночастиц для создания композитных материалов. Такие модификации позволяют значительно улучшить механические, термические и химические свойства ПАНИ, расширяя тем самым спектр его применения в различных областях, включая очистку воды.

Вторая часть обзора посвящена исследованию адсорбционных свойств ПАНИ и его производных. Было подчеркнуто, что благодаря модификациям, эти материалы могут демонстрировать высокую эффективность в улавливании и удержании тяжелых металлов и органических красителей. Изучение композитных и нанокompозитных адсорбентов на основе ПАНИ показало, что добавление наночастиц может существенно увеличить поверхность контакта адсорбента с загрязняющими веществами, что способствует улучшению адсорбционных характеристик.

В заключение следует отметить, что разработка и тестирование новых материалов на основе модифицированного ПАНИ остаётся актуальной и перспективной областью научных исследований. Продолжающиеся работы по улучшению и оптимизации адсорбционных свойств таких материалов обещают открыть новые возможности для более эффективной и устойчивой очистки воды от различных типов загрязнений.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и материалы

Анилин ($C_6H_5NH_2$) квалификации «х.ч.» для синтеза ПАНИ подвергали перегонке под вакуумом в атмосфере азота, отбирая фракцию с температурой кипения 62-64 °С (при давлении 10 мм рт. ст.), и использовали свежеперегнанный продукт с показателем преломления $n_D^{20} = 1.583$. По аналогичной методике очищали и другие мономеры: 2-метиланилин, 2-метоксианилин, 2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилин, 2-[циклогексен-2-ил]анилин.

Персульфат аммония (ПСА), соляная кислота (HCl), гидроксид натрия, метиловый оранжевый (молекулярная масса 327.33 г/моль, λ_{max} : 464 нм), хитозан, углеродные нанотрубки и дихромат калия использовались без дополнительной очистки в том виде, в котором были получены.

2.2. Приборы и оборудование

Регистрация спектров УФ проводилась в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм на спектрофотометре Shimadzu 2600i. Для проведения инфракрасной спектроскопии использовался инфракрасный спектрометр Shimadzu IR-Prestige-21 с Фурье-преобразованием. Измерения проводились при комнатной температуре. Инфракрасная спектроскопия позволяет исследовать взаимодействие вещества с инфракрасным излучением и получить информацию о его молекулярной структуре и функциональных группах. Для изготовления образцов использовался метод прессования, где исследуемые порошки смешивались с KBr. Концентрация образца в KBr составляла примерно 0.5-1% по массе. Прессование позволяет получить гомогенный образец с равномерным распределением исследуемого вещества в матрице KBr. Это позволяет получить надежные результаты измерений и обеспечить сравнение спектров различных образцов.

Регистрация рентгеновских дифракционных спектров проводилась на настольном порошковом рентгеновском дифрактометре TDM-20. В ходе измерений применялось напряжение 30 кВ и ток 20 мА. Дифрактометр

позволяет определить кристаллическую структуру материалов, исследуя взаимодействие рентгеновского излучения с атомными плоскостями вещества. Этот метод позволяет выявить фазовый состав, размер кристаллитов и степень их упорядоченности. Для проведения измерений образцы были приготовлены в виде порошков, что обеспечивает равномерное распределение частиц и точное получение дифракционных данных. Применение порошкового рентгеновского дифрактометра TDM-20 обеспечивает высокую чувствительность и точность получаемых данных, что имеет ключевое значение при анализе кристаллической структуры и изучении материалов на молекулярном уровне. Этот инструмент позволяет детально исследовать особенности кристаллических фаз и их изменения.

Элементный анализ проводился на приборе SDCHN636, где содержание углерода и водорода в образцах определялось методом инфракрасного поглощения. Этот метод обеспечивает высокую точность измерений, основанную на характеристическом взаимодействии этих элементов с инфракрасным излучением, что позволяет надежно оценивать их концентрации в исследуемых материалах. Содержание азота определялось методом теплопроводности, при котором измеряется изменение теплопроводности газа после его взаимодействия с образцом, что даёт возможность точно определить концентрацию азота в исследуемом материале. Такой подход обеспечивает высокую точность и воспроизводимость измерений, позволяя проводить детальный элементный анализ различных образцов и получать надежные данные о их химическом составе.

Анализ размера частиц полимеров и композитов проводился с использованием лазерного дифрактометра SALD-7101. Этот прибор позволяет точно определить распределение размеров частиц в образцах путём анализа дифракции лазерного света, проходящего через суспензию частиц в дистиллированной воде, которая выступает в роли фона. Дистиллированная вода обеспечивает оптимальные условия для прохождения лазерных лучей и минимизирует погрешности, связанные с присутствием примесей.

Ультразвуковая ванна ПСБ-2828-05, объемом 2.8 литра 28 кГц использовалась при синтезе композитов производных полианилина с УНТ.

2.3. Методики получения полимеров и композитов

2.3.1. Получение полимеров

Полианилин. Полианилин синтезировали методом окислительной полимеризации анилина под действием ПСА в водном растворе 0.2 М HCl. Предварительно приготовили растворы 1.86 г анилина в 50 мл 0.2 М HCl и 2.28 г персульфата аммония в 50 мл 0.2 М HCl. Затем медленно, при комнатной температуре, приливали раствор ПСА к раствору солянокислого анилина при непрерывном перемешивании. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 24 часов и постоянном перемешивании. Побочные продукты реакции удаляли путём многократного промывания осадка раствором 0.2 М HCl, этиловым спиртом и бидистиллированной водой последовательно. Затем отфильтрованный полимер сушили в вакууме в течение 3 часов при температуре 40°C [222].

Поли[2-метиланилин] был получен подобным образом с тем отличием, что готовили растворы 2.14 г 2-метиланилина в 100 мл 0.2 М HCl и 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl. Затем медленно, при комнатной температуре, приливали раствор ПСА к раствору солянокислого 2-метиланилина при непрерывном перемешивании. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 24 часов и постоянном перемешивании. Обработку полимера производили аналогично методике полианилина, представленной выше.

Поли[2-метоксианилин] был получен подобным образом с тем отличием, что готовили растворы 2.46 г 2-метоксианилина в 100 мл 0.2 М HCl и 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl. Затем медленно, при комнатной температуре, приливали раствор ПСА к раствору солянокислого 2-метоксианилина при непрерывном перемешивании. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 24 часов и постоянном перемешивании. Обработку полимера производили аналогично методике полианилина, представленной выше.

Поли[2-{1-метил-2-бутен-1-ил}анилин] был получен подобным образом с тем отличием, что готовили растворы 3.22 г 2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилина в 100 мл 0.2 М HCl и 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl (приложение 1) [223]. Затем медленно, при комнатной температуре, приливали раствор ПСА к раствору солянокислого 2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилина при непрерывном перемешивании. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 24 часов и постоянном перемешивании. Обработку полимера производили аналогично методике полианилина, представленной выше.

Поли[2-{циклогексен-2-ил}анилин] был получен подобным образом с тем отличием, что готовили растворы 3.46 г 2-[циклогексен-2-ил]анилина в 100 мл 0.2 М HCl и 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl. Затем медленно, при комнатной температуре, приливали раствор ПСА к раствору солянокислого 2-[циклогексен-2-ил]анилина при непрерывном перемешивании. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 24 часов и постоянном перемешивании. Обработку полимера производили аналогично методике полианилина, представленной выше.

2.3.2. Получение композитов с серой

Полианилин/сера. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 1, 5 и 10 г раствора CaS₅. Растворы оставляли перемешиваться 1 час. К данным растворам прилили 1.86 гр анилина и перемешивали до полного растворения мономера. Затем к полученным растворам медленно, при постоянном перемешивании, добавляли раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА, растворённого в 100 мл 0.2 М HCl. Реакция протекала при комнатной температуре, а смесь оставляли на перемешивание на протяжении суток. Продукты реакции были отфильтрованы и последовательно промыты: сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Осадки сушили в вакууме при 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-метиланилин]/сера. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 1, 5 и 10 г раствора CaS₅. Растворы оставляли

перемешиваться 1 час. К подготовленным растворам добавили 2.14 г 2-метиланилина, после чего перемешивали до полного растворения мономера. Далее, при постоянном перемешивании, медленно вводили раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl. Реакция протекала при комнатной температуре, а смесь оставляли перемешиваться в течение суток. Образовавшиеся продукты были отфильтрованы и промыты поочередно: сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом, и в завершение дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшиеся осадки высушивали в вакуумной сушилке при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-метоксианилин]/сера. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 1 и 5 г раствора CaS₅. Растворы оставляли перемешиваться 1 час. К данным растворам прилили 2.46 г 2-метоксианилина и перемешивали до полного растворения мономера. Затем к полученным растворам, при постоянном перемешивании, медленно добавляли раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М раствора HCl. Реакция протекала при комнатной температуре, а смесь оставляли перемешиваться в течение 24 часов. После этого продукты реакции отфильтровывали и промывали в несколько этапов: сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом, и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Полученные осадки сушили в вакууме при 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-{1-метил-2-бутен-1-ил}анилин]/сера. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 1, 5 и 10 г раствора CaS₅. Растворы оставляли перемешиваться 1 час. К данным растворам прилили 3.22 г 2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилина и перемешивали до полного растворения мономера. Затем к полученным растворам медленно, при постоянном перемешивании, был добавлен раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл раствора 0.2 М HCl. Реакция происходила при комнатной температуре. Смесь была оставлена при постоянном перемешивании в течение

суток. Продукты реакции были отфильтрованы и промыты сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшиеся осадки были высушены в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-{циклогексен-2-ил}анилин]/сера. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 1 и 5 г раствора CaS₅. Растворы оставляли перемешиваться 1 час. К данным растворам прилили 3.46 г 2-[циклогексен-2-ил]анилина и перемешивали до полного растворения мономера. Затем к полученным растворам медленно, при постоянном перемешивании, был добавлен раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл раствора 0.2 М HCl. Реакция происходила при комнатной температуре. Смесь была оставлена при постоянном перемешивании в течение суток. Продукты реакции были отфильтрованы и промыты сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшиеся осадки были высушены в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

2.3.3. Получение композитов с хитозаном

Полианилин/хитозан. Растворили 1.86 г анилина в 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М. После тщательного размешивания в раствор было добавлено 0.5, 1, 1.5 г хитозана. Растворы оставляли перемешиваться 1 час. Затем к полученным растворам медленно, при постоянном перемешивании, был добавлен раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл раствора 0.2 М HCl. Реакция происходила при комнатной температуре. Смесь была оставлена при постоянном перемешивании в течение суток. Продукты реакции были отфильтрованы и промыты сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшиеся осадки были высушены в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-метиланилин]/хитозан. Растворили 2.14 г 2-метиланилина в 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М. После тщательного

размешивания в раствор было добавлено 0.5, 1, 1.5 г хитозана. Растворы оставляли перемешиваться 1 час. К полученным растворам медленно, при непрерывном перемешивании, добавляли раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М раствора HCl. Реакция проводилась при комнатной температуре, и смесь оставляли под перемешиванием на сутки. Продукты реакции были отфильтрованы и последовательно промыты: сначала 0.2 М раствором HCl, затем этанолом, и, наконец, дистиллированной водой до тех пор, пока фильтрат не стал прозрачным. Полученные осадки высушивали в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-метоксианилин]/хитозан. Растворили 2.46 г 2-метоксианилина в 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М. После тщательного размешивания в раствор было добавлено 0.5, 1, 1.5 г хитозана. Растворы оставляли перемешиваться 1 час. Затем к полученным растворам, при постоянном перемешивании, медленно добавляли раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl. Реакция проводилась при комнатной температуре, и смесь оставляли при перемешивании в течение суток. Полученные продукты были отфильтрованы и промыты в несколько этапов: сначала 0.2 М раствором HCl, затем этанолом, и, наконец, дистиллированной водой, пока фильтрат не стал прозрачным. Оставшиеся осадки сушили в вакууме при температуре 40°C на протяжении 3-4 часов.

Поли[2-{1-метил-2-бутен-1-ил}анилин]/хитозан. Растворили 3.22 г 2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилина в 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М. После тщательного размешивания в раствор было добавлено 1 г хитозана. Раствор оставляли перемешиваться 1 час. К полученному раствору медленно, при постоянном перемешивании, добавляли раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl. Реакция проходила при комнатной температуре, и смесь оставляли на перемешивание на сутки. После этого продукт реакции был отфильтрован и последовательно промыт: сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и дистиллированной водой до получения

прозрачного фильтрата. Оставшийся осадок сушили в вакууме при 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-{циклогексен-2-ил}анилин]/хитозан. В 100 мл 0.2 М раствора HCl растворили 3.46 г 2-[циклогексен-2-ил]анилина. После тщательного перемешивания в раствор добавили 1 г хитозана и оставили смесь на перемешивание в течение 1 часа. Затем, при постоянном перемешивании, медленно добавили раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl. Реакция проходила при комнатной температуре, а смесь оставляли перемешиваться на протяжении суток. Продукт реакции был отфильтрован, последовательно промыт 0.2 М раствором HCl, затем этанолом и дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Осадок высушили в вакууме при 40°C на протяжении 3-4 часов.

2.3.4. Получение композитов с углеродными нанотрубками

Полианилин/УНТ. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 0.0186 и 0.093 г УНТ, что составляет 1 и 5% от массы мономера соответственно. Полученный раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию в течение 60 минут в специальной ультразвуковой ванне. К данным растворам прилили 1.86 гр анилина и перемешивали до полного растворения мономера. Полученную смесь охладили на ледяной бане до 6°C и медленно, при постоянном перемешивании, был добавлен раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл раствора 0.2 М HCl. Спустя 1 час полимеризации, реакцию оставляли протекать при комнатной температуре. Смесь была оставлена при постоянном перемешивании в течение суток. Продукты реакции были отфильтрованы и промыты сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшиеся осадки были высушены в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-метиланилин]/УНТ. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 0.0214 и 0.107 г УНТ, что составляет 1 и 5% от массы мономера соответственно. Полученный раствор был подвергнут

ультразвуковому воздействию в течение 60 минут в специальной ультразвуковой ванне. К данным растворам прилили 2.14 г 2-метиланилина и перемешивали до полного растворения мономера. Полученную смесь охладили на ледяной бане до 6°C и медленно, при постоянном перемешивании, был добавлен раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл раствора 0.2 М HCl. Спустя 1 час полимеризации, реакцию оставляли протекать при комнатной температуре. Смесь была оставлена при постоянном перемешивании в течение суток. Продукты реакции были отфильтрованы и промыты сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшиеся осадки были высушены в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-метоксианилин]/УНТ. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 0.0246 и 0.123 г УНТ, что составляет 1 и 5% от массы мономера соответственно. Полученный раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию в течение 60 минут в специальной ультразвуковой ванне. К данным растворам прилили 2.46 г 2-метоксианилина и перемешивали до полного растворения мономера. Полученную смесь охладили на ледяной бане до 6°C и медленно, при постоянном перемешивании, был добавлен раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл раствора 0.2 М HCl. Спустя 1 час полимеризации, реакцию оставляли протекать при комнатной температуре. Смесь была оставлена при постоянном перемешивании в течение суток. Продукты реакции были отфильтрованы и промыты сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшиеся осадки были высушены в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-{1-метил-2-бутен-1-ил}анилин]/УНТ. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 0.161 г УНТ, что составляет 5% от массы мономера. Полученный раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию в течение 60 минут в специальной ультразвуковой ванне. К данному раствору прилили 3.22 г 2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилина и

перемешивали до полного растворения мономера. Полученную смесь охладили на ледяной бане до 6°C и медленно, при постоянном перемешивании, был добавлен раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл раствора 0.2 М HCl. Спустя 1 час полимеризации, реакцию оставляли протекать при комнатной температуре. Смесь была оставлена при постоянном перемешивании в течение суток. Продукт реакции был отфильтрован и промыт сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшийся осадок был высушен в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Поли[2-{циклогексен-2-ил}анилин]/УНТ. К 100 мл раствора HCl с концентрацией 0.2 М было добавлено 0.173 г УНТ, что составляет 5% от массы мономера. Полученный раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию в течение 60 минут в специальной ультразвуковой ванне. К данному раствору прилили 3.46 г 2-[циклогексен-2-ил]анилина и перемешивали до полного растворения мономера. Полученную смесь охладили на ледяной бане до 6°C и медленно, при постоянном перемешивании, был добавлен раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл раствора 0.2 М HCl. Спустя 1 час полимеризации, реакцию оставляли протекать при комнатной температуре. Смесь была оставлена при постоянном перемешивании в течение суток. Продукт реакции был отфильтрован и промыт сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Оставшийся осадок был высушен в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

2.4. Изучение адсорбции полимерных материалов

Были исследованы сорбционные свойства синтезированных образцов в отношении ионов шестивалентного хрома, а также в отношении органического анионного красителя МО.

Выбор красителя МО обусловлен его широким применением и доступностью. МО является анионным азо-красителем, содержащим сульфогруппы и карбоксильные группы. Ионы шестивалентного хрома являются одними из

наиболее распространенных и токсичных загрязнителей в окружающей среде. Они встречаются в различных промышленных отходах, таких как сточные воды, отходы от обработки металлов, электронной и химической промышленности. Хром(VI) известен своей высокой токсичностью и канцерогенными свойствами, поэтому его эффективное удаление из водных ресурсов является критической задачей в области охраны окружающей среды.

Для измерения концентрации загрязнителей использовали спектроскопию видимого света на приборе Shimadzu 2600i при максимальной длине волны (λ_{\max}) 464 и 350 нм для MO и Cr(VI) соответственно. Для калибровки прибора готовили ряд стандартных образцов с известными концентрациями поглощающего вещества и измеряли значения адсорбции для каждой концентрации. Затем, используя эти значения концентраций и соответствующие им значения адсорбции, построили калибровочный график, позволяющий определить концентрацию поглощающего вещества в неизвестных образцах на основе измеренных значений адсорбции.

Для проведения эксперимента смешивали 50 мл раствора загрязнителя заданной исходной концентрации, pH и температуры, а затем добавляли определенное количество адсорбента. Раствор перемешивали в течение времени, необходимого для адсорбции. После этого пробу раствора фильтровали, и концентрацию вещества определяли по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Эффективность адсорбции загрязнителя рассчитывали по следующему уравнению:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0}, \quad (1)$$

где C_0 и C_t — начальная концентрация и концентрация вещества в момент времени t соответственно (мг/л), а R — эффективность адсорбции (%).

Количество растворённого вещества, адсорбированного на полимере в равновесии (Q_e) и в момент времени t (Q_t), рассчитывали с использованием следующих уравнений:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M}, \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M}, \quad (3)$$

где C_e — концентрация в равновесии (мг/л), C_t — концентрация в момент времени t (мг/л), V — объем раствора (л), M — масса адсорбента (г).

Адсорбционные модели

Изотерма адсорбции

Изотерма адсорбции представляет собой математическое выражение, описывающее равновесие адсорбции в системе. Для анализа экспериментальных данных, связанных с адсорбцией частиц (адсорбатов) на поверхности адсорбента, часто применяются различные модели адсорбции, включая уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [43-52, 57, 58, 63]. Эти модели помогают описывать механизмы взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, а также предсказывать сорбционные характеристики системы.

Уравнение Ленгмюра описывает адсорбционный процесс, предполагая, что теплота адсорбции остаётся постоянной по мере увеличения покрытия поверхности. Эта модель основана на предположении о мономолекулярной адсорбции на гомогенной поверхности, где молекулы адсорбата равномерно распределяются, занимая активные центры с одинаковой энергией. Межмолекулярные взаимодействия при этом не учитываются. Линеаризованная форма уравнения Ленгмюра выражается следующим образом [57, 64]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L}, \quad (4)$$

где Q_e — количество растворённого вещества, адсорбированного на полимере в равновесии (мг/г), Q_m — адсорбционная ёмкость монослоя по Ленгмюру (мг/г), C_e — равновесная концентрация растворённого вещества (мг/л), а K_L — константа Ленгмюра (л/мг). Константа Ленгмюра характеризует степень взаимодействия между адсорбатом и поверхностью адсорбента и связана с энергией адсорбции, отражая, насколько прочно молекулы

удерживаются на поверхности адсорбента. Значение константы Ленгмюра определяется экспериментально для конкретной системы адсорбат-адсорбент. Более высокое значение K_L указывает на более сильное взаимодействие между адсорбатом и поверхностью адсорбента, что свидетельствует о более высокой энергии адсорбции и более интенсивной адсорбции на поверхности.

Характерной особенностью изотермы Ленгмюра является наличие параметра, известного как коэффициент разделения (R_L), который определяется следующим уравнением [57, 63]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}, \quad (5)$$

где C_0 – исходная концентрация растворенного вещества (мг/л). Значение коэффициента разделения указывает на тип изотермы, что отражает свойства адсорбционного процесса. В частности, значение $R_L > 1$ свидетельствует о неблагоприятных условиях адсорбции, $R_L = 1$ указывает на линейный характер, $0 < R_L < 1$ говорит о благоприятных условиях, а $R_L = 0$ отражает необратимую адсорбцию.

Изотерма Фрейндлиха описывает процесс многослойной адсорбции на гетерогенной поверхности, где активные центры обладают различной энергией, распределённой экспоненциально. В процессе адсорбции сначала заполняются центры с максимальной энергией, а затем происходит постепенное заполнение менее активных центров. Линеаризованная форма уравнения изотермы Фрейндлиха выражается следующим образом:

$$\ln Q_e = \frac{\ln C_e}{n} + \ln K_F, \quad (6)$$

где Q_e – количество растворенного вещества, адсорбированного на полимере в равновесии (мг/г), C_e — равновесная концентрация растворенного вещества (мг/л), а K_F и n – параметры уравнения Фрейндлиха. Параметр K_F характеризует адсорбционную способность адсорбента, а параметр n указывает на степень неоднородности системы. Чем выше значение n , тем более гетерогенной является поверхность адсорбента. В большинстве адсорбционных систем значение n обычно превышает единицу. В

благоприятных условиях адсорбции параметр Фрейндлиха обычно находится в диапазоне от 1 до 10. При $n = 1$ адсорбция линейна, что означает одинаковую энергию адсорбции для всех активных центров (гомогенная система). Чем выше значение n , тем сильнее система отклоняется от линейного поведения, и взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом становится более сильным. Когда значение параметра n превышает 10, система приближается к необратимому состоянию, где растворенное вещество сильно связывается с поверхностью, и адсорбция имеет характер хемосорбции.

Кинетика адсорбции

Кинетика адсорбции изучает скорость и механизмы, по которым адсорбат переходит из жидкой или газовой фазы на поверхность адсорбента и становится привязанным к ней. Этот процесс включает в себя диффузию адсорбата через пограничный слой и взаимодействие с поверхностью адсорбента. Изучение кинетики адсорбции позволяет понять, как быстро достигается равновесие между адсорбатом и адсорбентом, а также определить скорость процесса. Для описания процесса адсорбции существует несколько различных кинетических моделей, которые находят широкое применение. Одними из наиболее часто используемых кинетических моделей для описания адсорбции являются модели псевдопервого и псевдвторого порядка.

Модель псевдопервого порядка основывается на предположении, что скорость адсорбции пропорциональна разности между начальной концентрацией адсорбата в растворе и его текущей концентрацией на поверхности адсорбента. Это указывает на зависимость скорости от количества оставшегося на поверхности свободного места для адсорбции [224]. Уравнение этой модели записывается следующим образом:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1 t}{2,303} , \quad (7)$$

где Q_e и Q_t – сорбционная ёмкость в состоянии равновесия и в момент времени t (мг/г), k_1 - константа скорости псевдопервого порядка (1/мин). Анализ экспериментальных данных в рамках модели кинетики псевдопервого

порядка может быть проведен путем построения кривых в координатах логарифма разности между начальной и текущей концентрацией адсорбата ($\log(Q_e - Q_t)$ от t). Этот подход позволяет получить ценную информацию о природе взаимодействий между сорбатом и сорбентом, а также помогает определить, какие взаимодействия преобладают в системе — сорбат-сорбент или сорбат-сорбат. Это важно для понимания механизма адсорбции и оптимизации условий сорбции.

Другой популярной моделью является *модель псевдвторого порядка*. В 1998 году Хо и Маккей опубликовали исследование, посвящённое кинетике адсорбции ионов двухвалентных металлов на торфе [225]. Адсорбция в этом случае обусловлена образованием химических связей между ионами металлов и полярными карбонильными, карбоксильными и спиртовыми функциональными группами торфа. Для описания адсорбции в работе применялось уравнение кинетики второго порядка с ключевым предположением, что стадией, ограничивающей скорость процесса, является электростатическое взаимодействие между функциональными группами торфа и ионами металлов.

Уравнение этой модели выглядит следующим образом:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (8)$$

где Q_e и Q_t – сорбционная ёмкость в состоянии равновесия и в момент времени t (мг/г), k_2 - константа скорости псевдвторого порядка (г·мин/мг). Модель псевдвторого порядка предполагает, что процесс адсорбции контролируется взаимодействием адсорбата с поверхностью адсорбента и наличием свободных активных центров на поверхности. Эта модель широко используется для описания адсорбции различных растворённых веществ, так как она учитывает как концентрацию адсорбата, так и характеристики адсорбента, что позволяет более точно моделировать процессы, особенно в случаях, когда хемосорбция играет важную роль. Это делает ее полезной для изучения кинетики адсорбции в разных условиях. Однако следует отметить,

что модель псевдвторого порядка имеет свои ограничения и может быть не применима в некоторых случаях. Поэтому выбор кинетической модели должен основываться на характеристиках конкретной системы адсорбции и проверке соответствия экспериментальных данных модельным уравнениям.

Эти уравнения широко применяются для описания процессов адсорбции таких веществ, как красители и ионы тяжёлых металлов, из сточных вод с использованием различных адсорбентов. Их универсальность позволяет эффективно моделировать процессы очистки воды, подбирая подходящие материалы для сорбции и прогнозируя их эффективность в различных условиях [92-134, 142-221].

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Получение полимеров

Известно, что физико-химические свойства ПАНИ и его производных критически зависят от условий синтеза. Незначительные изменения параметров получения влияют на морфологию, электропроводность и степень полимеризации ПАНИ. Как известно, при окислительной полимеризации анилина образуются различные окислительно-восстановительные формы ПАНИ, каждая из которых обладает уникальными физико-химическими свойствами и спектральными характеристиками.

Основными формами ПАНИ (схема 12) являются лейкоэмеральдиновая форма (полностью восстановленная), которая характеризуется бесцветным или светло-желтым цветом и низкой проводимостью; эмеральдиновая форма (полуокисленная, проводящая), которая имеет зеленый цвет и высокую проводимость; и пернигранилиновая форма (полностью окисленная), проявляющая синий или фиолетовый цвет и низкую проводимость. Переходы между этими формами зависят от условий среды, таких как pH и присутствие окислителей или восстановителей:

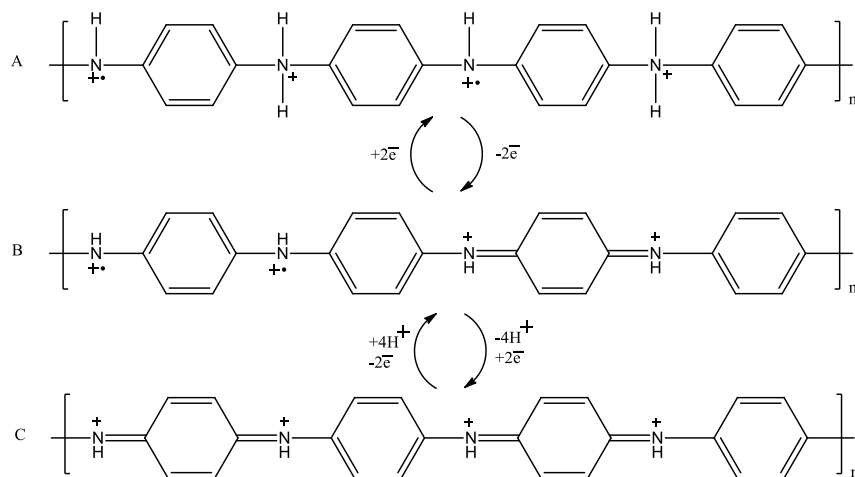


Схема 12. Окислительно-восстановительные переходы ПАНИ:

А- лейкоэмеральдин, В- эмеральдин, С- пернигранилин.

Мы провели окислительную полимеризацию анилина персульфатом аммония ((NH₄)₂S₂O₈, ПСА) в водном растворе соляной кислоты (HCl), где кислота одновременно выступала в качестве допирующего агента при синтезе

(схема 13). Для этого были приготовлены растворы: 1.86 г анилина в 50 мл 0.2 М НСl и 2.28 г персульфата аммония в 50 мл 0.2 М НСl, что соответствует мольному соотношению между мономером и окислителем 1:1. Затем раствор ПСА медленно приливался к раствору анилина при непрерывном перемешивании. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 24 часов с постоянным перемешиванием. После завершения реакции смесь отфильтровывали на бумажном фильтре, а побочные продукты удаляли многократной промывкой осадка соляной кислотой 0.2 М, этиловым спиртом и бидистиллированной водой до нейтрального рН фильтрата. Затем отфильтрованный полимер сушили в вакууме при 40°C в течение 3 часов. Полученный осадок имел темно-зеленый цвет, а выход реакции составил 88%. В результате эксперимента, проводимого в кислой среде, образовывалась эмеральдиновая форма ПАНИ. Она была идентифицирована по темно-зеленому осадку, что свидетельствует о ее полуокисленном состоянии.

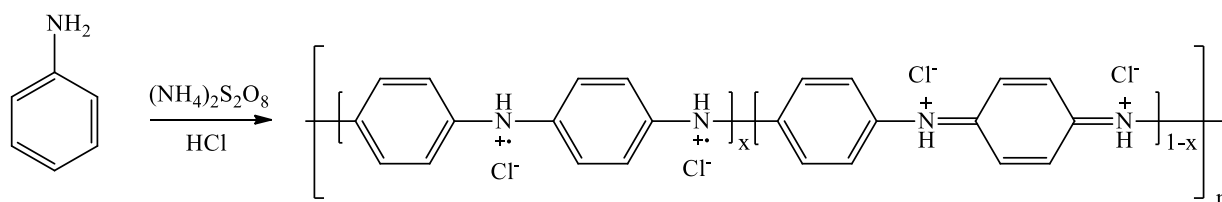


Схема 13. Окислительная полимеризация анилина под действием персульфата аммония в среде соляной кислоты.

Одним из наиболее простых методов изучения процесса окислительной полимеризации анилина является регистрация значения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ), который позволяет оценить текущее окислительно-восстановительное состояние системы. Типичный профиль ПРЦ процесса полимеризации анилина показан на рис. 9 [222].

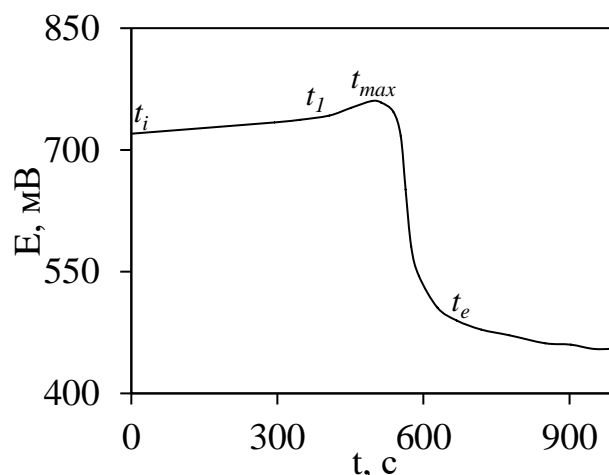


Рис. 9. Профиль ПРЦ окислительной полимеризации анилина [222].

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).

Типичные профили циклической вольтамперограммы (ЦВА) демонстрируют три основные окислительно-восстановительные формы ПАНИ [35]. Эти максимумы соответствуют переходам между различными формами ПАНИ, как показано на схеме 12. В диапазоне потенциалов до 0.2 В ПАНИ присутствует в полностью восстановленной форме — лейкоэмеральдин. В диапазоне потенциалов от 0.2 до 0.7 В — в полуокисленной форме — эмеральдин. При потенциале выше 0.7 В ПАНИ переходит в полностью окисленную форму — пернигранилин [222].

Сравнение ПРЦ реакционной смеси в процессе полимеризации анилина с окислительно-восстановительными потенциалами известных форм ПАНИ (рис. 9) показывает, что максимальный потенциал 0.75 В соответствует образованию пернигранилиновой формы ПАНИ, тогда как потенциал 0.45 В соответствует эмеральдиновой форме. Таким образом, после добавления окислителя в раствор анилина начинается образование полностью окисленной формы полимера, которая затем участвует в последующих стадиях

полимеризации, способствуя росту полимерной цепи и формированию конечной структуры ПАНИ.

Анализ окислительно-восстановительных потенциалов различных форм ПАНИ в сравнении с данными ПРЦ позволяет заключить, что продуктом реакции является полуокисленная эмеральдиновая форма ПАНИ [35].

Аналогичным образом были получены различные производные ПАНИ, включая поли[2-метиланилин], поли[2-метоксианилин], поли[2-{1-метил-2-бутен-1-ил}анилин] и поли[2-{циклогексен-2-ил}анилин] (таблица 3). Во всех случаях мольное соотношение мономера к окислителю оставалось равным 1:1. Влияние заместителя в орто-положении относительно аминогруппы анилина заметно сказывается как на скорости полимеризации, так и на выходе образующегося полимера. Так, выход поли[2-метиланилина] составил 70%, выход поли[2-метоксианилина] — 61%, выход поли[2-{1-метил-2-бутен-1-ил}анилина] — 52%, а выход поли[2-{циклогексен-2-ил}анилина] — 48%. Эти данные свидетельствуют о том, что наличие объемного заместителя в орто-положении оказывает значительное влияние на выход продукта полимеризации.

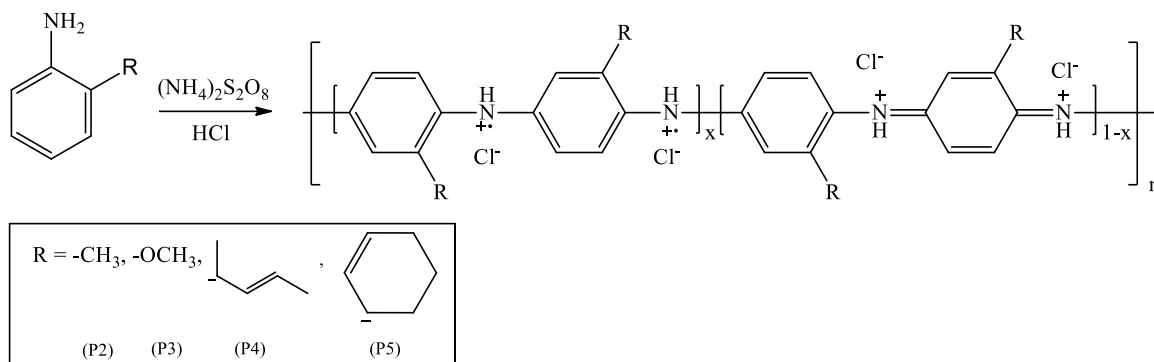


Схема 14. Окислительная полимеризация производных анилина под действием персульфата аммония в среде соляной кислоты.

Таблица 3. 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

3.2. Получение композитов

Композиты с серой. Ранее было установлено, что введение наноразмерной серы в структуру ПАНИ методом *in situ* позволяет получить композиты с улучшенными термическими свойствами и повышенной электропроводностью [222]. Преимущество данного метода синтеза заключается в формировании частиц серы непосредственно в реакционной смеси, что способствует более эффективному взаимодействию полимерной матрицы ПАНИ с частицами серы. Этот подход был применен нами для получения композитов с производными ПАНИ в присутствии наноразмерной серы в реакционной смеси.

Для этого готовили растворы мономеров и персульфата аммония в соляной кислоте. Затем к солянокислому раствору соответствующего мономера при постоянном перемешивании добавляли раствор полисульфида кальция (приложение 2) [226]. Это приводило к помутнению раствора и образованию частиц серы. Спустя 10 минут к данной смеси медленно приливали раствор персульфата аммония. Реакция продолжалась в течение 24 часов при непрерывном перемешивании. По завершении реакции смесь фильтровали на бумажном фильтре, а побочные продукты удаляли многократной промывкой осадка 0.2 М раствором HCl, этиловым спиртом и бидистиллированной водой до достижения нейтрального pH фильтрата. Затем отфильтрованный полимер сушили в вакууме при 40°C в течение 3 часов.

Профили ПРЦ реакции полимеризации анилина в присутствии серы продемонстрировали изменения значений потенциала и формы профиля ПРЦ. Предполагается, что изменения формы профиля обусловлены природой добавляемых компонентов, а снижение скорости реакции, то есть достижения максимума, связано с образованием серы в ходе реакции. Во время образования серы вокруг частиц формируется сольватная оболочка из анионов

$S_5O_6^{2-}$ (рис. 10), посредством которой анилин может связываться с серой. В результате этого связывания снижается скорость реакции и значения потенциала в первой половине профиля [227].

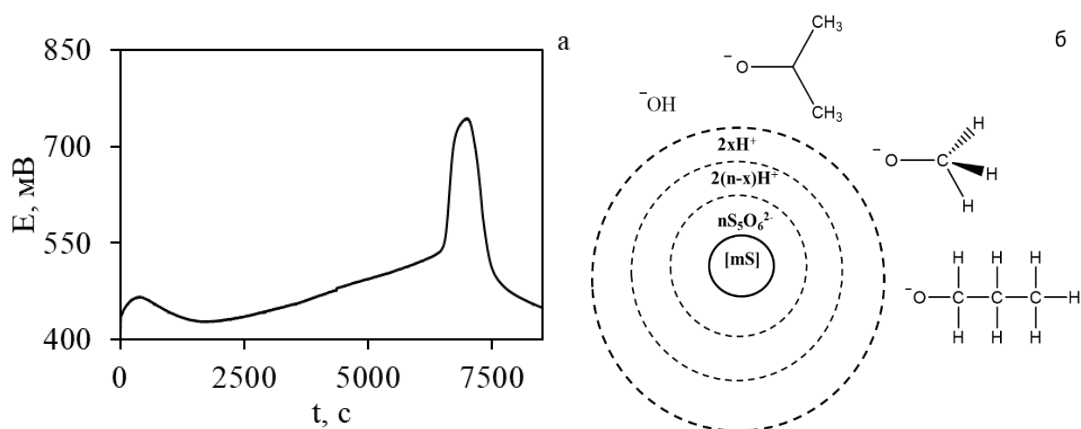


Рис. 10. а) Профиль ПРЦ окислительной полимеризации анилина в присутствии серы, б) строение мицеллы золя серы [222, 227].

По аналогичной методике, описанной ранее для анилина, были получены композиты различных производных анилина с серой, методом *in situ*, с единственным отличием в использовании различных мольных соотношений серы в реакционной смеси. Условия получения этих композитов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Условия получения композитов с серой.

Шифр	Мономер	[Мономер], моль/л	$[(NH_4)_2S_2O_8]$, моль/л	Раствор CaS5, 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

Композиты с хитозаном. Хитозан, являясь широко известным биополимером, находит применение во многих областях науки и медицины. В рамках нашего исследования была изучена возможность модификации полимерной структуры ПАНИ и его производных с добавлением хитозана. Для этого соответствующий мономер растворяли в 0.2 М растворе HCl. После тщательного перемешивания в раствор добавляли различное количество хитозана (0.5, 1 и 1.5 г). Растворы оставляли перемешиваться в течение одного часа. Затем к полученным растворам медленно, при постоянном перемешивании, добавляли раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl (схема 15). Условия получения композитов с хитозаном представлены в таблице 5. Реакция протекала при комнатной температуре, и смесь оставляли при постоянном перемешивании на 24 часа. Продукты реакции фильтровали и промывали последовательно раствором 0.2 М HCl, этанолом и дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Полученные композиты высушивали в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Методика получения композита на основе хитозана и производных ПАНИ была разработана с учетом научных работ [228, 229]. В ходе исследования мы придерживались условий полимеризации при комнатной температуре, варьируя количество хитозана в исходных растворах. Данный подход позволил сохранить стабильные условия синтеза для различных мономеров, что обеспечило сопоставимость полученных данных и позволило детально изучить влияние концентрации хитозана на структуру и свойства композитов.

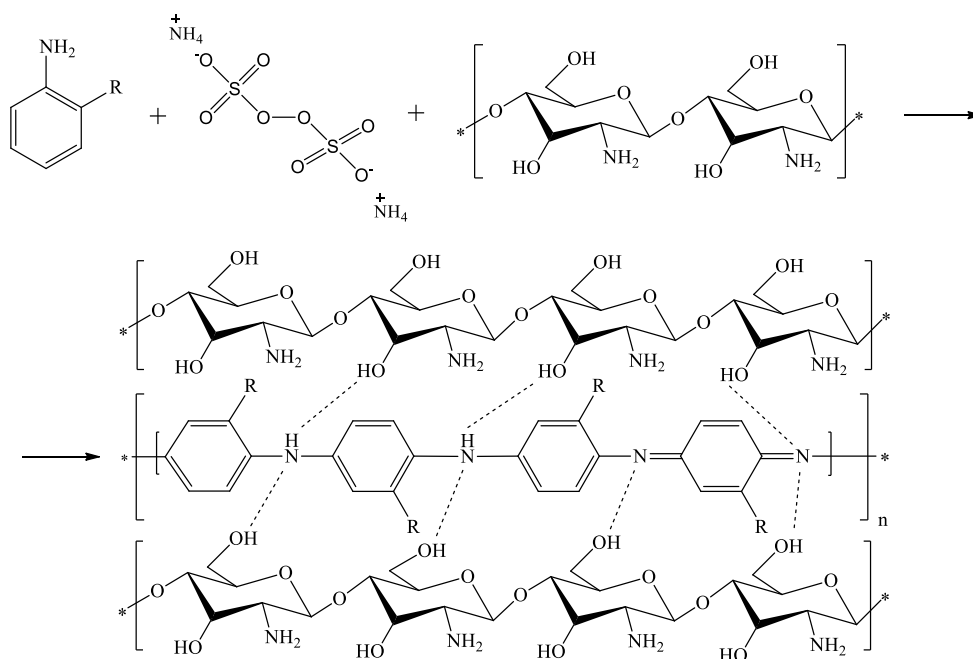


Схема 15. Схема получения композитов с хитозаном [228].

Таблица 5. Условия получения композитов с хитозаном.

Шифр	Мономер	[Мономер], моль/л	[(NH ₄) ₂ S ₂ 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

Композиты с углеродными нанотрубками. УНТ уже давно находят широкое применение в различных областях исследований благодаря своим уникальным свойствам. Они часто используются в создании композитов, которые характеризуются высокой электропроводностью, механической прочностью, термической стабильностью, высокими адсорбционными свойствами и улучшенными оптическими свойствами. В нашем исследовании

была изучена возможность модификации полимерной цепи ПАНИ и его производных путем введения УНТ в процессе синтеза полимера с целью изучения основных физико-химических свойств полученных материалов.

Методика получения данных композитов основывалась на работах [230, 231], где описывается способ получения аналогичных композитов. Понижение температуры при окислительной полимеризации обусловлено необходимостью замедления скорости реакции, что позволяет УНТ эффективно встраиваться в полимерную структуру ПАНИ. Это обеспечивает лучшее взаимодействие между УНТ и полимерной матрицей, способствуя формированию композита с улучшенными физико-химическими свойствами.

Для этого мы готовили раствор 100 мл соляной кислоты с концентрацией 0.2Н, в который добавляли 1% и 5% УНТ от массы мономера. Полученный раствор подвергался ультразвуковому воздействию в течение 60 минут в ультразвуковой ванне. В этих растворах растворяли известное количество мономера до полного его растворения. Полученную смесь охлаждали в ледяной бане до 6°C, и затем, при постоянном перемешивании, медленно добавляли раствор персульфата аммония, содержащий 4.56 г ПСА в 100 мл 0.2 М HCl. Схема и условия получения композитов с УНТ представлены на схеме 16 и в таблице 6. После одного часа полимеризации реакция продолжалась при комнатной температуре с постоянным перемешиванием в течение 24 часов. По завершении реакции смесь фильтровали и промывали сначала раствором 0.2 М HCl, затем этанолом и, наконец, дистиллированной водой до получения прозрачного фильтрата. Полученные композиты высушивали в вакууме при температуре 40°C в течение 3-4 часов.

Таблица 6. Условия получения композитов с УНТ.

Шифр	Мономер	[Мономер], моль/л	[(NH ₄) ₂ S ₂ 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

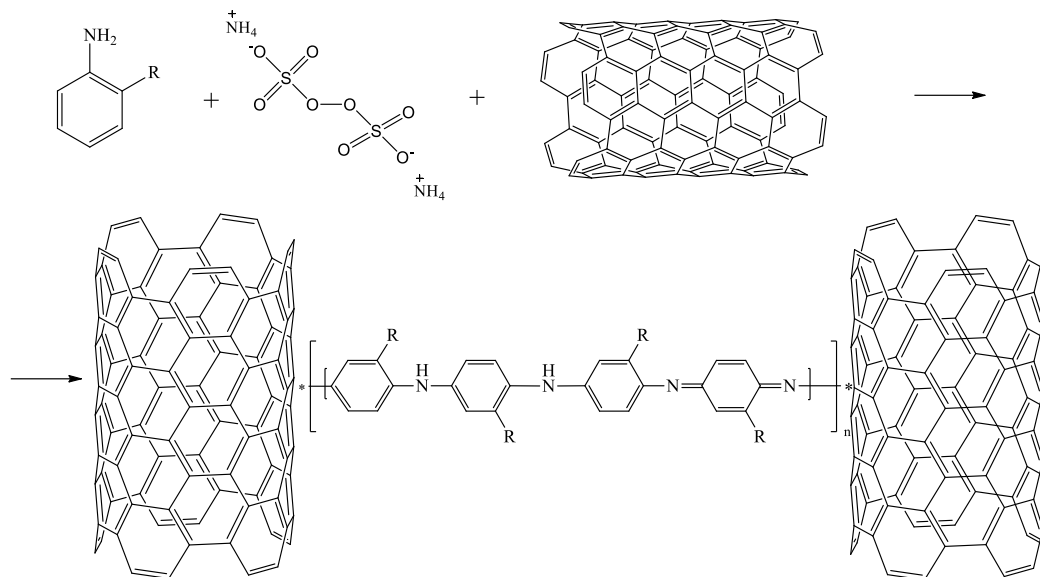


Схема 16. Схема получения композитов с углеродными нанотрубками [231].

В данном разделе были описаны методы синтеза полимеров и их композитов с серой, хитозаном и УНТ. Методики получения были основаны на подходах, широко представленных в существующей литературе, и адаптированы для конкретных экспериментальных условий. Для каждого типа полимера и композита строго соблюдались одинаковые условия синтеза, что позволяет стандартизировать процесс и обеспечить возможность сравнения физико-химических свойств полученных материалов.

3.3. Физико-химические свойства материалов

Физико-химические свойства сопряжённых полимеров, таких как полианилин ПАНИ и его производные, а также их композиты с различными добавками, такими как сера, хитозан и УНТ, в значительной степени определяются условиями синтеза и составом реакционной смеси. Эти свойства, включая электропроводность, механическую прочность, термическую стабильность и морфологию, существенно зависят от указанных факторов и природы введённых добавок, что подчеркивает важность оптимизации условий синтеза для достижения необходимых характеристик

материалов. Даже незначительные изменения в параметрах синтеза могут существенно повлиять на конечные свойства получаемых материалов [232].

В данном разделе будет проведен всесторонний анализ структуры и физико-химических свойств материалов с использованием различных экспериментальных методов. УФ- и ИК-спектроскопия, наряду с рентгенофазовым анализом (РФА), будут применены для детальной характеристики структуры полимеров и композитов, что позволит не только выявить характерные полосы поглощения, типичные для ПАНИ, но и проанализировать влияние добавок на структурные особенности полимерной матрицы и надмолекулярную организацию. Эти методы позволят не только определить степень окисления и структурные изменения полимеров, но и дать глубокое понимание их электронных и оптических свойств, что имеет ключевое значение для последующей интерпретации их функциональных характеристик. РФА даст возможность определить изменения в кристаллической и аморфной структуре полимеров под воздействием различных добавок. Также будет проведён анализ размеров частиц, что позволит оценить изменение их размеров при переходе от полимеров к композитам, а это, в свою очередь, важно для понимания морфологических и структурных особенностей композитных материалов. Термогравиметрический анализ (ТГА) будет использован для изучения термической стабильности и процессов деструкции полученных полимеров и композитов. Данный метод позволит не только прогнозировать поведение материалов в условиях реального применения, но и выявить механизмы деструкции, что имеет ключевое значение для разработки материалов с повышенной термической стойкостью. Элементный анализ обеспечит точную количественную оценку состава синтезированных образцов, позволяя выявить содержание ключевых элементов, что особенно важно для композитов с добавками, такими как сера и углеродные нанотрубки. Это позволит оценить эффективность внедрения добавок в полимерную матрицу и их влияние на физико-химические свойства композитов.

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

3.3.1. УФ-спектроскопия

Известно, что спектры поглощения ПАНИ в УФ-видимой области обычно зависят от степени сопряжения, уровня допирования, природы полимера и растворителя. Известно, что в большинстве случаев полианилин (ПАНИ) и его производные демонстрируют два максимума поглощения в областях 300 и 600 нм. Эти максимумы соответствуют π - π^* -электронному переходу в бензоидной структуре и n - π^* -электронному переходу в хиноидной структуре макромолекулярной цепи. Такие особенности поглощения свидетельствуют о наличии различных электронных переходов, определяющих оптические свойства этих материалов [232]. На спектре **P1** отчетливо видны характерные полосы поглощения ПАНИ при 312 нм и 626 нм, соответствующие электронным переходам в бензоидных и хиноидных кольцах.

Литературные данные [232] указывают на то, что введение различных групп заместителей в орто-положение к ПАНИ могут по-разному оказывать влияние на смещения области поглощения около 300 нм. Так алкильные группы в орто-положении вызывают гипсохромное смещение максимумов поглощения ПАНИ, тогда как алкоксигруппы приводят к батохромному сдвигу. Это различие объясняется тем, что электронодонорные группы оказывают разное воздействие на свойства ПАНИ. Тетраэдрический углерод алкильных групп увеличивает торсионный угол в полимерной цепи, приводя к нарушению плоской структуры и вызывая гипсохромный сдвиг, связанный со стерическими эффектами. Напротив, алкоксигруппы, благодаря связи с ароматическим кольцом через атом кислорода, вызывают меньшую

деформацию плоской конформации ПАНИ, что обуславливает батохромный сдвиг и связано с электронным эффектом алкоксигруппы.

Электронный спектр **P2** отличается от спектра исходного ПАНИ (рис. 11). Максимум поглощения **P2** зафиксирован при 308 нм, что соответствует π - π^* переходу в ароматических кольцах. Однако этот максимум смещен в гипсохромную сторону по сравнению с **P1**, что можно объяснить стерическим воздействием заместителей на ароматическое кольцо в полимерных цепях. В случае полимера **P3**, содержащего метокси-группу в орто-положении, наблюдается батохромное смещение максимума поглощения до 318 нм, что связано с электронным воздействием алкоксигруппы [232]. Различие в соотношении интенсивностей полос поглощения в диапазонах около 300 и 600 нм свидетельствует о неравномерном распределении бензоидных и хиноидных фрагментов в молекулярной цепи полимеров.

Пики поглощения, возникающие в областях при 430 нм и 840 нм отнесены к переходам из $-NN^{+}=$ в π^* ПАНИ [233].

Для полимеров **P4-P5** пик поглощения в области 620 нм отсутствует, что может быть связано с нарушением сопряжения в полимерной цепи, обусловленным значительным стерическим воздействием заместителей. Эти объёмные заместители, вероятно, препятствуют образованию плоской структуры полимера, необходимой для эффективного сопряжения, что приводит к исчезновению хиноидных фрагментов, обычно отвечающих за данный спектральный сигнал.

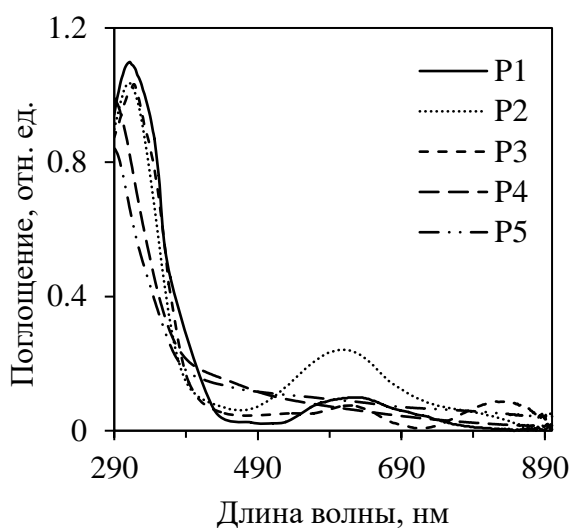


Рис. 11. УФ-спектры полимеров **P1-P5**.

Для композитов, содержащих серу, хитозан и УНТ, можем наблюдать помимо основных (300 и 600 нм), появление пиков поглощения при 430 нм и 840 нм (рис. 12), которые относят к переходам из $-NH^{+}=$ в π^* ПАНИ [233].

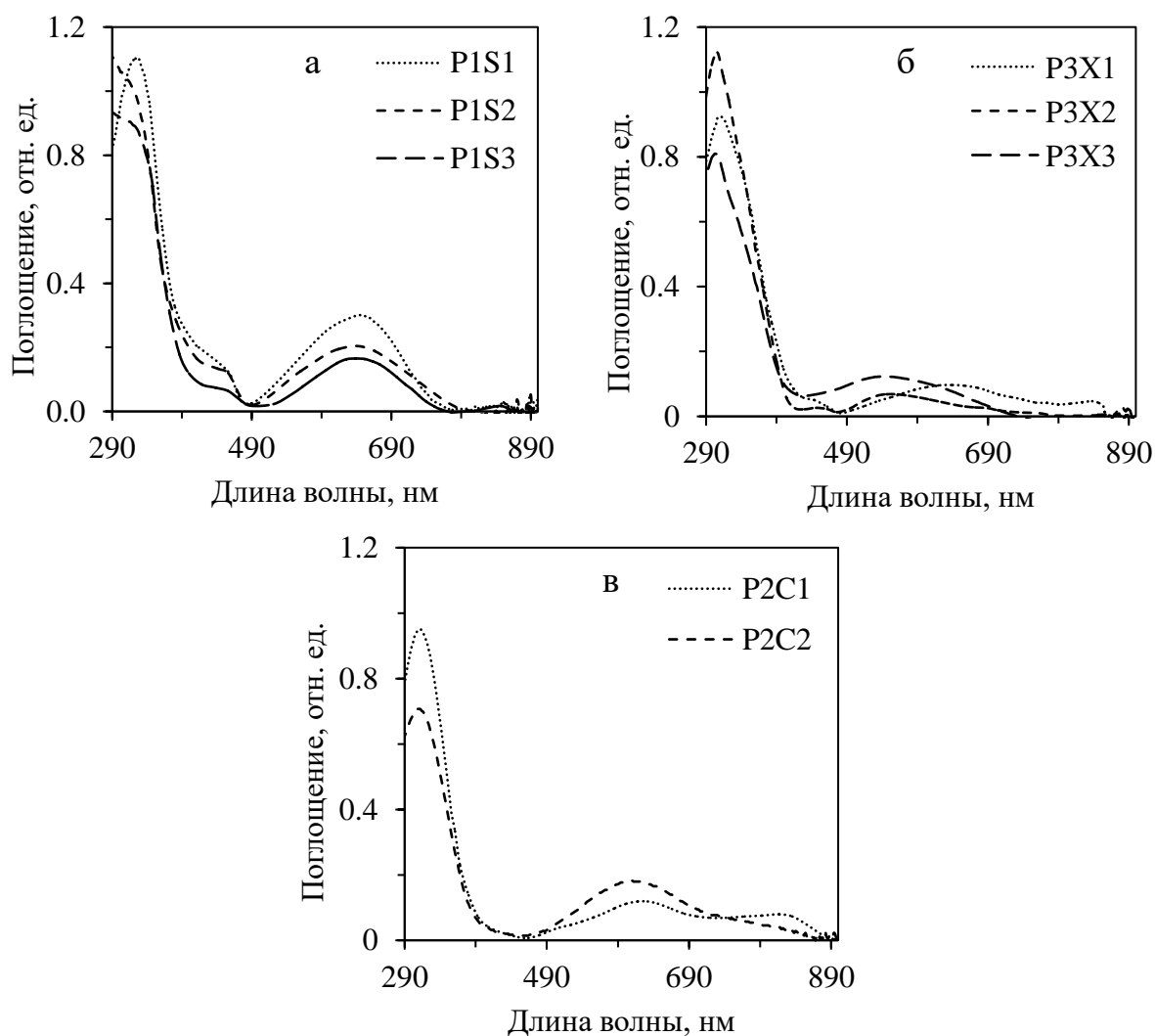


Рис. 12. УФ-спектры композитов с серой (а: **P1S1-P1S3**), хитозаном (б: **P3X1-P3X3**), УНТ (в: **P2C1, P2C2**)

Несмотря на включение различных добавок, таких как сера, хитозан и УНТ, реакция получения проходит по стандартному механизму, при котором сохраняется основная структура ПАНИ. При этом основные структурные фрагменты ПАНИ остаются неизменными (приложение 3, 4). 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.

3.3.2. ИК-спектроскопия

Полимеры. На рисунке 13 представлены ИК-спектры поглощения. Для полимеров **P1-P5** наблюдаются характерные полосы поглощения в области $3413-3388\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям связи N-H. Характерные полосы поглощения при около $1604-1585\text{ см}^{-1}$ и $1500-1489\text{ см}^{-1}$ указывают на колебания бензоидных и хиноидных фрагментов, соответственно [234]. Присутствие этих полос свидетельствует о частичном окислении макромолекулярной цепи, поскольку полностью окисленное состояние определяется наличием исключительно хиноидных фрагментов. Пики поглощения при $1154-1122\text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями фрагмента B-NH⁺-Q, а пики в области $1341-1338\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связи C-N [235]. Менее интенсивные сигналы при $1301-1288\text{ см}^{-1}$ могут свидетельствовать о присутствии связи C-N⁺ в допированной форме полимера. Поглощение в диапазоне $980-1007\text{ см}^{-1}$ связано с деформационными колебаниями связи C-H в плоскости положения 1,4-фенильного кольца в основной цепи [236]. Наличие полос поглощения в области 1250 и 1024 см^{-1} указывают на колебания связи C-O-C метокси-группы [237]. Три пика при 2868 , 2930 и 2968 см^{-1} характерны для связи C-H в алифатическом заместителе [238]. Результаты представлены в таблице 7.

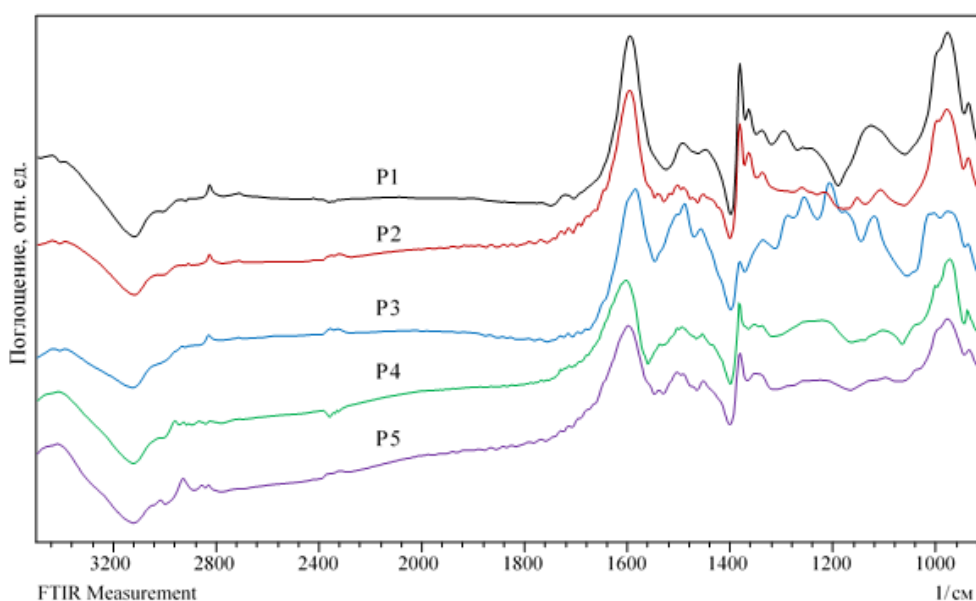


Рис. 13. ИК-спектры полученных полимеров P1-P5.

Таблица 7. 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

Композиты с серой. Для всех композитов наблюдаются характерные колебания отвечающие структуре ПАНИ, однако интенсивность данных полос поглощения снижается (рис. 14, приложение 5, 6).

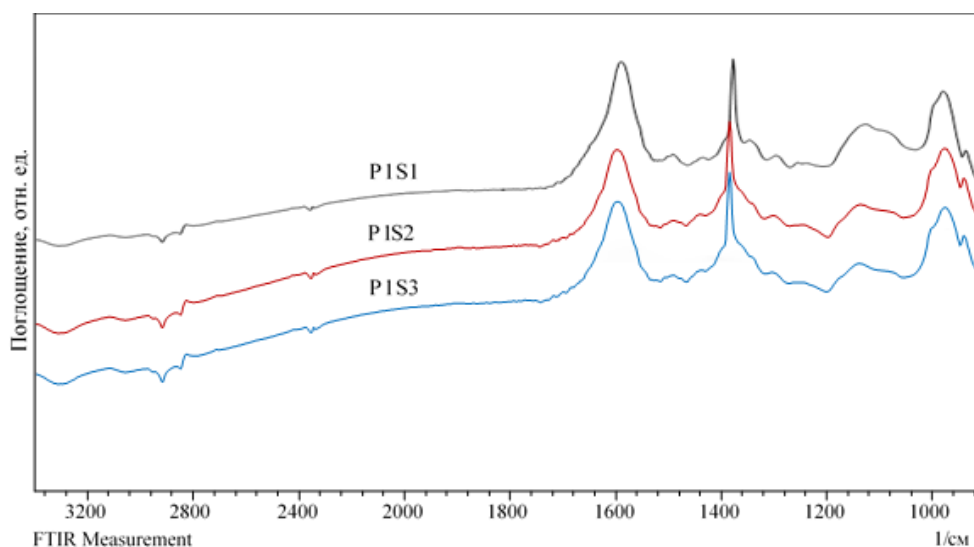


Рис. 14. ИК-спектры композитов с серой **P1S1-P1S3**.

Композиты с хитозаном. ИК-спектр хитозана (рис. 15) демонстрирует полосу при 3445 см^{-1} , которая связана с растяжением групп О-Н и N-Н. Полосы при 2922 , 2880 , 1424 и 1320 см^{-1} соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям растяжения С-Н, характерным для пиранозного кольца. Полоса при 1643 см^{-1} ассоциируется с растяжением С=О в амидных группах ($-\text{NHCOCH}_3$), что обусловлено их наличием в структуре хитозана. Полоса при 1590 см^{-1} связана с изгибными колебаниями N-Н в первичных аминогруппах (NH_2). Полоса при 1383 см^{-1} приписывается колебаниям С-ОН спиртовых групп [239], а полоса при 1254 см^{-1} обусловлена растяжением связи С-О. Полосы при 1156 , 1078 и 1026 см^{-1} соответствуют колебаниям С-О-С в гликозидной связи [240, 241]. Основные типы колебаний в ИК спектрах хитозана представлены в таблице 8.

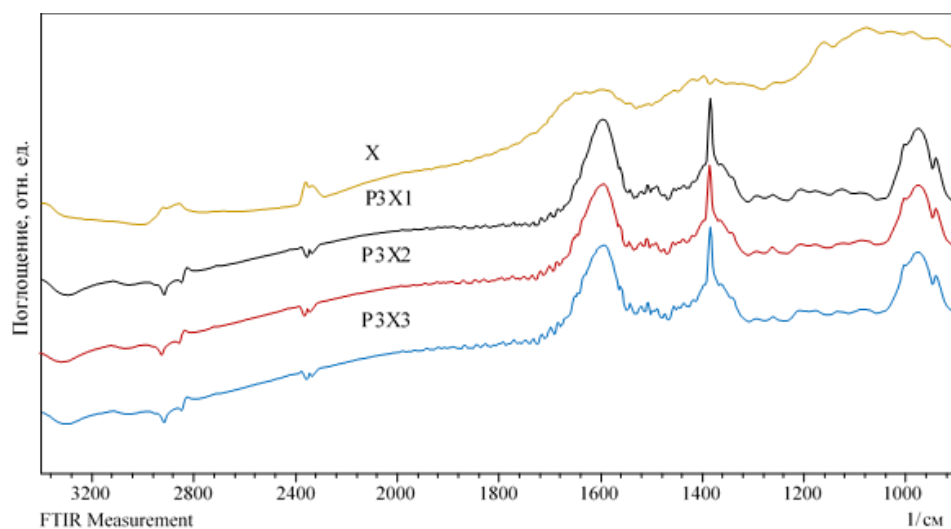


Рис. 15. ИК-спектры хитозана (X) и композитов **P3X1-P3X3**.
Таблица 8. Основные типы колебаний в ИК спектрах хитозана.

Колебания связи	Волновое число, см^{-1}
C-H	2922, 2850
C=O	1643
N-H	1590
C-OH	1383
C-O	1254
C-O-C	1156, 1078, 1026

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. 15, приложение 7, 8). Колебательная полоса аминогруппы при 1590 см^{-1} исчезла, что может быть связано с взаимодействием аминогрупп с цепями ПАНИ, а полоса при 1643 см^{-1} , характерная для хитозана, сместилась до 1602 см^{-1} . Также наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения при 1254 см^{-1} , соответствующей связи C-O. Полосы поглощения связи C-O-C претерпели сдвиги: от 1156 до 1135 см^{-1} , от 1078 до 1073 см^{-1} , а полоса при 1026 см^{-1} исчезла. Подобные изменения наблюдаются в ИК-спектрах всех композитов при различных соотношениях компонентов.

Полученные результаты свидетельствуют о взаимодействии между хитозаном и ПАНИ, приводящем к образованию химической связи между

ними, что подтверждает формирование композитного материала [242]. Результаты согласуются с выводами других исследователей [242-244].

Композиты с УНТ. ИК-спектры композитов с УНТ демонстрируют характерные полосы, присущие структуре ПАНИ, однако с некоторыми значительными изменениями (рис. 16, приложение 9). Пик, характерный для ПАНИ при 1600 см^{-1} , сместился и раздвоился, образуя два новых пика при 1637 и 1617 см^{-1} для **P2C1** и **P2C2**. Это явление может указывать на изменение конфигурации полимерных цепей структуры ПАНИ в присутствии УНТ, а также на возникновение новых взаимодействий между макромолекулами ПАНИ и поверхностью нанотрубок.

Интенсивность других полос колебаний также уменьшилась, что может быть связано с ограничением подвижности полимерных цепей и взаимодействием функциональных групп с нанотрубками. При этом сохраняются ключевые пики, отвечающие за структуру ПАНИ, что свидетельствует о сохранении основной химической структуры ПАНИ в композите. Взаимодействие с нанотрубками изменяет физико-химические свойства материала, однако его базовая полимерная цепь остается неизменной [234, 245] Подобные закономерности наблюдаются в ИК-спектрах всех исследуемых композитов.

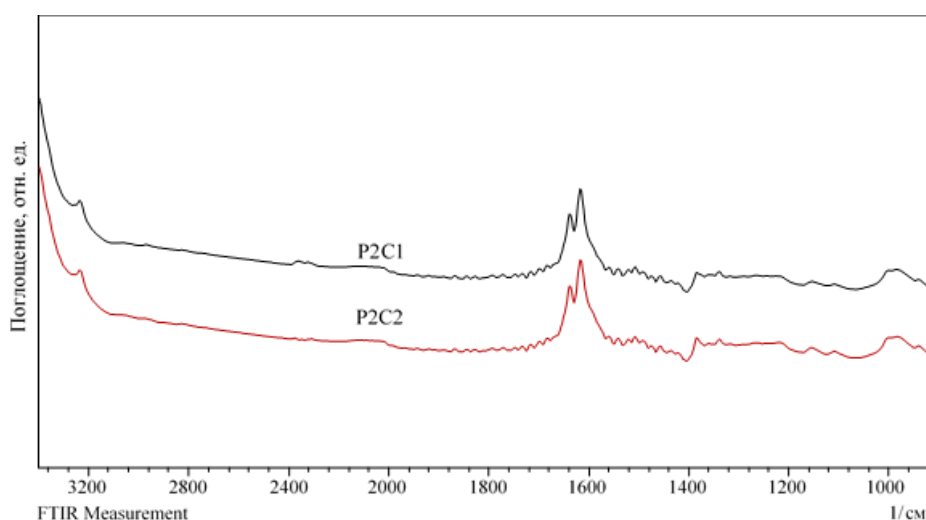


Рис. 16. ИК-спектры композитов **P2C1**, **P2C2**.

3.3.3. Элементный анализ

Элементный анализ является важным методом для определения изменений в элементном составе полимеров и композитов, позволяя получить полное представление о структуре и составе материалов. Этот метод обеспечивает точное определение содержания углерода, водорода, азота и хлора, которые играют ключевую роль в полимерной цепи и основных фрагментах полимера. При синтезе различных полимеров и их производных элементный анализ позволяет отслеживать влияние введенных заместителей на химическую структуру и характеристики полимера, а также контролировать соответствие полученных материалов заданным параметрам. Это обеспечивает возможность точного прогноза свойств полимеров и оценки успешности их получения.

Элементный анализ полимеров **P1-P5** демонстрирует закономерности, свидетельствующие о сохранении общей структуры ПАНИ и его производных. Данные анализа, представленные в таблице 9 показывают, что все исследованные образцы имеют высокое содержание углерода и азота, характерное для структуры ПАНИ, что подтверждает образование полимерной цепи на основе анилина и его замещенных производных.

Таблица 9. 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

При сравнении содержания углерода и водорода в различных образцах можно наблюдать увеличение этих значений с введением заместителей в ароматическое кольцо анилина. Таким образом, содержание углерода увеличивается от 55.13% в образце **P1** до 59.76% в образце **P5**, что связано с введением углеводородных заместителей, таких как метильные, метокси, бутильные и циклогексенильные группы, обогащающие структуру дополнительными атомами углерода. Содержание водорода также возрастает

от 3.52% в **P1** до 6.16% в **P5**, что связано с увеличением числа углеводородных заместителей и увеличением их молекулярной массы.

Содержание азота имеет тенденцию к снижению от 11.13% в **P1** до 5.46% в **P5**, что указывает на уменьшение доли анилиновых звеньев в структуре полимера с увеличением количества и размера заместителей. Это также подтверждается уменьшением содержания хлора от 10.41% в **P1** до 5.07% в **P5**, что может быть связано с тем, что в процессе полимеризации или промывки в образцах с более массивными заместителями удерживается меньшее количество ионов Cl^- .

Интересно отметить, что содержание серы остаётся относительно стабильным на уровне около 2.79% в **P1** и 2.82% в **P5**, что указывает на сохранение значительного влияния персульфата аммония, использованного в качестве окислителя в процессе полимеризации. Важно, что содержание серы не изменяется существенно, что может указывать на завершение полимеризации и отсутствие серьёзного влияния заместителей на этот показатель.

По значениям содержания углерода и азота можно также определить характерную структуру ПАНИ. Для эмеральдиновой формы ПАНИ, которая является наиболее стабильной окисленной формой полимера, соотношение углерода к азоту (C/N) обычно составляет около 6. Однако в образце **P1** содержание углерода составляет 55.13%, а азота — 11.13%, что даёт соотношение C/N, равное 4.95. Это значение ниже теоретического, что объясняется допированным состоянием ПАНИ ионами хлора, поскольку в процессе синтеза использовалась соляная кислота, что подтверждается содержанием хлора на уровне 10.41%. Допирование ионами Cl^- может изменять элементный состав и приводить к отклонению соотношения C/N от стандартных значений для чистого ПАНИ.

Элементный анализ композитов с серой, хитозаном и УНТ демонстрирует значительные изменения в элементном составе полимеров, что свидетельствует о влиянии этих добавок на их структуру и свойства

(приложение 10, 11, 12). Элементный анализ композитов с серой (таблица 10) демонстрирует значительные изменения в элементном составе полимеров, что свидетельствует о влиянии серы на их структуру и свойства. В композитах с серой содержание углерода в образце **P1S1** составляет 45.93%, и уменьшается до 19.29% в **P1S3** с увеличением содержания серы (63.65% в **P1S3**). Это указывает на значительное изменение элементного состава по мере увеличения концентрации серы, что подтверждается аналогичной тенденцией в других композитах. В частности, в **P2S1** содержание углерода составляет 50.92%, но снижается до 21.84% в **P2S3** при увеличении содержания серы до 64.29%. В образцах **P3S1** аналогично наблюдается снижение углерода с 51.05% до 21.2% в **P3S3**, при этом содержание серы возрастает с 10.96% до 64.42%.

Содержание азота также снижается по мере увеличения доли серы в полимерах, что может быть связано с изменениями в структуре ПАНИ. В образце **P1S1** содержание азота составляет 9.60%, но уменьшается до 4.13% в **P1S3**. В образцах **P2S1** и **P2S3** аналогичная тенденция: содержание азота снижается с 8.06% до 3.42%, что подтверждает влияние серы на элементный состав.

Таблица 10. 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	21.2	1.75	3.14	0.54	64.42

В композитах с хитозаном, таких как **P1X1**, содержание углерода составляет 56.38%, и снижается до 44.69% в **P1X3** с увеличением количества хитозана (приложение 11). В образцах **P2X1** (48.35%) и **P2X3** (46.31%), а также

P3X1 (51.82%) и **P3X3** (45.73%), наблюдается аналогичное снижение содержания углерода и азота. Например, в **P2X1** содержание азота равно 8.46%, и падает до 7.30% в **P2X3**. Эти данные подтверждают интеграцию хитозана в полимерную матрицу и изменение её состава. Содержание водорода при этом увеличивается: от 4.54% в **P1X1** до 5.48% в **P1X3**.

В композитах с УНТ, таких как **P1C1**, содержание углерода составляет 59.23%, и увеличивается до 62.46% в **P1C2**. В образцах **P2C1** (60.83%) и **P2C2** (65.27%), а также **P3C1** (61.07%) и **P3C2** (57.58%), также наблюдается рост углерода (приложение 12). Содержание азота при этом уменьшается: от 10.80% в **P1C1** до 10.66% в **P1C2**, и от 9.34% в **P2C1** до 8.65% в **P2C2**. Эти изменения указывают на значительное влияние УНТ на полимерные композиты, что позволяет контролировать их свойства в зависимости от введённых добавок.

3.3.4. Рентгенофазовый анализ

На рентгенограмме порошкообразных полимеров **P1-P5** (рис. 17) наблюдаются характерные дифракционные пики ПАНИ, расположенные в области между 10° и 30° , с более интенсивными пиками при значениях 2θ около 15.6° , 20.5° и 25.5° , что соответствует аморфной структуре ПАНИ. Пики при значениях 2θ 20.5° и 25.5° указывают на наличие упорядоченности бензоидных и хиноидных фрагментов в полимерных цепях ПАНИ [246]. Для полимеров **P3-P5** наблюдаются высокоинтенсивные пики в области 12° и 19° , что может свидетельствовать о влиянии объёмных заместителей на структуру формирующегося полимера.

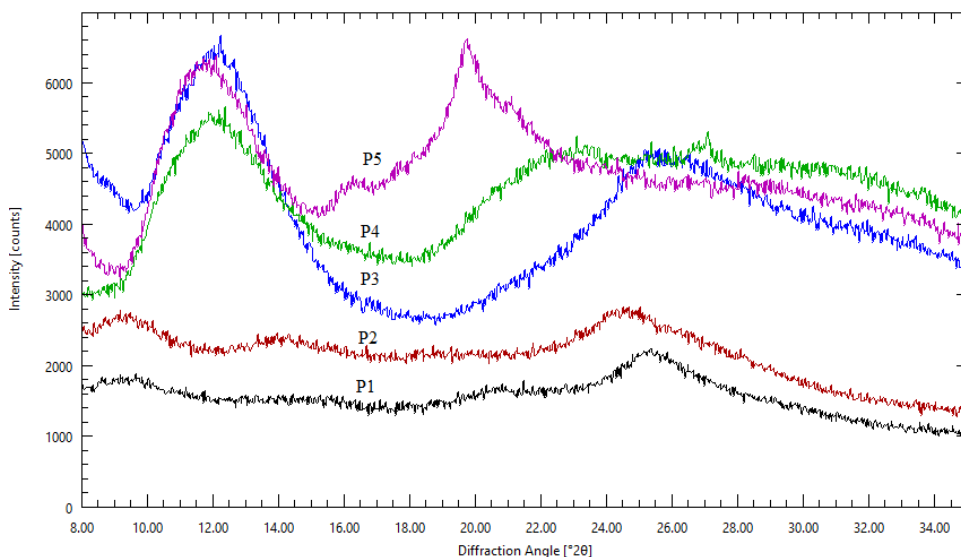


Рис. 17. Рентгеновские дифрактограммы полимеров **P1-P5**.

На рис. 18 представлены дифрактограммы серы и её композитов. Как видно, композиты проявляют очень широкий пик отражения в диапазоне 26° – 35° , что свидетельствует об аморфной природе серы в составе композита [247].

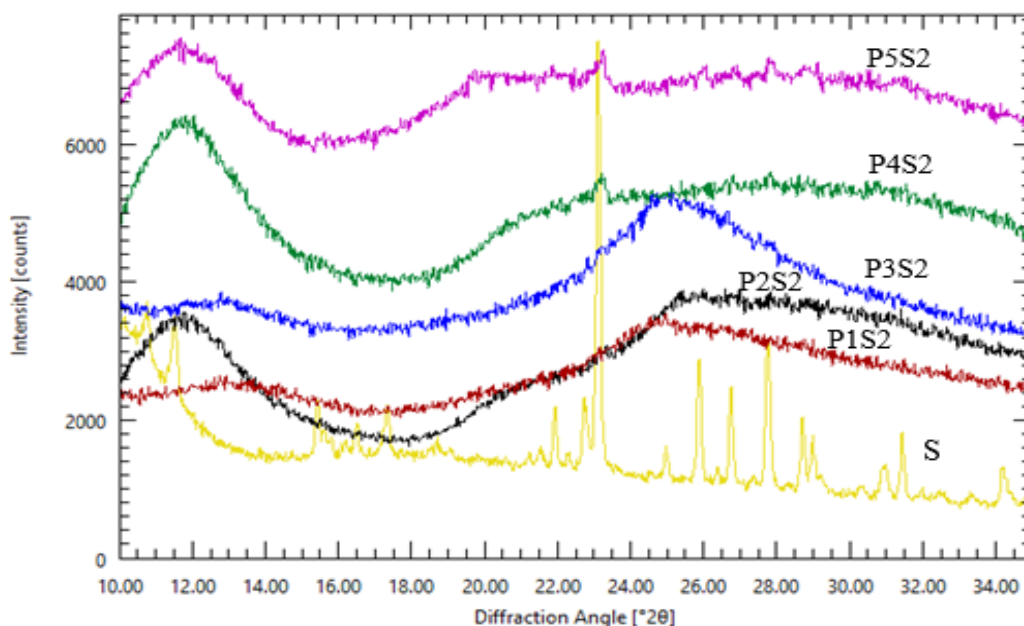


Рис. 18. Рентгеновские дифрактограммы серы и композитов.

Хитозан показывает пики на дифрактограмме при 2θ около 10.3 и 19.8 (рис. 19), которые приписываются гидроксильным и аминогруппам в хитозане соответственно, которые образуют сильные меж- и внутримолекулярные водородные связи [248, 249]. Для композитов наблюдаются новые полосы около 11.9 , 18.7 , 20.7 , 24.9 и 26.7 , что указывает на образование новой морфологической структуры композитов.

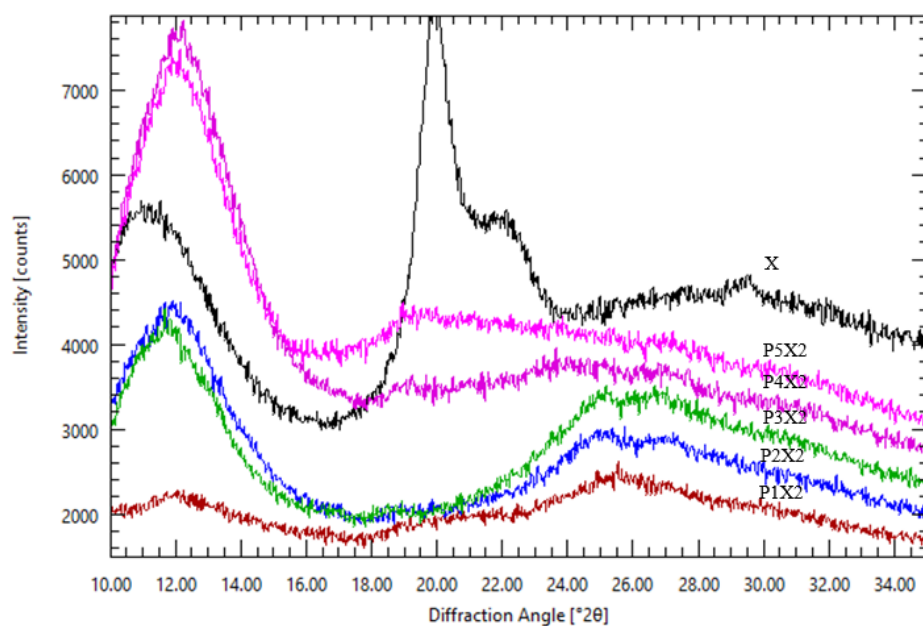


Рис. 19. Рентгеновские дифрактограммы хитозана и композитов.

В композитах с УНТ, наряду с основными пиками, соответствующими структуре ПАНИ, также наблюдается пик при 26.2° (рис. 20), характерный для УНТ [196].

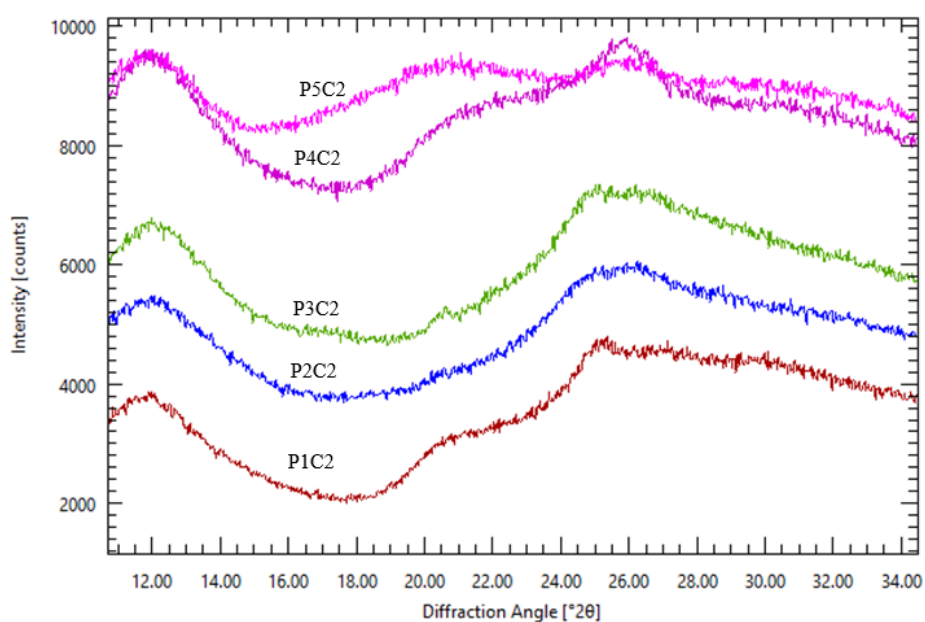


Рис. 20. Рентгеновские дифрактограммы композитов с УНТ.

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что в композитах сохраняется структура ПАНИ, при этом наличие объемных заместителей вызывает изменения в интенсивности и положении дифракционных пиков, характерных для исходного ПАНИ. Это указывает на модификацию полимерной структуры и возможное образование новой упорядоченности

полимерных цепей. В композитах с добавками, такими как углеродные нанотрубки и сера, наряду с основными пиками, отвечающими за структуру ПАНИ, также наблюдаются дополнительные пики, что свидетельствует о формировании новой морфологии композитов и возможном взаимодействии между компонентами. Эти изменения могут быть связаны с влиянием добавок на межмолекулярные взаимодействия и упаковку полимерных цепей, что в итоге приводит к изменению физико-химических свойств композитных материалов.

3.3.5. Анализ размера частиц

На представленных графиках распределения размеров частиц видно (рис. 21), что полимеры **P1-P3** имеют основной пик в диапазоне 10-20 μm , что свидетельствует о наличии частиц с относительно узким и однородным распределением в данном диапазоне. Это отражает их базовую структуру и морфологию без введения добавок, где частицы имеют относительно однородные размеры. В то же время, для полимеров **P4** и **P5** характерно более широкое распределение размеров частиц, охватывающее диапазон от нескольких микрон до более чем 100 μm . Такое широкое распределение указывает на более гетерогенную морфологию, что может быть связано с особенностями их структуры или условиями синтеза, приводящими к формированию частиц с различными размерами.

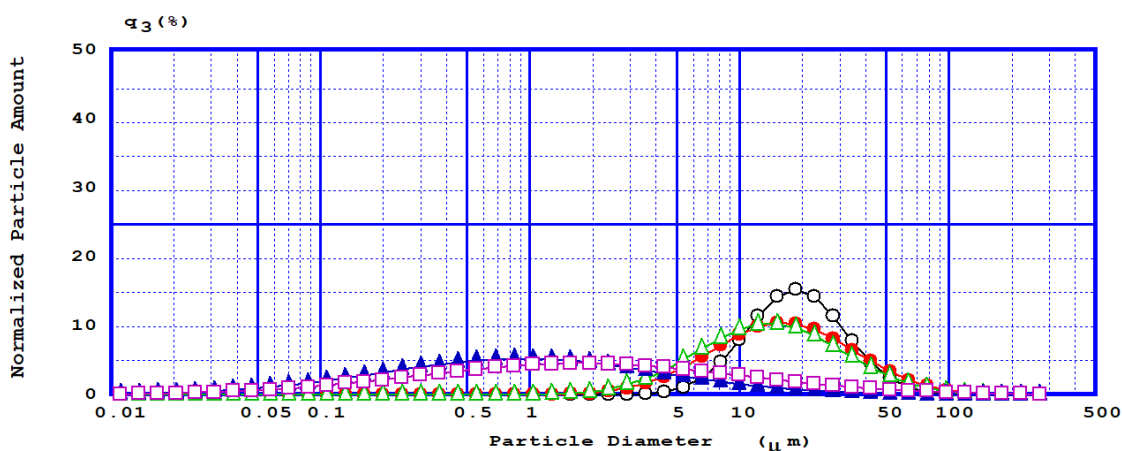


Рис 21. Размер частиц полимеров **P1-P5**:

○ – P1 ; ● – P2; ▲ - P3; ▲ – P4; □ – P5

При переходе к анализу композитов, сформированных на основе этих полимеров, наблюдаются изменения в распределении размера частиц. Введение добавок, таких как сера, хитозан и УНТ, приводит к смещению пика распределения в сторону увеличения размеров частиц, причем степень этого увеличения варьируется в зависимости от типа добавки (рис. 22- 26). В случае добавления серы и хитозана наблюдается умеренное расширение диапазона размеров частиц, что может свидетельствовать о взаимодействии добавок с полимерной матрицей и возможном изменении степени полимеризации. Наиболее значительное увеличение размера частиц происходит при введении УНТ, что может быть связано с агрегацией и образованием более крупных агрегатов в структуре композита. Эти изменения подчеркивают важность подбора добавок для контроля морфологии и свойств получаемых композитов.

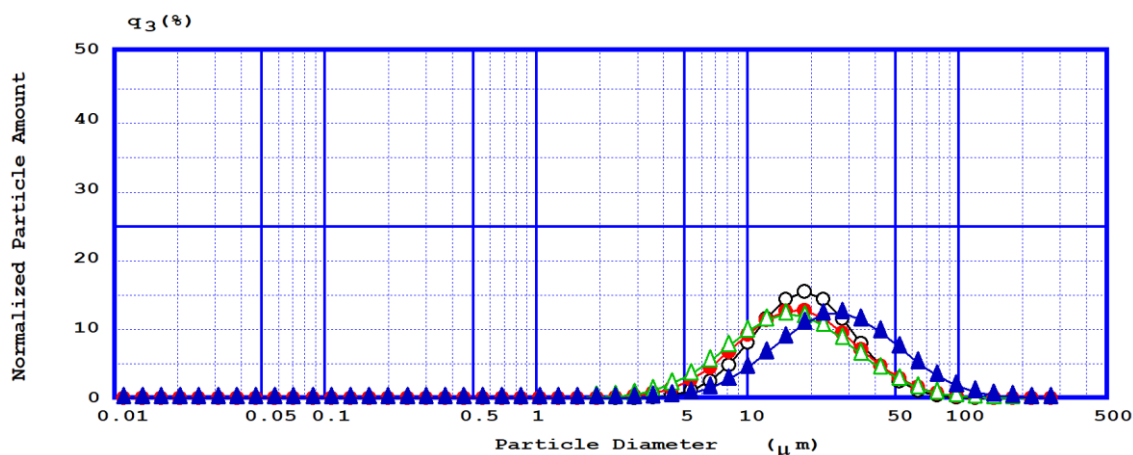


Рис 22. Размер частиц полимера P1 и его композитов:
 ○ – P1 ; ● – P1S1; ▲ - P1X2; ▲ – P1C2

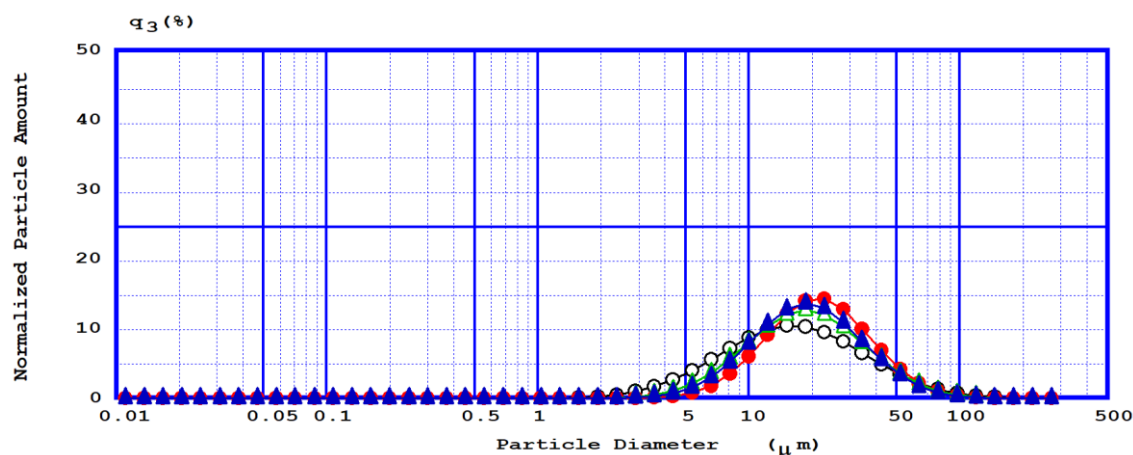


Рис 23. Размер частиц полимера P2 и его композитов:
 ○ – P2 ; ● – P2S1; ▲ - P2X2; ▲ – P2C2

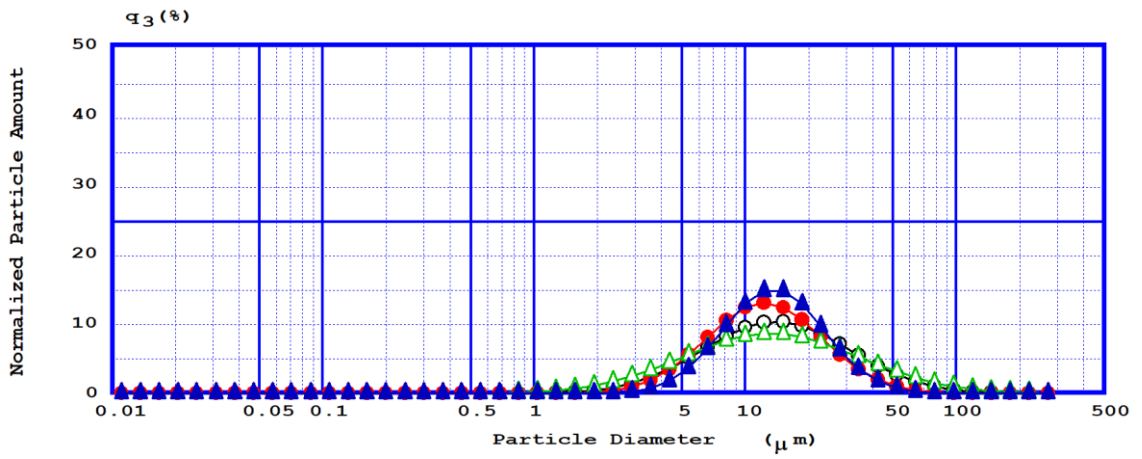


Рис 24. Размер частиц полимера P3 и его композитов:
 ○ – P3 ; ● – P3S1; ▲ - P3X2; ▲ – P3C2

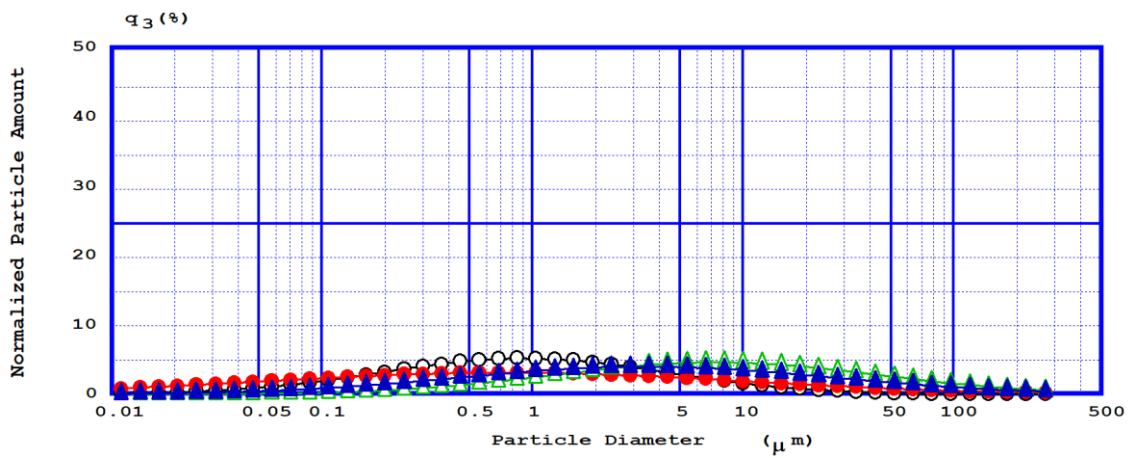


Рис 25. Размер частиц полимера P4 и его композитов:
 ○ – P4 ; ● – P4S1; ▲ - P4X2; ▲ – P4C2

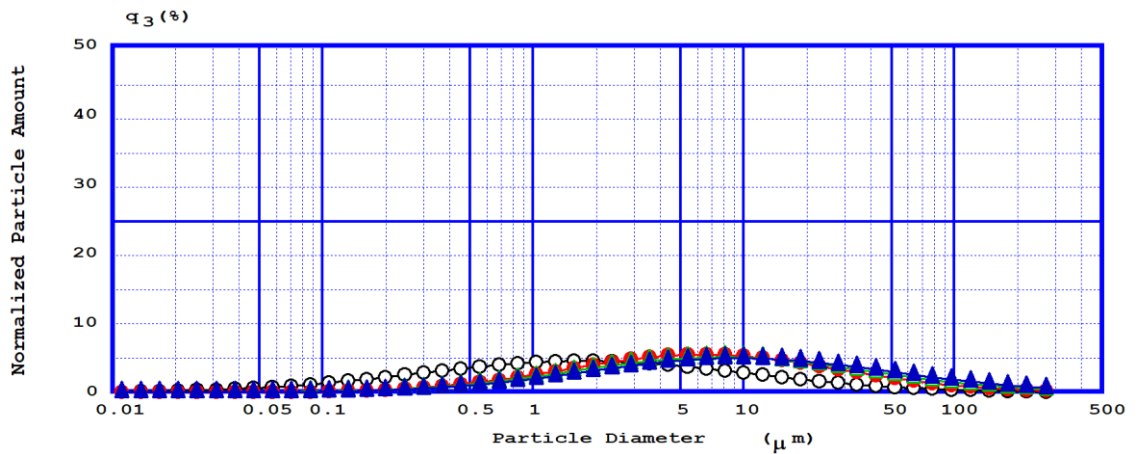


Рис 26. Размер частиц полимера P5 и его композитов:
 ○ – P5 ; ● – P5S1; ▲ - P5X2; ▲ – P5C2

3.3.6. Термическая стабильность

Исследование процессов деструкции полученных полимеров необходимо как для прогнозирования поведения материалов в реальных условиях применения, так и для выяснения механизма деструкции с целью повышения термической стойкости веществ.

Для определения термической стабильности использовали метод ТГА. Кривые ТГА, полученные в инертной атмосфере N_2 в диапазоне температур 20-900°C, при скорости нагрева 10°C/мин, показаны на рис. 27.

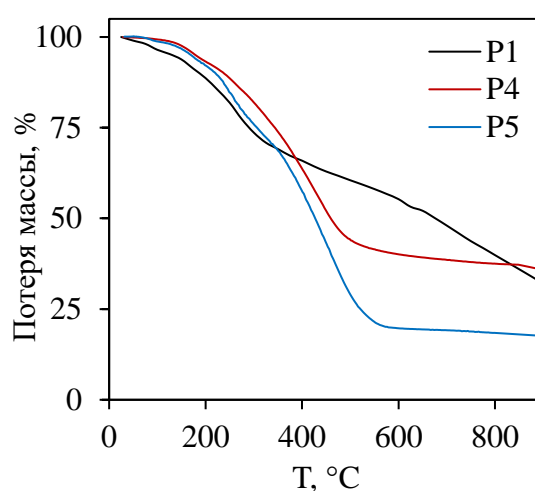


Рис 27. Профили кривых ТГА полимеров P1, P4, P5.

Для **P1** характерно два этапа термодеструкции: I) потеря влаги и допирующего агента в диапазоне 70-150°C; II) медленное снижение веса с 200°C, связанное с карбонизацией ПАНИ [250]. При нагревании ПАНИ выше 600°C в инертной атмосфере происходит процесс карбонизации, в результате которого получается углеродный продукт с высоким выходом. Содержание азота в этом продукте может достигать 15% от общей массы [251].

Для полимеров **P4** и **P5** на второй стадии термического анализа в диапазоне температур 150–300 °C наблюдается разрыв связи C–C между основной полимерной цепью и заместителем. На третьей стадии, при температурах 300–600 °C, начинается деструкция основной полимерной цепи [252].

ТГА позволяет определить содержания серы в композите (рис. 28). Термическое разложение чистой серы наблюдается в диапазоне 170 до 320°C.

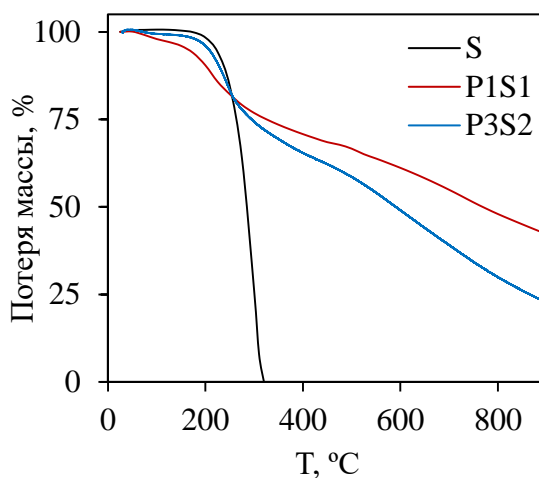


Рис 28. Профили кривых ТГА композитов с серой.

Для композитов **P1S1** и **P3S2** отчетливо проявляется стадия потери массы в диапазоне температур от 170 до 320°C, что указывает на присутствие серы в их составе. Также отмечается повышение общей термической стабильности композитов с серой [222].

Анализ физико-химических свойств полимеров и их композитов, проведенный с использованием различных методик (УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, РФА, ТГА, элементный анализ и анализ размера частиц), позволяет глубже понять влияние различных добавок на структуру и свойства получаемых материалов. УФ-спектроскопия показала, что введение различных заместителей и добавок, таких как сера, хитозан и УНТ, приводит к изменению спектров поглощения, что связано с изменением степени сопряжения и влиянием на окислительно-восстановительное состояние в структуре ПАНИ. ИК-спектроскопия подтвердила сохранение основной структуры ПАНИ в композитах, однако продемонстрировала появление новых полос поглощения, указывающих на взаимодействие добавок с полимерной матрицей. Элементный анализ показал, что введение добавок приводит к изменению элементного состава полимеров, влияя на содержание углерода, водорода и азота, что свидетельствует о модификации полимера и изменении

ее структуры. ТГА продемонстрировал, что для ПАНИ характерны определённые стадии термической деструкции, однако при введении объемных заместителей наблюдается снижение термостабильности полимеров, что связано с нарушением регулярной структуры ПАНИ и ослаблением межмолекулярных взаимодействий. Дополнительно, ТГА позволил количественно оценить наличие серы в структуре композитов, что проявляется в виде характерной потери массы в диапазоне температур, соответствующих разложению серы, подтверждая её успешное внедрение в полимерную матрицу. РФА продемонстрировал, что композиты сохраняют аморфную структуру ПАНИ, однако в некоторых случаях добавки вызывают изменение положения и интенсивности дифракционных пиков, что может быть связано с изменением межмолекулярных взаимодействий и упаковки полимерных цепей. Наконец, анализ размера частиц показал, что добавление серы, хитозана и УНТ приводит к увеличению размеров частиц, что может свидетельствовать о формировании более крупных агрегатов и изменении морфологии композитов. В целом, полученные данные подтверждают влияние добавок на структуру и свойства полимерных композитов, что позволяет целенаправленно изменять их характеристики для достижения заданных свойств материалов.

3.3.7. Изучение адсорбционных свойств

3.3.7.1. 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. Кроме того, МО широко используется в промышленности, что делает его популярным выбором для экспериментальных исследований, направленных на оценку

эффективности новых адсорбционных материалов. 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 с помощью магнитной мешалки, и в течение времени от 5 до 60 минут проводился отбор проб для определения сорбционной ёмкости полимеров в каждый момент времени. На основе полученных данных были рассчитаны значения сорбционной ёмкости и построены кинетические кривые адсорбции (рис. 29)

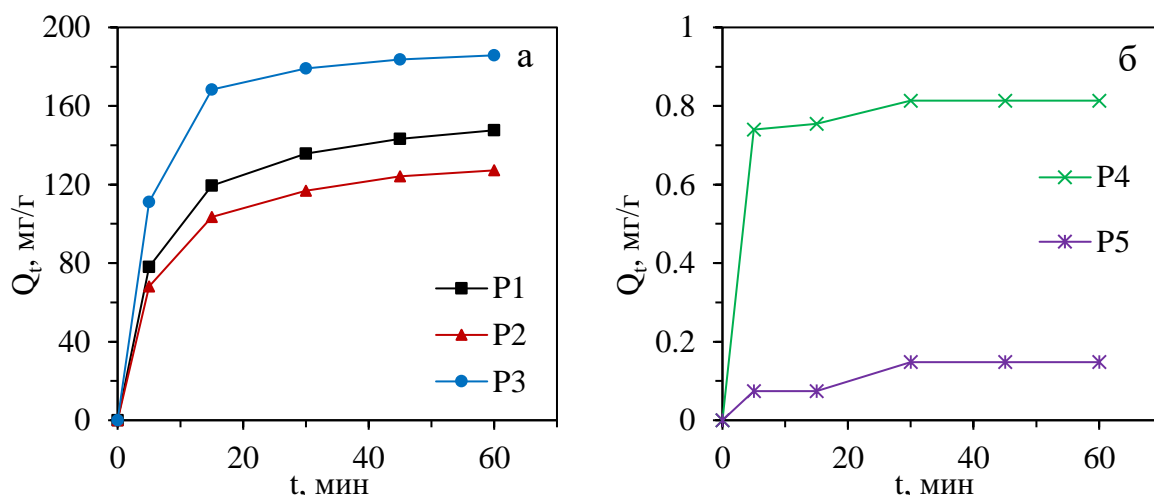


Рис. 29. Кинетические кривые адсорбции МО на **P1-P5**.

На графике адсорбции полимеров **P1-P3** видно, что данные полимеры обладают высокой сорбционной ёмкостью. С увеличением времени контакта с раствором метилового оранжевого скорость поглощения красителя уменьшается, что объясняется постепенным насыщением активных центров на поверхности полимеров. В первые минуты эксперимента (до 10 минут) наблюдается быстрый рост сорбционной ёмкости, что свидетельствует о высокой скорости адсорбции на начальном этапе. Дальнейшее замедление адсорбции связано с приближением системы к сорбционному равновесию, которое достигается через 60 минут. Равновесные значения адсорбционной

ёмкости для полимеров **P1-P3** составили 147.3, 127.2 и 185.8 мг/г соответственно. Высокая адсорбционная ёмкость **P3** может быть связана с повышенной доступностью активных центров или более развитой поверхностью, что способствует эффективному взаимодействию с адсорбатом.

Полимеры **P4** и **P5** продемонстрировали значительно более низкую адсорбционную ёмкость по сравнению с **P1-P3**, с максимальными значениями сорбционной ёмкости, равными 0.8 и 0.2 мг/г соответственно. Кинетические кривые для этих полимеров показывают, что после начального периода (до 10 минут), в течение которого происходит минимальное поглощение адсорбата, адсорбция практически останавливается. Это свидетельствует о крайне низкой способности данных полимеров к адсорбции МО. Причины такой низкой адсорбционной ёмкости, по сравнению с полимерами **P1-P3**, могут быть связаны с наличием объёмных заместителей в полимере.

Таким образом, полимеры **P1-P3** продемонстрировали высокие адсорбционные способности и могут стать перспективными материалами для удаления красителей из водных растворов. В отличие от них, полимеры **P4** и **P5** имеют крайне низкую адсорбционную ёмкость, что ограничивает их применение в данных областях. Структурные особенности полимеров **P4** и **P5**, такие как наличие гидрофобных боковых групп, могут препятствовать эффективной адсорбции и объяснять их низкую эффективность в данных условиях эксперимента.

В следующих разделах основное внимание будет уделено изучению адсорбционных свойств полимеров **P1-P3**, поскольку полимеры **P4** и **P5** показали крайне низкие значения адсорбционной ёмкости, что затрудняет проведение кинетического и термодинамического анализа адсорбции.

Влияние начальной концентрации красителя на адсорбцию

Влияние начальной концентрации красителя на адсорбционную ёмкость полимеров было исследовано в диапазоне 10–50 мг/л, и результаты представлены на рис. 30. Из анализа графика видно, что равновесная

адсорбционная ёмкость полимеров **P1-P3** значительно увеличивается с ростом начальной концентрации красителя. Для полимера **P1** диапазон изменения адсорбционной ёмкости составляет 74.9-272.2 мг/г, для **P2** — 99.7-196.8 мг/г, а для **P3** — 101.1-365.4 мг/г при повышении исходной концентрации красителя с 10 до 50 мг/л.

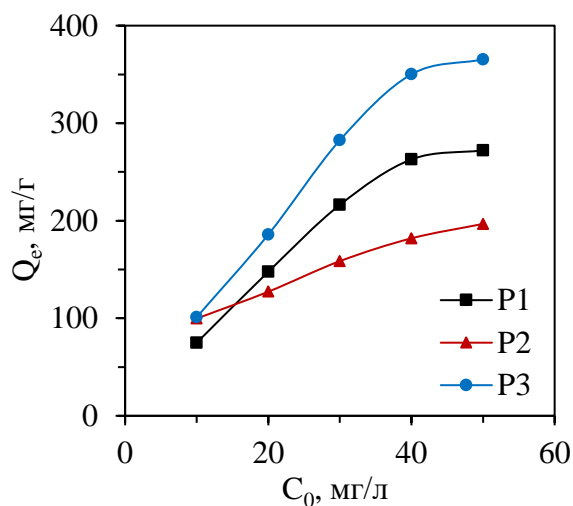


Рис. 30. Влияние начальной концентрации на адсорбцию МО на **P1-P3**.

Это увеличение адсорбционной ёмкости объясняется повышением количества молекул адсорбата в растворе, что создаёт более благоприятные условия для взаимодействия с активными центрами на поверхности полимера. Увеличение концентрации красителя повышает вероятность столкновения молекул адсорбата с поверхностью полимера, что способствует насыщению активных центров и, как следствие, увеличению сорбционной ёмкости. Важно отметить, что для полимера **P3** наблюдается наиболее выраженный рост адсорбционной ёмкости, что может свидетельствовать о наличии большего числа активных центров или более эффективном взаимодействии с МО по сравнению с полимерами **P1** и **P2** [253, 254].

Влияние значения pH на адсорбцию

Значение pH раствора может значительно влиять на способность адсорбента захватывать и удерживать органические красители, так как pH влияет на заряд и структуру поверхности адсорбента и может приводить к изменению формы молекул красителя. Влияние pH на адсорбцию МО

полимерами **P1-P3** при начальных значениях pH от 2 до 11 показано на рис. 31.

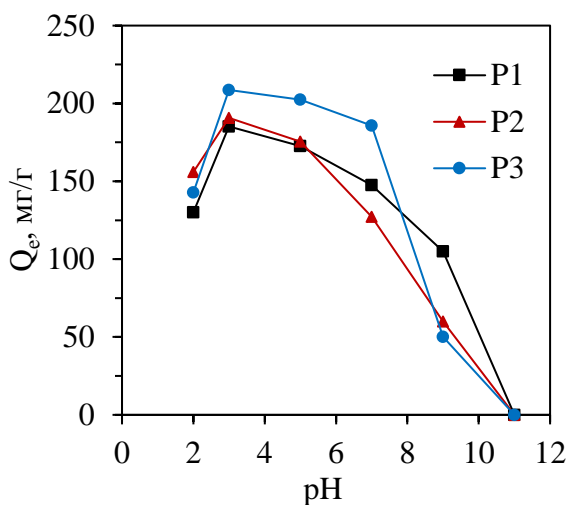


Рис. 31. Влияние pH на адсорбцию MO на **P1-P3**.

Адсорбционная способность достигала максимума при исходном значении pH от 3 до 7. За пределами этого диапазона наблюдалось уменьшение величины адсорбции Q_e при увеличении или уменьшении начальных значений pH растворов. Такое поведение можно объяснить влиянием pH на молекулы адсорбируемого вещества и его воздействием на поверхность адсорбента. Очевидно, что степень ионизации молекулы красителя зависит от pH водной среды. При нейтральном pH значительная часть молекул красителя будет находиться в анионной форме. Аминогруппа, как другая функциональная группа, останется незаряженной в нейтральной и щелочной среде. При снижении pH до кислых значений аминогруппа молекул красителя начинает протонироваться, что приводит к уменьшению плотности отрицательного заряда и увеличению плотности положительного заряда за счет протонирования атома азота и сульфонатных групп [255].

На поверхность ПАНИ также влияет pH: в кислой среде (форма ЭС) он будет положительно заряжен, а в щелочной среде (форма ЭО) останется незаряженным. Согласно работе [256], переход от положительно заряженной формы ЭС к отрицательно заряженной форме ЕВ происходит при pH 7–8. Таким образом, при pH 2 ПАНИ будет находиться в форме ЭС и иметь

положительный заряд. Адсорбционная ёмкость Q_e полимеров **P1-P3** при pH 2 была относительно низкой, поскольку между молекулами МО и положительно заряженной поверхностью ПАНИ возникало электростатическое отталкивание. Ограниченная адсорбция при pH 2 может объясняться образованием водородных связей и π - π взаимодействиями между молекулами МО и ПАНИ (силы Ван-дер-Ваальса) [187], что наблюдается так же для производных **P2, P3**. При повышении pH до 9 ПАНИ переходил из формы ЭС в форму ЭО. С увеличением pH адсорбция снижалась ещё больше из-за конкуренции с избытком ионов OH^- , что ослабляло взаимодействие адсорбента с ПАНИ. При более высоких значениях pH образуется больше депротонированных адсорбционных центров, что в конечном итоге ингибирует взаимодействие между молекулами ПАНИ и красителя МО. Таким образом, можно заключить, что удаление красителя МО в значительной степени происходит в кислой среде, так как поверхность полимеров будет заряжена положительно, и аминные и иминные функциональные группы будут протонированы (рис 32).

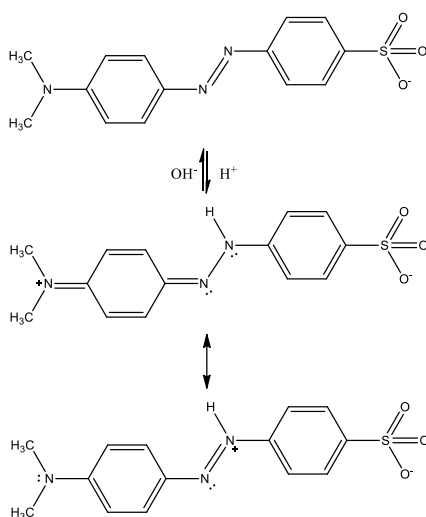


Рис. 32. Ионные формы красителя МО.

Кинетика адсорбции

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. 33), и данные, представленные в таблице 11, демонстрируют, что модель псевдвторого порядка наиболее адекватно 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 данными.

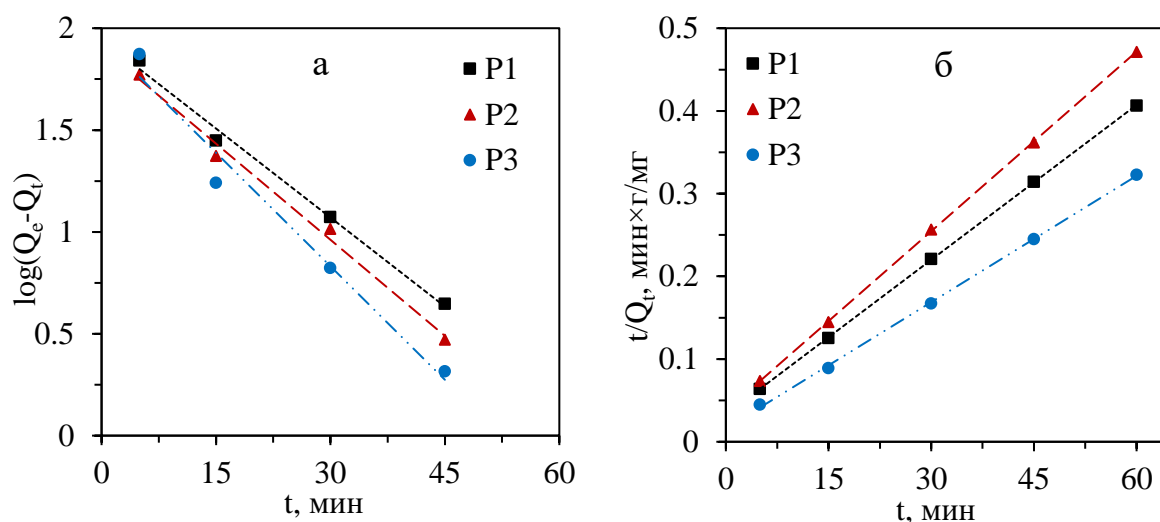


Рис. 33. Кинетические модели адсорбции псевдопервого (а) и псевдвторого порядка (б).

Кроме того, расчетные значения равновесной адсорбционной ёмкости Q_e (расч) по модели псевдвторого порядка находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными Q_e (эксп). Для полимера **P1** расчетное значение Q_e (расч) составило 161.3 мг/г, что близко к экспериментальному значению 147.6 мг/г. Для полимера **P2** эти значения составляют 138.9 мг/г и 127.2 мг/г соответственно, а для **P3** — 196.1 мг/г и 185.8 мг/г. Такое соответствие свидетельствует о том, что адсорбция метилового оранжевого на полимерах **P1-P3** вероятно включает взаимодействия с активными центрами полимера, что характерно для процессов, описываемых кинетикой псевдвторого порядка [57, 63, 64, 119, 168].

Таблица 11. Параметры и коэффициенты регрессии кинетических моделей адсорбции МО на **P1-P3**.

Полимер	Параметры			
	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
P1	R^2	0.993	R^2	0.999
	k_1 , 1/мин	0.067	k_2 , мин×г/мг	0.0012
	$Q_{e \text{ эксп}}$, мг/г	147.6	$Q_{e \text{ эксп}}$, мг/г	147.6
	$Q_{e \text{ расч}}$, мг/г	88.0	$Q_{e \text{ расч}}$, 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
	$Q_{e \text{ эксп}}$, мг/г	127.2	$Q_{e \text{ эксп}}$, мг/г	127.2
	$Q_{e \text{ расч}}$, мг/г	80.4	$Q_{e \text{ расч}}$, 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
	$Q_{e \text{ эксп}}$, мг/г	185.8	$Q_{e \text{ эксп}}$, мг/г	185.8
	$Q_{e \text{ расч}}$, мг/г	88.3	$Q_{e \text{ расч}}$, мг/г	196.1

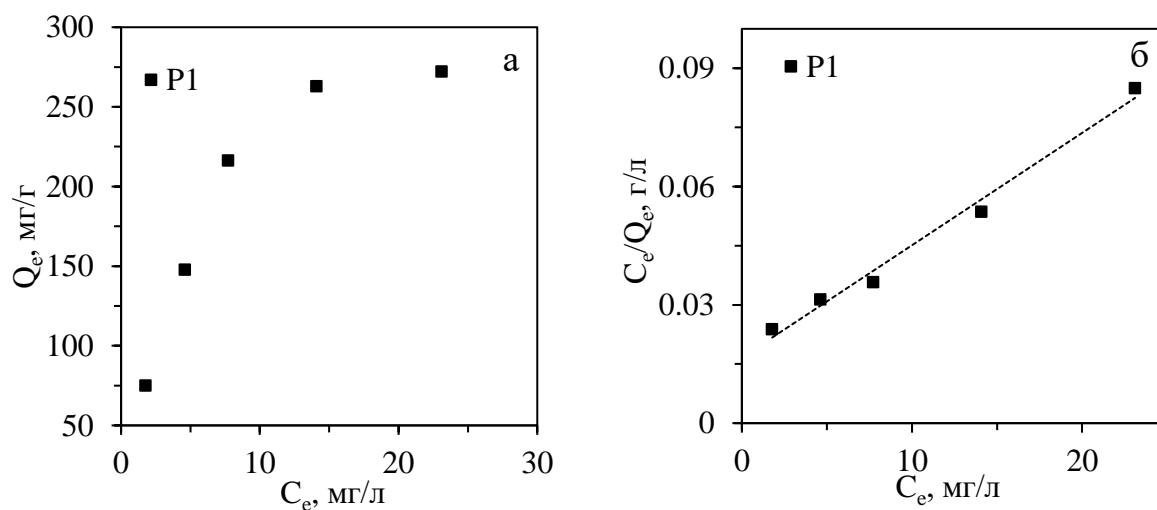
На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для адсорбции метилового оранжевого на полимерах **P1-P3** модель псевдвторого порядка является наиболее подходящей для описания кинетики процесса. Это подтверждается как высоким значением коэффициента корреляции, так и близостью расчетных и экспериментальных значений равновесной адсорбционной ёмкости.

Изотерма адсорбции

Изотермы адсорбции являются важным инструментом для описания взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом в различных системах. Они помогают определить максимальную адсорбционную ёмкость материала, а также понять механизмы, управляющие процессом адсорбции. Наиболее распространёнными моделями для описания изотерм являются модели

Ленгмюра и Фрейндлиха, каждая из которых учитывает различные аспекты адсорбции.

Модель Ленгмюра, разработанная для описания монослойной адсорбции на гомогенной поверхности, основывается на предположении, что все активные центры адсорбента имеют одинаковую доступность и что адсорбция продолжается до формирования одного слоя молекул. Для данной модели были построены графики как для нелинейной, так и для линейной формы уравнения, что позволяет визуально оценить соответствие экспериментальных данных теоретическим предсказаниям. Для извлечения данных о максимальной адсорбционной ёмкости (Q_m) и константе Ленгмюра (K_L) была использована линеаризованная форма уравнения. Графики зависимости равновесной концентрации адсорбата (C_e) от отношения C_e/Q_e для полимеров **P1-P3**, представленные на рис. 34, позволили определить эти ключевые параметры. Значения параметров и коэффициентов корреляции для модели Ленгмюра приведены в таблице 12.



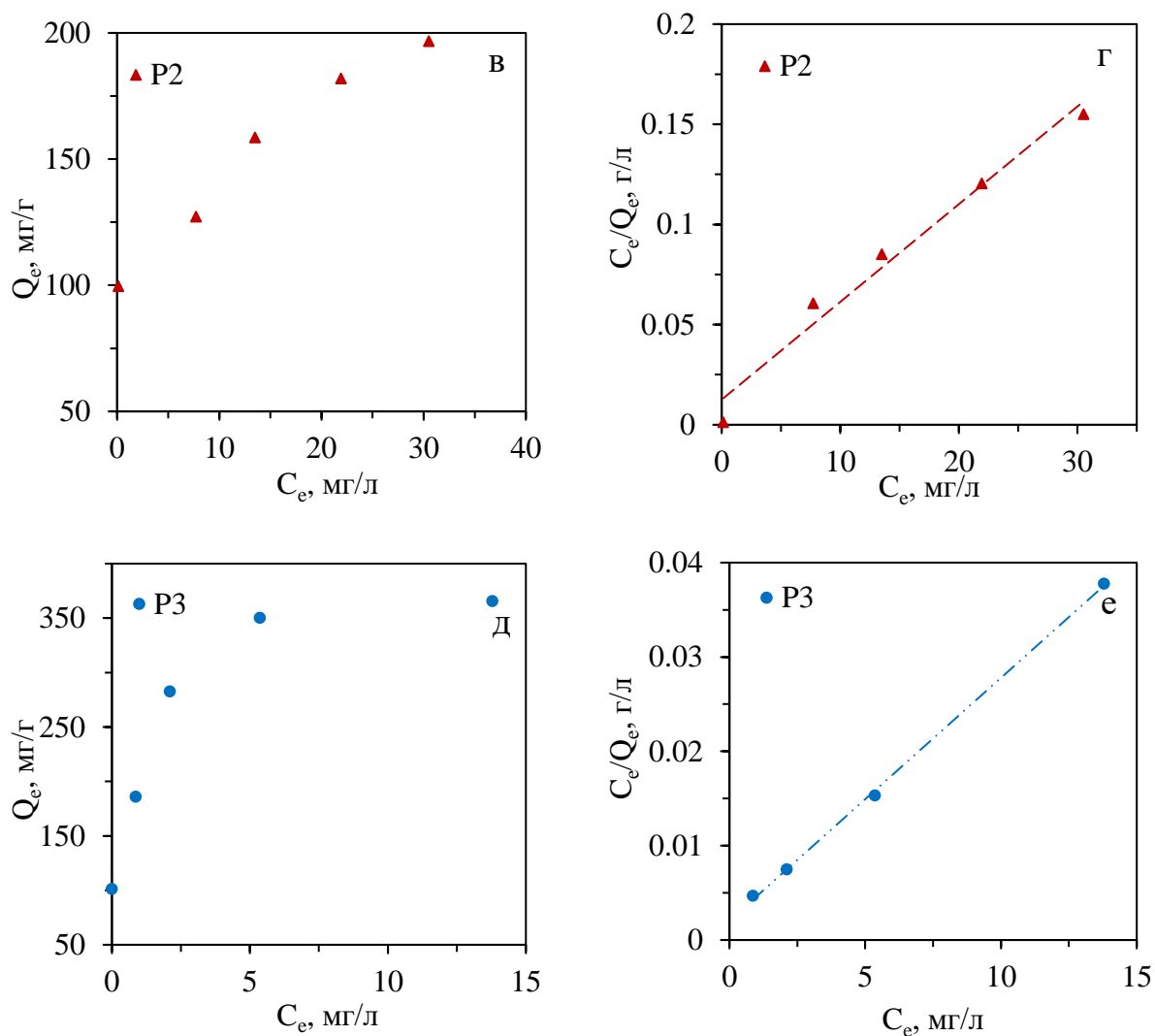


Рис. 34. Изотермы адсорбции Ленгмюра в нелинейной (а, в, д) и в линейной формах (б, г, е).

Модель Фрейндлиха, в отличие от модели Ленгмюра, описывает многослойную адсорбцию на гетерогенной поверхности. Эта модель лучше подходит для систем, в которых энергия адсорбции варьируется на различных участках поверхности адсорбента. Для определения параметров модели Фрейндлиха был построен график зависимости логарифма равновесной адсорбционной ёмкости ($\log Q_e$) от логарифма равновесной концентрации адсорбата ($\log C_e$), представленный на рис. 35. Параметры, такие как константа Фрейндлиха (K_F) и показатель интенсивности адсорбции (n), а также коэффициенты корреляции для этой модели также приведены в таблице 12.

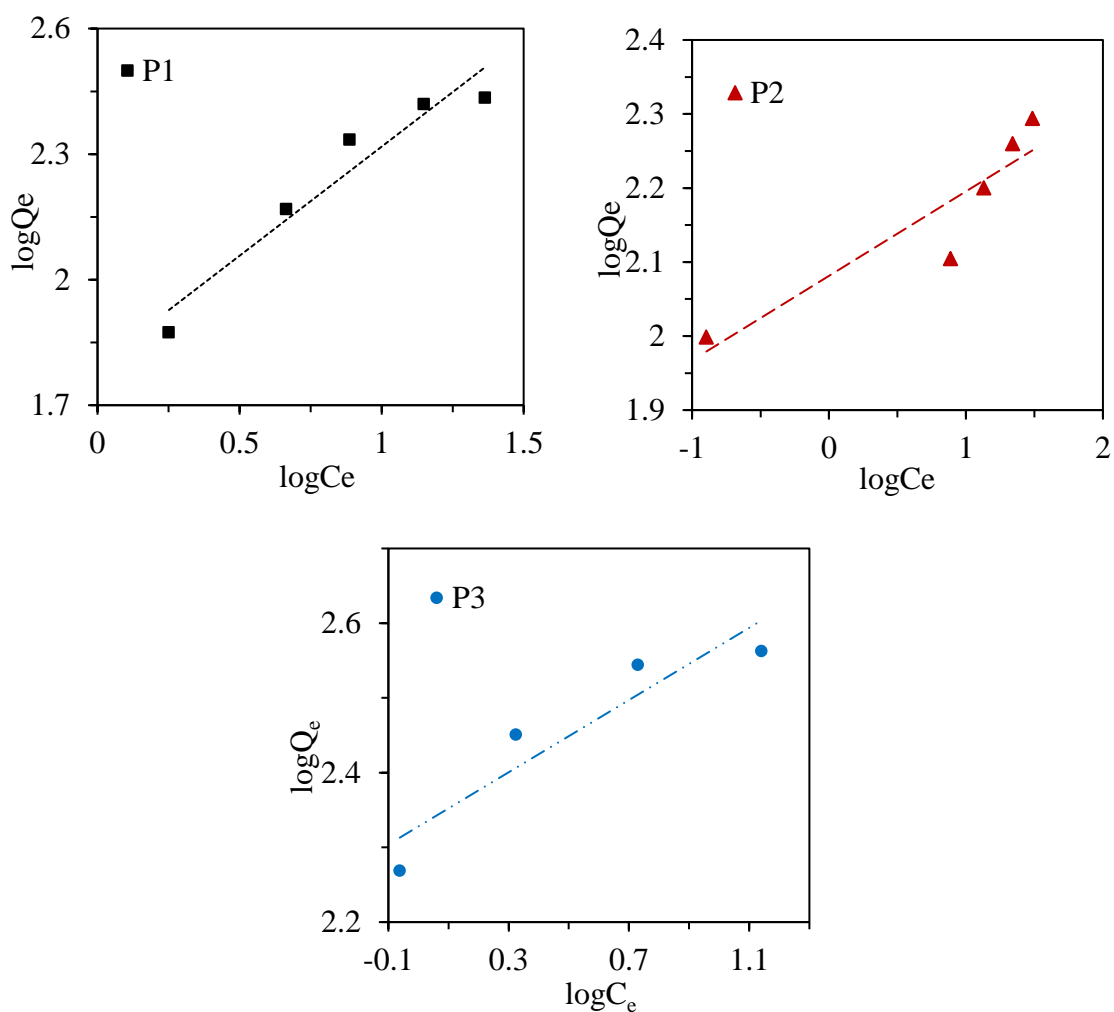


Рис. 35. Изотермы адсорбции Фрейндлиха

Таблица 12. 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 метилового оранжевого.

Константы Ленгмюра K_L , отражающие сродство адсорбента к адсорбату, также продемонстрировали значительные различия между полимерами. Наибольшее значение K_L было получено для полимера **P3** (1.238 л/мг), что указывает на его наиболее сильное взаимодействие с адсорбатом, в то время как для полимеров **P1** и **P2** K_L составили 0.169 и 0.389 л/мг соответственно.

Параметры модели Фрейндлиха также демонстрируют важные различия между полимерами. Константа K_F в этой модели отражает общую адсорбционную способность адсорбента: чем выше значение K_F , тем больше ёмкость адсорбента. Наибольшее значение K_F было получено для полимера **P3** (212.8), что указывает на его высокую адсорбционную способность. Полимер **P2** также показал высокое значение K_F 120.6, тогда как для полимера **P1** оно составило 62.6.

Таким образом, изотерма Ленгмюра лучше описывает процесс адсорбции для всех исследованных полимеров, что подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции. На основании этих данных можно сделать вывод, что полимер **P3** обладает наибольшей адсорбционной ёмкостью и наиболее сильным взаимодействием с метиловым оранжевым, превосходя по этим параметрам полимеры **P1** и **P2**.

Термодинамика адсорбции

Термодинамические параметры, такие как изменение энтропии (ΔS^0), изменение энтальпии (ΔH^0) и стандартное изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0) для адсорбции МО на **P1-P3** были определены с использованием следующих уравнений:

$$\ln \left(\frac{mQ_e}{c_e} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (9)$$

$$\ln \left(\frac{mQ_e}{c_e} \right) = \ln K_d, \quad (10)$$

где m – дозировка адсорбента (г/л), Q_e – количество МО, адсорбированное на единицу массы адсорбента (мг/г), R – газовая постоянная (Дж/(К·моль)), T – температура (К). Параметр $\ln K_d$ характеризует сродство системы к адсорбции. Графики зависимости $\ln K_d$ от $1/T$, представленные на рис. 36, позволили определить значения ΔS^0 и ΔH^0 путем анализа точки пересечения и углового коэффициента соответственно. Данные представлены в таблице 13.

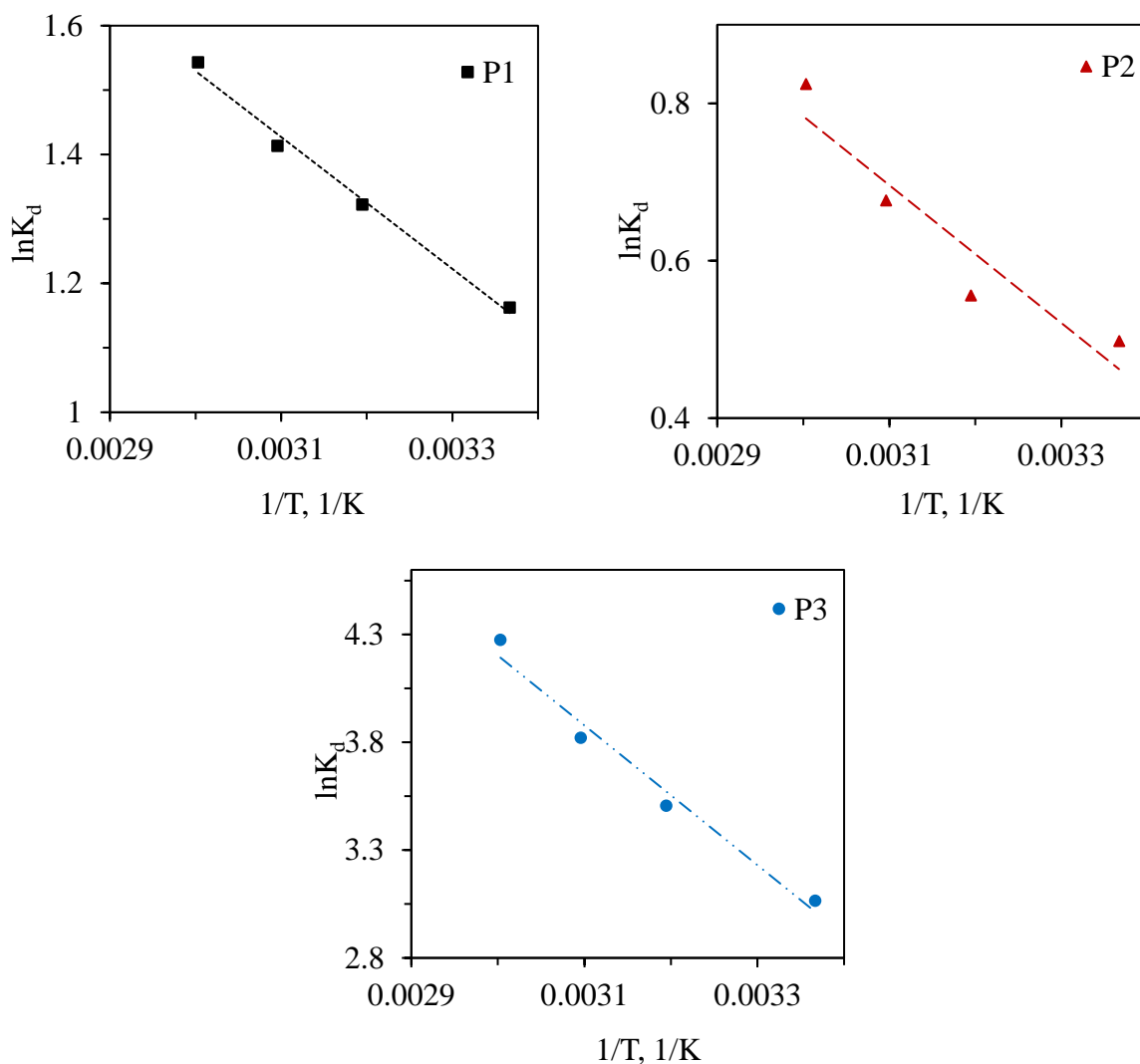


Рис. 36. Зависимость $\ln K_d$ от обратной температуры.

Значения стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG^0) были определены двумя способами: экспериментально по уравнению (11) и теоретически, рассчитанными по уравнению (12):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0, \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_d, \quad (12)$$

Рассчитанные термодинамические параметры представлены в таблице 13.

Таблица 13. Термодинамические параметры адсорбции МО на **P1-P3**.

Полимер	T, К	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль*К	$\Delta G^0_{\text{эксп}}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{\text{теор}}$, кДж/моль
P1	297	8.51	0.038	-2.85	-2.87
	313			-3.46	-3.44
	323			-3.84	-3.80
	333			-4.23	-4.27
P2	297	7.28	0.028	-1.14	-1.23
	313			-1.60	-1.45
	323			-1.88	-1.82
	333			-2.16	-2.28
P3	297	26.94	0.116	-7.44	-7.57
	313			-9.29	-9.12
	323			-10.45	-10.26
	333			-11.61	-11.84

Анализ значений ΔG^0 показал, что отрицательные значения для всех полимеров при всех температурах указывают на спонтанный характер адсорбции МО на **P1-P3**. Увеличение отрицательных значений ΔG^0 с повышением температуры (313-333 К) свидетельствует о том, что процесс адсорбции становится термодинамически более выгодным при увеличении температуры. Это наблюдение согласуется с общим представлением о том, что при повышении температуры адсорбционные процессы могут происходить с большей легкостью из-за повышения кинетической энергии молекул.

Значения ΔG^0 также дают важное представление о механизме адсорбции. В литературе отмечается, что изменение свободной энергии для физической адсорбции обычно находится в диапазоне от -20 до 0 кДж/моль,

тогда как для химической адсорбции характерны более отрицательные значения, от -80 до -400 кДж/моль [257]. В данном исследовании значения ΔG^0 для адсорбции МО на **P1-P3** находятся в диапазоне от -11 до -1 кДж/моль, что указывает на преобладающий механизм физической адсорбции.

Положительные значения ΔH^0 для всех полимеров свидетельствуют о том, что адсорбция МО на **P1-P3** является эндотермическим процессом. Это подтверждается наблюдаемым увеличением адсорбционной ёмкости с ростом температуры, что указывает на то, что процесс адсорбции требует поглощения тепла.

Положительные значения ΔS^0 для адсорбции МО свидетельствуют о возрастании хаотичности на границе раздела фаз во время адсорбции МО на **P1-P3**, что означает, что повышение температуры увеличивает кинетическую энергию молекул МО, приводя к увеличению скорости адсорбции на **P1-P3**.

Таким образом, термодинамические параметры подтверждают, что адсорбция метилового оранжевого на полимерах **P1-P3** является физической, эндотермической и спонтанной, с увеличением хаотичности на границе раздела фаз.

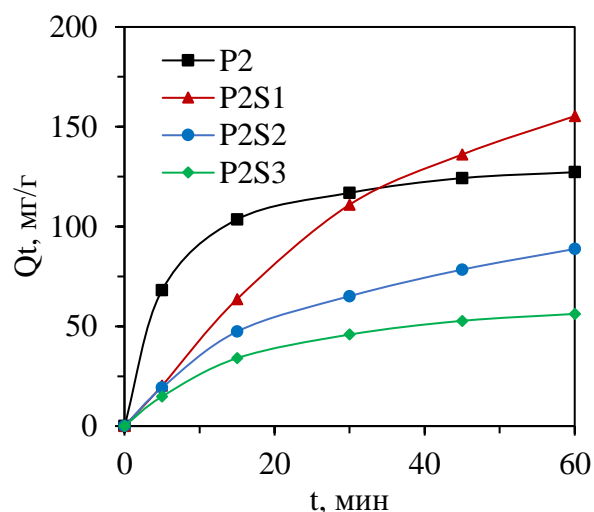
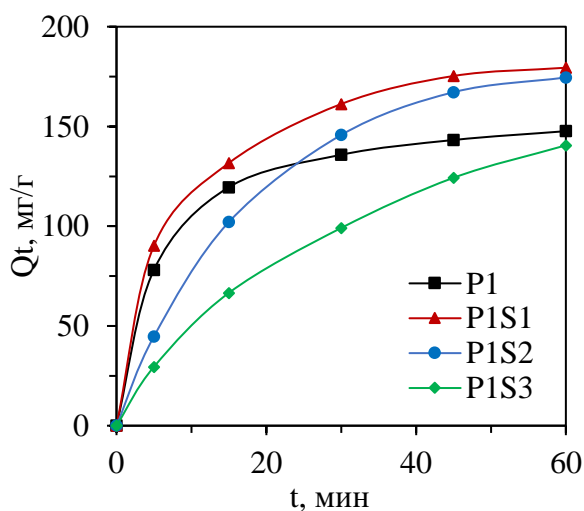
Адсорбционные свойства композитов

Были исследованы композиты на основе полимеров **P1-P3**, модифицированные серой, хитозаном и УНТ, с целью оценки их эффективности в удалении МО из водного раствора. В каждом эксперименте масса композитов, добавленных к раствору МО с концентрацией 20 мг/л, составляла 5 мг, что позволило сравнить адсорбционные свойства различных композитов при одинаковых условиях.

Результаты исследования показывают (рис. 37), что модификация полимеров серой оказывает влияние на их адсорбционные свойства. Как было отмечено ранее, для **P1** адсорбционная ёмкость составила 147.6 мг/г, однако композиты с серой продемонстрировали значительное улучшение характеристик. Композит **P1S1** достиг адсорбционной ёмкости 179.4 мг/г после 60 минут контакта с МО. Композит **P1S2** также показал высокую

адсорбционную ёмкость — 174.5 мг/г, хотя и несколько ниже, чем у **P1S1**. В то же время композит **P1S3**, с более высоким содержанием серы, продемонстрировал ёмкость 140.5 мг/г, что ниже, чем у полимера **P1**, указывая на возможное насыщение или блокировку активных центров при избытке серы.

Аналогичная тенденция наблюдается для **P2**, адсорбционная ёмкость которого составила 127.2 мг/г. Композит **P2S1** показал значительно более высокую адсорбционную ёмкость — 155.3 мг/г. Однако, с увеличением содержания серы в композитах **P2S2** и **P2S3**, адсорбционная ёмкость снизилась до 88.8 мг/г и 56.2 мг/г соответственно. Полимер **P3** с исходной адсорбционной ёмкостью 185.8 мг/г также показал улучшенные свойства в композите **P3S1** с серой, достигнув 195.2 мг/г, что значительно выше по сравнению с композитом **P3S2**, где ёмкость составила лишь 76.9 мг/г. Таким образом, оптимальное содержание серы в композитах значительно улучшает адсорбционные свойства полимеров, однако избыток серы может приводить к снижению эффективности адсорбции из-за насыщения или блокировки активных центров.



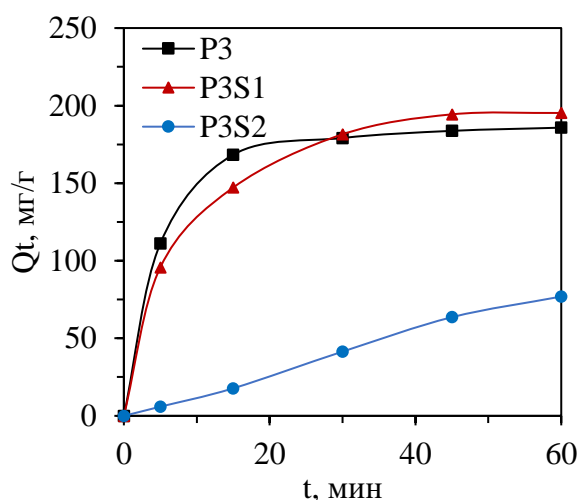


Рис. 37. Кинетические кривые адсорбции МО на композитах с серой.

Композиты с хитозаном продемонстрировали значительно более высокие значения адсорбционной ёмкости по сравнению с полимерами **P1-P3** (рис. 38). Наибольшая адсорбционная ёмкость была достигнута композитом **P1X1**, который после 60 минут контакта с метиловым оранжевым продемонстрировал ёмкость 170.1 мг/г. Композиты **P1X2** и **P1X3** также показали высокие значения — 164.2 мг/г и 155.3 мг/г соответственно, что указывает на положительное влияние хитозана на адсорбционные свойства ПАНИ, хотя при увеличении содержания хитозана эффективность адсорбции несколько снижается.

В композитах **P2X1-P2X3** наблюдается значительное увеличение адсорбционной ёмкости до 142.8 мг/г, 173.1 мг/г и 172.3 мг/г соответственно, по сравнению с полимером **P2**. Исходная адсорбционная ёмкость **P3** составила 185.8 мг/г, в то время как композит **P3X1** достиг наибольшей ёмкости — 196.9 мг/г. Композиты **P3X2** и **P3X3** показали адсорбционные ёмкости 163.9 мг/г и 192.7 мг/г соответственно, что также превышает показатель **P3**. Эти результаты подтверждают, что добавление хитозана способствует значительному улучшению адсорбционных свойств полимеров **P1-P3**, причём наибольшая эффективность достигается при оптимальном содержании хитозана.

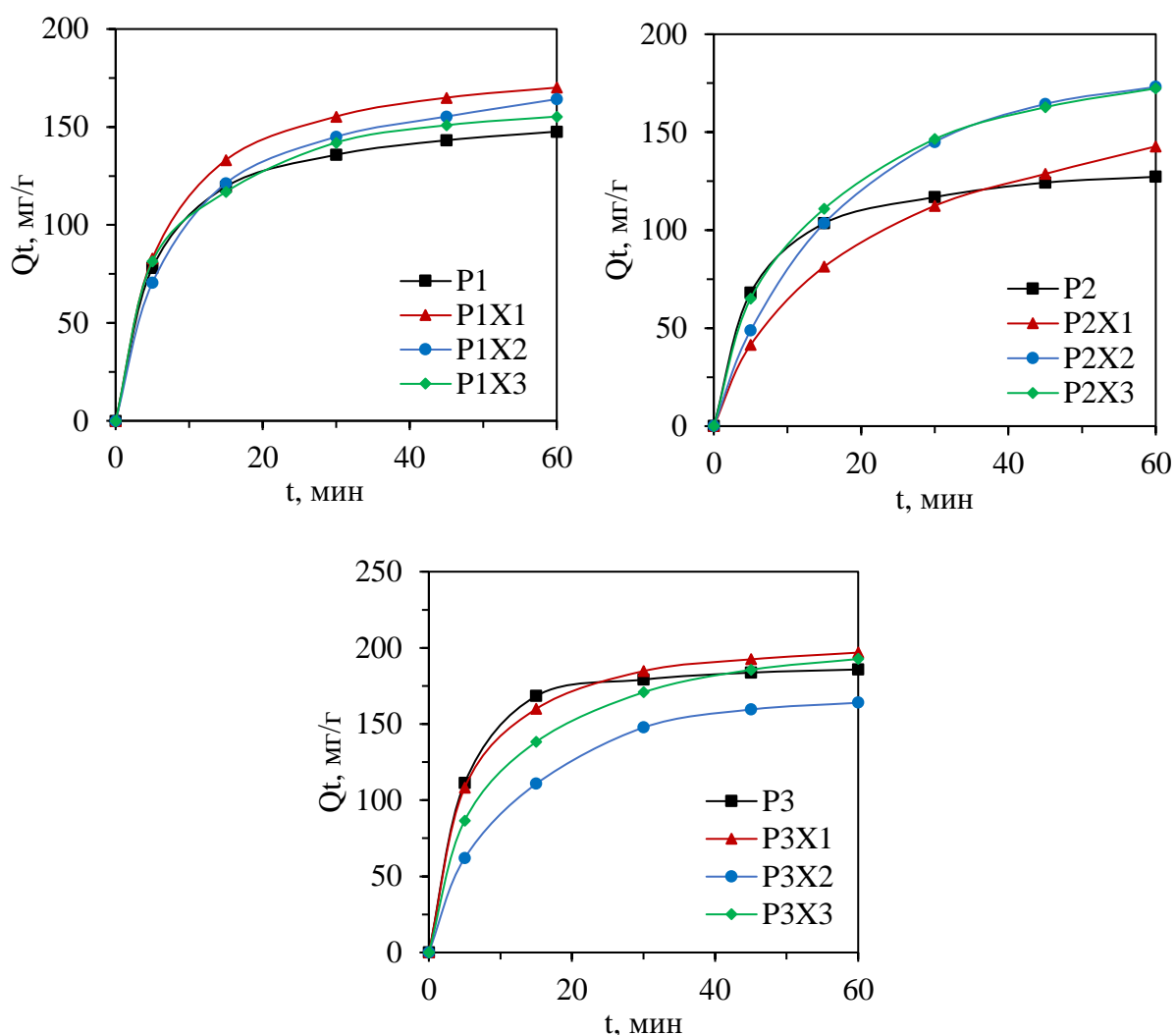


Рис. 38. Кинетические кривые адсорбции МО на композитах с хитозаном.

Кинетические кривые адсорбции для композитов с УНТ представлены на рис. 39. В случае **P1**, добавление УНТ привело к снижению адсорбционной ёмкости в композитах **P1C1** и **P1C2**, достигнув значений 88.8 мг/г и 103.8 мг/г соответственно. В композитах **P2C1** и **P2C2** наблюдается значительное увеличение адсорбционной ёмкости, достигнув 197.9 мг/г и 204.3 мг/г. Композиты **P3C1** и **P3C2** продемонстрировали улучшенные значения адсорбционной ёмкости, составив 189.4 мг/г и 203.1 мг/г соответственно.

Таким образом, добавление углеродных нанотрубок к полимерам **P2** и **P3** привело к значительному улучшению их адсорбционных свойств, в то время как для **P1** добавление УНТ вызвало снижение адсорбционной ёмкости, что может быть связано с возможными структурными изменениями или блокировкой активных центров на поверхности композитов.

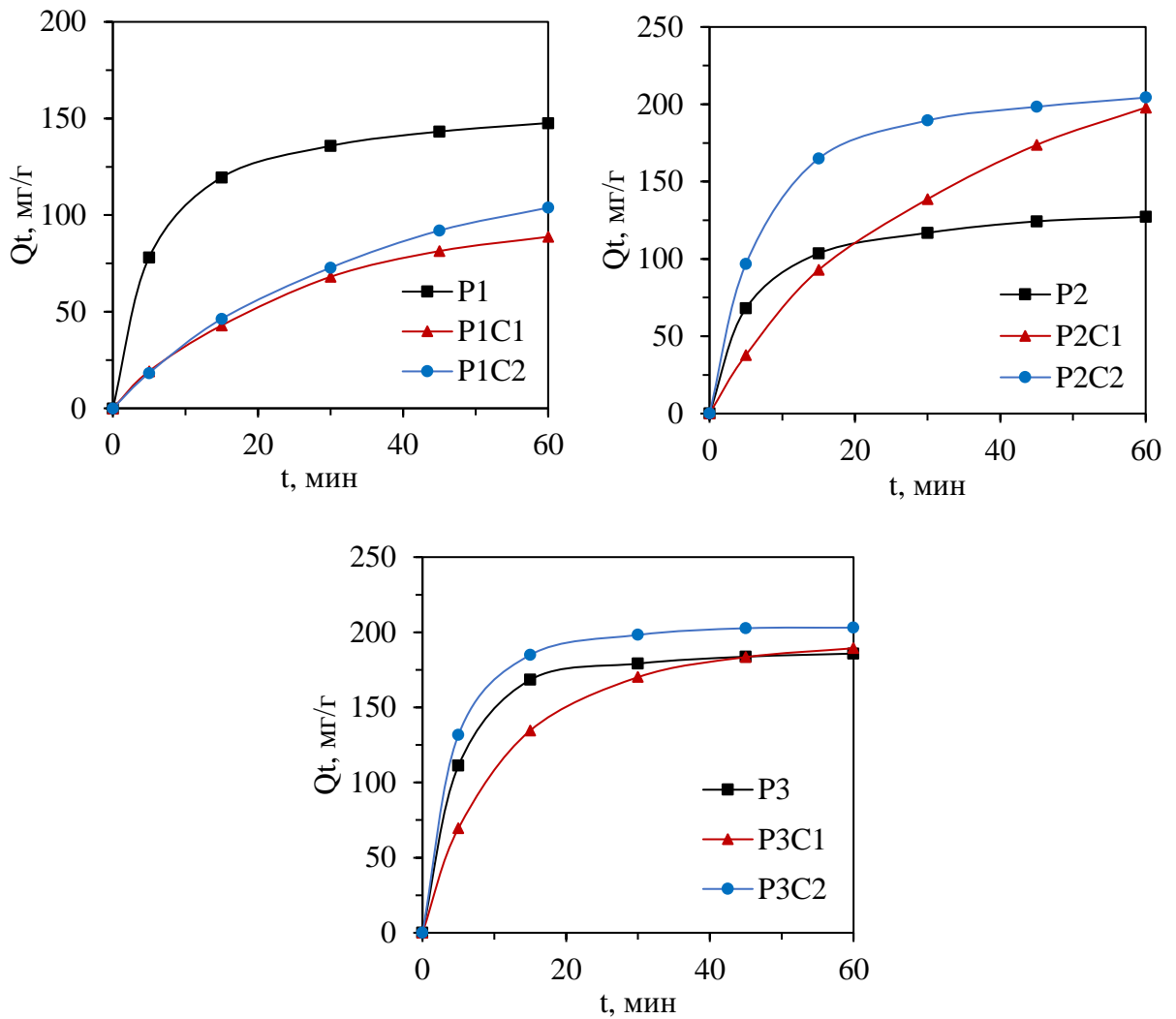
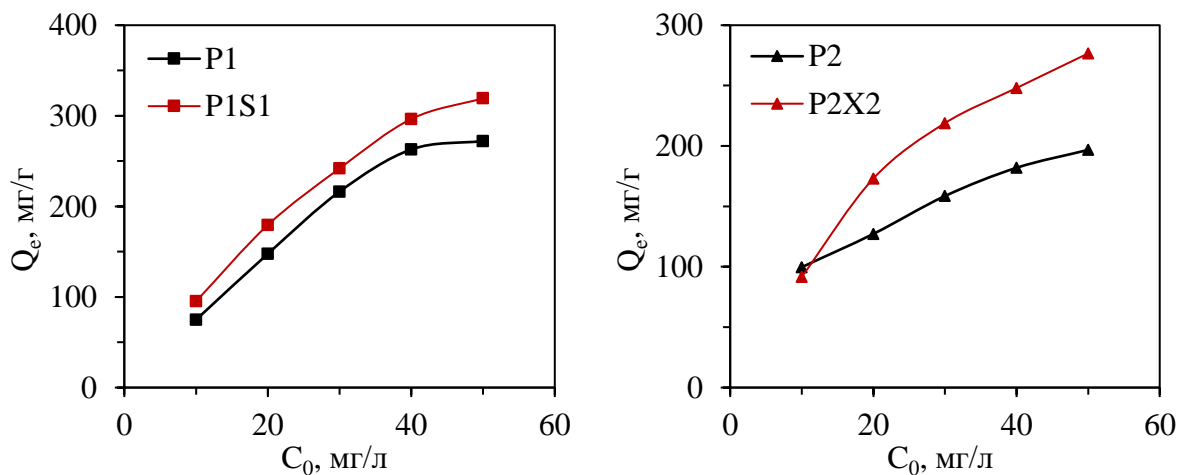


Рис. 39. Кинетические кривые адсорбции МО на композитах с УНТ.

Для изучения зависимости адсорбционной ёмкости от концентрации МО было выбрано несколько композитов из предложенного ряда. На основании полученных данных были построены графики, представленные на рисунке 40.



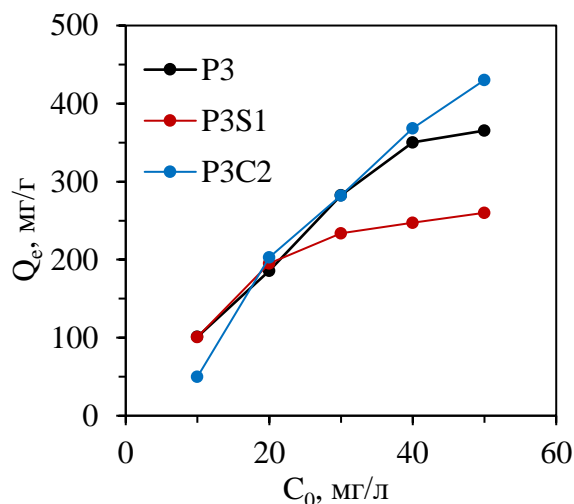


Рис. 40. Зависимость равновесной адсорбционной ёмкости композитов от концентрации МО.

При увеличении концентрации МО, например, до 50 мг/л, насыщение активных центров на полимерах может происходить быстрее, чем на композитах. Это можно объяснить тем, что полимеры могут обладать меньшим количеством доступных активных мест, которые эффективно заполняются на начальных стадиях адсорбции. В свою очередь, композиты могут иметь большее количество доступных активных центров для адсорбции, что позволяет им демонстрировать улучшенные сорбционные свойства при более высоких концентрациях МО.

Для этих композитов были построены изотермы адсорбции, и на их основе рассчитаны параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 41, таблица 14, приложение 13).

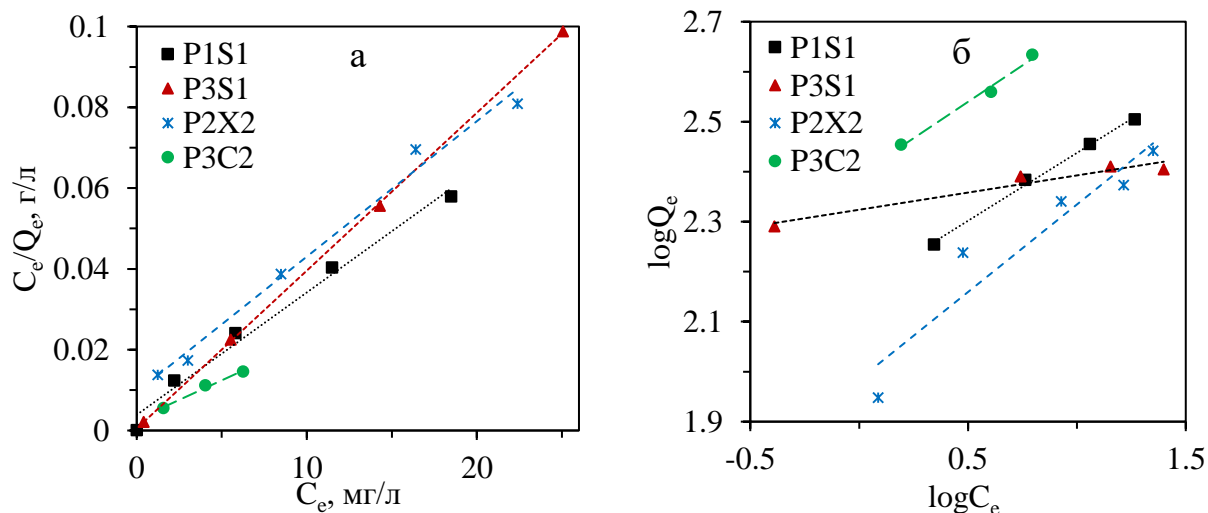


Рис. 41. Изотермы адсорбции Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б).

Таблица 14. Параметры изотермических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО на композитах.

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

Результаты анализа показали, что композиты демонстрируют изменение адсорбционных свойств по сравнению с полимерами **P1-P3**. Композит **P1S1**, модифицированный серой, показал максимальную адсорбционную ёмкость 357.1 мг/г, что соответствует максимальной ёмкости **P1**. Изотерма Ленгмюра для этого композита имеет высокое значение коэффициента корреляции $R^2 = 0.997$, что свидетельствует о хорошем соответствии экспериментальных данных этой модели. Композит **P3S1** продемонстрировал Q_m равную 256.4 мг/г, что ниже Q_m **P3** (384.6 мг/г). Изотерма Ленгмюра для этого композита показала высокий коэффициент корреляции $R^2 = 0.999$. Композит **P2X2**, модифицированный хитозаном, показал адсорбционную ёмкость 294.1 мг/г, что превышает ёмкость **P2** (204.1 мг/г).

Наиболее значительное увеличение адсорбционной ёмкости, среди всех исследованных композитов, наблюдается у композита **P3C2**, модифицированного УНТ, максимальная адсорбционная ёмкость которого составила 526.3 мг/г, что значительно превышает максимальную ёмкость полимера **P3** (384.6 мг/г).

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о том, что композиты, модифицированные хитозаном и углеродными нанотрубками, демонстрируют существенно более высокие значения адсорбционной ёмкости при удалении красителя МО по сравнению с исходными полимерами **P1–P3**. Эти данные указывают на то, что модификация полимеров указанными добавками позволяет значительно повысить их сорбционные свойства и улучшить адсорбционные характеристики.

3.3.7.2. Адсорбция ионов шестивалентного хрома

Помимо анализа адсорбционных свойств в отношении красителей, также необходимо изучить механизмы и характер адсорбции различных ионов металлов для более глубокого понимания взаимодействий в системе адсорбент-адсорбат. В этой связи в качестве модельного адсорбата был выбран дихромат калия, содержащий ионы шестивалентного хрома Cr (VI). Эти ионы представляют собой значимый объект для научных исследований благодаря своим уникальным химическим свойствам и поведению в водных растворах. Целью данного исследования было понять природу и механизм адсорбции полимеров **P1-P5** и их композитов в отношении удаления ионов Cr (VI), что позволяет расширить наше представление о возможностях этих материалов для сорбции различных типов адсорбатов.

Эксперименты проводились с использованием полимеров **P1-P3**, масса каждого из которых составляла 10 мг. Растворы ионов Cr (VI) готовились с концентрацией 50 мг/л. После добавления полимеров растворы непрерывно перемешивались на магнитной мешалке, а пробы отбирались в течение 60 минут. На основе полученных данных были рассчитаны значения

сорбционной ёмкости в каждый момент времени, что позволило построить кинетические кривые адсорбции, представленные на рис. 42.

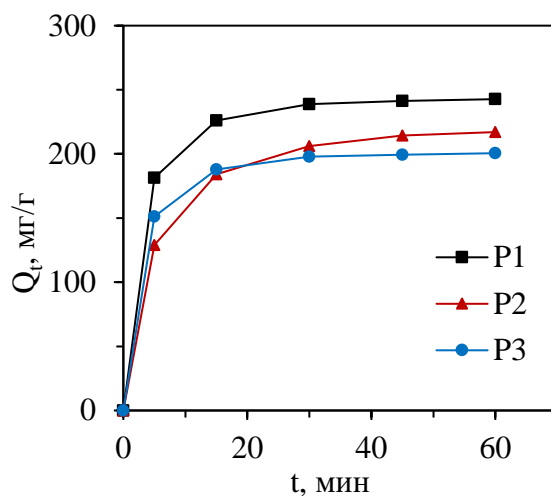


Рис. 42. Кинетическая кривая адсорбции ионов Cr (VI) на **P1-P3**.

Для всех растворов наблюдается уменьшение скорости поглощения ионов Cr (VI) с увеличением времени контакта с полимерами. После начального быстрого поглощения скорость адсорбции постепенно уменьшалась, приближая систему к равновесию. 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 Cr (VI).

Влияние начальной концентрации ионов хрома на адсорбцию

Влияние начальной концентрации ионов хрома на адсорбцию было исследовано для полимеров **P1-P3**, результаты представлены на рис. 43. Как видно из представленных данных, при увеличении концентрации ионов хрома до 200 мг/л, адсорбционная ёмкость возрастает до 541.2 мг/г для **P1**, 384.6 мг/г для **P2** и 282.3 мг/г для **P3**.

Этот рост адсорбционной ёмкости объясняется увеличением количества ионов хрома в растворе, что увеличивает вероятность их взаимодействия с активными центрами на поверхности полимера. Полимер **P1** демонстрирует

наибольшее значение равновесной адсорбционной ёмкости по сравнению с **P2** и **P3** при всех исследованных концентрациях ионов хрома, что указывает на его более высокую эффективность в отношении адсорбции Cr(VI).

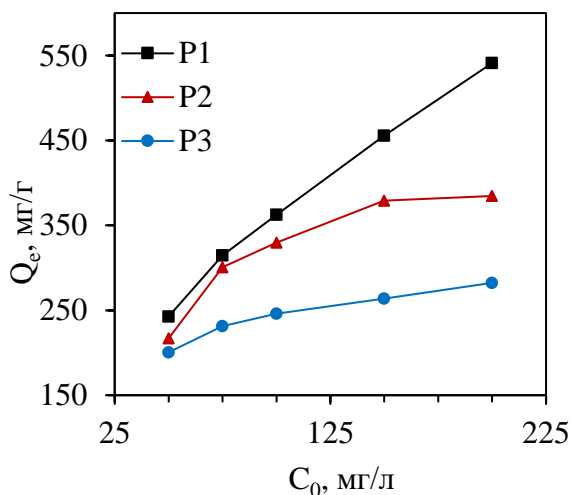


Рис. 43. Влияние начальной концентрации ионов Cr (VI) на адсорбцию на **P1-P3**.

Влияние pH на адсорбцию ионов хрома

На рис. 44 представлена зависимость адсорбционной ёмкости полимеров **P1-P3** от различных значений pH раствора при адсорбции ионов Cr (VI). Максимальные значения адсорбционной ёмкости наблюдаются при pH = 2, после чего ёмкость постепенно уменьшается с увеличением pH. Это связано с изменением форм существования ионов хрома и состояния поверхности полимеров в зависимости от кислотности раствора.

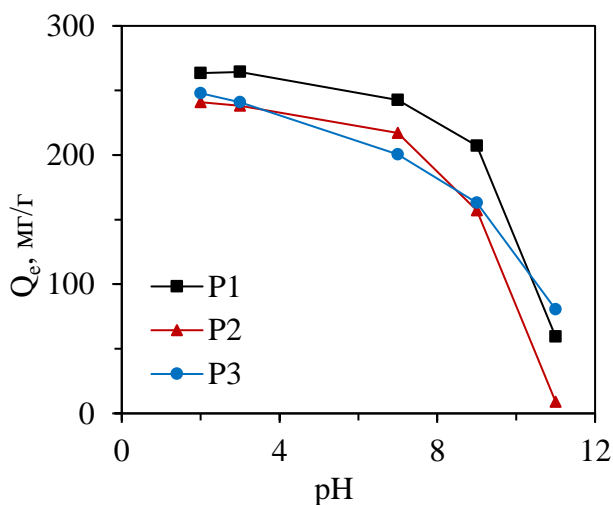


Рис. 44. Влияние pH раствора на адсорбционную ёмкость **P1-P3**.

При низких значениях pH ионы хрома присутствуют преимущественно в виде HCrO_4^- и CrO_7^{2-} , которые обладают отрицательным зарядом. В этих условиях аминогруппы ПАНИ и его производных находятся в протонированном состоянии, приобретая положительный заряд, что способствует их взаимодействию с отрицательно заряженными ионами хрома и, соответственно, повышает адсорбционную ёмкость.

С увеличением pH концентрация гидроксид-ионов в растворе возрастает, что приводит к депротонированию поверхности полимеров и снижению их положительного заряда. Это, в свою очередь, уменьшает способность полимеров к взаимодействию с отрицательно заряженными ионами Cr (VI), что объясняет снижение адсорбционной ёмкости. Кроме того, при низком pH стабильные формы хрома, такие как H_2CrO_4 и CrO_3 , существуют в виде многоядерных соединений, что способствует более эффективному удалению ионов Cr (VI).

Для полимера **P1** максимальная адсорбционная ёмкость при pH = 2 составила 263.5 мг/г, а при увеличении значения pH раствора она постепенно снижалась, достигнув 59.4 мг/г при pH = 11. Полимер **P2** показал аналогичную тенденцию, с ёмкостью 240.9 мг/г при pH = 2 и ёмкостью 8.9 мг/г при pH = 11. Полимер **P3** продемонстрировал ёмкость 247.9 мг/г при pH = 3, после чего наблюдалось снижение ёмкости до 80.5 мг/г при pH = 11.

Таким образом, зависимость адсорбционной ёмкости полимеров от pH указывает на то, что наиболее эффективное удаление ионов Cr (VI) происходит в кислой среде, где полимеры проявляют высокую адсорбционную активность.

Кинетика адсорбции

При исследовании кинетики адсорбции ионов Cr (VI) на полимерах P1, P2 и P3, данные наилучшим образом соответствовали модели псевдвторого порядка (рис. 45). Это видно из высоких значений коэффициентов корреляции для модели псевдвторого порядка, которые составляют 0.999 для всех трех полимеров **P1-P3**. Важно отметить, что рассчитанные по этой модели значения

адсорбционной ёмкости близки к экспериментальным значениям. Например, для полимера **P1** экспериментальная адсорбционная ёмкость составила 242.7 мг/г, в то время как рассчитанная — 250.00 мг/г. Аналогичная картина наблюдается и для полимеров **P2** и **P3**: экспериментальные значения составляют 217.0 мг/г и 200.6 мг/г соответственно, в то время как рассчитанные по модели псевдвторого порядка значения равны 232.6 мг/г и 208.3 мг/г соответственно. Все параметры кинетических моделей представлены в таблице 15.

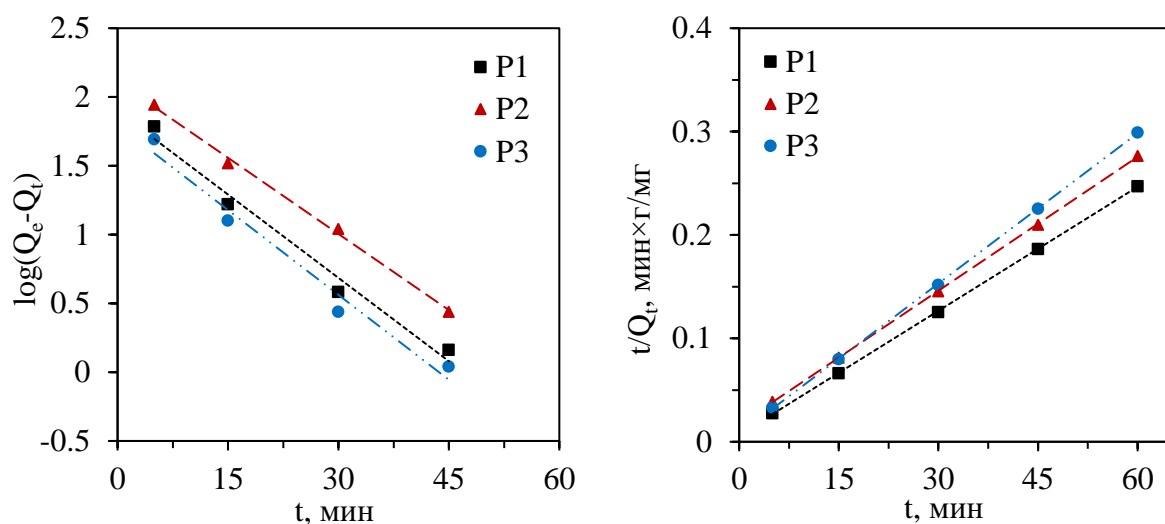


Рис. 45. Кинетическая модель адсорбции псевдопервого и псевдвторого порядка.

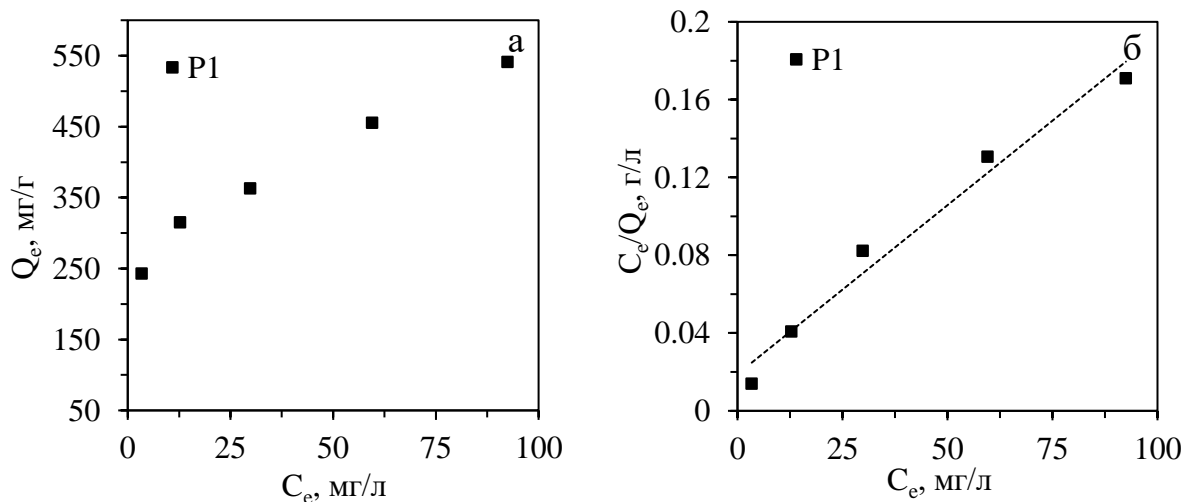
Таблица 15. Параметры и коэффициенты регрессии кинетических моделей адсорбции Cr(VI) на P1-P3.

Полимер	Параметры			
	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй 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

	$Q_{e \text{ расч}}, \text{ МГ/Г}$	129.4	$Q_{e \text{ расч}}, \text{ МГ/Г}$	232.6
P3	R^2	0.974	R^2	0.999
	$k_1, 1/\text{МИН}$	0.095	$k_2, \text{ МИН} \times \text{Г/МГ}$	0.003
	$Q_{e \text{ эксп}}, \text{ МГ/Г}$	200.6	$Q_{e \text{ эксп}}, \text{ МГ/Г}$	200.6
	$Q_{e \text{ расч}}, \text{ МГ/Г}$	62.5	$Q_{e \text{ расч}}, \text{ МГ/Г}$	208.3

Изотерма адсорбции

Для определения адсорбционных характеристик полимеров P1-P3 были применены изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 46 и 47). Максимальная адсорбционная ёмкость составила 588.2 мг/г для **P1**, 400.0 мг/г для **P2** и 294.1 мг/г для **P3**. Значения коэффициента K_L были следующими: 0.089 л/мг для **P1**, 0.171 л/мг для **P2** и 0.137 л/мг для **P3**, что указывает на достаточно высокие адсорбционные свойства полимеров к ионам Cr (VI). Параметры и коэффициенты регрессии модели Ленгмюра представлены в таблице 16.



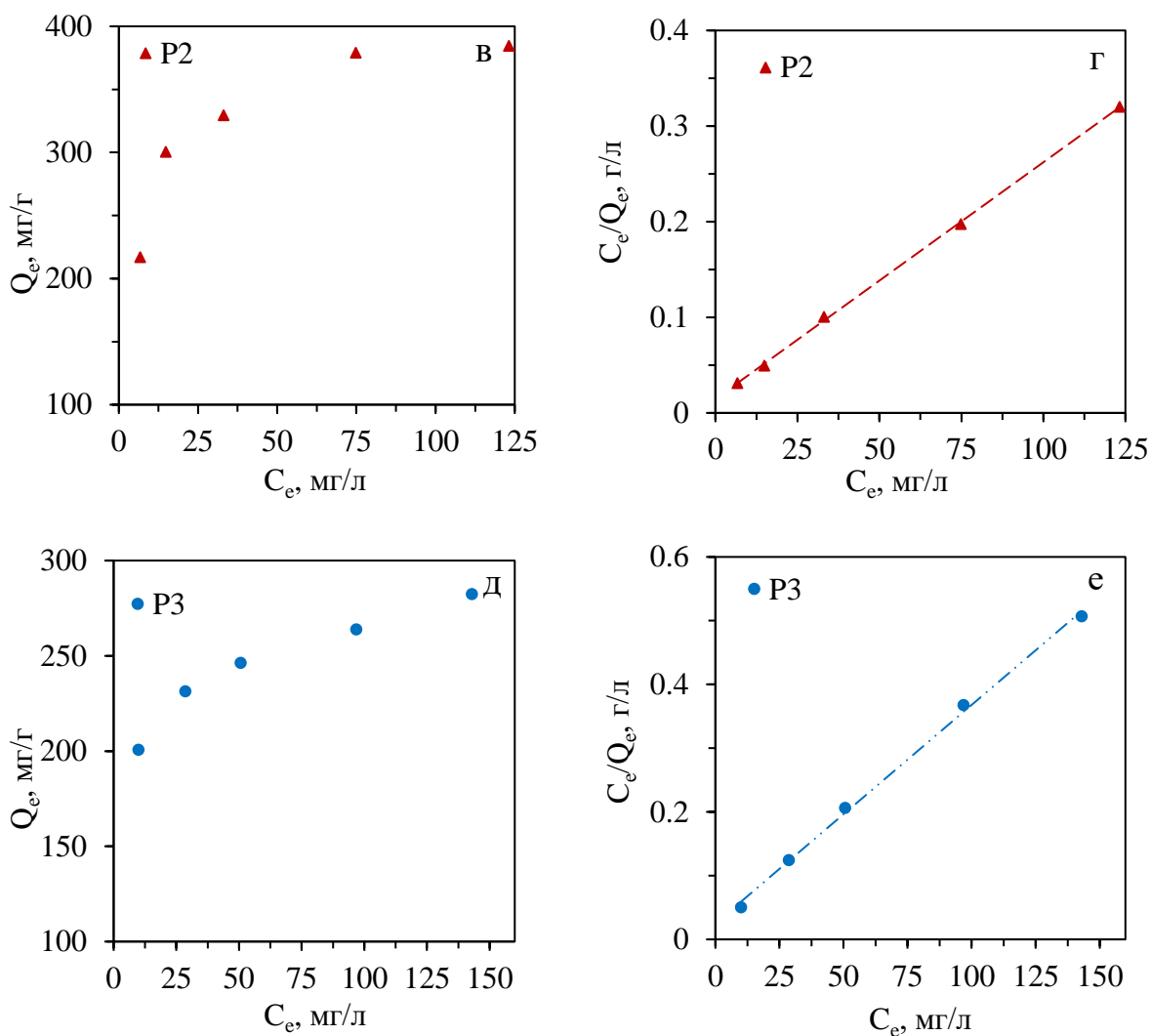


Рис. 46. Изотермы адсорбции Ленгмюра в нелинейной (а, в, д) и в линейной формах (б, г, е).

Модели изотермы Фрейндлиха в координатах $(\log Q_e - \log C_e)$ представлены на рис. 47, а параметры и коэффициенты регрессии этой модели представлены в таблице 16. Данная модель также показала хорошие результаты, особенно для полимеров **P1** и **P3**, где значения коэффициента корреляции составили 0.973 и 0.996 соответственно. Параметр n характеризующий интенсивность адсорбции, составил 4.3 для **P1**, 5.3 для **P2** и 8.0 для **P3**. Высокие значения n подтверждают благоприятные условия адсорбции для всех трех полимеров.

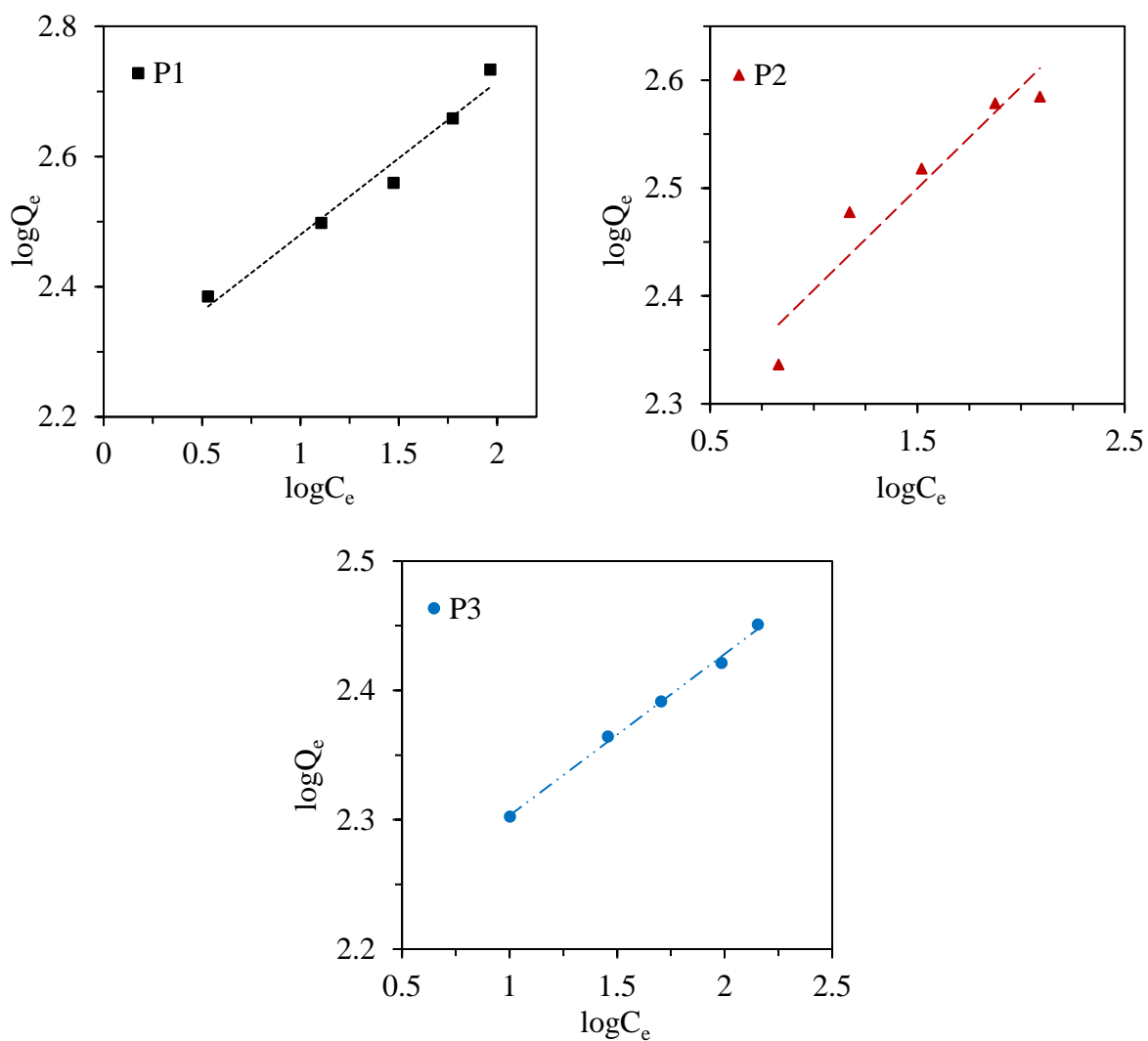


Рис. 47. Изотермы адсорбции Фрейндлиха.

Таблица 16. Параметры и коэффициенты регрессии изотермических моделей адсорбции Cr(VI) на **P1-P3**.

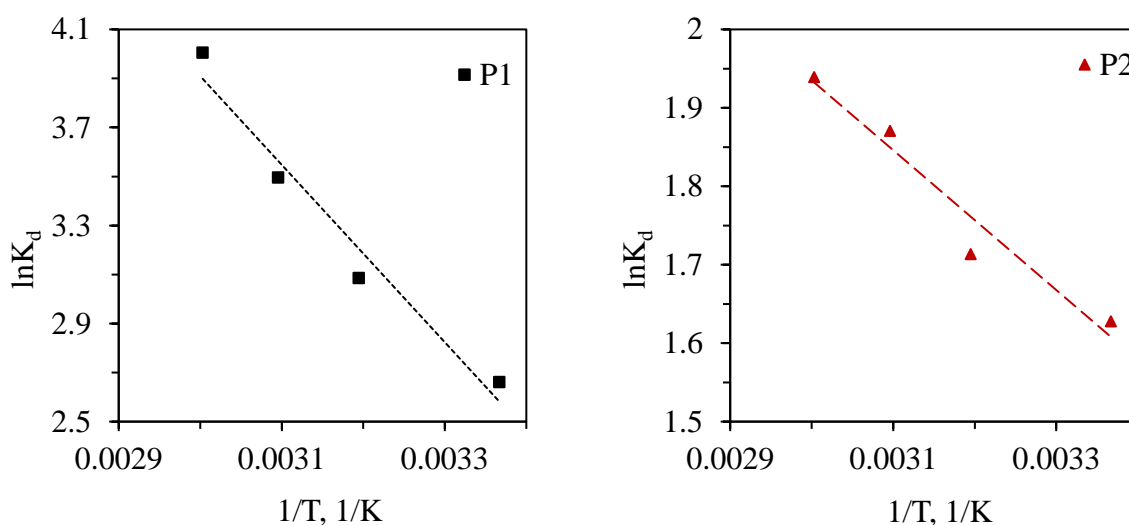
Полимер	Изотерма адсорбции			
	Ленгмюра		Фрейндлиха	
P1	R^2	0.976	R^2	0.973
	K_L , л/мг	0.090	K_F	175.8
	Q_m , мг/г	588.2	n	4.3
P2	R^2	0.999	R^2	0.905
	K_L , л/мг	0.171	K_F	164.9
	Q_m , мг/г	400.0	n	5.3
P3	R^2	0.998	R^2	0.996
	K_L , л/мг	0.137	K_F	150.8

	Q_m , мг/г	294.1	n	8.0
--	--------------	-------	---	-----

Таким образом, изотермы адсорбции показали, что полимеры **P1-P3** обладают высокими адсорбционными свойствами. Анализ коэффициентов корреляции показывает, что для всех адсорбционных систем предпочтительнее всего подходит модель мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, о чем свидетельствуют сравнительно высокие значения коэффициентов корреляции.

Термодинамика адсорбции

Для оценки термодинамических параметров адсорбции ионов Cr (VI) на полимерах **P1-P3** были проведены расчеты изменений ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 при различных температурах. На основании данных зависимости $\ln K_d$ от обратной температуры были построены графики, представленные на рис. 48, а соответствующие термодинамические параметры представлены в таблице 17.



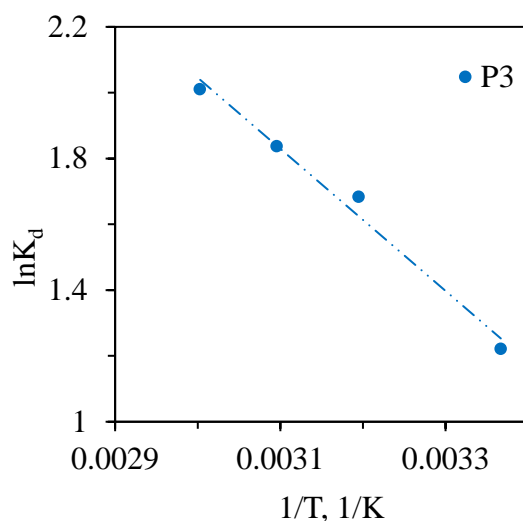


Рис. 48. Зависимость $\ln K_d$ от обратной температуры.

Таблица 17. Термодинамические параметры адсорбции Cr (VI) на **P1-P3**.

Полимер	T, К	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль*К	$\Delta G^0_{\text{эксп}}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{\text{теор}}$, кДж/моль
P1	297	30.08	0.123	-6.37	-6.57
	313			-8.34	-8.03
	323			-9.57	-9.39
	333			-10.79	-11.09
P2	297	7.41	0.038	-3.97	-4.02
	313			-4.58	-4.46
	323			-4.97	-5.02
	333			-5.35	-5.37
P3	297	17.95	0.071	-3.09	-3.02
	313			-4.23	-4.38
	323			-4.94	-4.94
	333			-5.65	-5.57

Для всех полимеров процесс адсорбции носит эндотермический характер, о чем свидетельствуют положительные значения ΔH^0 : 30.08 кДж/моль для **P1**, 7.41 кДж/моль для **P2** и 17.95 кДж/моль для **P3**. Это

указывает на то, что адсорбция ионов Cr (VI) требует поглощения тепла и становится более благоприятной при повышении температуры.

Положительные значения ΔS^0 , которые варьируются от 0.038 кДж/моль·К для **P2** до 0.123 кДж/моль·К для **P1**, свидетельствуют об увеличении беспорядка на границе раздела фаз во время адсорбции. Это подтверждает, что процесс адсорбции сопровождается структурными изменениями на поверхности полимеров.

Таким образом, термодинамические параметры показывают, что адсорбция ионов Cr (VI) на полимерах **P1-P3** является спонтанным и эндотермическим процессом, с увеличением хаотичности на поверхности адсорбента.

Адсорбционные свойства композитов

Результаты исследования адсорбционных свойств композитов с серой, хитозаном и УНТ показали, что модификация полимеров оказала значительное влияние на их адсорбционную ёмкость по отношению к ионам Cr (VI). В случае с композитами, содержащими серу, наблюдалось общее снижение адсорбционной ёмкости по сравнению с полимерами **P1-P3** (рис. 49). Например, для **P1**, чья исходная ёмкость составила 242.7 мг/г, композит **P1S1** показал несколько пониженное значение — 225.3 мг/г. Композиты с более высоким содержанием серы, такие как **P1S2** и **P1S3**, продемонстрировали еще более низкие значения — 217.0 мг/г и 206.6 мг/г соответственно. Аналогичное снижение наблюдалось и для производных ПАНИ **P2** и **P3**, где композиты с серой показали уменьшение адсорбционной ёмкости.

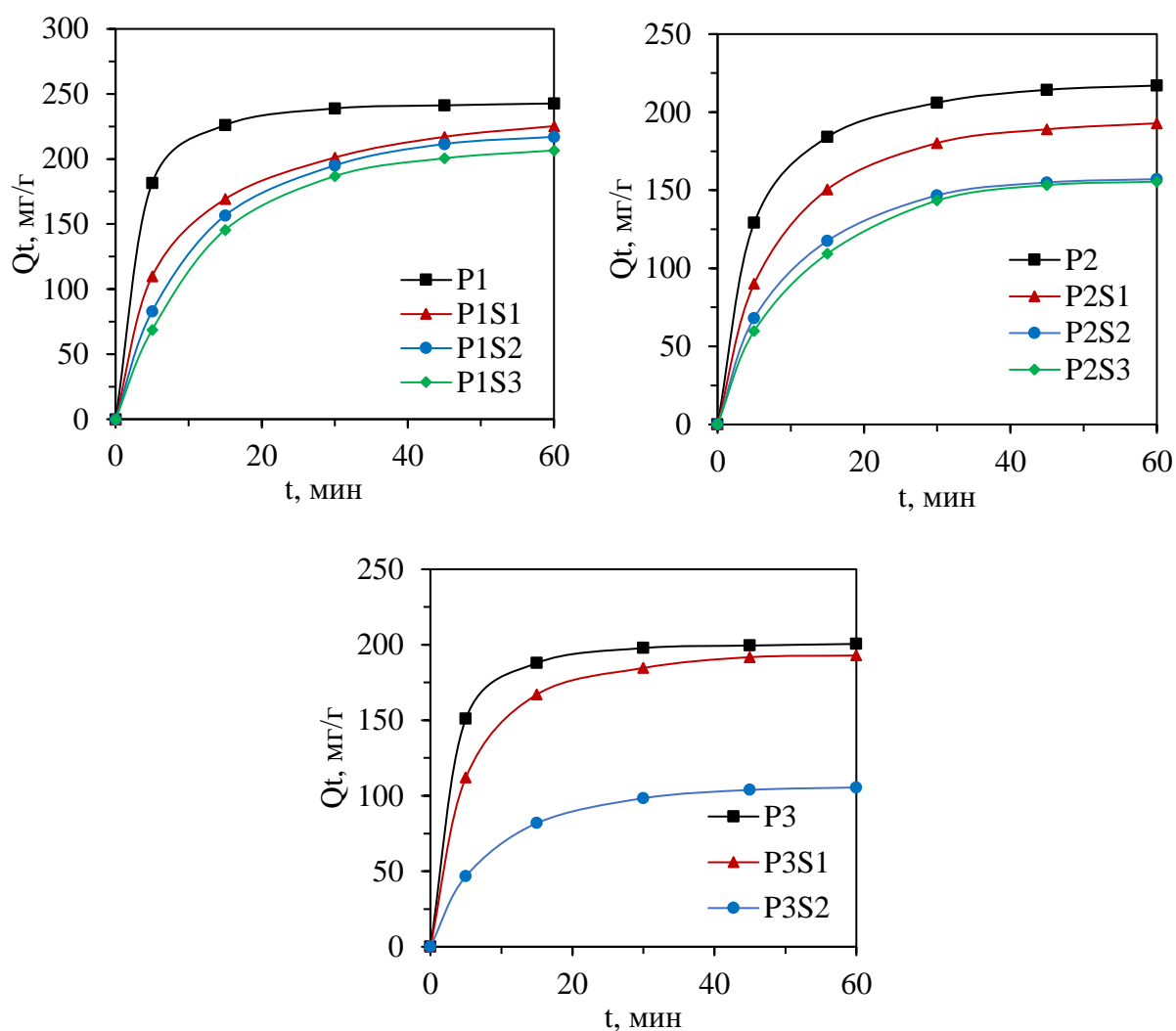


Рис. 49. Зависимость адсорбционной емкости композитов с серой от времени.

Композиты с хитозаном, напротив, в некоторых случаях продемонстрировали улучшение адсорбционных свойств (рис. 50). **P1X2** показал увеличение адсорбционной ёмкости до 239.0 мг/г, что близко к исходному значению, в то время как другие композиты, такие как **P1X1** и **P1X3**, продемонстрировали снижение до 179.8 мг/г и 164.9 мг/г соответственно.

Композиты с УНТ показали смешанные результаты: в некоторых случаях адсорбционная ёмкость увеличивалась, а в других — снижалась (рис. 51). Например, **P1C1** показал незначительное снижение адсорбционной ёмкости до 227.5 мг/г, в то время как композит **P1C2** продемонстрировал еще более низкое значение — 208.8 мг/г.

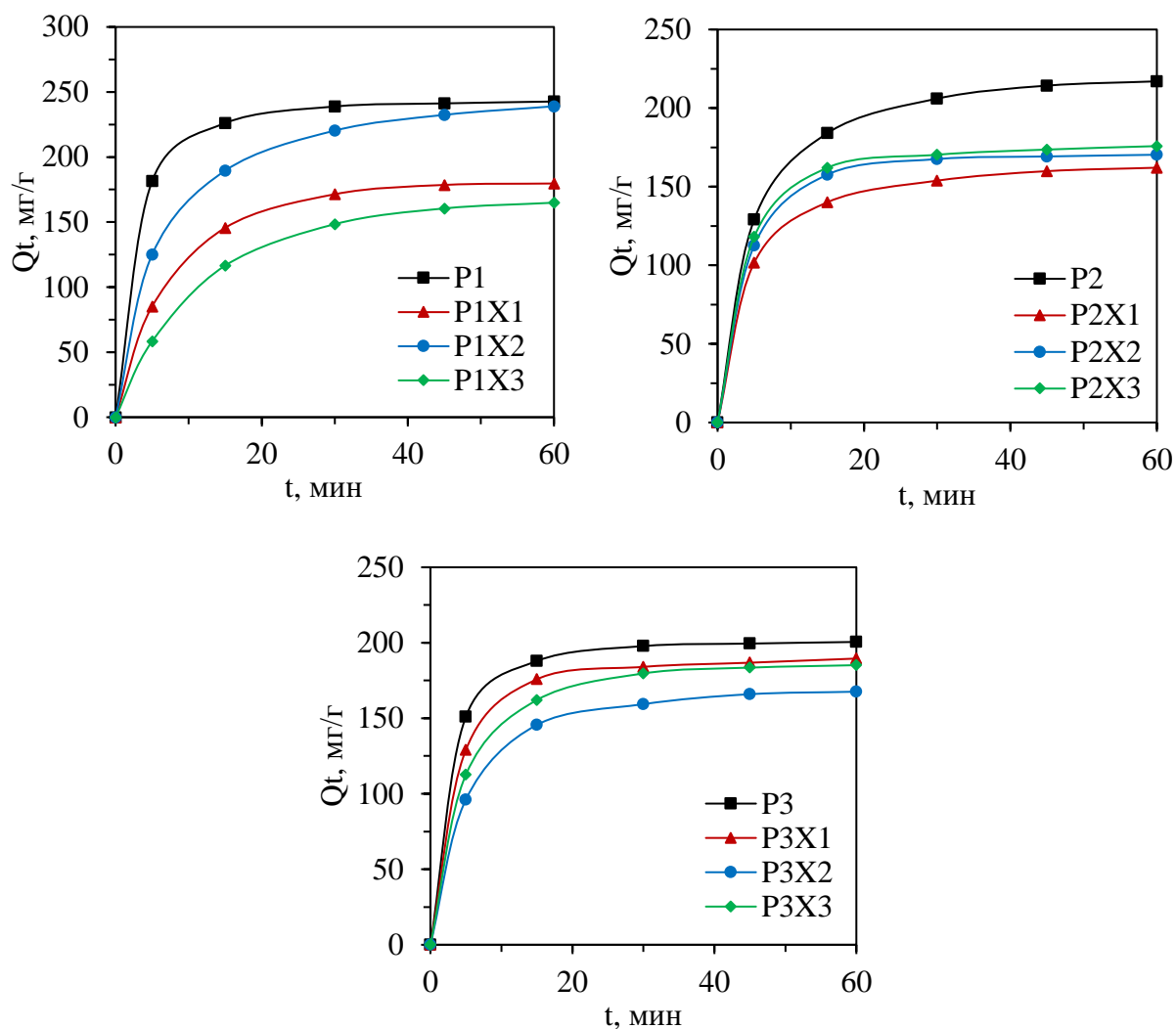
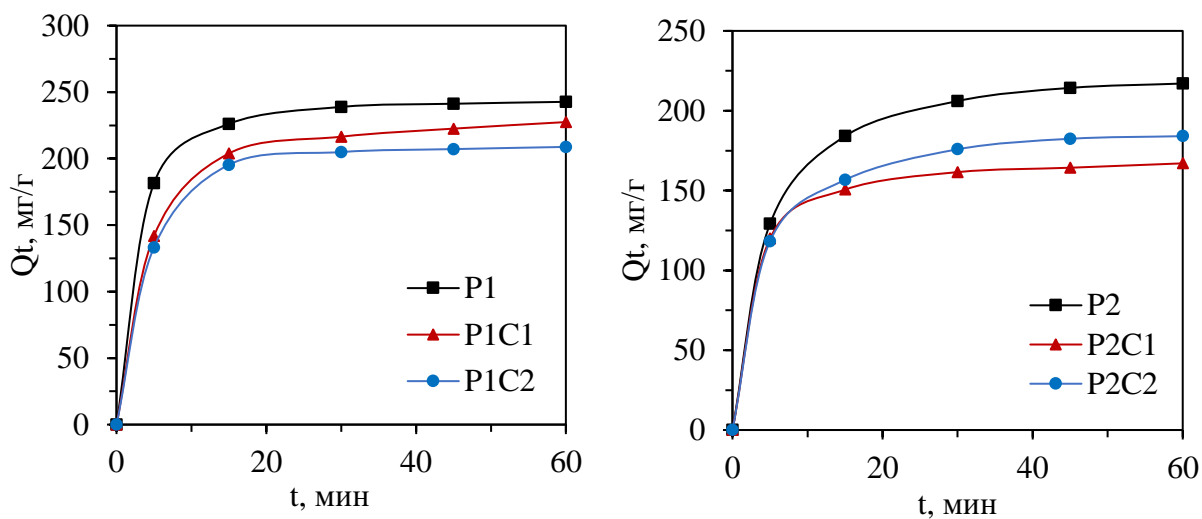


Рис. 50. Зависимость адсорбционной емкости композитов с хитозаном от времени.



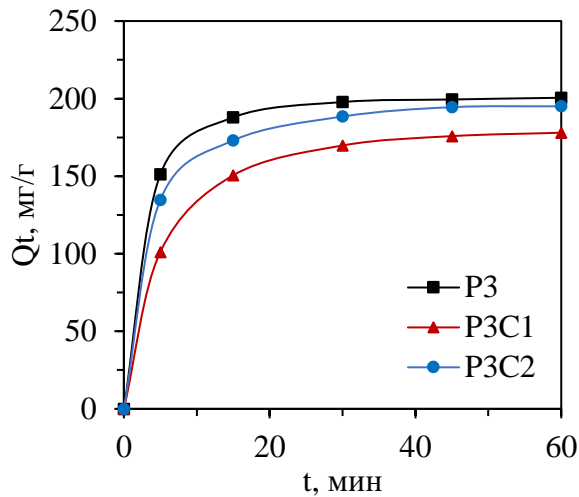


Рис. 51. Зависимость адсорбционной емкости композитов с УНТ от времени.

Было выбрано несколько композитов из представленного ряда для изучения зависимости адсорбционной ёмкости от концентрации ионов Cr(VI). Концентрация ионов хрома изменялась от 50 до 200 мг/л, и при каждой концентрации проводилось измерение равновесной адсорбционной ёмкости. Это позволило построить графики, представленные на рисунке 52.

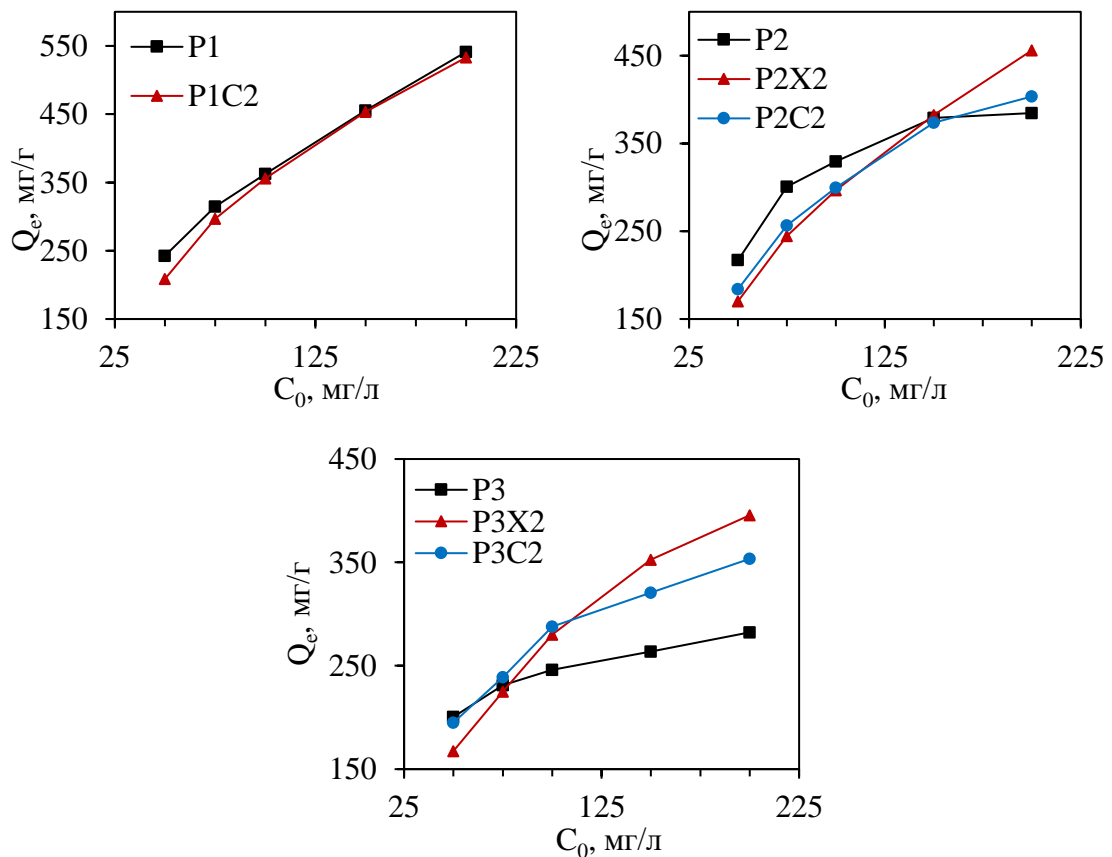


Рис. 52. Зависимость равновесной адсорбционной ёмкости композитов от концентрации ионов Cr (VI).

При увеличении концентрации адсорбата, например, до 200 мг/л, насыщение активных центров на полимерах может происходить быстрее, чем на композитах. Это связано с тем, что у полимеров, возможно, меньшее количество доступных активных мест, которые эффективно заполняются на начальных стадиях. В то же время композиты могут обладать большим числом доступных мест для адсорбции, что позволяет ему проявлять лучшую адсорбционную способность при более высоких концентрациях ионов Cr (VI).

Для этих композитов были применены модели изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 53, приложение 14), которые также позволили определить ключевые параметры адсорбционного процесса.

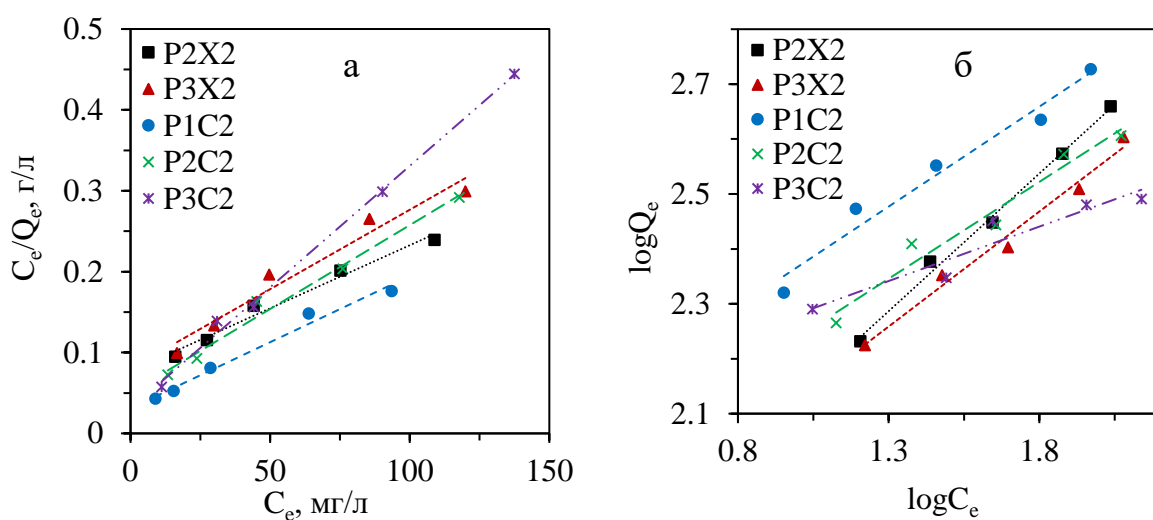


Рис. 53. Изотермы адсорбции Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б).

Результаты показали, что композиты демонстрируют улучшенные адсорбционные свойства относительно полимеров **P1-P3** (таблица 18). Композит **P2X2** продемонстрировал максимальную адсорбционную ёмкость $Q_m=625.0$ мг/г по модели Ленгмюра, что значительно превосходит значение полимера **P2** (400.0 мг/г). Композит **P3X2** показал $Q_m=500.0$ мг/г, что значительно выше исходного значения для **P3** (294.1 мг/г). Для композита **P1C2** адсорбционная ёмкость составила 625.0 мг/г, что превосходит значение **P1** (588.2 мг/г). Эти данные свидетельствуют о том, что модификация полимеров хитозаном и углеродными нанотрубками существенно улучшает их адсорбционные свойства.

Таблица 18. Параметры изотермических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции Cr (VI) на композитах.

Композит	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	500.00	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	333.33	n	5.05

Высокие коэффициенты корреляции для моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, полученные для всех исследованных композитов, подтверждают, что обе модели изотерм адекватно описывают процессы адсорбции на этих материалах. Это также указывает на то, что модифицированные полимеры обладают как гомогенными, так и гетерогенными адсорбционными поверхностями, что обеспечивает их высокую эффективность в удалении ионов Cr(VI) из растворов.

3.3.7.3. Исследования возможности регенерации полимеров

Для практического применения полимерных адсорбентов ключевыми параметрами являются их стабильность и возможность многократного использования, которые необходимо тщательно изучать. В ходе исследования регенерации полимеров **P1-P3** для повторного использования было проведено испытание, в котором 5 мг каждого полимера добавляли к раствору красителя МО с концентрацией 20 мг/л при рН 7. После адсорбции полимеры отделяли центрифугированием, а водный раствор удаляли с использованием шприца. Регенерация полимеров осуществлялась путём погружения отделённых образцов в 50 мл 0.2 М раствора HCl на 20 минут. Затем полимеры снова отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой для удаления избытка HCl. На рис. 54 показана зависимость эффективности удаления МО в разное количество циклов, для полимеров P1-P3.

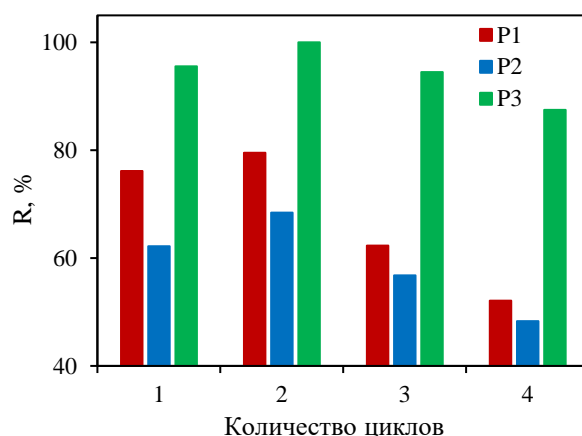


Рис. 54. Возможность повторного использования P1-P3 для удаления МО.

Во втором цикле регенерации была отмечена более высокая эффективность по сравнению с первым, что связано с активацией всех доступных полимерных участков, способствующих усилению электростатических взаимодействий при адсорбции катионного красителя МО. Снижение эффективности адсорбции, наблюдаемое в последующих циклах, можно объяснить частичной недоступностью исходных адсорбционных участков вследствие неполной регенерации и частичной утраты полимера в процессе регенерации. Полимер **P3** продемонстрировал

высокую эффективность в удалении красителя MO даже после четвертого цикла использования, достигнув 87%, что указывает на его лучшую регенерационную способность по сравнению с полимерами **P1** и **P2**, чья эффективность составила 52% и 48% соответственно.

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.

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Letheby H. XXIX. — On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline //Journal of the Chemical Society. — 1862. — V. 15. — P. 161-163.
2. MacDiarmid A. G. et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers //Synthetic Metals. — 1987. — V. 18. — №. 1-3. — P. 285-290.
3. Heeger A. J. et al. Solitons in conducting polymers //Reviews of Modern Physics. — 1988. — V. 60. — №. 3. — P. 781.
4. Shirakawa H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. — 1977. — №. 16. — P. 578-580.
5. Higashimura H., Kobayashi S. Oxidative polymerization // Encyclopedia of polymer science and technology. — 2002. — P. 1-37.
6. Gvozdrenović M. M. et al. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers //Hemijska industrija. — 2014. — V. 68. — №. 6. — P. 673-684.
7. Prabhakar P. K. et al. Biocompatibility studies on polyaniline and polyaniline–silver nanoparticle coated polyurethane composite //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. — 2011. — V. 86. — №. 1. — P. 146-153.
8. Zeng F. et al. Polyaniline nanostructures tuning with oxidants in interfacial polymerization system //Progress in Natural Science: Materials International. — 2015. — V. 25. — №. 5. — P. 512-519.
9. Stejskal J., Trchová M. Aniline oligomers versus polyaniline //Polymer International. — 2012. — V. 61. — №. 2. — P. 240-251.
10. Ahlatcıoğlu E. et al. Preparation and polymerization of chalcone substituted aniline and investigation of impedance properties //Materials science in semiconductor processing. — 2014. — V. 28. — P. 103-107.
11. Bláha M. et al. Polyaniline synthesis with iron (III) chloride–hydrogen peroxide catalyst system: Reaction course and polymer structure study //Synthetic Metals. — 2011. — V. 161. — №. 13-14. — P. 1217-1225.

12. Salavagione H. J. Preparation and characterization of “clickable” polyaniline derivatives on graphene modified electrodes //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – V. 765. – P. 118-125.
13. Ortega E. et al. Chemical synthesis and characterization of polyaniline derivatives: substituent effect on solubility and conductivity //Journal of the Chilean Chemical Society. – 2013. – V. 58. – №. 4. – P. 1959-1962.
14. Goto H., Akagi K. Synthesis and properties of polyaniline derivatives with liquid crystallinity //Macromolecules. – 2002. – V. 35. – №. 7. – P. 2545-2551.
15. Sui J., Li W., Pan Q. Self-Assembled Substituted Polyanilines Hollow Nanospheres And Their Electro-Catalytic Activities Towards The Oxidation Of Ascorbic Acid //Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2017. – V. 56. – №. 9. – P. 623-635.
16. Inzelt G. Conducting polymers: a new era in electrochemistry. – Springer Science & Business Media, 2012.
17. Shenglong W., Fosong W., Xiaohui G. Polymerization of substituted aniline and characterization of the polymers obtained //Synthetic Metals. – 1986. – V. 16. – №. 1. – P. 99-104.
18. Cattarin S. et al. Electrosynthesis and properties of ring-substituted polyanilines //Electrochimica acta. – 1988. – V. 33. – №. 8. – P. 1077-1084.
19. Amaya T. et al. Synthesis of self-doped conducting polyaniline bearing phosphonic acid //Tetrahedron Letters. – 2014. – V. 55. – №. 29. – P. 3976-3978.
20. Amaya T. et al. Synthesis of phosphonic acid ring-substituted polyanilines via direct phosphonation to polymer main chains //RSC advances. – 2017. – V. 7. – №. 62. – P. 39306-39313.
21. Hsu W. L., Wang P. C. Synthesis and characterization of poly (3-aminophenyl phosphonic acid) //2016 5th International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE). – IEEE, 2016. – P. 1-2.
22. Kim E. et al. A comparative study of potentiodynamic and potentiostatic modes in the deposition of polyaniline //Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2016. – V. 37. – №. 9. – P. 1445-1452.

23. D'Aprano G., Leclerc M., Zotti G. Steric and electronic effects in methyl and methoxy substituted polyanilines //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1993. – V. 351. – №. 1-2. – P. 145-158.
24. Yang C. H. Electrochemical polymerization of aniline and toluidines on a thermally prepared Pt electrode //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1998. – V. 459. – №. 1. – P. 71-89.
25. Prevost V., Petit A., Pla F. Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and o-alkoxysulfonated anilines: I. Synthesis and characterization of novel self-doped polyanilines //Synthetic metals. – 1999. – V. 104. – №. 2. – P. 79-87.
26. Guo R. et al. Electrohydrodynamic polymerization of 2-methoxyaniline-5-sulfonic acid //Synthetic metals. – 2000. – V. 114. – №. 3. – P. 267-272.
27. Movahedifar F., Modarresi-Alam A. R. The effect of initiators and oxidants on the morphology of poly [(±)-2-(sec-butyl) aniline] a chiral bulky substituted polyaniline derivative //Polymers for Advanced Technologies. – 2016. – V. 27. – №. 1. – P. 131-139.
28. Modarresi-Alam A. R. et al. The first report of polymerization and characterization of aniline bearing chiral alkyl group on ring via covalent bond; poly [(±)-2-(sec-butyl) aniline] //Journal of Molecular Structure. – 2015. – V. 1083. – P. 17-26.
29. Falcou, A. Preparation of soluble N and o-alkylated polyanilines using a chemical biphasic process / A. Longeau, D. Marsacq, P. Hourquebie, A. Duchene //Synthetic metals. – 1999. – V. 101. – №. 1-3. – P. 647-648.
30. Waware U. S. et al. Synthesis and characterization of polyaniline, poly (3-fluoroaniline), and poly (aniline-co-3-fluoroaniline) derivatives obtained by chemical oxidative polymerization methods //Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2018. – V. 57. – №. 10. – P. 1015-1025.
31. Salavagione H. J. Preparation and characterization of “clickable” polyaniline derivatives on graphene modified electrodes //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – V. 765. – P. 118-125.

32. Xu S. et al. Conductive poly (2, 5-substituted aniline) s highly soluble both in water and organic solvents //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2014. – V. 14. – №. 6. – P. 4449-4454.
33. Román P., Cruz-Silva R., Vazquez-Duhalt R. Peroxidase-mediated synthesis of water-soluble fully sulfonated polyaniline //Synthetic metals. – 2012. – V. 162. – №. 9-10. – P. 794-799.
34. Yue J. et al. Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone //Journal of the American Chemical Society. – 1991. – V. 113. – №. 7. – P. 2665-2671.
35. Bhadani S. N., Gupta M. K., Gupta S. K. S. Cyclic voltammetry and conductivity investigations of polyaniline //Journal of applied polymer science. – 1993. – V. 49. – №. 3. – P. 397-403.
36. Stejskal J., Sapurina I., Trchová M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation //Progress in Polymer Science. – 2010. – V. 35. – №. 12. – P. 1420-1481.
37. Xu J., Wang K., Zu S. Conducting polymer nanocomposites with carbon nanotubes: synthesis and characterization // Journal of Nanomaterials. – 2011. – V. 2011. – P. 1-8.
38. Zhang K. et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes //Chemistry of Materials. – 2010. – V. 22. – №. 4. – P. 1392-1401.
39. Kim H. J., Lee C. H., Kang J. K. Photocatalytic activity of polyaniline/TiO₂ composite under visible light illumination // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – V. 123-124. – P. 391-399.
40. Mane R. S., Han S. H. Polyaniline/ZnO nanocomposite for gas sensor application // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – V. 105, № 2. – P. 401-406.
41. Banerjee S., et al. Antibacterial properties of polyaniline-silver nanocomposite // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – V. 120, № 1. – P. 373-379.

42. Sathiyarayanan S., et al. Preparation of polyaniline–silver nanocomposite and its antimicrobial activity // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60, № 25-26. – P. 3561-3565.
43. Bulut Y. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption // *Journal of environmental sciences*. – 2007. – V. 19. – №. 2. – P. 160-166.
44. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review // *Journal of hazardous materials*. – 2008. – V. 157. – №. 2-3. – P. 220-229.
45. Gupta V. K. et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review // *Advances in colloid and interface science*. – 2013. – V. 193. – P. 24-34.
46. Malik P. K., Sanyal S. K. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process // *Separation and Purification Technology*. – 2004. – V. 36. – №. 3. – P. 167-175.
47. Lakouraj M. M., Hasanzadeh F., Zare E. N. Nanogel and super-paramagnetic nanocomposite of thiacalix [4] arene functionalized chitosan: synthesis, characterization and heavy metal sorption // *Iranian Polymer Journal*. – 2014. – V. 23. – P. 933-945.
48. Lakouraj M. M., Mojerlou F., Zare E. N. Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – V. 106. – P. 34-41.
49. Hua M. et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review // *Journal of hazardous materials*. – 2012. – V. 211. – P. 317-331.
50. Rafatullah M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review // *Journal of hazardous materials*. – 2010. – V. 177. – №. 1-3. – P. 70-80.
51. Yagub M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review // *Advances in colloid and interface science*. – 2014. – V. 209. – P. 172-184.
52. Zare E. N., Lakouraj M. M., Ramezani A. Efficient sorption of Pb (II) from an aqueous solution using a poly (aniline-co-3-aminobenzoic acid)-based magnetic

core-shell nanocomposite //New Journal of Chemistry. – 2016. – V. 40. – №. 3. – P. 2521-2529.

53. Zare E. N., Lakouraj M. M., Ramezani A. Effective adsorption of heavy metal cations by superparamagnetic poly (aniline-co-m-phenylenediamine)@ Fe₃O₄ nanocomposite //Advances in Polymer Technology. – 2015. – V. 34. – №. 3.

54. Nandi B. K., Goswami A., Purkait M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies //Applied Clay Science. – 2009. – V. 42. – №. 3-4. – P. 583-590.

55. Yagub M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review //Advances in colloid and interface science. – 2014. – V. 209. – P. 172-184.

56. Zare E. N., Lakouraj M. M., Ramezani A. Effective adsorption of heavy metal cations by superparamagnetic poly (aniline-co-m-phenylenediamine)@ Fe₃O₄ nanocomposite //Advances in Polymer Technology. – 2015. – V. 34. – №. 3.

57. Dąbrowski A. Adsorption—from theory to practice //Advances in colloid and interface science. – 2001. – V. 93. – №. 1-3. – P. 135-224.

58. Yavuz A. G. et al. A comparison study of adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites //Desalination. – 2011. – V. 279. – №. 1-3. – P. 325-331.

59. Bulut Y., Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells //Desalination. – 2006. – V. 194. – №. 1-3. – P. 259-267.

60. Norouzian R. S., Lakouraj M. M. Preparation and heavy metal ion adsorption behavior of novel supermagnetic nanocomposite based on thiacalix [4] arene and polyaniline: conductivity, isotherm and kinetic study //Synthetic Metals. – 2015. – V. 203. – P. 135-148.

61. Argun M. E. et al. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal //Bioresource technology. – 2008. – V. 99. – №. 18. – P. 8691-8698.

62. Chiou M. S., Li H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads //Chemosphere. – 2003. – V. 50. – №. 8. – P. 1095-1105.

63. Li Y. H. et al. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes //Water research. – 2005. – V. 39. – №. 4. – P. 605-609.
64. Ada K. et al. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies //Journal of hazardous materials. – 2009. – V. 165. – №. 1-3. – P. 637-644.
65. Afkhami A., Moosavi R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles //Journal of hazardous materials. – 2010. – V. 174. – №. 1-3. – P. 398-403.
66. Alver E., Metin A. Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies //Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 200. – P. 59-67.
67. Bang S. et al. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent //Chemosphere. – 2005. – V. 60. – №. 3. – P. 389-397.
68. Ciobanu G. et al. Acid Black 172 dye adsorption from aqueous solution by hydroxyapatite as low-cost adsorbent //Korean Journal of Chemical Engineering. – 2014. – V. 31. – P. 1021-1027.
69. Erdem E., Karapinar N., Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites //Journal of colloid and interface science. – 2004. – V. 280. – №. 2. – P. 309-314.
70. Gong J. L. et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent //Journal of hazardous materials. – 2009. – V. 164. – №. 2-3. – P. 1517-1522.
71. Gupta V. K. et al. Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface //Materials science and engineering: C. – 2011. – V. 31. – №. 5. – P. 1062-1067.
72. Heidari A., Younesi H., Mehraban Z. Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica //Chemical Engineering Journal. – 2009. – V. 153. – №. 1-3. – P. 70-79.

73. Kandah M. I., Meunier J. L. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes //Journal of hazardous materials. – 2007. – V. 146. – №. 1-2. – P. 283-288.
74. Kumar R., Ansari M. O., Barakat M. A. DBSA doped polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite for high efficiency removal of Cr (VI) from aqueous solution //Chemical engineering journal. – 2013. – V. 228. – P. 748-755.
75. Kumar K. Y. et al. Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution //Powder technology. – 2013. – V. 246. – P. 125-136.
76. Lu C., Chiu H. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes //Chemical Engineering Science. – 2006. – V. 61. – №. 4. – P. 1138-1145.
77. Mishra A. K., Arockiadoss T., Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes //Chemical engineering journal. – 2010. – V. 162. – №. 3. – P. 1026-1034.
78. Parga J. R. et al. Removal of aqueous lead and copper ions by using natural hydroxyapatite powder and sulphide precipitation in cyanidation process. – 2013.
79. Ramesha G. K. et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes //Journal of colloid and interface science. – 2011. – V. 361. – №. 1. – P. 270-277.
80. Sheela T. et al. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles //Powder Technology. – 2012. – V. 217. – P. 163-170.
81. Sitko R. et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide //Dalton transactions. – 2013. – V. 42. – №. 16. – P. 5682-5689.
82. Tsai W. T., Hsien K. J., Yang J. M. Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution //Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 275. – №. 2. – P. 428-433.
83. Wei W. et al. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles //Dig. J. Nanomater. Biostruct. – 2015. – V. 19. – P. 1343-1363.

84. Wingenfelder U. et al. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites //Environmental science & technology. – 2005. – V. 39. – №. 12. – P. 4606-4613.
85. Yao Y. et al. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes //Bioresource technology. – 2010. – V. 101. – №. 9. – P. 3040-3046.
86. Zhong L. S. et al. Self-Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment //Advanced materials. – 2006. – V. 18. – №. 18. – P. 2426-2431.
87. Mahmoodi N. M., Najafi F., Neshat A. Poly (amidoamine-co-acrylic acid) copolymer: Synthesis, characterization and dye removal ability //Industrial crops and products. – 2013. – V. 42. – P. 119-125.
88. Li J. et al. Preparation of a novel acid doped polyaniline adsorbent for removal of anionic pollutant from wastewater //Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2015. – V. 30. – №. 5. – P. 1085-1091.
89. Li S. et al. Electrochemical removal of lead ions using paper electrode of polyaniline/attapulgite composites //Synthetic Metals. – 2015. – V. 199. – P. 45-50.
90. Lendlein A., Sisson A. (ed.). Handbook of biodegradable polymers: isolation, synthesis, characterization and applications. – John Wiley & Sons, 2011.
91. Li K. et al. Coprecipitated removal of Cu²⁺ using dextran in cationic porphyrin aqueous solution //Sensors and Materials. – 2015. – V. 27. – №. 10. – P. 899-906.
92. Lu T. et al. Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals //Carbohydrate polymers. – 2015. – V. 133. – P. 587-595.
93. Borsagli F. G. L. M. et al. O-carboxymethyl functionalization of chitosan: complexation and adsorption of Cd (II) and Cr (VI) as heavy metal pollutant ions //Reactive and Functional Polymers. – 2015. – V. 97. – P. 37-47.
94. Mosaferi M. et al. Removal of Arsenic (III, V) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron stabilized with starch and carboxymethyl cellulose

//Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2014. – V. 12. – P. 1-11.

95. Srinivasan S. et al. Chitosan and reinforced chitosan films for the removal of Cr (VI) heavy metal from synthetic aqueous solution //Orient. J. Chem. – 2016. – V. 32. – P. 671-680.

96. Wang L., Li J. Adsorption of CI Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics //Industrial Crops and Products. – 2013. – V. 42. – P. 153-158.

97. Yu X. et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals //Journal of Environmental Sciences. – 2013. – V. 25. – №. 5. – P. 933-943.

98. Najafi Moghadam P., Hasanzadeh R., Khalafy J. Preparation of SMA functionalized sulfanilic acid hydrogels and investigation of their metal ions adsorption behavior //Iranian Polymer Journal. – 2013. – V. 22. – P. 133-142.

99. Azarudeen R. S. et al. Synthetic functionalized terpolymeric resin for the removal of hazardous metal ions: synthesis, characterization and batch separation analysis //Polymers for Advanced Technologies. – 2016. – V. 27. – №. 2. – P. 235-244.

100. El-Aassar M. R. et al. Synthesis and characterization of surface modified electrospun poly (acrylonitrile-co-styrene) nanofibers for dye decolorization //Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – V. 58. – P. 274-282.

101. Li, Y. et al. Preparation and characterization of sulfonated poly(styrene-alt-maleic anhydride) and its selective removal of cationic dyes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2016. – T. 499. – C. 46-53.

102. Popescu I., Suflet D. M. Poly (N-vinyl caprolactam-co-maleic acid) microparticles for cationic dye removal //Polymer Bulletin. – 2016. – V. 73. – P. 1283-1301.

103. Sharma G., Pathania D., Naushad M. Preparation, characterization, and ion exchange behavior of nanocomposite polyaniline zirconium (IV)

- selenotungstophosphate for the separation of toxic metal ions //Ionics. – 2015. – V. 21. – P. 1045-1055.
104. Deng J. H. et al. Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent //Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 226. – P. 189-200.
105. Ebadi M., Shagholani H., Jahangiri H. High efficient nanocomposite for removal of heavy metals (Hg²⁺ and Pb²⁺) from aqueous solution. – 2016.
106. Hashemian S., Saffari H., Ragabion S. Adsorption of cobalt (II) from aqueous solutions by Fe₃O₄/bentonite nanocomposite //Water, Air, & Soil Pollution. – 2015. – V. 226. – P. 1-10.
107. Ren J. et al. Sorption of Pb (II) and Cu (II) by low-cost magnetic eggshells-Fe₃O₄ powder //Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. – 2012. – V. 18. – №. 2. – P. 221-231.
108. Samadi S., Motallebi R., Nasiri Nasrabadi M. Synthesis, characterization and application of Lanthanide metal-ion-doped TiO₂/bentonite nanocomposite for removal of Lead (II) and Cadmium (II) from aquatic media //Journal of water and environmental nanotechnology. – 2016. – V. 1. – №. 1. – P. 35-44.
109. Xing H. T. et al. NH₂-rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu (II) from aqueous solution //Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 263. – P. 280-289.
110. Zeng G. et al. Enhancement of Cd (II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon //Chemical engineering journal. – 2015. – V. 259. – P. 153-160.
111. Zhang Y. et al. Fabrication of porous zeolite/chitosan monoliths and their applications for drug release and metal ions adsorption //Carbohydrate polymers. – 2015. – V. 117. – P. 657-665.
112. Ansari R., Delavar A. F. Application of poly 3-methylthiophene for removal of silver ion from aqueous solutions //Journal of applied polymer science. – 2009. – V. 113. – №. 4. – P. 2293-2300.

113. Ansari R., Mosayebzadeh Z. Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole //Journal of the Iranian Chemical Society. – 2010. – V. 7. – P. 339-350.
114. Ansari R., Mosayebzadeh Z. Removal of Eosin Y, an anionic dye, from aqueous solutions using conducting electroactive polymers. – 2010.
115. Ansari R., Mosayebzadeh Z. Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters //Chemical Papers. – 2011. – V. 65. – P. 1-8.
116. Ansari R., Tehrani M. S., Keivani M. B. Application of polythiophene–sawdust nano-biocomposite for basic dye removal using a continuous system //Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2013. – V. 33. – №. 1. – P. 19-32.
117. Ansari R., Feizy J., Delavar A. F. Removal of arsenic ions from aqueous solutions using conducting polymers //E-Journal of Chemistry. – 2008. – V. 5. – №. 4. – P. 853-863.
118. Ansari R., Keivani M. B., Delavar A. F. Application of polypyrrole coated onto wood sawdust for the removal of carmoisine dye from aqueous solutions //Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – V. 122. – №. 2. – P. 804-812.
119. Ballav N., Maity A., Mishra S. B. High efficient removal of chromium (VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution //Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 198. – P. 536-546.
120. Bhaumik M. et al. Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solutions using polypyrrole wrapped oxidized MWCNTs nanocomposites adsorbent //Journal of colloid and interface science. – 2016. – V. 470. – P. 257-267.
121. Bhaumik M. et al. Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite //Journal of hazardous materials. – 2011. – V. 186. – №. 1. – P. 150-159.
122. Chen J., Feng J., Yan W. Facile synthesis of a polythiophene/TiO₂ particle composite in aqueous medium and its adsorption performance for Pb (ii) //RSC advances. – 2015. – V. 5. – №. 106. – P. 86945-86953.

123. Ghorbani M., Eisazadeh H. Fixed bed column study for Zn, Cu, Fe and Mn removal from wastewater using nanometer size polypyrrole coated on rice husk ash //Synthetic metals. – 2012. – V. 162. – №. 15-16. – P. 1429-1433.
124. Hasani T., Eisazadeh H. Removal of Cd (II) by using polypyrrole and its nanocomposites //Synthetic metals. – 2013. – V. 175. – P. 15-20.
125. Hena S. Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer //Journal of hazardous Materials. – 2010. – V. 181. – №. 1-3. – P. 474-479.
126. Jamal R. et al. Synthesis of poly (3, 4-propylenedioxythiophene)/MnO₂ composites and their applications in the adsorptive removal of methylene blue //Progress In Natural Science: Materials International. – 2016. – V. 26. – №. 1. – P. 32-40.
127. Javadian H., Taghavi M. Application of novel Polypyrrole/thiol-functionalized zeolite Beta/MCM-41 type mesoporous silica nanocomposite for adsorption of Hg²⁺ from aqueous solution and industrial wastewater: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies //Applied Surface Science. – 2014. – V. 289. – P. 487-494.
128. Khalili R., Shabanpour F., Eisazadeh H. Synthesis of polythiophene/Sb₂O₃ nanocomposite using sodium dodecylbenzenesulfonate for the removal of Pb (II) //Advances in polymer technology. – 2014. – V. 33. – №. 2.
129. Li J. et al. Synthesis of PPy-modified TiO₂ composite in H₂SO₄ solution and its novel adsorption characteristics for organic dyes //Chemical engineering journal. – 2013. – V. 225. – P. 766-775.
130. Omraei M. et al. Study of the removal of Zn (II) from aqueous solution using polypyrrole nanocomposite //Desalination. – 2011. – V. 271. – №. 1-3. – P. 248-256.
131. Srivastava V. et al. Synthesis and application of polypyrrole coated tenorite nanoparticles (PPy@ TN) for the removal of the anionic food dye ‘tartrazine’ and divalent metallic ions viz. Pb (II), Cd (II), Zn (II), Co (II), Mn (II) from synthetic wastewater //Rsc Advances. – 2015. – V. 5. – №. 98. – P. 80829-80843.

132. Zare E. N., Lakouraj M. M. Biodegradable polyaniline/dextrin conductive nanocomposites: synthesis, characterization, and study of antioxidant activity and sorption of heavy metal ions //Iranian Polymer Journal. – 2014. – V. 23. – P. 257-266.
133. Nazarzadeh Zare E. et al. Novel conducting nanocomposite based on polypyrrole and modified poly (styrene-alt-maleic anhydride) via emulsion polymerization: Synthesis, Characterization, Antioxidant, and heavy metal sorbent activity //Polymer Composites. – 2015. – V. 36. – №. 1. – P. 138-144.
134. Lakouraj M. M., Zare E. N., Moghadam P. N. Synthesis of novel conductive poly (p-phenylenediamine)/Fe₃O₄ nanocomposite via emulsion polymerization and investigation of antioxidant activity //Advances in Polymer Technology. – 2014. – V. 33. – №. 1.
135. Andriianova A. et al. Synthesis and Physico-chemical Properties of (Co) polymers of 2-[(2 E)-1-methyl-2-buten-1-yl] aniline and Aniline //Chinese Journal of Polymer Science. – 2019. – V. 37. – P. 774-782.
136. Andriianova A., Mustafin A. Synthesis and physicochemical properties of (co) polymers based on aniline and its ortho-cycloalkenyl-substituted derivatives //Polymer Bulletin. – 2022. – P. 1-16.
137. Latypova L. R. et al. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants //Polymer International. – 2020. – V. 69. – №. 9. – P. 804-812.
138. Andriianova A. N. et al. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline] as a new polyaniline derivative //New Journal of Chemistry. – 2021. – V. 45. – №. 14. – P. 6356-6366.
139. Najafi Moghadam P., Nazarzadeh Zareh E. Synthesis of conductive nanocomposites based on polyaniline/poly (styrene-alt-maleic anhydride)/polystyrene //e-Polymers. – 2010. – V. 10. – №. 1. – P. 054.
140. Zareh E. N., Moghadam P. N. Synthesis and characterization of conductive nanoblends based on poly (aniline-co-3-aminobenzoic acid) in the presence of poly

- (styrene-alt-maleic acid) //Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – V. 122. – №. 1. – P. 97-104.
141. Ai L., Jiang J., Zhang R. Uniform polyaniline microspheres: a novel adsorbent for dye removal from aqueous solution //Synthetic Metals. – 2010. – V. 160. – №. 7-8. – P. 762-767.
142. Wang J. et al. Removal of aqueous Hg (II) by polyaniline: sorption characteristics and mechanisms //Environmental science & technology. – 2009. – V. 43. – №. 14. – P. 5223-5228.
143. Riahi S. M. et al. Influence of polyaniline synthesis conditions on its capability for removal and recovery of chromium from aqueous solution. – 2011.
144. Mahanta D. et al. Adsorption of sulfonated dyes by polyaniline emeraldine salt and its kinetics //The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – V. 112. – №. 33. – P. 10153-10157.
145. Kumar P. A., Chakraborty S., Ray M. Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber //Chemical Engineering Journal. – 2008. – V. 141. – №. 1-3. – P. 130-140.
146. Ayad M. M., El-Nasr A. A. Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – №. 34. – P. 14377-14383.
147. Baruah P., Mahanta D. Adsorption and reduction: combined effect of polyaniline emeraldine salt for removal of Cr (VI) from aqueous medium //Bulletin of Materials Science. – 2016. – V. 39. – P. 875-882.
148. Yan B. et al. Fabrication of polyaniline hydrogel: synthesis, characterization and adsorption of methylene blue //Applied Surface Science. – 2015. – V. 356. – P. 39-47.
149. Li J. et al. Preparation of a novel acid doped polyaniline adsorbent for removal of anionic pollutant from wastewater //Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2015. – V. 30. – №. 5. – P. 1085-1091.

150. Wang J., Zhang K., Zhao L. Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr (VI): effect of protonic acids //Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 239. – P. 123-131.
151. Li X. G. et al. Powerful reactive sorption of silver (I) and mercury (II) onto poly (o-phenylenediamine) microparticles //Langmuir. – 2009. – V. 25. – №. 3. – P. 1675-1684.
152. Wang Z., Liao F. Synthesis of poly (ortho-phenylenediamine) fluffy microspheres and application for the removal of Cr (VI) //Journal of Nanomaterials. – 2012. – V. 2012. – P. 1-7.
153. Han J., Dai J., Guo R. Highly efficient adsorbents of poly (o-phenylenediamine) solid and hollow sub-microspheres towards lead ions: a comparative study //Journal of colloid and interface science. – 2011. – V. 356. – №. 2. – P. 749-756.
154. Chai L. et al. A Cu–m-phenylenediamine complex induced route to fabricate poly (m-phenylenediamine)/reduced graphene oxide hydrogel and its adsorption application //Carbon. – 2015. – V. 81. – P. 748-757.
155. Huang M. R., Peng Q. Y., Li X. G. Rapid and effective adsorption of lead ions on fine poly (phenylenediamine) microparticles //Chemistry–A European Journal. – 2006. – V. 12. – №. 16. – P. 4341-4350.
156. Sang P. et al. Effective adsorption of sulfate ions with poly (m-phenylenediamine) in aqueous solution and its adsorption mechanism //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – V. 23. – №. 1. – P. 243-252.
157. Tang R. et al. Reactive sorption of mercury (II) on to poly (m-phenylenediamine) microparticles //Environmental technology. – 2012. – V. 33. – №. 3. – P. 341-348.
158. Yu W. et al. Adsorption of Cr (VI) using synthetic poly (m-phenylenediamine) //Journal of hazardous materials. – 2013. – V. 260. – P. 789-795.
159. Dai S. et al. Sustainable synthesis of hollow Cu-loaded poly (m-phenylenediamine) particles and their application for arsenic removal //RSC Advances. – 2015. – V. 5. – №. 38. – P. 29965-29974.

160. Meng Y. et al. Facile and large-scale synthesis of poly (m-phenylenediamine) nanobelts with high surface area and superior dye adsorption ability //RSC Advances. – 2014. – V. 4. – №. 85. – P. 45244-45250.
161. Su Z. et al. High-yield synthesis of poly (m-phenylenediamine) hollow nanostructures by a diethanolamine-assisted method and their enhanced ability for Ag⁺ adsorption //New Journal of Chemistry. – 2014. – V. 38. – №. 8. – P. 3984-3991.
162. Su Z. et al. Methanol-induced formation of 1D poly (m-phenylenediamine) by conventional chemical oxidative polymerization exhibiting superior Ag⁺ adsorption ability //Rsc Advances. – 2013. – V. 3. – №. 23. – P. 8660-8665.
163. Yu W. et al. High conversion synthesis of functional poly (m-phenylenediamine) nanoparticles by Cu-OH-assisted method and its superior ability toward Ag⁺ adsorption //Synthetic metals. – 2013. – V. 176. – P. 78-85.
164. Min Y. L. et al. The synthesis of poly (p-phenylenediamine) microstructures without oxidant and their effective adsorption of lead ions //Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. – №. 18. – P. 6683-6689.
165. Lü Q. F., Huang M. R., Li X. G. Synthesis and heavy-metal-ion sorption of pure sulfophenylenediamine copolymer nanoparticles with intrinsic conductivity and stability //Chemistry–A European Journal. – 2007. – V. 13. – №. 21. – P. 6009-6018.
166. Li X. G., Feng H., Huang M. R. Strong adsorbability of mercury ions on aniline/sulfoanisidine copolymer nanosorbents //Chemistry–A European Journal. – 2009. – V. 15. – №. 18. – P. 4573-4581.
167. Li Q. et al. Preparation of poly (aniline-1, 8-diaminonaphthalene) and its application as adsorbent for selective removal of Cr (VI) ions //Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 173. – №. 3. – P. 715-721.
168. Bhaumik M. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers //Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 181. – P. 323-333.

169. Huang M. R., Lu H. J., Li X. G. Synthesis and strong heavy-metal ion sorption of copolymer microparticles from phenylenediamine and its sulfonate //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – №. 34. – P. 17685-17699.
170. Ansari R., Raofie F. Removal of mercuric ion from aqueous solutions using sawdust coated by polyaniline //e-Journal of Chemistry. – 2006. – V. 3. – №. 1. – P. 35-43.
171. Mansour M. S., Ossman M. E., Farag H. A. Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust //Desalination. – 2011. – V. 272. – №. 1-3. – P. 301-305.
172. Ghorbani M., Eisazadeh H. Removal of COD, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash //Composites Part B: Engineering. – 2013. – V. 45. – №. 1. – P. 1-7.
173. Ghorbani M., Eisazadeh H., Ghoreyshi A. A. Removal of zinc ions from aqueous solution using polyaniline nanocomposite coated on rice husk //Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment. – 2012. – V. 3. – №. 1.
174. Ghorbani M., Lashkenari M. S., Eisazadeh H. Application of polyaniline nanocomposite coated on rice husk ash for removal of Hg (II) from aqueous media //Synthetic metals. – 2011. – V. 161. – №. 13-14. – P. 1430-1433.
175. Janaki V. et al. Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent //Carbohydrate polymers. – 2012. – V. 90. – №. 4. – P. 1437-1444.
176. Ngah W. S. W., Teong L. C., Hanafiah M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review //Carbohydrate polymers. – 2011. – V. 83. – №. 4. – P. 1446-1456.
177. Ryan C. C., Bardosova M., Pemble M. E. Structural and mechanical properties of a range of chitosan-based hybrid networks loaded with colloidal silica and polystyrene particles //Journal of Materials Science. – 2017. – V. 52. – P. 8338-8347.

178. Chatterjee S. et al. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate //Journal of hazardous materials. – 2009. – V. 166. – №. 1. – P. 508-513.
179. Crini G., Badot P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature //Progress in polymer science. – 2008. – V. 33. – №. 4. – P. 399-447.
180. Vakili M. et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review //Carbohydrate polymers. – 2014. – V. 113. – P. 115-130.
181. Kumari H. J. et al. An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: a novel low cost adsorbent //International journal of biological macromolecules. – 2017. – V. 96. – P. 324-333.
182. Habiba U. et al. Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium (VI) by flocculation/adsorption //Carbohydrate Polymers. – 2017. – V. 157. – P. 1568-1576.
183. Bée A. et al. Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 421. – P. 59-64.
184. Haldorai Y., Shim J. J. An efficient removal of methyl orange dye from aqueous solution by adsorption onto chitosan/MgO composite: A novel reusable adsorbent //Applied surface science. – 2014. – V. 292. – P. 447-453.
185. Janaki V. et al. Polyaniline/chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution //Synthetic Metals. – 2012. – V. 162. – №. 11-12. – P. 974-980.
186. Zare E. N., Lakouraj M. M. Biodegradable polyaniline/dextrin conductive nanocomposites: synthesis, characterization, and study of antioxidant activity and sorption of heavy metal ions //Iranian Polymer Journal. – 2014. – V. 23. – P. 257-266.

187. Janaki V. et al. Application of bacterial extracellular polysaccharides/polyaniline composite for the treatment of Remazol effluent //Carbohydrate polymers. – 2012. – V. 88. – №. 3. – P. 1002-1008.
188. Janaki V. et al. Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite— A novel eco-friendly polymer //Journal of hazardous materials. – 2012. – V. 241. – P. 110-117.
189. Debnath S. et al. Development of a polyaniline-lignocellulose composite for optimal adsorption of Congo red //International journal of biological macromolecules. – 2015. – V. 75. – P. 199-209.
190. Jiang N. et al. Polyaniline nanofibers assembled on alginate microsphere for Cu²⁺ and Pb²⁺ uptake //Journal of hazardous materials. – 2012. – V. 215. – P. 17-24.
191. Yavuz A. G. et al. A comparison study of adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites //Desalination. – 2011. – V. 279. – №. 1-3. – P. 325-331.
192. Abdelwahab N. A., Al-Ashkar E. A., Abd El-Ghaffar M. A. Preparation and characterization of eco-friendly poly (p-phenylenediamine) and its composite with chitosan for removal of copper ions from aqueous solutions //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – №. 11. – P. 3808-3819.
193. Gopal N. et al. Adsorption studies of a direct dye using polyaniline coated activated carbon prepared from Prosopis juliflora //Journal of water process Engineering. – 2014. – V. 2. – P. 87-95.
194. Khalili R. Preparation and characterization of polyaniline/sb₂o₃ nanocomposite and its application to removal of pb (ii) from aqueous media //International Journal of Engineering. – 2014. – V. 27. – №. 2. – P. 239-246.
195. Kumar R., Ansari M. O., Barakat M. A. DBSA doped polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite for high efficiency removal of Cr (VI) from aqueous solution //Chemical engineering journal. – 2013. – V. 228. – P. 748-755.

196. Pete S., Kattil R. A., Thomas L. Polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI-MWCNTs) composite revisited: An efficient and reusable material for methyl orange dye removal //Diamond and Related Materials. – 2021. – V. 117. – P. 108455.
197. Wu K., Yu J., Jiang X. Multi-walled carbon nanotubes modified by polyaniline for the removal of alizarin yellow R from aqueous solutions //Adsorption Science & Technology. – 2018. – V. 36. – №. 1-2. – P. 198-214.
198. Zeng Y. et al. Enhanced adsorption of malachite green onto carbon nanotube/polyaniline composites //Journal of applied polymer science. – 2013. – V. 127. – №. 4. – P. 2475-2482.
199. Li R., Liu L., Yang F. Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg (II) //Chemical engineering journal. – 2013. – V. 229. – P. 460-468.
200. Agarwal S. et al. Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application //Journal of Molecular Liquids. – 2016. – V. 218. – P. 494-498.
201. Rajakumar K. et al. Effective removal of heavy metal ions using Mn //Nanosci. Nanotechnol. – 2013. – V. 13. – P. 1-10.
202. Wang L. et al. Stable organic–inorganic hybrid of polyaniline/ α -zirconium phosphate for efficient removal of organic pollutants in water environment //ACS applied materials & interfaces. – 2012. – V. 4. – №. 5. – P. 2686-2692.
203. Zhu K. et al. Polyaniline-modified Mg/Al layered double hydroxide composites and their application in efficient removal of Cr (VI) //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – V. 4. – №. 8. – P. 4361-4369.
204. Zare E. N., Motahari A., Sillanpää M. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review //Environmental research. – 2018. – V. 162. – P. 173-195.

205. Dhanavel S. et al. α -MoO₃/polyaniline composite for effective scavenging of Rhodamine B, Congo red and textile dye effluent //RSC advances. – 2016. – V. 6. – №. 34. – P. 28871-28886.
206. Shen J. et al. Enhanced adsorption of cationic and anionic dyes from aqueous solutions by polyacid doped polyaniline //Synthetic Metals. – 2018. – V. 245. – P. 151-159.
207. Kanwal F., Rehman R., Bakhsh I. Q. Batch wise sorptive amputation of diamond green dye from aqueous medium by novel Polyaniline-Alstonia scholaris leaves composite in ecofriendly way //Journal of Cleaner Production. – 2018. – V. 196. – P. 350-357.
208. Mahanta, D. et al. Interaction of sulfonated dye molecules with conducting polymers //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – №. 9. – P. 3210-3215.
209. Sharma A. et al. Adsorption mechanism of cationic and anionic dyes on intercalated polyaniline nanocomposite //RSC Advances. – 2016. – V. 6. – №. 107. – P.105437-105446.
210. Qiu B. et al. Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal //Applied Surface Science. – 2015. – V. 334. – P. 7-14.
211. Ansari R., Fallah Delavar A. Sorption of silver ion from aqueous solutions using conducting electroactive polymers //Journal of the Iranian Chemical Society. – 2008. – V. 5. – P. 657-668.
212. Binh P. T. et al. Nanostructured Composite Based on Polyaniline and Rice Raw for Removal of Lead (II) and Cadmium (II) from Solution //Asian Journal of Chemistry. – 2013. – V. 25. – №. 14. – P. 8163.
213. Jiang S. H. et al. High-performance reactive silver-ion adsorption and reductive performance of poly (N-methylaniline) //Advances in Polymer Technology. – 2018. – V. 37. – №. 5. – P. 1486-1495.
214. Huang M. R., Lu H. J., Li X. G. Synthesis and strong heavy-metal ion sorption of copolymer microparticles from phenylenediamine and its sulfonate //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – №. 34. – P. 17685-17699.

215. He Z. W. et al. Removal and recovery of Au (III) from aqueous solution using a low-cost lignin-based biosorbent // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – №. 11. – P. 4103-4108.
216. Lü Q. F., Zhang J. Y., He Z. W. Controlled Preparation and Reactive Silver-Ion Sorption of Electrically Conductive Poly (N-butylaniline)–Lignosulfonate Composite Nanospheres // *Chemistry–A European Journal*. – 2012. – V. 18. – №. 51. – P. 16571-16579.
217. Huang J. et al. Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – №. 2. – P. 314-315.
218. Wei H. et al. Adsorption and Desorption of Reactive Dyes from Polyaniline-Modified Activated Carbon // *Journal of Environmental Sciences*. – 2010. – V. 22. – №. 6. – P. 801-812.
219. Wei H. et al. Adsorption of Heavy Metal Ions by Polyaniline/Activated Carbon Composites // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 192. – №. 1. – P. 274-282.
220. Wei H. et al. Removal of Organic Pollutants by Polyaniline/Activated Carbon Composites // *Water Research*. – 2012. – V. 46. – №. 13. – P. 4125-4135.
221. Wang H. et al. Adsorption of organic dyes on polyaniline and its composites: A review. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2019. – V. 246. – P. 124-136.
222. Sadykov T. T., Massalimov I. A., Mustafin A. G. Synthesis and physico-chemical properties of composites based on polyaniline and nanosized sulfur // *Polymer Bulletin*. – 2023. – P. 1-20.
223. Мустафин А. Г. и др. Способ получения растворимых электроактивных монозамещенных полианилинов // Патент на изобретение. – 2021. – №. 2760263. Дата регистрации 23.11.2021.
224. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances / S. Lagergren // *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. – 1898. – V. 24 - № 4. – P. 1-39.
225. Ho Y.S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. // *Water Research*. – 2000. – V. 34. – № 3. – P. 735-742.

226. Мустафин А. Г. и др. Способ получения электропроводящего композита на основе полианилина и наноразмерной серы // Патент на изобретение. – 2021. – №. 2762741. Дата регистрации 22.12.2021.
227. Воюцкий Р. Р. Курс коллоидной химии: Изд. 2-е перераб. и дополн. – М.: Химия, 1975. – Р. 245-255.
228. Minisy I. M., Salahuddin N. A., Ayad M. M. Chitosan/polyaniline hybrid for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions //Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – V. 136. – №. 6. – P. 47056.
229. Janaki V. et al. Polyaniline/chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution //Synthetic Metals. – 2012. – V. 162. – №. 11-12. – P. 974-980.
230. Zeng Y. et al. Enhanced adsorption of malachite green onto carbon nanotube/polyaniline composites //Journal of applied polymer science. – 2013. – V. 127. – №. 4. – P. 2475-2482.
231. Wu K., Yu J., Jiang X. Multi-walled carbon nanotubes modified by polyaniline for the removal of alizarin yellow R from aqueous solutions //Adsorption Science & Technology. – 2018. – V. 36. – №. 1-2. – P. 198-214.
232. Andriianova A. N., Biglova Y. N., Mustafin A. G. Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines //RSC advances. – 2020. – V. 10. – №. 13. – P. 7468-7491.
233. Saha P. et al. pH dependent tunable photoluminescence of polyaniline grafted graphene oxide (GO-PANI) nanocomposite //Journal of Luminescence. – 2017. – V. 181. – P. 138-146.
234. Baibarac M. et al. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes //Chemistry of Materials. – 2003. – V. 15. – №. 21. – P. 4149-4156.
235. Stejskal J. et al. Solid-state protonation and electrical conductivity of polyaniline //Macromolecules. – 1998. – V. 31. – №. 7. – P. 2218-2222.

236. Zhang L. The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on polyaniline film synthesized in the presence of β -naphthalenesulfonic acid // *Electrochimica acta*. – 2007. – V. 52. – №. 24. – P. 6969-6975.
237. Jiang J., Ai L. H., Liu A. H. A novel poly (o-anisidine)/CoFe₂O₄ multifunctional nanocomposite: preparation, characterization and properties // *Synthetic metals*. – 2010. – V. 160. – №. 5-6. – P. 333-336.
238. Mustafin A. G., Latypova L. R., Andriianova A. N. Synthesis and polymerization of 2-(1-methylbut-2-en-1-yl) aniline and its products modification // *Polymer Testing*. – 2021. – V. 104. – P. 107351.
239. Ismail Y. A. et al. Electrochemical actuation in chitosan/polyaniline microfibers for artificial muscles fabricated using an in situ polymerization // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2008. – V. 129. – №. 2. – P. 834-840.
240. Govindan S. et al. Synthesis and characterization of chitosan–silver nanocomposite // *Applied Nanoscience*. – 2012. – V. 2. – P. 299-303.
241. Osman Z., Arof A. K. FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48. – №. 8. – P. 993-999.
242. Varghese J. G. et al. Synthesis, characterization and pervaporation performance of chitosan-g-polyaniline membranes for the dehydration of isopropanol // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – V. 364. – №. 1-2. – P. 111-121.
243. Kassim A. et al. Anisotropic films of polypyrrole formed electrochemically using a non-planar dopant // *Journal of Materials Chemistry*. – 1992. – V. 2. – №. 9. – P. 987-988.
244. Minisy I. M., Salahuddin N. A., Ayad M. M. Chitosan/polyaniline hybrid for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2019. – V. 136. – №. 6. – P. 47056.
245. Wu W. et al. Preparation and characterization of coaxial multiwalled carbon nanotubes/polyaniline tubular nanocomposites for electrochemical energy storage in the presence of sodium alginate // *Synthetic metals*. – 2014. – V. 193. – P. 48-57.

246. Pouget J. P. et al. X-ray structure of polyaniline //Macromolecules. – 1991. – V. 24. – №. 3. – P. 779-789.
247. Ma G. et al. Hollow polyaniline sphere@ sulfur composites for prolonged cycling stability of lithium–sulfur batteries //Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – №. 27. – P. 10350-10354.
248. Wang J. P. et al. A chitosan-based flocculant prepared with gamma-irradiation-induced grafting //Bioresource Technology. – 2008. – V. 99. – №. 9. – P. 3397-3402.
249. Zhu H. Y., Jiang R., Xiao L. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites //Applied clay science. – 2010. – V. 48. – №. 3. – P. 522-526.
250. Li G. C. et al. A polyaniline-coated sulfur/carbon composite with an enhanced high-rate capability as a cathode material for lithium/sulfur batteries //Advanced Energy Materials. – 2012. – V. 2. – №. 10. – P. 1238-1245.
251. Bhadra S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline //Progress in polymer science. – 2009. – V. 34. – №. 8. – P. 783-810.
252. Andriianova A. N., Sadykov T. T., Mustafin A. G. A kinetic analysis of thermal decomposition of ortho-substituted polyaniline derivatives //Polymer Bulletin. – 2024. – V. 81. – №. 3. – P. 2701-2718.
253. Singh K. K., Senapati K. K., Sarma K. C. Synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles coated with green tea polyphenols and their use for removal of dye pollutant from aqueous solution //Journal of environmental chemical engineering. – 2017. – V. 5. – №. 3. – P. 2214-2221.
254. Guechi E. K., Hamdaoui O. Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method //Arabian journal of chemistry. – 2016. – V. 9. – P. S416-S424.
255. Haitham K., Razak S., Nawi M. A. Kinetics and isotherm studies of methyl orange adsorption by a highly recyclable immobilized polyaniline on a glass plate //Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – V. 12. – №. 7. – P. 1595-1606.

256. Kuramoto N., Geniès E. M. Micellar chemical polymerization of aniline //Synthetic Metals. – 1995. – V. 68. – №. 2. – P. 191-194.
257. Subbaiah M. V., Kim D. S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies //Ecotoxicology and environmental safety. – 2016. – V. 128. – P. 109-117.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2760263

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ
ПОЛИАНИЛИНОВ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Башкирский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Мустафин Ахат Газизьянович (RU), Садыков Тимур Тагирович (RU), Андриянова Анастасия Николаевна (RU), Биглова Юлия Николаевна (RU), Шарафутдинов Вакиль Мулькаманович (RU), Абдрахманов Ильдус Бариевич (RU)*

Заявка № 2020143667

Приоритет изобретения **28 декабря 2020 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **23 ноября 2021 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **28 декабря 2040 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ильин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2762741

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И НАНОРАЗМЕРНОЙ СЕРЫ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Башкирский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Мустафин Ахат Газизьянович (RU), Садыков Тимур Тагирович (RU), Андриянова Анастасия Николаевна (RU), Биглова Юлия Николаевна (RU), Массалимов Исмаил Александрович (RU), Ахметшин Булат Салаватович (RU), Абдрахманов Ильдус Бариевич (RU)*

Заявка № 2020143286

Приоритет изобретения **25 декабря 2020 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **22 декабря 2021 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **25 декабря 2040 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев



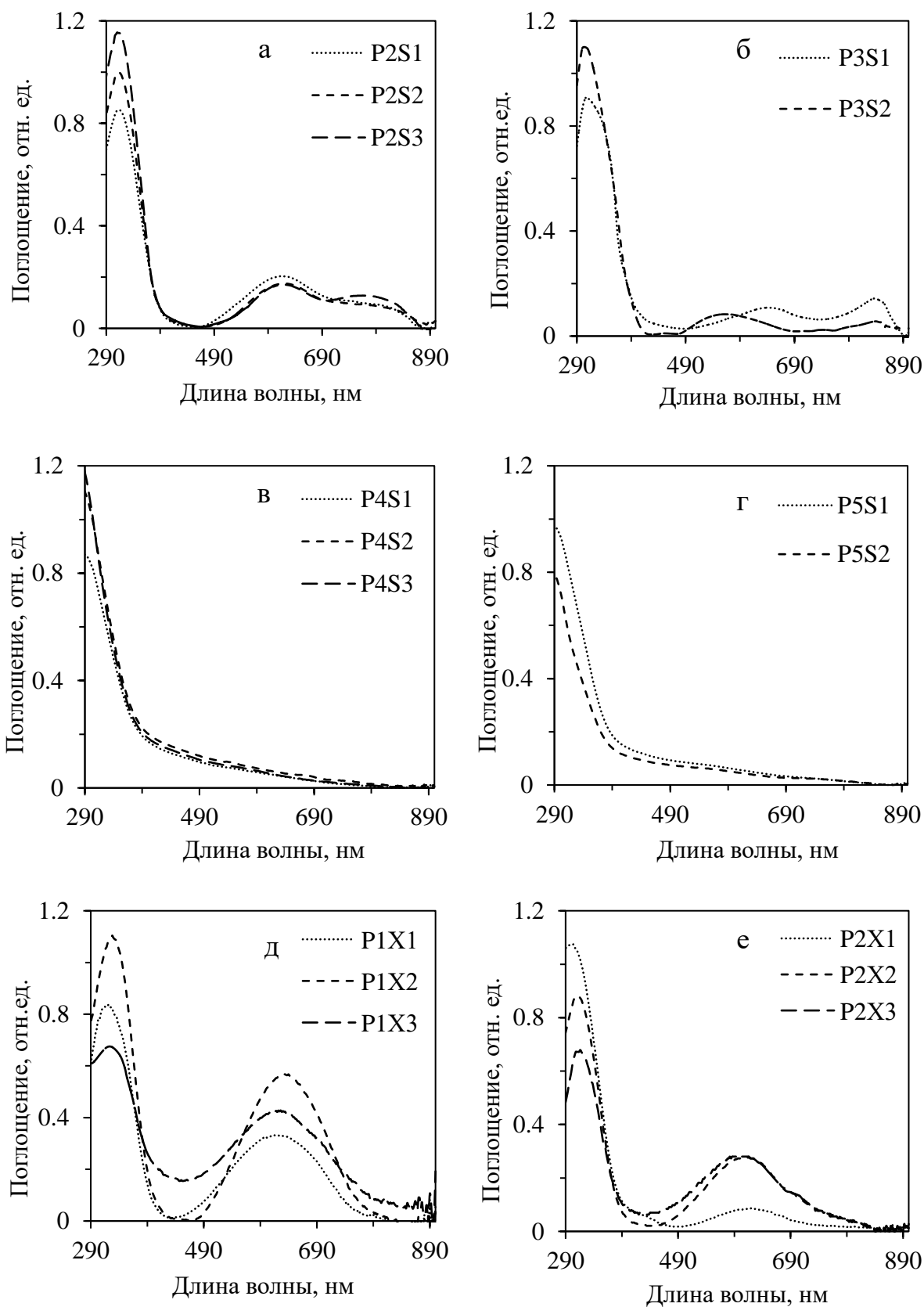


Рис. 1. УФ-спектры композитов с серой (а: **P2S1-P2S3**; б: **P3S1, P3S2**; в: **P4S1-P4S3**; г: **P5S1, P5S2**), хитозаном (д: **P1X1-P1X3**; е: **P2X1-P2X3**).

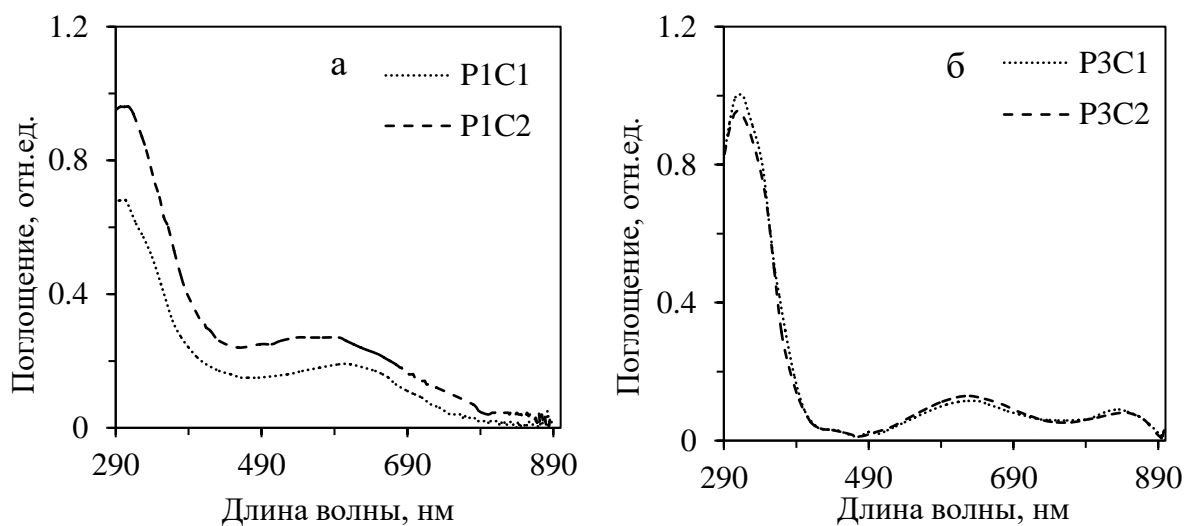


Рис. 2. УФ-спектры композитов с УНТ (а: **P1C1, P1C2**; б: **P3C1, P3C2**).

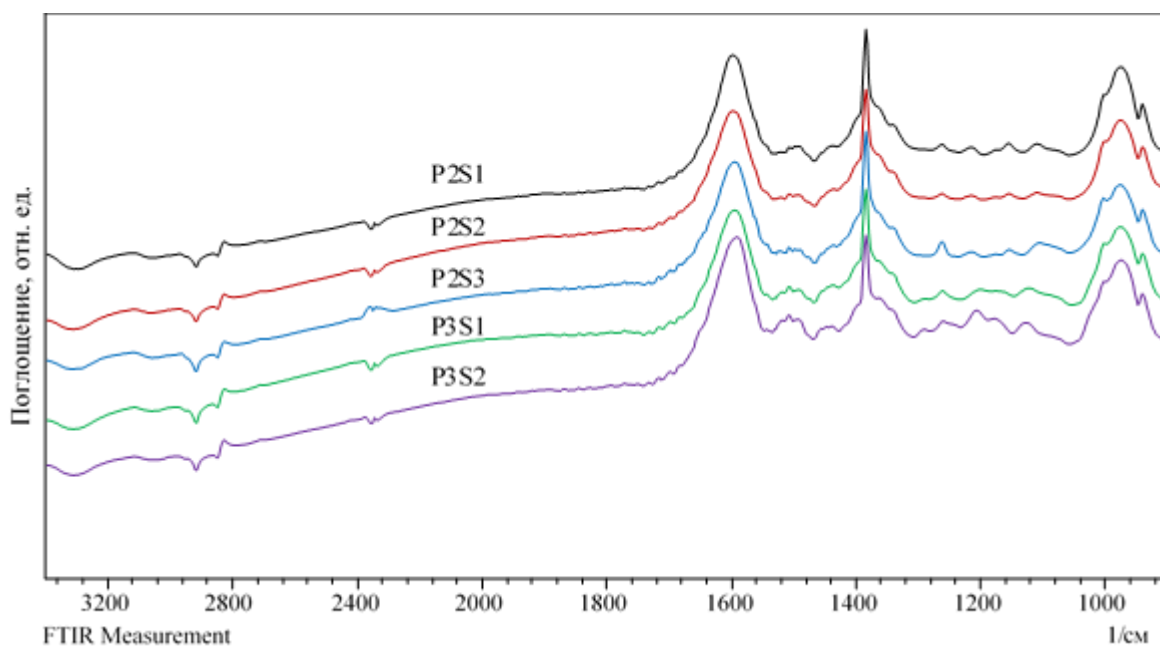


Рис. 3. ИК-спектры композитов с серой (**P2S1-P2S3, P3S1, P3S2**)

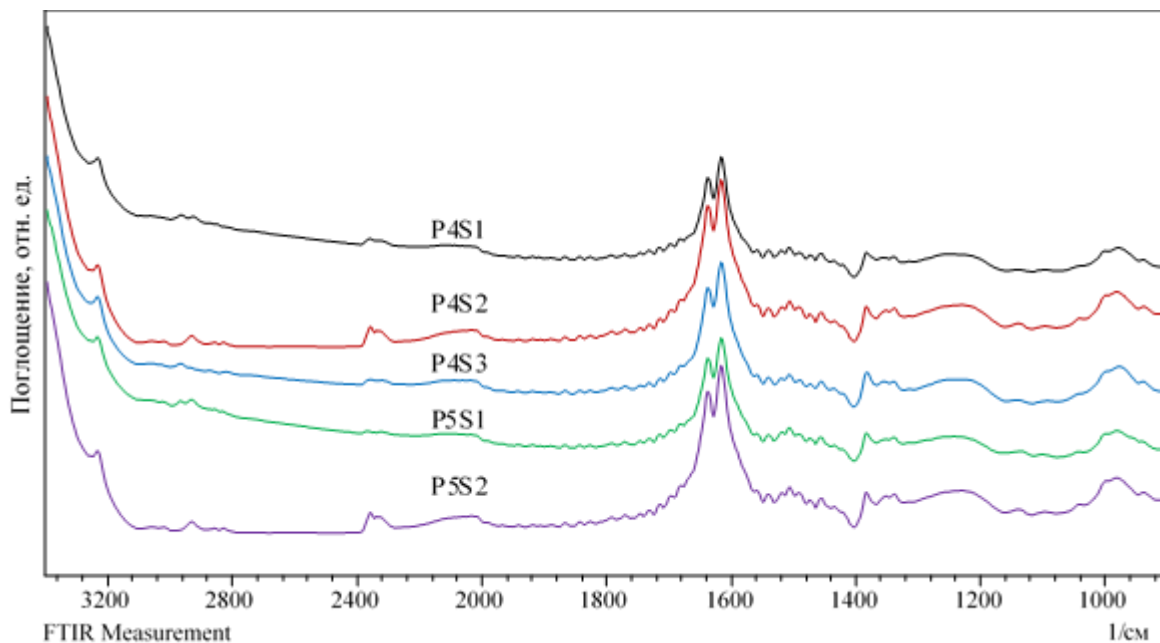


Рис. 4. ИК-спектры композитов с серой (P4S1-P4S3, P5S1, P5S2).

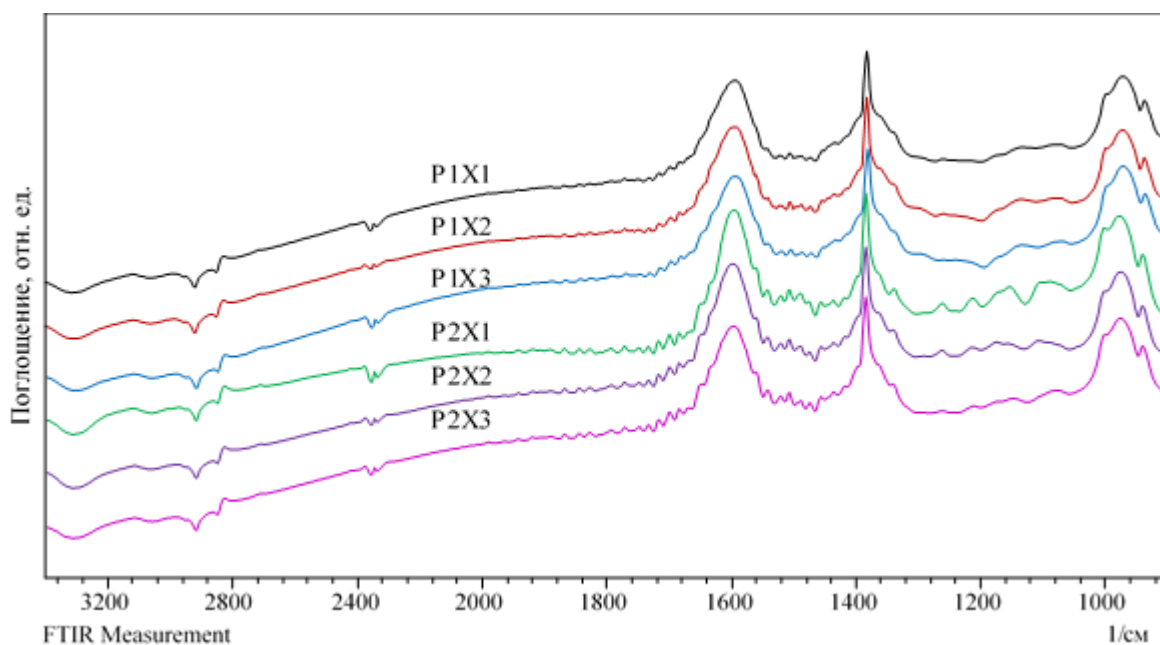


Рис. 5. ИК-спектры композитов с хитозаном.

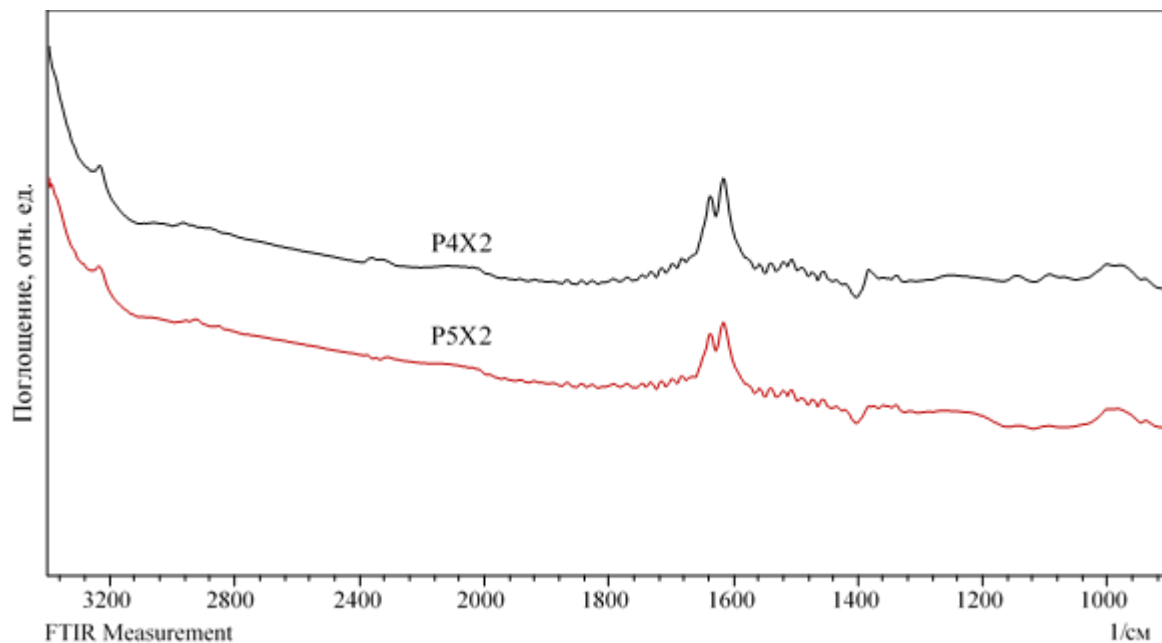


Рис. 6. ИК-спектры композитов с хитозаном.

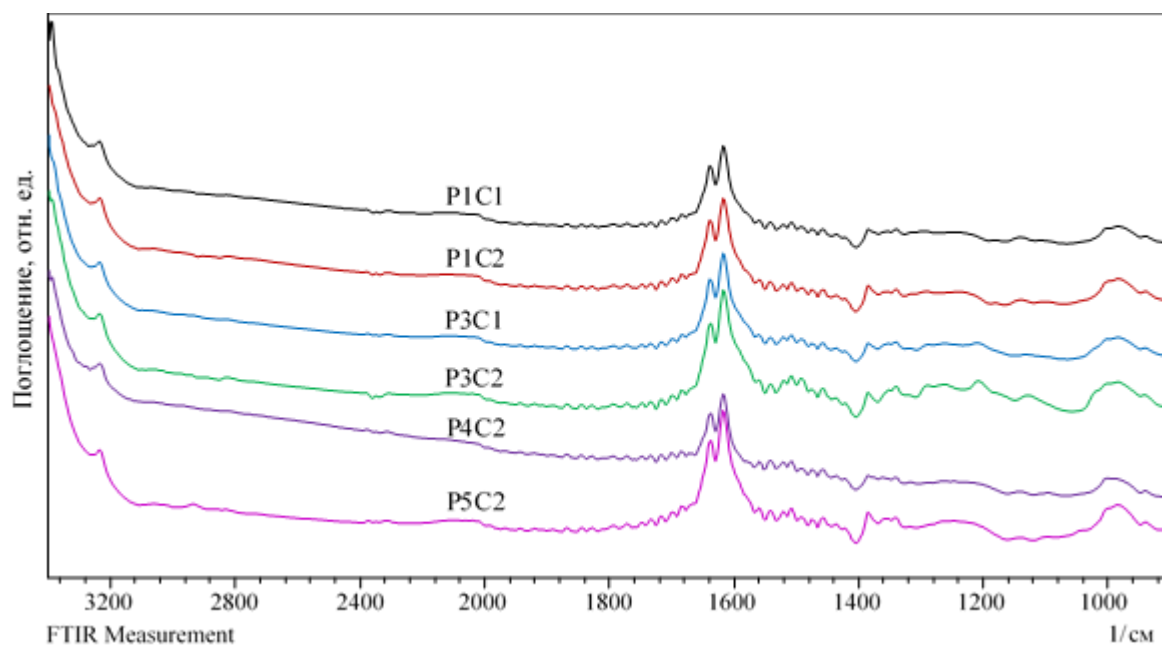


Рис. 7. ИК-спектры композитов с УНТ.

Приложение 10.

Таблица 1. Элементный анализ композитов с серой.

Образец	C (%)	H (%)	N (%)
P4S1	50.36	5.23	5.16
P4S2	32.20	2.55	3.14
P4S3	21.61	1.45	2.19
P5S1	54.86	5.68	4.93
P5S2	36.47	3.34	2.98

Приложение 11.

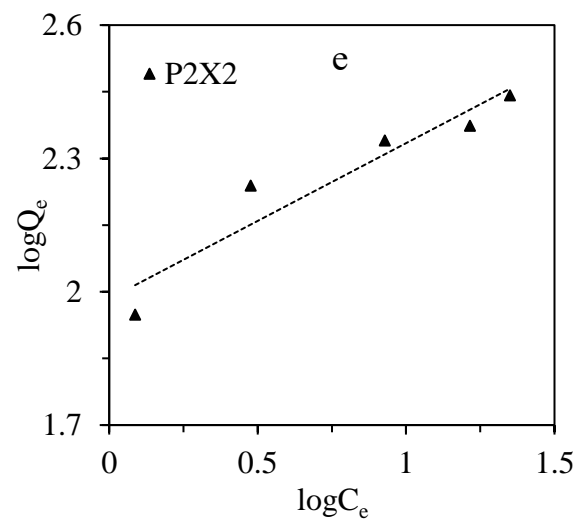
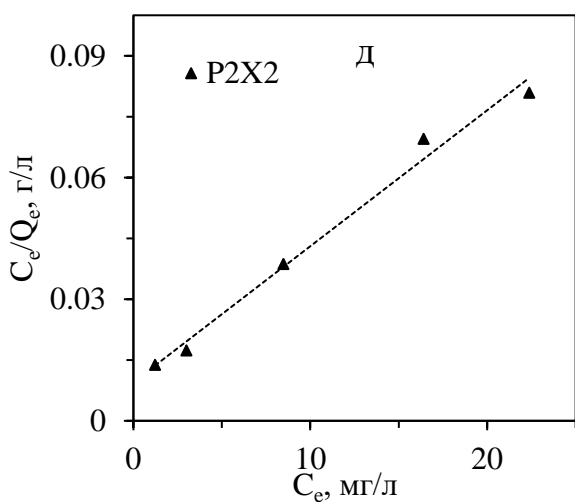
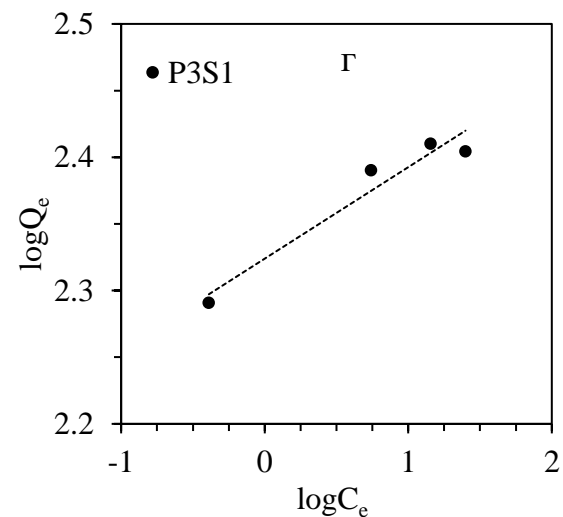
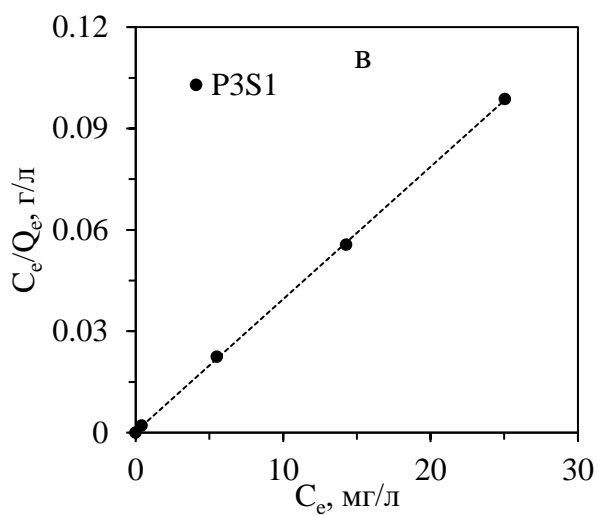
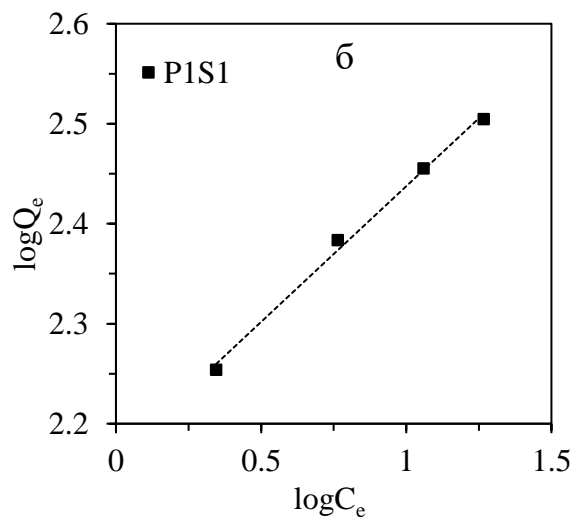
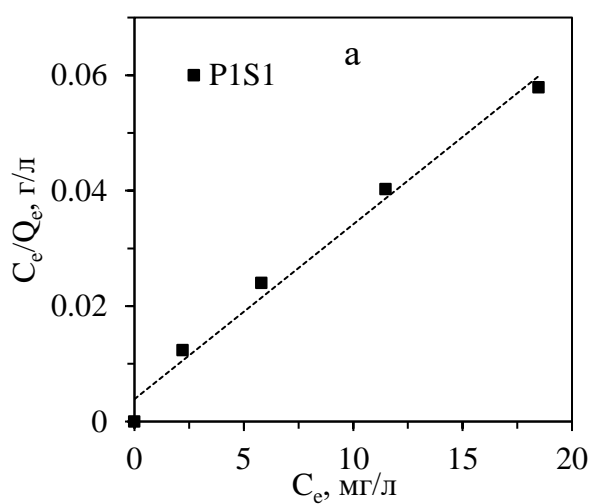
Таблица 2. Элементный анализ композитов с хитозаном.

Образец	C (%)	H (%)	N (%)
P1X1	56.38	5.09	10.37
P1X2	48.88	5.39	8.98
P1X3	44.69	5.48	8.13
P2X1	48.35	5.62	8.46
P2X2	49.26	5.94	7.84
P2X3	46.31	6.17	7.30
P3X1	51.82	5.49	7.51
P3X2	48.79	5.55	6.54
P3X3	45.73	5.49	6.02
P4X2	53.39	5.91	6.23
P5X2	57.71	5.83	6.17

Приложение 12.

Таблица 3. Элементный анализ композитов с УНТ.

Образец	C (%)	H (%)	N (%)
P1C1	59.23	4.54	10.80
P1C2	62.46	4.55	10.66
P2C1	60.83	5.28	9.34
P2C2	65.27	4.93	8.65
P3C1	61.07	4.66	7.92
P3C2	57.58	4.82	8.38
P4C2	73.16	5.06	5.81
P5C2	75.56	5.48	6.14



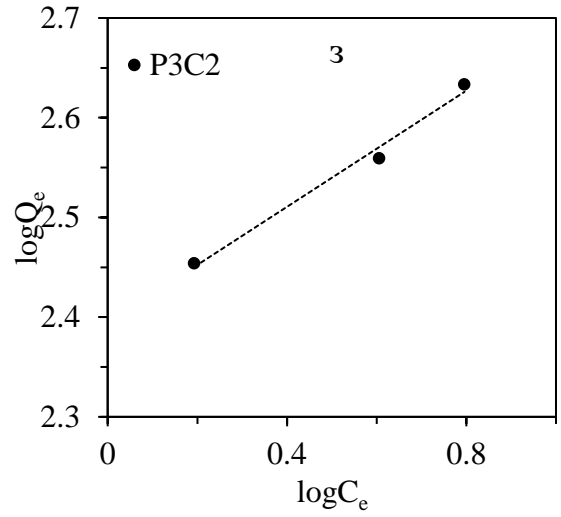
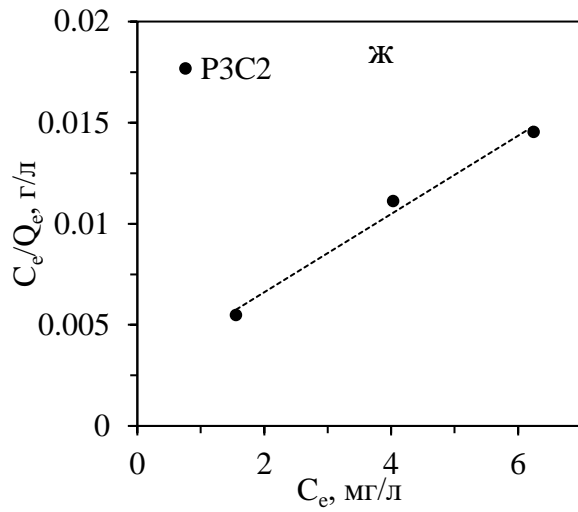
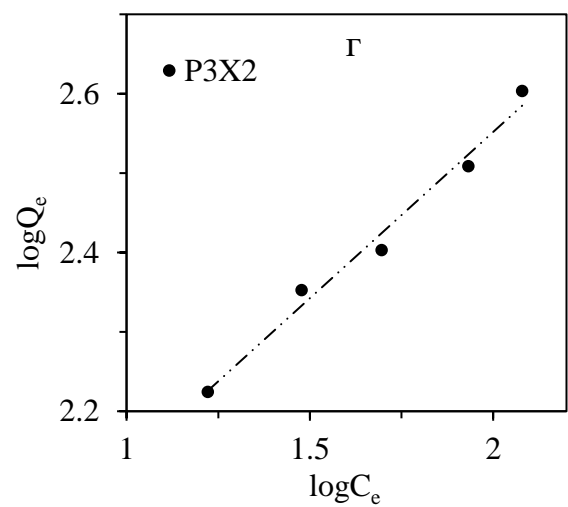
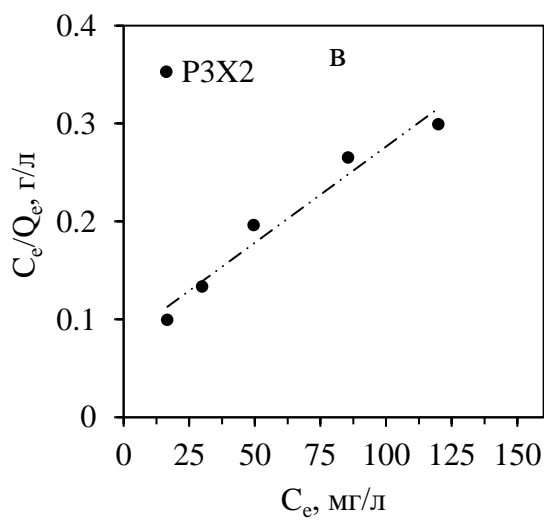
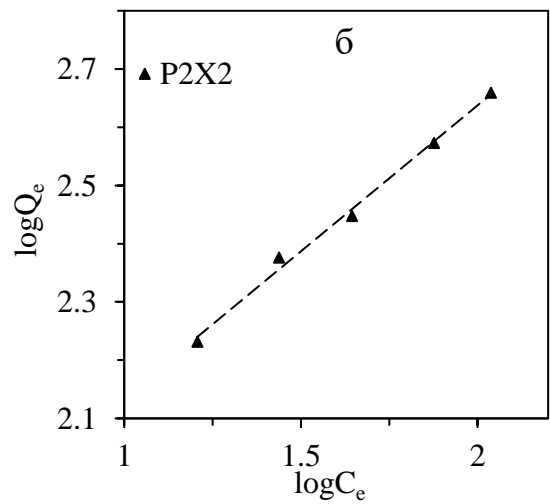
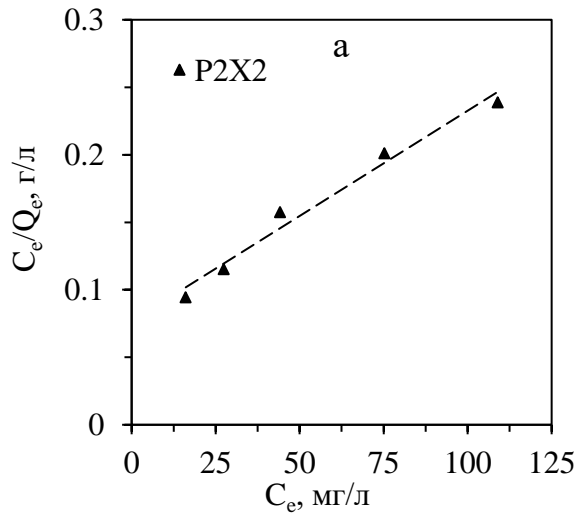


Рис. 8. Изотермы адсорбции Ленгмюра (а, в, д, ж) и Фрейндлиха (б, г, е, з).

Приложение 14.



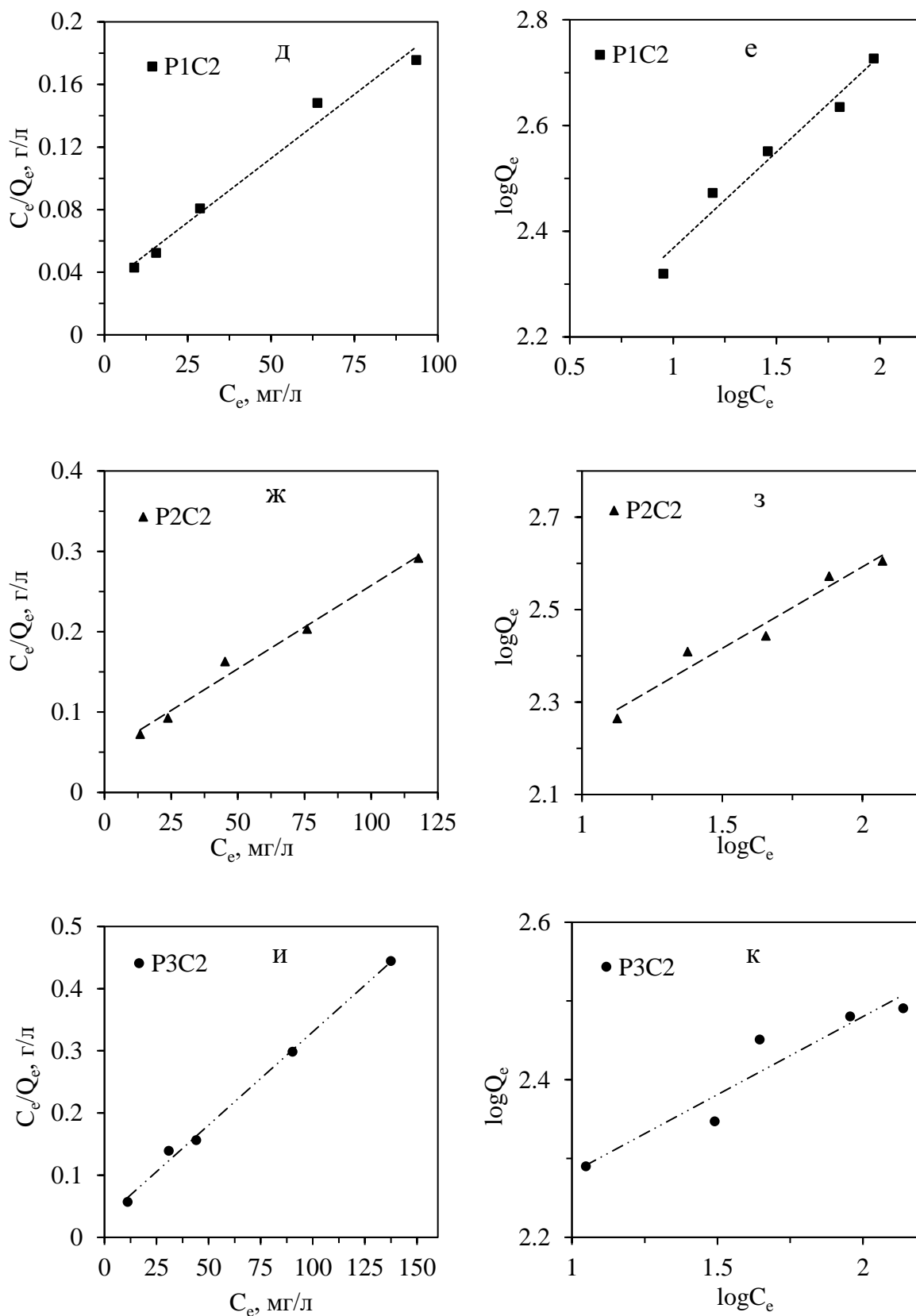


Рис. 9. Изотермы адсорбции Ленгмюра (а, в, д, ж, и) и Фрейндлиха (б, г, е, з, к).