

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра химических процессов и промышленной экологии

УДК 541.1, 678.7, 541.372

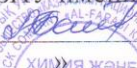
На правах рукописи

Тұрысбекова Талшын Ризабекқызы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Название диссертации	Получение модифицированных электропроводящих полимеров и изучение их электрокаталитических свойств
Направление подготовки	7M07110 – Химические процессы и производство химических материалов

Научный руководитель,
канд. техн. наук, доцент
 Кубекова Ш.Н.
« 9 » 06 2023 г.

Рецензент,
к.т.н., старший преподаватель кафедры
физической химии, катализа и нефтехимии
КазНУ имени аль-Фараби
 Батырбаева А.А.
« 09 » 06 2023 г.

Нормоконтроль,
канд. техн. наук, доцент
 Кубекова Ш.Н.
« 09 » 06 2023 г.

ДПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

ДПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой ХПиПЭ
канд. техн. наук, доцент
 Кубекова Ш.Н.
« 09 » 06 2023 г.

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра химических процессов и промышленной экологии

7М07110 – Химические процессы и производство химических материалов



УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой ХПиПЭ
кандидат технических наук, доцент
Кубекова Ш.Н.
09.06.2023 г.

ЗАДАНИЕ на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Турысбекова Талшын Ризабекқызы

Тема: Получение модифицированных электропроводящих полимеров и изучение их электрокаталитических свойств

Утверждена приказом Ректора университета №408-п от 23.11.2022 г.

Срок сдачи завершённой работы «11» мая 2023 года.

Исходные данные к магистерской диссертации: патенты, литература по теме исследования – анилин, 1,10-фенантролин, перекись водорода.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) современное состояние в области синтеза электропроводящих полимеров;
- б) обзор методов определения анилина, 1,10-фенантролина и перекиси водорода;
- в) выбор методик определения перекиси водорода;
- г) изучение электропроводности полимеров и обработка результатов.

Перечень графического материала, (темы презентационных слайдов): демонстрационный материал с результатами исследований представлен на 16 слайдах.

Рекомендуемая основная литература:

1 Bakhshi A. K., Bhalla G. Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century. – 2004.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень рассматриваемых вопросов	Сроки оказания научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	16.01.2023	выполнено
Литературный обзор	28.02.2023	выполнено
Экспериментальная часть	24.04.2023	выполнено
Заключение	05.05.2023	выполнено

Подписи

консультанта и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию
с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, (ФИО, ученая степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	канд.техн.наук, доцент Кубекова Ш.Н.	16.01.2023	Кубекова Ш.Н.
Аналитический обзор литературы		28.02.2023	Кубекова Ш.Н.
Экспериментальная часть		24.04.2023	Кубекова Ш.Н.
Нормоконтролер		09.06.2023	Кубекова Ш.Н.

Научный руководитель _____ Кубекова Ш.Н.

Задание принял к исполнению обучающийся _____ Тұрысбекова Т.Р.

Дата «23» ноября 2022 г.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения, изложена на 56 страницах, включает 18 рисунков, 2 таблиц и список литературы из 30 наименований.

Ключевые слова: полианилиновые электроды, электропроводность, циклическая вольтамперометрия.

Объекты исследования: анилин (99%), пентагидрат сульфата меди (99,5%), фенантролин (99%), серная кислота (98%), перекись водорода (37%).

Цель магистерской диссертации: синтез и изучение электрокаталитических свойств модифицированных электропроводящих полимеров.

Задачи магистерской диссертации: синтезировать полианилиновый электрод с целью его использования для определения перекиси водорода; изучить процесс модификации полученного электрода путем электроосаждения фенантролинового комплекса меди; исследовать электрокаталитическую активность модифицированного полианилинового электрода в реакции определения перекиси водорода.

Методы исследования: электрохимические методы с помощью потенциостат-гальваностат palmSens4.

Полученные результаты: в работе представлен новый метод иммобилизации медно-фенантролинового комплекса на поверхности стеклоуглеродных электродов путем электрохимического нанесения полианилинового пленочного покрытия. Этот метод позволяет легко подготовить амперометрические датчики для мониторинга пероксида водорода с улучшенной чувствительностью, воспроизводимостью и долговременной стабильностью по сравнению с другими методами.

АНДАТПА

Магистрлік диссертация кіріспеден, 3 тараудан және қорытындыдан тұрады, 56 бетте баяндалған, 18 суреттен, 2 кестеден және 30 атаудан тұратын әдебиеттер тізімінен тұрады.

Түйін сөздер: полианилин электродтары, электр өткізгіштік, циклдік вольтамметрия.

Зерттеу нысандары: анилин (99%), мыс сульфаты пентагидраты (99,5%), фенантролин (99%), күкірт қышқылы (98%), сутегі асқын тотығы (37%).

Магистрлік диссертацияның мақсаты: модификацияланған электр өткізгіш полимерлердің электрокаталитикалық қасиеттерін синтездеу және зерттеу.

Магистрлік диссертацияның міндеттері: сутегі асқын тотығын анықтау үшін оны пайдалану мақсатында полианилин электродын синтездеу; мыс пенантролин кешенінің электро тұндыру арқылы алынған электродты модификациялау процесін зерттеу; сутегі асқын тотығын анықтау реакциясында модификацияланған полианилин электродының электрокаталитикалық белсенділігін зерттеу.

Зерттеу әдістері: потенциостат-гальваностат palmsens4 көмегімен электрохимиялық әдістер.

Нәтижелер: жұмыста полианилинді пленкалы жабынды электрохимиялық қолдану арқылы шыны-көміртекті электродтардың бетіндегі мыс-фенантролин кешенін иммобилизациялаудың жаңа әдісі ұсынылған. Бұл әдіс басқа әдістермен салыстырғанда сезімталдығы, репродуктивтілігі және ұзақ мерзімді тұрақтылығы жақсарған сутегі асқын тотығын бақылау үшін амперометриялық сенсорларды дайындауды жеңілдетеді.

ABSTRACT

The master's thesis consists of an introduction, 3 chapters and a conclusion, is presented on 56 pages, includes 18 figures, 2 tables and a list of references from 30 titles.

Keywords: polyaniline electrodes, electrical conductivity, cyclic voltammetry.

Objects of research: aniline (99%), copper sulfate pentahydrate (99.5%), phenanthroline (99%), sulfuric acid (98%), hydrogen peroxide (37%).

The purpose of the master's thesis: synthesis and study of electrocatalytic properties of modified electrically conductive polymers.

Tasks of the master's thesis: to synthesize a polyaniline electrode for the purpose of its use for the determination of hydrogen peroxide; to study the process of modification of the obtained electrode by electrodeposition of a copper phenanthroline complex; to investigate the electrocatalytic activity of the modified polyaniline electrode in the reaction of determination of hydrogen peroxide.

Research methods: electrochemical methods using potentiostat-galvanostat palmsens4.

Results obtained: the paper presents a new method of immobilization of the copper-phenanthroline complex on the surface of glass-carbon electrodes by electrochemical deposition of polyaniline film coating. This method makes it easy to prepare amperometric sensors for monitoring hydrogen peroxide with improved sensitivity, reproducibility and long-term stability compared to other methods.

Сокращения

АА – аскорбиновая кислота
АЦ – ацетат целлюлозы
БЦ – бактериальная целлюлоза
ГК – гиалуроновая кислота
МЭ – монокристаллический эластомер
ОГ – оксид графена
ОЭМИ – общие эффективные средства массовой информации
ОЭТ – органические электрохимические транзисторы
СГН – спиральные ганглиозные нейроны
ПАНИ – полианилин
ПМФ – полистиролсульфоновая кислоты
ПМК – поли (D, L-молочной кислоты)
ПП – проводящий полимер
ППИ – полипиррол
ППК – проводящий полимерный композит
ПСА – персульфата аммония
ПТ – политиофен
ПЭМ – полимерно-электролитная мембрана
ПЭ – поли(3,4-этилендиокситиофен)
ФРН – фактор роста нервов

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	10
1 Литературный обзор	12
1.1 Современное состояние в области электропроводящих полимеров	12
1.2 Композиты на основе сопряженных проводящих полимеров	17
1.3 Способы получения проводящих полимерных композитов	24
1.4 Методы определения пероксида натрия и способы применения	29
1.5 Использование пероксида натрия в целях электропроводности	35
1.6 Методы определения 1,10-фенантролина	36
1.7 Исследование анилина как электропроводящего полимера	39
2 Методы и методики исследования	44
2.1 Характеристика исходных веществ и методы анализа	44
2.2 Методики проведения экспериментов	44
3 Основные результаты работы и их обсуждение	47
Заключение	54
Использованная литература	55

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

В настоящее время одним из перспективных направлений химической технологии новых материалов, в том числе композитных материалов является развитие энергетических технологий за счет получения электропроводящих полимеров с электрокаталитическими свойствами, что позволяет создавать эффективные источники энергии, такие как топливные элементы, солнечные батареи и суперконденсаторы.

Электроды являются ключевыми компонентами электрохимических датчиков, которые в настоящее время широко используются для определения нескольких анализируемых веществ, представляющих интерес в различных областях применения, от мониторинга окружающей среды до медицинских целей и охраны культурного наследия [1]. Материалы для электродов должны обладать смешанной электронно-ионной проводимостью, а также электрокаталитической активностью. Кроме того, они должны быть пористыми, с большой площадью поверхности и высокой стабильностью в условиях эксплуатации. Чтобы выполнить все эти требования в совокупности, часто бывает удобно модифицировать электроды путем добавления подходящих электрокаталитических материалов [2]. Затем электрохимические характеристики электродов могут быть оптимизированы в соответствии с типом и структурой чувствительного материала и анализируемого вещества, подлежащего обнаружению.

Известен проводящий полимерный композит (ПК), который многими исследователями считается одним из лучших материалов для биполярных пластин в топливных элементах с полимерно-электролитной мембраной (ПЭМ) из-за его баланса между электрическими и механическими свойствами, низкой стоимости и простоты производства. Было показано, что разработка моделей важна для прогнозирования электрических свойств СРС. Текущие тенденции исследований с использованием модели General Effective Media (GEM) показывают, что это лучшая модель для прогнозирования электрических свойств композита. Основное преимущество использования GEM заключается в том, что модель может прогнозировать электропроводность для систем с несколькими наполнителями при высоких нагрузках наполнителя.

Другим реагентом, представляющим практический интерес, является перекись водорода (H_2O_2) – продукт нескольких биологических реакций, катализируемых ферментами [3]. Он используется в качестве окислителя во многих различных областях, таких как утилизация отходов окружающей среды, медицинская диагностика, клиника и пищевая промышленность [4-6]. Широкое использование H_2O_2 побудило разработку аналитических методов его определения с высокой чувствительностью, низким пределом обнаружения и быстрым и точным откликом [7-9]. Среди них электроаналитические методы являются наиболее удобными для определения H_2O_2 благодаря их простоте в эксплуатации, пригодности для обнаружения в реальном времени и

возможности использования при разработке компактных и малозатратных сенсорных устройств.

В последние десятилетия в сфере экологического мониторинга окружающей среды широко используются модифицированные электропроводящие полимеры, например, в процессах очистки воды, воздуха и обработки отходов, что способствует улучшению экологической ситуации и снижению эмиссий.

Целью работы является получение и изучение электрокаталитических свойств модифицированных электропроводящих полимеров.

Объектом исследования является полианилиновый электрод, модифицированный пенантролиновым комплексом меди методом электроосаждения.

Задачи работы:

- Синтезировать полианилиновый электрод с целью его использования для определения перекиси водорода;
- Изучить процесс модификации полученного электрода путем электроосаждения пенантролинового комплекса меди;
- Исследовать электрокаталитическую активность модифицированного полианилинового электрода в реакции определения перекиси водорода.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые предложен метод иммобилизации медно-фенантролинового комплекса на поверхности стеклоуглеродных электродов путем электрохимического нанесения полианилинового пленочного покрытия. Этот метод позволяет легко подготовить амперометрические датчики для мониторинга пероксида водорода с улучшенной чувствительностью, воспроизводимостью и долговременной стабильностью по сравнению с другими методами. Впервые изучены электрохимические параметры работы модифицированного электрода, такие как электропотенциалы, электрохимические токи и электрохимическая стабильность.

Применение модифицированного полианилинового электрода для определения перекиси водорода является новым направлением и может иметь практическую значимость для различных областей, включая аналитическую химию и медицину.

Результаты работы апробированы на IX Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» г. Новосибирск, Россия, 25-27 мая 2023 г.

1 Литературный обзор

1.1 Современное состояние в области электропроводящих полимеров

С момента открытия электропроводящих полимеров исследователи исследовали их необычные электронные свойства для широкого спектра применений. Из-за наличия сопряженной π -электронной основной цепи эти полимеры проявляют электронные свойства, такие как низкоэнергетическое оптическое пропускание, низкий ионизационный потенциал и высокое сродство к электрону. Эти уникальные свойства делают эти материалы пригодными для применения в качестве тонкопленочных транзисторов, органических светоизлучающих диодов, датчиков, суперконденсаторов, органических солнечных элементов и электрохромных дисплеев. Многие исследовательские группы тщательно исследовали проводящие полимеры для этих применений, и имеется ряд отличных обзоров [10].

Совсем недавно проводящие полимеры и электроактивные полимеры привлекли внимание исследователей для изучения их потенциала в биомедицинских приложениях. Это новое поколение «умных» биоматериалов было исследовано для применения в биосенсорах; покрытия на обычных электродах, используемых в нейронном зондировании и стимуляции; электрически индуцированные системы высвобождения и доставки лекарственных средств; модуляторы деятельности нервных, сердечных, скелетных и костных клеток; и в новых технологиях, таких как тканевая инженерия [11-13]. Наиболее широко исследованные проводящие полимеры для биомедицинских применений включают полипиррол, полианилин, политиофен и его производные, такие как поли(3,4-этилендиокситиофен) [14-18].

На рисунке 1 представлен структуры широкого диапазона проводимости проводящих полимеров и проводящих полимерных композитов.

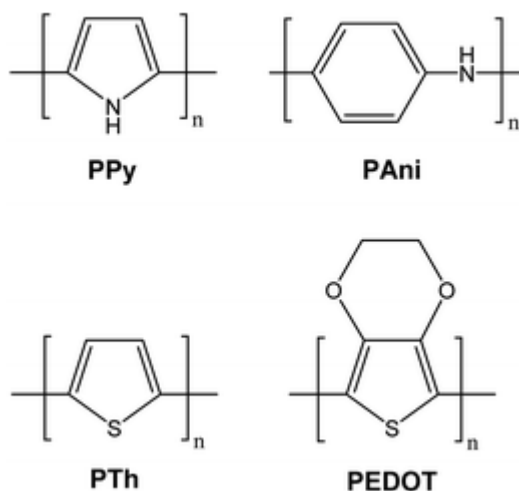


Рисунок 1 – Структуры распространенных полимеров, исследованных для биомедицинских применений

Большинство исследований было сосредоточено на изучении взаимодействия этих полимеров с биологическими тканями с использованием анализов *in vitro* и стратегий улучшения биосовместимости. Адаптация проводящих полимеров к соответствующим механическим свойствам, электропроводности, технологичности, а также приемлемой биосовместимости была основной проблемой при применении этого класса полимеров для клинически полезных биомедицинских имплантатов и устройств. Разработка композитов проводящих полимеров с проводящими наночастицами наряду с непроводящими полимерами для улучшения механических характеристик и биосовместимости была одним из последних подходов в попытке преодолеть некоторые из этих ограничений. Основное внимание в настоящем документе уделяется всестороннему обзору исследований, проведенных за последнее десятилетие в области разработки проводящих композитов. Дается краткое введение в химию и свойства хорошо известных проводящих полимеров с последующим обзором новейшей литературы по проводящим композитам.

Проводящие полимеры

Производные полипиррола с удельным сопротивлением до $1 \text{ } \Omega \text{ см}$ были впервые зарегистрированы в 1963 году австралийскими учеными Болто и Вайсом и их коллегами. Открытие полиацетилена и его высокой проводимости при легировании Сиракавой и его коллегами в 1970-х годах еще больше помогло продвинуться вперед в области проводящих полимеров. Полипиррол (ППИ), полианилин (ПАНИ), политиофен (ПТ) и поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭ) являются наиболее перспективными проводящими полимерами (ПП) для использования в биомедицинских приложениях [14]. ПП проявляют электрические и оптические свойства, аналогичные свойствам металлов и полупроводников, и обладают преимуществами обычных полимеров, такими как простота синтеза. В качестве электрода для стимуляции и регистрации проводящие полимеры привлекательны благодаря возможности химической модификации поверхности физиологически активными веществами для повышения биосовместимости и функциональности электродов. Эта уникальная комбинация свойств делает СР потенциальными кандидатами для различных биомедицинских применений, таких как биосенсоры, нейронные зонды, нейронные протезы, устройства доставки лекарств, каркасы тканевой инженерии и биопроводы [4].

Наличие сопряженных двойных связей (рис. 2) вдоль позвоночника обуславливает проводимость в ПП [22]. Электроны π в сопряженной основной цепи доступны для делокализации в зону проводимости, и в идеализированной ситуации однородной цепи результирующая зона проводимости приведет к поведению металла. Однако такая система неустойчива по отношению к чередованию связей, что вызывает образование энергетической щели в электронном спектре [19]. Легирующие ионы вводятся в структуру для преодоления энергетической щели и, следовательно, для придания проводимости этим полимерам. Ионы легирующей примеси несут заряд в виде дополнительных электронов, чтобы нейтрализовать нестабильную основу

полимера в его окисленном состоянии, отдавая или принимая электроны [18]. При приложении потенциала через пленку ПП заряд проходит через пленку в результате потока ионов либо в пленку, либо из нее, в зависимости от заряда легирующей примеси и подвижности, вызывая разрушение полимерной основы [19]. ПП могут быть легированы легирующими примесями как p-, так и n-типа с использованием различных молекул, таких как небольшие ионы соли (Cl^- , Br^-), а также более крупные легирующие добавки, такие как гиалуроновая кислота, пептиды или полимеры.

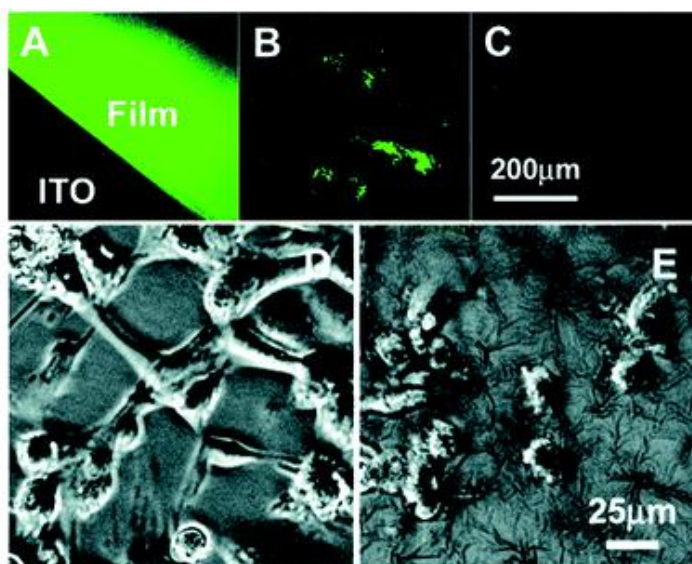


Рисунок 2 – Типичные флуоресцентные (вверху) и фазово-контрастные (внизу) изображения меченых пленок PPyCOOH (A) и порошков (B), контрольных пленок PPy (C), клеток (HUVEC) на RGD-привитых пленках PPyCOOH (D) и на контрольных пленках PPy (E), культивируемых в течение 6 ч при исходной плотности 30[тонкий пробел (1/6-em)]000 клеток на cm^2 . Перепечатано с разрешения ref. 50, copyright 2006, Американское химическое общество.

ПП могут быть синтезированы химическим или электрохимическим путем. Химические методы синтеза ПП используют либо конденсационную полимеризацию, либо аддитивную полимеризацию. В то время как химический синтез предоставляет множество различных возможных путей синтеза различных РП, а также позволяет масштабировать эти материалы, электрохимический синтез относительно прост и, следовательно, чаще всего используется для получения ПП [22]. К преимуществам электрохимического синтеза можно отнести простоту синтеза, одновременное легирование и захват молекул во время синтеза, однако пленки трудно удалить с электродов, а ковалентная модификация ПП после синтеза затруднена [14]. С другой стороны, химический синтез предлагает больше возможностей для ковалентной модификации цепи ПП и делает возможной ковалентную модификацию после синтеза, хотя этот метод часто более сложен. Еще одно существенное различие между электрохимическим и химическим методами синтеза ПП заключается в том, что электрохимический метод может

производить очень тонкие пленки ПП (порядка 20 нм), тогда как порошки или очень толстые пленки обычно получают химической полимеризацией [17]. Кроме того, электрохимический синтез ограничен теми системами, в которых мономер может быть окислен при применении потенциала для образования промежуточных продуктов реакционноспособных радикальных ионов для полимеризации. Распространенные ПП (например, PPy, PTH, PANI, PEDOT) могут быть полимеризованы как химически, так и электрохимически; однако несколько новых СР с модифицированными мономерами могут быть синтезированы только с использованием химической полимеризации [15].

Полипиррол (ППИ)

Легированный ППИ был наиболее тщательно исследованным проводящим полимером для биомедицинских применений из-за его высокой электропроводности, простоты приготовления и простоты модификации поверхности [20]. ППИ демонстрирует превосходную экологическую стабильность и, как было показано, обладает способностью поддерживать клеточную адгезию и рост различных типов клеток [20]. ППИ был исследован для ряда биомедицинских применений, включая тканевую инженерию [17]. Биосенсоры [26], доставка лекарств, и биоактуаторы. ППИ может быть легко синтезирован в больших количествах при комнатной температуре в различных распространенных органических растворителях, а также в воде [26]. Проводимость пленок ППИ может достигать $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от типа и количества легирующей примеси. Из-за его молекулярной структуры ограничением чистого ППИ является то, что после синтеза его трудно обработать дальше, поскольку он кристаллический, механически жесткий, хрупкий и нерастворимый, что делает немодифицированный ППИ плохо подходящим для большинства биомедицинских применений, таких как тканевая инженерия [16].

Шмидт и его коллеги сообщили о синтезе и физико-химической характеристике поли (1- (2-карбоксиэтил) пиррола) (ППИ-СООН), производного ППИ, которое содержит химическую группу, которая может быть легко модифицирована биологическими фрагментами в N-положении полимерной основы, усиливая границу раздела биоматериал и ткань и способствуя желаемым тканевым ответам. Эндотелиальные клетки пупочного сосуда человека, культивируемые на пленках ППИ-СООН, поверхностно модифицированных клеточно-адгезивным мотивом, продемонстрировали улучшенное прикрепление и распространение (рис. 2).

В исследовании, проведенном Ричардсоном и его коллегами, электроды с покрытием ППИ использовались для доставки заряда и нейротрофинов, чтобы уменьшить дегенерацию спиральных ганглиозных нейронов (СГН), связанную с использованием кохлеарного имплантата [23]. Электропроводящий полипиррол/паратолуолсульфонат, содержащий нейротрофин-3, наносили на электроды кохлеарного имплантата. Исследования *in vivo* на морских свинках показали использование кохлеарного имплантата для безопасной и контролируемой доставки нейротрофических агентов в СГН в течение

краткосрочной перспективы, в дополнение к электрической стимуляции для улучшения сохранности СГН после потери слуха.

Существует ряд литературных сообщений об исследованиях биосовместимости ППИ [24]. Недавнее исследование *in vitro* показало, что наночастицы ППИ, изготовленные с использованием пути окислительной полимеризации, являются цитотоксичными при высоких концентрациях. Эти наночастицы отрицательно влияли на жизнеспособность/пролиферацию клеток, и этот эффект напрямую зависел от концентрации наночастиц. Но более низкие концентрации наночастиц ППИ ($<9,7 \text{ мкг мл}^{-1}$) не было обнаружено, что они влияют на жизнеспособность/пролиферацию клеток. Та же группа также ранее сообщала о результатах исследования *in vivo*, показывающем, что химически синтезированные частицы ППИ проявляют хорошую биосовместимость у мышей в течение 6-недельного периода лечения этими частицами. Кроме того, в исследовании ППИ и синтетический пептид были совместно нанесены на поверхность электрода путем электрохимической полимеризации. Стабильность ППИ/пептидных покрытий была протестирована с использованием экспериментов по замачиванию *in vitro*, в то время как их влияние на реакцию тканей мозга и нейронную запись было изучено *in vivo*. Для исследований *in vivo* электроды имплантировались и оценивались в течение максимум 3 недель. Результаты показали, что ППИ / пептидное покрытие способствовало прикреплению нейронов, и хорошие записи были получены из участков с покрытием, к которым были прикреплены нейроны. В другом исследовании *in vivo* 54 РРy-силиконовая трубка была синтезирована электрохимически и использовалась для преодоления 10-миллиметровой щели щипного нерва у крыс. Регенерированные ткани наблюдались с помощью электрофизиологических и гистологических методов через 24 недели после операции. Экстракционный раствор ППИ не показал признаков острой и подострой токсичности, пиретогена, гемолиза, аллергена и мутагенеза, но наблюдалось легкое воспаление.

Таким образом, несмотря на привлекательные свойства ППИ и отчеты, стоит отметить, что исследования *in vivo* ППИ были ограничены и в основном были сосредоточены только на краткосрочной оценке токсичности. Поэтому, учитывая его недостатки, такие как плохая растворимость и жесткость, для подтверждения жизнеспособности ППИ в качестве биоматериала требуется больше исследований *in vivo*.

Политиофен (ПТХ) и его производные

Политиофены обладают свойствами, аналогичными, а в некоторых случаях превосходящими свойства ППИ. Политиофен и его производные были исследованы для электроактивных каркасов для клеточных культур, биосенсоров и нейронных зондов. Поли (3,4-этилендиокситиофен) считается наиболее успешным производным ПТХ из-за его более высокой электропроводности и химической стабильности, что позволяет использовать его в биомедицине и биотехнологии. По сравнению с ПП и ПАНИ, исследования ПТХ были проведены относительно недавно. Биосовместимость ПТХ хорошо известна [21].

ПТХ может быть синтезирован в различных формах, таких как нанопленки, массивы наностержней и маты из нановолокон. Отдельно стоящие проводящие ультратонкие нанопленки на основе ПТХ и полистиролсульфоновой кислоты (ПМФ) были изготовлены Маттоли и его коллегами с использованием процесса, основанного на модифицированной технологии поддерживающего слоя [23]. Работа показала, что нанопленки ПТХ:ПМФ можно манипулировать, складывать и разворачивать в воде много раз, не страдая от трещин, дезагрегации или потери проводящих свойств, что дает им потенциальное применение в области зондирования и приведения в действие, а также в биомедицинской области, например, в качестве интеллектуальных субстратов для культивирования и стимуляции клеток [21].

Та же исследовательская группа также изготовила гибочный привод путем нанесения тонкого проводящего полимерного слоя ПТХ: ПМФ на поверхность монодоменной нематической пленки жидкого монокристаллического эластомера (МЭ) на основе полисилоксана. Механические свойства ПТХ:ПМФ, которые лучше сочетаются с МЭ, чем с металлами или неорганическими наночастицами, позволили разработать полностью полимерный надежный композит миллиметрового масштаба. Кармена и ее коллеги изучили использование микроэлектродов с покрытием ПТХ (легированных ПМФ) для использования в качестве корковых нейронных протезов. Хроническое тестирование *in vivo* микроэлектродных матриц, имплантированных в кору крысы, показало, что Pt-Ir-электроды с покрытием ПТХ показали более высокую запись сигнал/шум и превосходную инъекцию заряда по сравнению с электродами Pt-Ir. В исследовании, проведенном Feng et al., маты из нановолокон ПТХ были изготовлены путем электропрядения в сочетании с межфазной полимеризацией *in situ* с использованием FeCl_3 в качестве окислителя. Маты из нановолокна ПТХ продемонстрировали хорошие механические свойства, гибкость и достигли электропроводности $7,8 \pm 0,4 \text{ см}^{-1}$ и аналогичная биосовместимость с планшетами для культивирования тканей.

Тарабелла и его коллеги использовали органические электрохимические транзисторы (ОЭТ), основанные на ПТХ: ПМФ, в качестве датчиков наночастиц на основе липосом в растворах электролитов для оценки чувствительности и возможностей мониторинга на основе трансдукции с ионом в электрон. В другом исследовании, проведенном Sui et al., ПТХ: покрытия ПМФ, включенные в дофамин, были изготовлены на платиновых электродах, и их электрохимические свойства и способность доставлять дофамин были оценены *in vitro* и *in vivo*. Для исследований *in vivo* электроды с покрытием ПТХ: ПМФ / дофамином были имплантированы в область полосатого тела головного мозга крыс. Результаты показали, что покрытия ПТХ: ПМФ / дофамина на платиновых электродах могут снижать импедансы электродов, увеличивать емкость хранения заряда и высвобождать значительные уровни дофамина при электрической стимуляции этих электродов. Эти результаты указывают на потенциальное применение имплантируемых электродов с покрытием ПТХ: ПМФ / дофамина в лечении

некоторых заболеваний, связанных с дефицитом дофамина, таких как болезнь Паркинсона.

Использование биологически активных легирующих примесей позволяет ПП иметь черты материала, реагирующего на множественные раздражители, и, следовательно, делает их более привлекательными в качестве биоматериалов для биомедицинских применений. В частности, электрические и биологические сигналы являются важными факторами, которые необходимо включать в интерфейсы с нейронами для таких приложений, как нервные каналы и нейронные зонды. Включение фактора роста нервов (ФРН) в качестве солегирующей примеси в электрохимическое осаждение проводящих полимеров, ППИ и ПТХ, было оценено на предмет его способности вызывать специфические биологические взаимодействия с нейронами. Этот подход может быть использован для изготовления материалов, способных как к биологической, так и к электрической стимуляции для биомедицинских применений.

1.2 Композиты на основе сопряженных проводящих полимеров

Эффективным способом улучшения механических свойств ПП является создание их композитов или смесей с другими полимерами, которые обладают лучшими механическими свойствами для предполагаемого применения. Проводящие полимеры, такие как ППИ и ПАНИ, также были исследованы в качестве проводящих наполнителей, особенно с природными полимерами, чтобы преодолеть плохую технологичность этих проводящих полимеров, а также придать проводимость изолирующим полимерам.^{80–85} Легирование крупными молекулами также может быть использовано для получения проводящих полимерных композитов с улучшенными механическими свойствами. Однако, к сожалению, эти процессы могут вызывать помехи для электронного сопряжения внутри ПП из-за присутствия изолирующих молекул [14].

Ма и его коллеги изготовили синтетические нервные каналы путем нанесения покрытия погружением из композитного раствора ППИ / поли (D, L-молочной кислоты) (ПМК), полученного в результате эмульсионной полимеризации рру в растворе ПМК. Водный FeCl_3 раствор использовали для инициирования окислительной полимеризации [22]. Клетки PC₁₂ использовали для оценки совместимости клеток *in vitro*, которые проявляли больше и более длинные нейриты на композитных кондуитах, чем на каналах ПМК после стимуляции 100 мВ в течение 2 часов. 5% композит ППИ/ПМК также использовался для изготовления нервных каналов для преодоления 10-миллиметрового дефекта седалищного нерва крысы. Через 6 месяцев крысы с кондуитами ППИ/ПМК показали функциональное восстановление, аналогичное таковому у аутологичного нервного трансплантата золотого стандарта, и значительно лучше, чем у кондуитов ПМК. Авторы предположили, что такой канал потенциально может быть использован для

регенерации нервной ткани, устраняя недостатки, связанные с использованием аутологичного трансплантата, включая ограниченный источник донора, заболеваемость донорского участка, несколько мест операции и возможное несоответствие размера.

Ferraz et al. приготовили композиты из наноцеллюлозы и ППИ с использованием FeCl_3 в качестве окислителя и влияние параметров обработки, таких как промывка и экстракция, а также старение, на электроактивность и цитотоксичность. Эти исследования показали, что, хотя композиты необходимо тщательно промывать для удаления примесей, реагентов и более коротких олигомеров для получения нецитотоксического материала, такая обработка оказывает негативное влияние на электрохимическую ионообменную способность материала. Также было обнаружено, что старение композитов ППИ оказывает выраженное негативное влияние на биосовместимость композита. В недавнем исследовании, проведенном Кобаяши и его коллегами, проводящие пленки ППИ-ацетата целлюлозы были получены из раствора ацетата целлюлозы (АЦ) пиррола (ПП) с использованием методов мокрого литья.

Композиционные пленки ППИ-АЦ, содержащие различные концентрации ППИ, получали путем отливки вязкого раствора ППИ АЦ на стеклянную пластину и погружения его в FeCl_3 водный раствор. Полученные композитные пленки показали максимальную электропроводность $3,6 \times 10^1 \text{ С см}^{-1}$ с 4,7 масс.% загрузки ППИ. В другом исследовании композиты ППИ и хитозана с активностью поглотителя радикалов были получены для применения антиоксидантов в упаковке пищевых продуктов и биомедицинских приложениях. Композиты были синтезированы химической полимеризацией пиррола в растворе хитозана с использованием персульфата аммония (ПСА) в качестве окислителя. С целью оптимизации активности и стабильности композитов исследован диапазон соотношений ПСА к ППИ в композите. Измерения FTIR и UV-Vis выявили присоединение ППИ к хитозану в композитах хитозан-ППИ, которые были сформированы в виде мембран (покрытий) с проводимостью в диапазоне 10^{-7} до 10^{-3} см^{-1} .

В исследовании, проведенном Kim et al., были получены гибридные композиты нановолокон ПАНИи коллагена с различными соотношениями хорошо дисперсных нановолокон ПАНИ в коллагеновой матрице. Композитная пленка ПАНИ нановолокно-коллаген, легированная раствором HCl , оставалась электронно-проводящей, хотя проводимость значительно снижалась с уменьшением количества ПАНИ в композите. Проводимость аккуратного образца ПАНИ составила $3,0 \text{ см}^{-1}$ и образец с соотношением ПАНИ к коллагену показал самую высокую проводимость ($0,27 \text{ см}^{-1}$) среди композитных пленок. Полученные композиты показали довольно высокое пороговое значение перколяции, в то время как образцы с содержанием ПАНИ ниже 50% в коллагеновой матрице не показали какой-либо измеримой проводимости. Тем не менее, было обнаружено, что композитная пленка ПАНИ из нановолокна и коллагена хорошо подходит для культивирования клеток и была заявлена в качестве потенциального кандидата для

использования в качестве каркасного материала для биомедицинских применений. Уоллес и его коллеги использовали вакуумную полимеризацию в паровой фазе для производства проводящих композитов ПМХ, объединенных с триблочным полимерным поли (этиленгликоль-пропиленгликоль-этиленгликоль) (гликоль) для имплантируемых устройств. Тозилат железа (III) использовался в качестве окислителя при полимеризации. Было обнаружено, что композиты ПМХ-гликоль имеют максимальную проводимость 1486 S cm^{-1} достигается при нагрузке гликоля 48 мас.%. Результаты также показали, что прикрепление и пролиферация клеток зависят от отдельных используемых клеточных линий и что влияние гликоля в композите ПМХ было незначительным [27].

Schmidt et al. синтезировали проводящие композиты ППИ с использованием биологически активного полисахарида гиалуроновой кислоты (ГК) в качестве легирующей примеси с целью создания биоматериалов для тканевой инженерии и ранозаживления. Эти проводящие, содержащие ГК пленки ППИ удерживали ГК на своих поверхностях в течение нескольких дней *in vitro* и способствовали васкуляризации *in vivo* и, следовательно, были заявлены как многообещающие кандидаты для применения в тканевой инженерии и заживлении ран, получая выгоду как от электрической стимуляции, так и от усиленной васкуляризации. Однако пленки ППИ/ГК были более хрупкими, менее проводящими и имели более узловатый вид поверхности по сравнению с пленками ППИ: ПМК. Эти различия были связаны с диффузионными ограничениями в более вязком растворе ГК, что приводило к неоднородному росту пленок ППИ/ГК. В аналогичном исследовании гепарин (НЕ) использовался в качестве легирующей примеси для одновременного улучшения электрической стабильности и клеточной адгезии к ППИ, поскольку НЕ является одновременно полианионом и важным гликозаминогликаном в клеточных мембранах и внеклеточном матриксе. Частицы ППИ, легированные НЕ, были синтезированы путем эмульсионной полимеризации с использованием реагента Фентона в качестве окислителя. Проводящие биоразлагаемые мембраны удельным сопротивлением 102 до 103 $\Omega \text{ кв.м}^{-1}$ были приготовлены из ППИ (5% мас.) с различными количествами НЕ и 95 мас.% поли(L,L-лактида) (ППИ/PLLL). Результаты показали, что НЕ был включен в частицы ППИ в качестве противоионов и присутствовал на поверхности частицы. Проводящие мембраны, содержащие частицы ППИ, легированные НЕ, регистрировали повышенную электрическую стабильность, клеточную адгезию (фибробласты кожи человека) и рост клеток.

Сочетание характеристик проводящего полимера, такого как ППИ, с эластомерным материалом, таким как полиуретан (ПУ), может привести к получению композита с электрической активностью и значительно улучшенной биосовместимостью и механической упругостью. Серия электропроводящих наночастиц ППИ и полиуретановых композитов с различными соотношениями была получена Broda et al. путем полимеризации *Pu in situ* с использованием FeCl_3 в качестве окислителя в полиуретановой эмульсии. В результате полимеризации был получен композит с

принципиальной основой из полиуретана, перемежающейся с электрически просачивающейся сетью наночастиц ППИ. По мере увеличения массового отношения ППИ к полиуретану увеличивалась и электропроводность композитов. Кроме того, по мере увеличения массового отношения ППИ к ПУ жесткость композита увеличивалась, а максимальное удлинение уменьшалось. Композиты ППИ-ПУ проявляли эластомерные свойства, а также проводимость, и было показано, что они цитосовместимы с клетками миобластов C₂C₁₂. Установлено, что композит с соотношением 1[тонкий пробел (1/6-em)]:5 ППИ[тонкий пробел (1/6-em)]:[тонкий пробел (1/6-em)][тонкий пробел (1/6-em)]ПУ обладает наибольшей проводимостью ($2,3 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$), в то время как композит с соотношением 1:[тонкий пробел (1/6-em)]100 был наименее проводящим ($1,0[\text{тонкий пробел (1/6-em)}] \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$). Перес-Мадригал и его коллеги подготовили наномембраны из полиетиофенового производного / термопластичного полиуретана для применения в тканевой инженерии. Значения проводимости, определенные для наномембран, варьировались от $5,19 \times 10^{-6}$ до $2,23 \times 10^{-5} \text{ С см}^{-1}$. В другом исследовании Парк и его коллеги сообщили о растягивающемся электроде на основе полимера, изготовленном из смеси PEDOT: PSS и водной полиуретановой дисперсии (ПУД). Смесь, содержащая 73 масс.% непроводящего ПУД, показала электропроводность $\sim 120 \text{ С см}^{-1}$. Композиты IL/PU/PEDOT:PSS на основе ионной жидкости (ИЖ) были изготовлены Окудзак и его коллегами путем зажатия геля ИЖ/ПУ между двумя проводящими полимерными пленками, изготовленными из ПМХ: ПС в качестве мягких и гибких электродов.⁹¹ Было обнаружено, что электропроводность увеличилась с $3,1 \times 10^{-5} \text{ С см}^{-1}$ до $8,8 \times 10^{-5} \text{ С см}^{-1}$ при увеличении содержания ИЛ с 0 мас.% до 40 мас.%.

Разлагаемые полимеры, проявляющие проводимость, также в последнее время привлекли значительное внимание. Сообщалось, что электропроводящие разлагаемые полимеры улучшают клеточную адгезию, а также пролиферацию, и их можно использовать в качестве каркасных материалов для регенерации нервной, сердечно-сосудистой и костной ткани, для которых важна электроактивность.

ПАНИ был использован для электроактивных гидрогелей, которые представляют собой полимерные смеси, сочетающие в себе чувствительные свойства электроактивных полимеров и высокогидратированных гидрогелей в водной среде, которая гостеприимна для биологических молекул, таких как пептидные последовательности, ферменты, антитела и ДНК. Комбинация гидрогелей и проводящих по своей природе электроактивных полимеров позволяет обоим материалам сохранять свои уникальные отзывчивые свойства. Кроме того, электропроводящие гидрогели порождают новый класс устройств с низким межфазным импедансом, подходящих для нейронных протезов, таких как электроды для глубокой стимуляции мозга, низковольтное срабатывание для электрически стимулируемых устройств высвобождения лекарств и потенциал биосовместимости *in vivo* в имплантируемых биосенсорах. В исследовании сильно набухающий привитый гидрогель,

состоящий из полиакриловой кислоты (ПАА) и поливинилового спирта (ПВА), содержащих наночастицы ПАНИ, был получен путем полимеризации анилина *in situ* с использованием персульфата аммония в качестве окислителя. Это исследование в основном было сосредоточено на синтезе и характеристике проводимости, набухания, биосовместимости и микротвердости. Пропитка полианилина в ПВА-г-ПАА привела к получению композитного гидрогеля, который показал электропроводящие и электроактивные свойства. Электропроводность варьировала при различном содержании ПАНИ в композите и находилась в диапазоне 0,04–0,06 см⁻¹ для содержания 5% ПАНИ. Нативная и пропитанная ПАНИ матрица не только показала умеренную биосовместимость и хорошую механическую прочность, но также продемонстрировала хорошие свойства набухания как в дистиллированной воде, так и в растворе электролита. В другом исследовании Yang et al. сообщается о синтезе композита из нановолокон бактериальной целлюлозы (БЦ) / ПАНИ, который представляет собой электропроводящий гидрогель, который потенциально может быть использован для биосенсоров и приложений тканевой инженерии. Гидрогель синтезировали в растворе персульфата аммония методом наносборки нановолокон БЦ и ПАНИ *in situ* для повышения электронной проводимости нановолокон БЦ. Электропроводность композитных гидрогелей повышена с 10⁻⁸ до 10⁻² см⁻¹.

Уоллес и его коллеги сообщили о синтезе однокомпонентного гидрогеля СР для потенциального применения в качестве каркасов тканевой инженерии. Гидрогели поли(3-тиофенуксусной кислоты) были изготовлены путем ковалентного сшивания полимера с 1,1'-карбонилдидиимдазолом. Гидрогели проявляли хорошие набухающие свойства (с коэффициентом набухания до 850%), а механические свойства сетей были сопоставимы с механическими свойствами мышечной ткани. Было обнаружено, что гидрогели являются электроактивными и проводящими при физиологическом рН. Было показано, что клетки фибробластов и миобластов, культивируемые на гидрогелевых субстратах, прилипают и размножаются.

Также было показано, что гибридные композиты, состоящие из проводящего полимера и серебра, достигают высокой проводимости. Эти композиты были получены в основном окислением анилина или пиррола ионами серебра. Однако высокая электропроводность (>1000 С см⁻¹) таких композитов достигается только с большим количеством серебра (>60% по массе) и, по-видимому, контролируется перколяцией.

Электропроводность может быть придана изоляционным полимерам путем включения проводящих наполнителей, сохраняя при этом их полимерные характеристики [1]. Технический углерод, углеродное волокно, серебро и другие металлические частицы часто использовались в качестве наполнителей. В последнее время наноразмерные проводящие наполнители, включая углеродные нанотрубки (УНТ), графен, металлические наночастицы, вызвали значительный интерес и широко исследовались для разработки проводящих композитов на основе полимеров [23].

Некоторые работы по композитам ПП обобщены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства сопряженных проводящих полимерных композитов

Композит	Проводимость (С см ⁻¹)	Свойства	Предлагаемые области применения
РРy/гиалуроновая кислота	3.08×10^{-3}	Может поддерживать рост тканей и стимулировать определенные функции клеток	Тканевая инженерия и ранозаживление
Нановолокна PAni/коллаген	0.27	Хорошо подходит для культивирования клеток	Материал строительных лесов для биомедицинских применений
РРy/хитозан	10^{-2} – 10^{-7}	Радикальный поглотитель	Упаковка пищевых продуктов и биомедицинские применения
ПЭДОТ/гликоль	1486 (максимум)	—	Имплантируемые устройства
РРy/ацетат целлюлозы	6.9×10^{-4} до 3.6×10^1	—	—
Нановолокно/бактериальная целлюлоза PAni	10^{-2}	Гидрогель	Биосенсоры, тканевая инженерия
Наночастицы PAni / поли (акриловая кислота) / поливиниловый спирт	0.04–0.06	Гидрогель, биосовместимый, хорошая механическая прочность и хорошие набухающие свойства	—
Производное политиофена/ПУ	2.23×10^{-5}	Подходит для поддержки электрически стимулированного роста клеток	Тканевая инженерия
PEDOT: PSS / PU / ионная жидкость	8.8×10^{-5}	Механически гибкий, растяжимый	Исполнительные устройства
РРy / поли (D, L-молочная кислота)	5.65×10^{-3} до 15.56×10^{-3}	Регенерация нервной ткани (крысы <i>in vivo</i>), биосовместимость (клетки PC12)	Синтетические нервные проводники
Наночастицы РРy/PU	2.3×10^{-6} (максимум)	Цитосовместим с клетками миобластов C2C12, эластомерные свойства	Тканевая инженерия
PEDOT: PSS / PU (водная дисперсия)	~120	Чувствительность к высокому давлению	Электронный датчик кожи
PEDOT /PG-O	9.2	Хорошая термическая и экологическая стабильность	—

Проводимость таких композитов возникает за счет образования проводящих путей частиц наполнителя внутри полимерной матрицы [2]. Формирование проводящих путей определяется многими факторами, такими как состояние дисперсии, геометрия, содержание и внутренние свойства нанонаполнителей. Кроме того, взаимодействия наполнителя и матрицы также играют важную роль в определении электрических свойств нанокомпозита. По этим причинам выбор композитного метода приготовления, обеспечивающего желаемый уровень распределения наполнителя, имеет первостепенное значение. Электропроводность композита обычно зависит от концентрации проводящего наполнителя. При некоторой критической нагрузке, известной как порог перколяции (рис. 3), проводимость начинает увеличиваться на много порядков при очень малом увеличении нагрузки наполнителя. После порога перколяции увеличение проводимости выравнивается и приближается к увеличению проводимости наполнителя, как описано теорией перколяции [1]. Именно на пороге перколяции концентрация наполнителя достаточна для образования сплошной проводящей сети через композит. Установлено, что величина порога перколяции уменьшается с увеличением удлинения (отношения длины к диаметру) наполнителя.

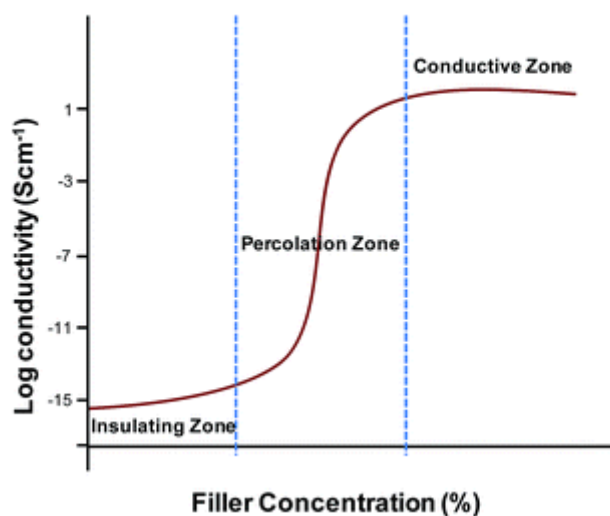


Рисунок 3 – Электропроводность полимерных композитов в зависимости от концентрации наполнителя

Графен представляет собой двумерный монослой sp^2 -гибридизованный углерод, расположенный в сотовой решетке и обладающий высокой механической прочностью, электропроводностью и сверхвысокой удельной поверхностью [14]. Полимерные композиты на основе графена демонстрируют превосходные механические, термические и электрические свойства по сравнению с чистым полимером [9]. Однако стабильные дисперсии графена в полярных растворителях могут быть получены только с использованием подходящих поверхностно-активных веществ из-за его гидрофобной природы [16].

Оксид графена (ОГ) похож на графен, но имеет кислород, содержащий полярные функциональные группы, что повышает его биосовместимость, совместимость с полярными растворителями или с полимерной матрицей [10]. Включение гидрофильных наполнителей на основе графена, таких как ОГ, также улучшает клеточную адгезию на поверхности биоматериалов [22]. УНТ также являются наполнителями на основе углерода, которые используются для изготовления электропроводящих нанокомпозитов. УНТ демонстрируют очень хорошую электропроводность $>10^3 \text{ С см}^{-1}$, с высоким соотношением сторон, достигающим 100–1000 для одностенных и многостенных УНТ длиной мкм.

Одна из основных проблем при изготовлении проводящих полимерных композитов на основе углерода заключается в том, что углеродные наполнители обычно трудно равномерно диспергировать в полимерных материалах [26]. Еще одной проблемой при изготовлении проводящих композитов для биомедицинских применений является одновременное достижение высокой проводимости и механической прочности. Предельная проводимость так же важна, как и перколяционный переход [10]. Высокая проводимость часто достижима за счет механической прочности. Также представляется довольно очевидным, что прямое использование наноразмерных материалов не обеспечивает возможности улучшения изготовления проводящих композиционных материалов. Однако, если плотность контакта наполнителя может быть уменьшена спеканием или использованием наполнителей с высоким соотношением сторон, может быть достигнута высокая проводимость [10]. В следующем разделе описываются способы, обычно используемые для получения проводящих полимерных композитов.

1.3 Способы получения проводящих полимерных композитов

Перемешивание раствора. Наиболее распространенным методом, используемым для полимерных композитов на основе графена и УНТ, является смешивание растворов, поскольку оно облегчает разделение графеновых листов или дисперсию нанотрубок [13]. С помощью этого метода готовят раствор полимера и нанонаполнитель отдельно диспергируют в подходящем растворителе ультразвуком (рис. 4) [3]. Для композитов УНТ/полимер этот этап требует использования поверхностно-модифицированных нанотрубок (ковалентных или нековалентных) для достижения метастабильной дисперсии. После того, как наполнитель диспергирован в растворителе, полимер, который ранее был растворен в том же растворителе, добавляют к дисперсии, так что полимер адсорбируется на наполнителе. Завершающим этапом является удаление растворителя путем выпаривания. Как органические

растворители, так и вода использовались для производства композитов с использованием этого метода.

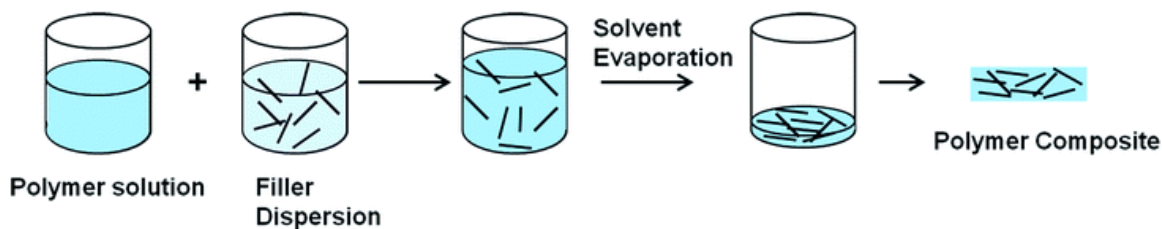


Рисунок 4 – Получение проводящих полимерных композитов с использованием смешивания растворителей

Метод in situ. В методе полимеризации *in situ* наполнитель сначала набухает в жидком мономере. Затем подходящий инициатор диффундируют, и полимеризация инициируется либо теплом, либо излучением [11]. Полимеризация *in situ* широко используется для получения композитов полимер/УНТ из-за преимущества образования ковалентной связи между УНТ и матрицей. Наличие полимерной цепи на поверхности трубок еще больше облегчает их диспергирование, в то же время обеспечивая прочную границу раздела. Этот метод позволяет получать композиты с высокой нагрузкой на нанотрубки, которые могут быть разбавлены другими методами [3].

Обработка расплава. Метод смешивания расплава или обработки расплава стал привлекательным из-за преимущества отсутствия растворителей. В этом методе графен или другой нанонаполнитель смешивается с полимерной матрицей в расплавленном состоянии [6]. Термопластичный полимер механически смешивается с наполнителем при повышенных температурах с использованием традиционных методов, таких как экструзия и литье под давлением [3]. Затем полимерные цепи интеркалируются между частицами наполнителя с образованием нанокомпозитов. Полимерные цепи испытывают значительную потерю конформационной энтропии во время этого процесса [11]. Обработка расплава предпочтительна для промышленных процессов из-за ее скорости и простоты. Это также предпочтительный метод для обработки полимеров, которые не подходят для смешивания раствора или для полимеризации *in situ* [10].

Латексная технология. Помимо вышеперечисленных методов, исследователи также использовали другие методы для включения проводящих наполнителей в полимерную матрицу с целью получения электропроводящих композитов. Поскольку электропроводность возникает в результате формирования пути геометрической проводимости, интеграция отдельных графеновых наноллистов в хорошо организованные трехмерные сборки и встраивание их в полимерную матрицу является ключом к достижению высокой проводимости [5]. Латексная технология является еще одним методом

изготовления полимерных композитов на основе графена и УНТ и имеет такие преимущества, как однородно дисперсные наполнители в полимерной матрице, простота обработки и масштабирования процесса [9]. В этом способе может быть использован любой наполнитель, который может быть диспергирован с получением водной коллоидной дисперсии, и аналогичным образом подходит любой полимер, который может быть синтезирован эмульсионной полимеризацией или может быть искусственно приведен в форму полимерного латекса [10]. Латексная технология способствует прямому включению преимущественно отдельных нанонаполнителей в высоковязкую полимерную матрицу, а также позволяет формировать трехмерный каркас частиц наполнителя в полимерной матрице [4]. Латексная технология включает в себя три основных этапа: приготовление водной коллоидной дисперсии нанонаполнителя, смешивание с полимерным латексом с образованием двухкомпонентной коллоидной смеси и сушку (лиофилизацию) коллоидной смеси с получением композита [9]. Латексная технология успешно применяется для получения различных нанокомпозитов УНТ-полимер и графен-полистирольных (ПС) нанокомпозитов [10]. Нанокомпозиты графен-ПС были получены с использованием латексной технологии с порогами перколяции от 0,8 масс.% и максимальными значениями проводимости $0,15 \text{ см}^{-1}$ для загрузки графена до 2 масс.%. В этой работе также было продемонстрировано, что контролируемая кластеризация графенового наполнителя способствует снижению порога перколяции.

Проводящие полимерные композиты на основе углеродного наполнителя. Руофф и его коллеги впервые представили общий подход к получению графен-полимерных композитов путем полного расслоения графита и дисперсии на молекулярном уровне отдельных, химически модифицированных графеновых листов в полимерной матрице (рис. 5). Композит PS-графен, образованный этим путем, показал порог перколяции 0,1 об.% для электропроводности при комнатной температуре. При объеме всего 1 об.% этот композит проявлял проводимость $0,001 \text{ С см}^{-1}$. Luo et al. сообщили о получении композита из ПЭТ-смолы и УНТ путем компаундирования расплава с использованием двухшнекового экструдера. Композиты с нагрузкой УНТ 4 масс.% показали объемное электрическое сопротивление $103 \text{ }\Omega \text{ см}$ на 12 порядков ниже, чем у чистого ПЭТ. Микрофотография сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показала хорошо дисперсные УНТ в матрице ПЭТ, хотя микрофотография оптической микроскопии показала разрыв проводящей фазы в некоторых сегментах композитного волокна. Реологические свойства композитов ПЭТ/УНТ показали, что композиты ПЭТ/УНТ, содержащие высокие нагрузки нанотрубок, демонстрируют значительное снижение вязкости с увеличением частоты сдвига. Композиционное волокно получали с использованием проводящих композитов ПЭТ/УНТ и чистой ПЭТ-смолы методом прядения, а ткань ткали из

композиционного волокна и обычного терилена (композиция 1[тонкий пробел (1/6-em)]:[тонкий пробел (1/6-em)]3). Ткань показала хорошие антистатические электрические свойства с поверхностной плотностью заряда $0,25 \text{ мкКл м}^{-2}$.

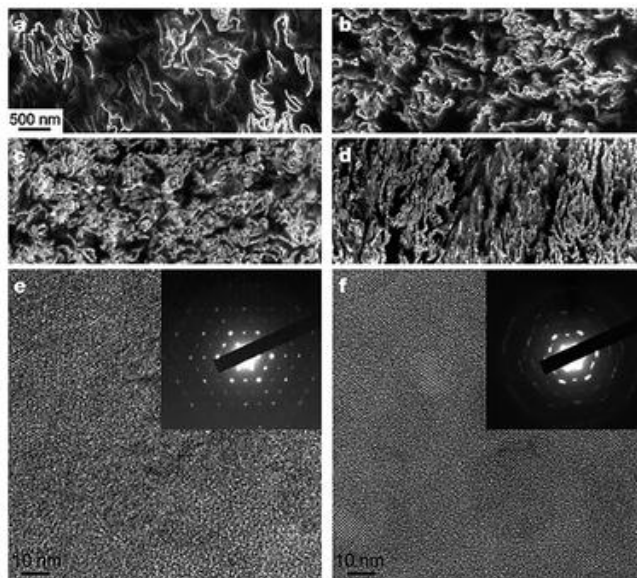


Рисунок 5 – СЭМ и ПЭМ-изображения графен-полистирольного композита

В другом исследовании, посвященном ПЭТ, Ю и его коллеги получили нанокompозиты ПЭТ/графен путем компаундирования расплава, что привело к резкому переходу ПЭТ от электрического изолятора к полупроводнику с низким порогом перколяции 0,47 об.%. Кроме того, электропроводность $2,11 \times 10^{-2} \text{ С см}^{-1}$ было достигнуто при загрузке графена 3,0% об.%. Низкий порог перколяции и улучшенная электропроводность объяснялись высоким соотношением сторон, большой удельной поверхностью и равномерной дисперсией графеновых наноллистов в ПЭТ-матрице [13]. В отдельном исследовании нанокompозитная бумага была получена из восстановленных листов оксида графена (rGO) и модифицированной амином нанокompозитной целлюлозы (A-NFC) [14]. Получены различные нанокompозиты rGO/A-NFC с различным содержанием графена (0,1–10 масс.%). Нанокompозиты rGO/A-NFC показали порог электрической перколяции 0,3 масс.% с электропроводностью $4,79 \times 10^{-6} \text{ С см}^{-1}$ и проводимость $0,72 \text{ С см}^{-1}$ с 10% загрузкой графена. Композит показал улучшенную прочность на растяжение по сравнению с аккуратной бумагой из целлюлозы и оксида графена, демонстрируя отличное армирование графеновых листов.

Композитные пленки на основе полиуретана, содержащие высоко выровненные листы графена, были изготовлены с помощью экологически

безопасного процесса, разработанного Кимом и его коллегами [8]. Водная жидкокристаллическая дисперсия оксида графена была восстановлена *in situ* в полиуретане, что привело к получению тонкой дисперсии и высокой степени ориентации графеновых листов. Электропроводность композитов измеряли как в плоскостном направлении (поверхностная проводимость), так и в сквозном (или перпендикулярном) направлении (объемная проводимость). Проводимость композитов, содержащих 0,5 мас.% графена, была одинакового порядка величины и почти идентична в плоскостном и перпендикулярном направлениях, демонстрируя изотропное поведение и подтверждая однородные и случайные дисперсии GO. Однако при увеличении содержания графена до 2 и 5 масс.% разница между проводимостью в двух направлениях составляла несколько порядков. Проводимость в плоскостном направлении была достоверно выше (10^{-3} С см⁻¹, 4 масс.% загрузки наполнителя), чем измеренная по толщине ($1,7 \times 10^{-8}$ С см⁻¹). Значительная анизотропия электропроводности в композитах с высоким содержанием графена была связана с выравниванием графеновых листов таким образом, что проводящие сети преимущественно формируются вдоль направления плоскости, тогда как в массе присутствует меньше проводящих путей. В другой попытке Чо и др. [9] высокогибкие, проводящие полиуретановые нанокомпозиты с памятью формы были подготовлены для потенциального применения в качестве материалов для приводов, электроники и искусственных мышц. Композиты были получены с использованием графена и унт в качестве проводящих наполнителей, и было изучено их влияние на электро- и теплопроводность композита. УНТ и функционализированные листы графена были включены в качестве сшивающих агентов в форполимер. По сравнению с нетронутым полиуретановым и сшитым полиуретановым композитом CNT, графеновый сшитый полиуретановый композит проявлял лучшие механические свойства. Графеновый сшитый полиуретановый композит также показал более высокую электропроводность ($1,67 \times 10^{-3}$ см⁻¹), чем сшитый полиуретановый композит CNT ($2,30 \times 10^{-4}$ см⁻¹). Композиты также показали хорошее восстановление формы, сохранение формы и быструю скорость восстановления электроактивной формы.

В более позднем исследовании, проведенном Янгом и его коллегами, полистирольные нанокомпозиты, содержащие графен, были получены путем интеграции электростатической самосборки и латексной технологии [5]. Положительно заряженный полистирол был синтезирован сначала путем дисперсной полимеризации с использованием катионного сомомера, а затем был непосредственно собран совместно с оксидом графена. Трехмерный каркас, похожий на графен, был встроен в полистирольную матрицу после химического восстановления *in situ* и горячего компрессионного формования. Полученные нанокомпозиты показали чрезвычайно низкий порог перколяции 0,09 об.% и проводимость 0,252 см⁻¹ при содержании наполнителя 1,22 об.%.

Это исследование продемонстрировало использование интеграции двух методов для получения композитов с хорошо организованными трехмерными микроструктурами и, следовательно, лучшей электропроводностью.

В другом совсем недавнем исследовании Чон и его коллеги изучили эффект расширенной термической обработки для улучшения проводимости композитов, нагруженных графеном [6]. Умеренно функционализированные графены использовали для получения электропроводящих композитов графен/нейлон 6 с низким порогом перколяции 0,39 масс.% и электропроводностью $6,84 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для низкоуглеродистого включения 0,54 масс.%. Функциональность графенов модулировалась временем термического восстановления, а графитовая структура графена была усилена расширенной термической обработкой. Было замечено, что основным упрочняющим механизмом в первые 5 мин была генерация новых sp^2 доменов с последующим ростом доменов в течение следующих 5 минут. Эта расширенная термическая обработка улучшила проводимость самого графена, а также композита, нагруженного графеном. Однако это привело к плохой дисперсии графена в композитах, снижению кристаллизации нейлона 6 и уменьшению армирования нейлона 6 графеном.

Кроме того, в литературе встречаются различные сообщения об использовании УНТ в качестве проводящего наполнителя для изготовления проводящих полимерных композитов для различных биомедицинских применений, таких как каркасы для регенерации костей, тканевой инженерии и регенерации нервов [15].

1.4 Методы определения пероксида натрия и способы применения

H_2O_2 широко используется в области борьбы с загрязнением, отбеливания текстиля и бумаги, производства продуктов питания и стерилизации [1], [2]. Он также является продуктом различных оксидазных биологических реакций [3]. Таким образом, определение H_2O_2 требуется в связи с повышением осведомленности об опасностях для окружающей среды и необходимости безопасных процедур. Доступные методы для H_2O_2 определения включают спектрофотометрию [4], [5], флуорометрию [6], хроматографию [7], [8] и хемилюминесценцию [9], [10]. В последнее время электрохимические методы, основанные на прямой электрохимии окислительно-восстановительных белков или ферментов без посредников, становятся интересными из-за низкого предела обнаружения, высокой селективности и высокой чувствительности [11]. Гемоглобин (Hb, молекулярная масса = 64 500), содержащий четыре электроактивных гема, часто используется для создания H_2O_2 биосенсоров из-за его хорошо задокументированной структуры и внутренней пероксидазной активности. Однако перенос электронов между окислительно-восстановительными белками и голыми твердыми электродами обычно

происходит медленно. Облегчение переноса электронов между Nb и подложкой электрода является очень сложной задачей, и были предприняты многочисленные усилия для улучшения характеристик переноса электронов с использованием поверхностно-активных веществ [12], [13], полимеров [14] и наноматериалов [20].

В последнее время возрастает исследовательский интерес к обнаружению перекиси водорода и к пониманию механизмов реакций с участием перекиси водорода в связи с установленной ролью перекиси водорода в биологической сигнализации, состояниях оксидативного стресса и оксидативной терапии [1, 2]. Кроме того, перекись водорода привлекает значительное внимание в промышленности и экологии, где она является устойчивым энергоносителем в топливных элементах с перекисью водорода [3], окислителем в каталитическом эпоксидировании [4], разложении органических загрязнителей [5] и дезинфекции. Окислительно-восстановительные процессы с участием пероксида водорода часто (электро)катализируются металлокомплексами.

В биологических системах комплексы активных центров железа, железа и меди, меди и марганца опосредуют реакции окисления/оксигенации с использованием O_2 и H_2O_2 как терминальные окислители, восстанавливающие соответственно кислород и перекись водорода, а в процессе фотосинтеза имеет место обратный процесс окисления воды до кислорода [6, 7]. Уже проводились исследования этих биологических процессов в водных растворах, направленные на понимание механизмов реакций и интермедиатов этих биокаталитических превращений. Параллельно изучаются более простые комплексы металлов в качестве моделей биомиметических катализаторов для проведения реакций окисления/оксигенации.

Порфирины были предпочтительными лигандами для создания биомиметических металлокомплексных катализаторов в этих исследованиях из-за их универсальной роли в качестве биологических лигандов в природе, возможности тонкой настройки окружения центрального иона металла благодаря электроноакцепторным/донорным и стерическим свойствам заместители порфириновых макроциклов, а также условия молекулярной ассоциации. Большинство работ по электрокатализу восстановления кислорода и пероксида водорода металлокомплексами N_4 -макрогетероциклы были выполнены на комплексах железа, например, гемеина и кобальта [7], [8], [9].

Соответственно, считается, что биомиметическое связывание и активация восстановления пероксида водорода имеют общие промежуточные соединения металл-кислород [7]. Были также проведены исследования с металлопорфиринами и родственными соединениями, ограниченными поверхностями твердого тела, причем углеродсодержащие материалы часто были предпочтительными материалами [19]. Однако твердая подложка может выполнять роль аксиального лиганда, влияющего на свойства металлического центра, и поэтому механизмы реакции металлопорфиринов в закрытых состояниях и в жидких средах могут быть разными [9, 20].

Многослойный композит из углеродных нанотрубок (MWCNT), привитый к хитозану (CS) (CS-MWCNT), был получен путем ковалентной прививки биосовместимого полимера CS на поверхности MWCNT и охарактеризован методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), спектроскопии в ультрафиолетовом видимом диапазоне (UV-vis) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM). Взаимодействие между MWCNT и CS было исследовано и объяснено в соответствии с результатами FTIR и UV-vis. Дополнительные доказательства присутствия CS-MWCNT были подтверждены изображениями TEM. На изображениях TEM наблюдалась структура ядро-оболочка с нанотрубками в центре и слоем CS, лежащим вокруг них. Электрохимические свойства CS-MWCNT были охарактеризованы методом электроосаждения, который включает нанесение его на Au-электрод. Пористую микроструктуру модифицированного CS-MWCNT электрода наблюдали с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Превосходная электрокаталитическая способность модифицированного CS-MWCNT электрода по отношению к перекиси водорода применима при разработке амперометрических биосенсоров на основе оксидазы. Со времени публикации доклада об углеродных нанотрубках (УНТ) в 1991 году [1] большое внимание было сосредоточено на их уникальных электрических [2] и механических [3] свойствах. Недавно УНТ рассматривались как новый инструмент для биологических исследований и разработок [4]. Интеграция биоактивных молекул (ферментов, белков, антигенов, антител, ДНК и т.д.) с CNT позволяет использовать гибридные системы в качестве биосенсора устройства (ферментативные электроды, иммуносенсоры или ДНК-сенсоры) [5], но гидрофобность УНТ ограничивает их применение в биологии. Хотя обработанные кислотой УНТ растворимы в воде, карбонильные (C@O), карбоксильные (-COOH) и/или гидроксильные (-OH) группы на их поверхности могут приводить к более высокой токсичности [6]. Таким образом, функционализация УНТ биополимерами обещает стать одним из наиболее успешных методов повышения гидрофильности УНТ. Эти биополимеры могут обеспечить гидрофильную поверхность УНТ для ковалентные, абсорбционные или ионные связи с биологически активными молекулами. Следовательно, недавно сообщалось о УНТ, функционализированных различными биополимерами, такими как поли-L-лизин [7], полицистин [8], поли(L-молочная кислота) [9] и поли (эпсилон-капролактон) [10].

Хитозан (CS) - линейный гидрофильный полисахарид, которому уделяется большое внимание в области биологии. Это привлекательный биосовместимый, биоразлагаемый и нетоксичный природный биополимер, который обладает превосходной пленкообразующей способностью [11]. Кроме того, CS можно использовать в качестве модификатора, поскольку он имеет большое количество функциональных групп -NH₂ и -OH, которые могут вступать в реакцию с биологически активными молекулами [12]. Основываясь на этих специфических свойствах CS, многие исследователи

изучали возможность использования композитов CS–CNT в качестве платформ для разработки электрохимических датчиков и биосенсоров.

Например, композиты CS–CNT использовались в качестве модифицированных электродов для детекторных датчиков [13,14], биосенсора глюкозы [15, 16], амперометрического биосенсора холестерина [17], электрохимического биосенсора на основе дегидрогеназы [18-20] и амперометрического биосенсора перекиси водорода [11] и т.д.

Хотя сообщалось о нескольких успешных реакциях функционализации УНТ, насколько нам известно, большинство из них были получены с помощью нековалентных взаимодействий, таких как смешивание [12], послойная самосборка [13], поверхностное осаждение и сшивание [14], золь–гель [17] и электрохимическое нанесение [15] на поверхность нанотрубок.

Однако химическая прививка на поверхность УНТ с О-CS не сообщалось. Ковалентная функционализация УНТ полимерами могла бы сделать полученные композиты более стабильными [16] и управляемыми [17]. Для развития из композитов CS–CNT, прививая биосовместимый полимер Нанесение CS на поверхность УНТ может быть желательным для улучшения гидрофильности УНТ, что приводит к высокой диспергируемости и долговременной стабильности УНТ в разбавленных органических кислотах (муравьиной, бензойной, уксусной и т.д.).

В этом исследовании мы представляем первый синтез многослойного композита из углеродных нанотрубок, привитых хитозаном (CSMWCNT), путем ковалентной модификации MWCNT полностью деацетилированным CS. Ковалентная модификация приводит к сильному взаимодействию между CS и MWCNT, что было подтверждено инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье (FTIR), спектроскопия в ультрафиолетовом видимом диапазоне (UV–vis) и просвечивающая электронная микроскопия (TEM). Электрохимические свойства CS-MWCNT были изучены методом электроосаждения, который включает нанесение его на Au-электрод. Изображения, полученные при сканирующей электронной микроскопии (SEM), показывают пористую микроструктуру пленки CS-MWCNT на поверхности электрода. Была протестирована электрокаталитическая способность CS-MWCNT по отношению к перекиси водорода (H_2O_2), и результаты показали, что модифицированный CS-MWCNT электрод обладает превосходной электрокаталитической способностью. То описанный здесь метод прививки может быть полезен для обеспечения новых применений этих композитов CS–CNT в биосенсорах.

Разработан ферментативный метод и проведено сравнение с хорошо известен ферментативный (п-гидроксифенил) уксусная кислота (pOHRAA) метод определения перекиси водорода в образцах водной атмосферы. Новый метод основан на катализируемом Fe(II) окислении бензойной кислоты H, O с образованием гидроксильных продуктов (ОНБА), которые анализируются методом флуоресцентного детектирования. Предел обнаружения и линейный диапазон срабатывания нового метода сопоставимы с таковыми у метода pOHRAA. Кроме того, новый метод Фентона-ОХБА

обладает преимуществом использования недорогих, стабильных, легкодоступных химических реагентов, которые не требуют охлаждения. Новый метод нечувствителен к умеренным концентрациям переходных металлов, часто обнаруживаемых в образцах атмосферного давления.

Считается, что в качестве основного окислителя атмосферного S(IV) перекись водорода играет важную роль в кислотном осаждении [1-4], и ее наличие может контролировать превращение SO₂ в сульфат в водной фазе на востоке Соединенных Штатов. В последние годы многочисленные полевые измерения позволили отобразить временные, сезонные и географические концентрации атмосферной перекиси водорода в газовой и водной фазах. Сообщалось о концентрациях H₂O₂, составляющих в среднем несколько микромолярных, но иногда превышающих 100 мас.м. в осадках [6, 8] и облачной воде, 200 ppb во льду (lo) и несколько ppbv в воздухе [11, 12]. Методы определения содержания перекиси водорода в атмосфере были предметом значительных исследовательских усилий. Ранние измерения с использованием поглощения фиолетового комплекса, образованного в растворе Ti(IV), H₂O₂ и 8-хинолинола [13, 14] страдали от низкой чувствительности и существенных помех со стороны органических гидропероксидов и озона.

Аналогичный метод, включающий измерения поглощения оксодиоксо-комплекса, образующегося при взаимодействии V(V) с диоксопиридин-2,6-дикарбоксилатом и H₂O₂, показал сопоставимую чувствительность [15]. Кок и др. использовали хемилюминесцентное окисление люминола (1,4-фталазиндиона) H₂O₂ в присутствии меди в качестве катализатора [16]. В дополнение к необходимости очистки люминола, этот метод проявлял негативное влияние переходных металлов [17]. Модификация метода с использованием гемина в качестве катализатора привела к повышению чувствительности, но по-прежнему страдала от помех [18]. Клоков и Джейкоб разработали метод флуоресценции, основанный на окислении бис(трихлорфенил) оксалата H₂O₂ в присутствии перилена [19]. Авторы отмечают, что примесь Fe(III) оказывает влияние на М. Разрушение флуоресценции скополетина, катализируемое пероксидазой хрена (HRP) при реакции с H₂O₂, было использовано в качестве основы аналитической методики Zika et al. [20, 21]. Потому что он использует метод тушения флуоресценции скополетином не так удобен или чувствителен, как методы прямой флуоресценции.

Среди наиболее широко используемых методов - метод флуоресценции, разработанный Гильбо [22] и получивший дальнейшее развитие в Lazrus et al. [23]. Этот метод основан на реакции между пероксидом и (п-гидроксифенил)уксусной кислотой (pOHПAA), катализируемой HRP, с образованием флуоресцентного димера.

Хотя этот метод высокочувствителен и относительно свободен от помех, он страдает недостатками, характерными для многих ферментативных анализов, в частности нестабильностью реагентов и высокой стоимостью.

Несколько исследователей сравнили методы анализа H_2O_2 путем одновременного определения образцов двумя или более методами. В одном сравнении Lazrus [23] обнаружил, что люминол неизменно давал более высокие показатели концентрации H_2O_2 , чем рОНРАА. Однако метод люминола позволил получить разумное соответствие методу $\text{Ti(IV)-H}_2\text{O}_2$ -хинолинола [24]. Анализ, проведенный рОНРАА, хорошо согласуется с методом хемилюминесценции пероксиоксалата [25]. Измерение газообразного H_2O_2 путем очистки воздуха в общем коллекторе показало, что метод рОНРАА на 1 порядок более чувствителен, чем метод luminol, и менее подвержен влиянию газовой фазы [26].

Мы разработали аналитическую схему, основанную на хорошо известной реакции Фентона, в которой ион железа вступает в реакцию с перекисью водорода с образованием гидроксильного радикала [17]. То гидроксильный радикал поглощается бензойной кислотой (ВА) с образованием изомерных гидроксibenзойных кислот (ОНВА), которые сильно флуоресцируют [18]. В этой работе достоверность неферментативного метода установлена путем одновременного анализа образцов атмосферных осадков с примесью H_2O_2 методами Фентона-ОХБА и ПОХПАА.

Пероксид водорода (H_2O_2) является одним из важнейших соединений, участвующих в экологических и биологических процессах [6]. Это одна из активных форм кислорода, ответственных за различные повреждения тканей, приводящие к перекисному окислению липидов, образованию белковых карбониллов, инаktivации некоторых ферментов и разрывам цепей ДНК или образованию аддуктов ДНК в биологических системах [7]. Поэтому определение H_2O_2 в биологических системах имеет жизненно важное значение. Пероксидаза хрена (HRP) является типичной природной пероксидазой, в которой гемовое железо выступает в качестве центра активности. Это также наиболее часто используемый фермент для обнаружения H_2O_2 [8]. Многие устройства на основе ферментов для отслеживания H_2O_2 идентификация показала высокую чувствительность из-за высокой нагрузочной способности фермента на наночастицы [9], [10]. Но эти устройства не могли избежать ограничений, связанных с их естественными ферментативными свойствами, такими как легкая денатурация, высокая цена и трудоемкость. Таким образом, благоприятный мимический фермент всегда искал замену природному ферменту. В качестве альтернативы природным ферментам для определения H_2O_2 в качестве ферментов-миметиков пытались применять металлопорфириновые и металлофталоцианиновые комплексы, комплексы оснований Шиффа, гемин и гематин [11], [12], [13], [14]. Тем не менее, все еще существуют некоторые проблемы, связанные с использованием этих вышеупомянутых катализаторов, либо низкая каталитическая активность, либо сложный синтез.

1.5 Использование пероксида натрия в целях электропроводности

В большинстве электрохимических датчиков перекиси водорода используются чувствительные материалы функционализирован ферментативным слоем. Тем не менее, для некоторых применений полезность датчиков на основе ферментов ограничена ожидаемыми недостатками, вытекающими из природы ферментов, включая химическую и термическую нестабильность, короткий срок службы и сложный процесс, необходимый для достижения иммобилизации фермента [10, 11]. Чтобы преодолеть эти недостатки, было предложено множество чувствительных неорганических материалов для мониторинга H_2O_2 [12-15].

В частности, особые электронные и транспортные свойства чувствительных материалов со структурой перовскита и их уникальная способность приспособляться ионы различных размеров, обусловленные искажающими фазовыми переходами, стимулировали интерес к их применению в высокотемпературных электрохимических датчиках и электродах твердооксидных топливных элементов [16, 17]. Кроме того, хорошо известно, что некоторые оксиды перовскитового типа проявляют замечательную каталитическую активность в отношении электрохимического восстановления кислорода [18-20], указывающее на то, что они могут обладать многообещающими характеристиками при электроосаждении H_2O_2 .

Первый датчик H_2O_2 на основе оксидного материала типа перовскита был исследован Shimizu и др. [13]. Они подготовили электрод на основе углерода, загруженный $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$, для прямого электрохимического окисления H_2O_2 . По сравнению с восстановительным процессом окисление обладает многими преимуществами, такими как меньшая чувствительность к посторонним частицам, в частности к кислороду.

Позже было представлено много других работ об использовании перовскитов в качестве чувствительных материалов для реализации неферментативных электрохимических датчиков H_2O_2 [14-19].

Определение точного количества перекиси водорода, основного продукта большинства ферментативных реакций, важно для изготовления высокоэффективных биосенсоров на основе ферментов [1-3]. Важность датчика H_2O_2 также возрастает в области охраны окружающей среды и химической промышленности. Для практического контроля концентрации H_2O_2 обычно используются аналитические приборы, такие как приборы, основанные на поглощении ультрафиолетового излучения или хемилюминесценции.

Эти физические сенсорные системы H_2O_2 довольно хороши по точности и стабильности, однако у них есть некоторые проблемы, что касается цены, портативности и применения в биосенсорных устройствах. До сих пор многие виды компактных были исследованы датчики H_2O_2 , большинство из которых являются на основе электрохимических [1,2] или оптических [3] устройств, использующих электроды из благородных металлов или оптические волокна с люминесцентными материалами соответственно. Для электрохимического

контроля концентрации H_2O_2 в настоящее время в биосенсорах наиболее широко используется Pt-электрод. Хотя датчики H_2O_2 на основе платины обладают высокой чувствительностью и стабильностью к H_2O_2 , они довольно дороги для одноразового датчика. Перекрестная чувствительность такого датчика к растворенному кислороду также является одним из недостатков при изготовлении высокоэффективного ферментативного датчика.

Хорошо известно, что некоторые оксиды перовскитового типа проявляют замечательную каталитическую активность при электрохимическом восстановлении кислорода и/или разложении H_2O_2 , сравнимую с платиновым катализатором, и ожидается, что они станут перспективными материалами для кислородных электродов [4-7].

Оказалось, что электроды на основе углерода, нагруженные оксидами перовскитового типа с большой площадью поверхности, полученные методом аморфного предшественника малата, показали довольно хорошие свойства потенциометрического, а также амперометрического зондирования для H_2O_2 , мы сообщаем здесь о чувствительных свойствах, а также о механизме зондирования этой новой электродной системы.

1.6 Методы определения 1,10-фенантролина

Используя метод Тагучи, было исследовано извлечение 1,10-фенантролина и 2,20-бипиридина из водных образцов с помощью твердофазной экстракционной системы. Экстракция основана на новом нанопористом СМК-1, модифицированном додецилсульфатом натрия и Fe^{3+} . Структурный порядок и текстурные свойства модифицированного сорбента были изучены методами рентгеновской дифракции, изотермы адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии (SEM) и FT-IR. 1,10-фенантролин и 2,20-бипиридин избирательно адсорбировались на этом сорбенте и впоследствии были извлечены с помощью диметилсульфоксида. Эффективность экстракции была измерена с помощью УФ-видимой спектроскопии. Контролируемые факторы, такие как pH, скорость раствора, масса сорбента, объем элюента и скорость элюирования, были оптимизированы с использованием метода Тагучи. Результаты показали, что динамический линейный диапазон демонстрирует хорошую линейность в диапазоне от 20 до 600 мг/л. Пределы обнаружения 1,10-фенантролина и 2,20-бипиридина составляли 8,75 и 10,1 мг/л соответственно, а эффективность экстракции превышала 93% при оптимальных условиях. Наконец, этот метод был успешно применен для определения этих соединений в реальных образцах.

Полициклические ароматические азотные гетероциклы (PANHs) представляют собой группу гетероциклов, содержащих атомы азота [1]. ПАНХ содержатся во многих продуктах и промышленных и сельскохозяйственных отходах [2]. 1,10-фенантролин и 2,20-бипиридин являются двумя примерами ПАНХ, которые обычно используются в химической и фармацевтической

промышленности, сельском хозяйстве, водоочистке, производстве красителей и других. Они также используются в качестве хелатирующих лигандов, которые образуют комплексы с большинством ионов переходных металлов. Многие из этих комплексов обладают отличительными оптическими свойствами, а некоторые представляют интерес для анализа [3-5].

Таким образом, значительные количества могут быть обнаружены в соответствующих сточных водах [6-11]. Поскольку эти виды органических веществ устойчивы, медленно разлагаются биологически и высокотоксичны, они наносят значительный ущерб природным водным системам и окружающей среде. следовательно, для здоровья человека. Было разработано и использовано 12 различных методов очистки и рециркуляции воды.

Одним из них является метод адсорбции и экстракции, который является быстрым, недорогим и широко применимым методом. Кроме того, он может широко применяться для удаления растворимых и нерастворимых загрязняющих веществ и биологических загрязняющих веществ с высокой эффективностью 90-99%. Знание взаимосвязей/взаимодействий между выделенными соединениями, сорбентом и элюирующими растворителями очень важно. Физико-химические свойства, такие как полярность, кислотность, основность и гидрофобность сорбентов, выделенных соединений и растворителей, используемых в процессе экстракции, влияют на взаимные взаимодействия и, в конечном счете, на эффективность экстракции. Твердофазная экстракция, которая была изобретена в 1970-х годах, является одним из самых популярных методов пробоподготовки. Это альтернативный метод жидкостно-жидкостной экстракции.

Использование SPE позволяет выделять различные соединения, предварительно концентрировать образец, менять матрицу образца и проводить очистку образца.^{13,14} В этом случае наиболее важно знание взаимодействий между выделенными соединениями, сорбентом и элюирующими растворителями. Экстрагирующая способность сорбентов в SPE зависит также от: (i) емкости слоя, (ii) объема загружаемой пробы, (iii) природы и объемов кондиционирующих растворителей и элюентов. В этой методике используется множество сорбентов¹⁵, и их можно разделить на три основные группы: кремнеземные сорбенты, полимерные сорбенты и активированный уголь или графитизированная сажа. Физические характеристики сорбентов, такие как площадь поверхности, размер частиц, размер пор или объем пор, являются подлинными свойствами сорбента.

Их большая площадь поверхности (1000-1500 м²/г), высокая адсорбционная способность и высокий объем пор (более 0,5 см³ /г) позволяют использовать их в качестве адсорбентов для удаления органических или металлических загрязнений из промышленных сточных вод., и в биомедицинской инженерии [20, 21]. Все виды сорбентов могут быть модифицированы различными способами для улучшения их экстракционных свойств [22]. Процесс разработки метода SPE основывается на процедурах проб и ошибок. Поскольку это отнимает много времени и сложно, исследуются

методы оптимизации. Они основаны на физико-химических и термодинамических зависимостях между сорбентами, анализируемыми веществами и растворителями [23, 24]. Эффективным способом оптимизации экспериментов является использование метода проектирования Тагучи [25, 26]. Метод оптимизации Тагучи - это уникальная и надежная дисциплина оптимизации, которая позволяет проводить оптимизацию с минимальным количеством экспериментов [27, 28].

В этой работе молекулярные сита из мезопористого углерода CMK-1 были синтезированы с использованием мезопористого кремнезема MCM-48 с различным диаметром пор в качестве матрицы, а затем модифицированы поверхностно-активным веществом додецилсульфата натрия (SDS) и ионами Fe^{3+} . Структурный порядок и текстурные свойства модифицированного синтезированного материала были изучены с помощью рентгеноструктурного анализа, анализа адсорбции–десорбции азота, методов SEM и FT-IR. Затем методом SPE и УФ-спектрофотометрии были исследованы характеристики экстракции 1,10-фенантролина и 2,20 -бипиридина на новом модифицированном наносорбенте ($I_{\text{max}}(\text{phen}) \frac{1}{4} 264$ и $I_{\text{max}}(\text{bpy}) \frac{1}{4} 280$ нм). С помощью метода Тагучи были оптимизированы пять эффективных и контролируемых факторов, таких как pH раствора, скорость прохождения раствора через сорбент, масса сорбента, объем элюента и скорость элюирования, и определен процентный вклад для каждого вышеупомянутого экспериментального параметра. Наконец, были успешно исследованы экстракция и определение 1,10-фенантролина и 2,20 -бипиридина из реальных водных образцов.

Методы, материалы и приборы Эксперимент включал (1) приготовление нового модифицированного углеродного нанопористого сорбента; (2) экстракцию и определение двух соединений PANH, включая 1,10-фенантролин и 2,20-бипиридин, с использованием недавно синтезированного сорбента и методики SPE; и (3) получение оптимальных условий и определение содержания процентный вклад каждого из вышеупомянутых экспериментальных параметров по методу Тагучи в экстракцию этих соединений PANH. Все химические вещества в этом исследовании, включая тетраэтилортосиликат (в качестве источника кремнезема), цетилтриметиламмоний бромид (в качестве катионного поверхностно-активного вещества), додецилсульфат натрия (в качестве анионного поверхностно-активного вещества), сахарозу (в качестве источника углерода), серную кислоту (в качестве катализатора для синтеза мезопористого углерода), NaOH и NaF, были аналитического качества и получено от Merck. На протяжении всех экспериментов для синтеза и разведений использовалась деионизированная вода. Прибор UV-Vis (mini 1240) и кварцевая ячейка были изготовлены компанией Shimadzu (Япония).

Рентгенограммы были получены с помощью дифрактометра Philips 1830 с использованием излучения Cu-K α . Дифрактограммы были записаны в диапазоне 2θ 1-10 с размером шага 2θ 0,018 и временем шага 1 с. Изотермы

адсорбции–десорбции N_2 синтезированных сорбентов были получены при 77 К на сорбтометре Micromeritics model ASAP 2010 для определения среднего диаметра пор. Распределение пор по размерам и площадь поверхности образцов измеряли методами BJH (Barrett–Joyner–Halenda) и BET (Brunauer–Emmet–Teller) соответственно. С помощью JEOL 6300F SEM было получено 29,30 снимков с разрешением SEM. 2.2 Синтез мезопористого кремнезема (MCM-48) MCM-48 был получен по методике Shao et al. В соответствии с этим молекулярные сита MCM-48 были приготовлены путем смешивания 10 мл тетраэтилортосиликата (TEOS) с 50 мл деионизированной воды, и смесь сильно перемешивали в течение часа при температуре 40°C. Затем в эту смесь одновременно добавляли 0,9 г NaOH и 0,19 г NaF. Еще через 60 мин интенсивного перемешивания к смеси добавляли 10,61 г цетилтриметиламмония бромид (СТАВ) и перемешивание продолжали в течение 60 мин при той же температуре.

Затем смесь нагревали в течение 24 ч при 120 ° С в автоклаве без какой-либо турбулентности, а продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в течение ночи при 80 ° С. В конце полученный синтезированный образец прокаливали на воздухе в течение 4 ч при 550°C со скоростью 1°C мин. 2.3 Синтез мезопористого углерода (СМК-1) Мезопористый углерод СМК-1 был получен путем использования материала MCM-48 в качестве матрицы и сахарозы в качестве источника углерода, и принципиальная схема получения СМК-1 и СМК-1/SDS–Fe³⁺ из MCM-48 показана на Рис. 1. 1 г MCM-48 добавляли к раствору, приготовленному путем растворения 1,25 г сахарозы и 0,1 мл H₂SO₄ в 5 мл воды, и выдерживали смесь в духовке в течение 6 ч при 100 ° С. Затем температуру духовки повышали до 160 ° С еще в течение 6 ч.

Для получения полностью полимеризованной и карбонизированной сахарозы внутри пор предварительно обработанный образец снова добавляли в раствор, содержащий 0,8 г сахарозы, 0,05 мл H₂SO₄ и 5 мл воды, и смесь снова нагревали, как описано выше. Затем полученный композит подвергали пиролизу в потоке азота при 900 °С в течение 6 ч для карбонизации полимера. Чтобы удалить кремнеземную матрицу, полученный углерод–кремнеземный композит дважды промывали раствором NaOH (1 М) (50% этанол–50% H₂O) при 90°C. Образец углерода, полученный после удаления диоксида кремния, был отфильтрован, промыт этанолом и высушен при 120 ° С.

1.7 Исследование анилина как электропроводящего полимера

Химические датчики имеют жизненно важное значение в различных областях, включая мониторинг различных видов в атмосфере, в промышленных процессах, биомедицинский анализ и контроль качества пищевых продуктов [1]. Среди многих анализируемых веществ часто обнаруживается аскорбиновая кислота (АА), которая является важной биомолекулой, поскольку она является основным питательным веществом и

антиоксидантом, содержащимся в овощах, фруктах и в других природных системах [2]. Он полезен для активации иммунного ответа, а также способствует заживлению ран, усвоению железа, остеогенезу, образованию коллагена и сохранению капилляров, костей и зубов [3]. Обычно его рекомендуют при лечении определенных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера, бесплодие, ВИЧ-инфекции, атеросклероз и рак [4]. Нормальный уровень АА в плазме крови человека составляет от 50 до 70 мкм [5]. Высокий уровень АА может вызвать раздражение желудка, а его метаболиты могут привести к проблемам с почками, в то время как дефицит АА ответственен за заболевание цингой [6]. Определение АА также имеет важное значение в области сельского хозяйства. Некоторые естественные процессы в пище могут нарушаться из-за чрезмерного количества АА, что приводит к ухудшению вкуса и аромата [7].

Сообщалось о различных методах обнаружения АА, таких как хроматография [8], хемилюминесценция [9] и спектрометрия [10]. Однако эти методы являются дорогостоящими и требуют высококвалифицированного персонала, работающего на сложном оборудовании. Эти методы также включают сложные аналитические процедуры при подготовке нескольких проб. Поэтому в настоящее время проводятся обширные исследования по разработке простого, быстрого, надежного и экономически эффективного метода, адекватного для обнаружения анализируемого вещества на месте и в срок [11].

В этом контексте электрохимические методы являются более подходящими, надежными, экономичными и удобными для использования в полевых условиях. Электрохимические методы обладают линейными откликами в широком диапазоне с исключительной повторяемостью, точностью и низкими пределами обнаружения [12]. Во время электрохимического зондирования электроды используются для пропускания тока к раствору, и результирующие электрические сигналы, вызванные электрохимическими реакциями, происходящими между анализируемым веществом и электродом, регистрируются.

Инструментальная установка электрохимического метода в основном компактна, портативна и проста благодаря миниатюризации электродов, что делает этот метод более эффективным для определения анализируемых веществ [13]. Как правило, в электрохимических технологиях используется трехэлектродная установка, включающая контрольный, встречный и рабочий электроды. Однако сообщалось, что прямое окисление АА необратимо на оголенных электродах (таких как стекловидный углерод, трафаретная печать и золото). Требуется высокий избыточный потенциал, что приводит к низкой селективности, засорению электродов и плохой воспроизводимости. Поэтому модификации поверхности электродов, приводящей к селективному и чувствительному обнаружению АА с меньшим избыточным потенциалом, уделяется большое внимание [14]. Для модификации поверхности рабочего электрода использовались различные материалы, включая кремний, оксиды металлов, металлопроводящие полимеры и углеродные нанотрубки [15].

Проводящие полимеры были особенно исследованы из-за их простого способа изготовления, биосовместимости, оптических и характерных физических свойств. Проводящие датчики на основе полимеров обладают привлекательными преимуществами. Они эффективны при комнатной температуре, разнообразны по структуре и просты в изготовлении [16-18]. Проводящий полимер полианилин (PANI) обладает исключительными свойствами, включая стабильные механизмы электропроводности, обратимую и простую способность к легированию–дедопированию, простоту синтеза, высокую экологическую стабильность и низкую стоимость. Эти свойства делают его потенциальным кандидатом для применения в электрохимических датчиках [19-21]. Это настолько универсальный материал, что его свойства можно очень легко регулировать, разрабатывая различные синтетические стратегии, чтобы сделать его пригодным для различных применений [22].

Большинство многообещающих свойств PANI проявляются, когда он находится в легированном и проводящем состоянии. PANI можно легировать одновременно многими неорганическими и органическими материалами, чтобы изменить его структуру, повысить механическую прочность, увеличить проводимость, улучшить растворимость и создать больше активных центров для преобразования целевой молекулы в легко обнаруживаемые частицы [22,23]. В предыдущих отчетах электроды, модифицированные PANI в его легированном состоянии, эффективно использовались для электрокаталитического обнаружения AA [24,25]. Предполагается, что PANI будет не только обладать большой площадью адгезионной поверхности, но и обеспечивать проводящую среду, которая будет благоприятно поддерживать легирующие материалы для их эффективной роли в электроокислении AA.

Эти работы показывают, что электроды PANI обладают большим потенциалом для определения AA. Здесь мы сообщаем об очень простом и воспроизводимом способе модификации электрода путем электроокисления анилина в присутствии раствора додецилбензолсульфоновой кислоты (DBSA) и серной кислоты (H_2SO_4). Хотя молекулы поверхностно-активных веществ, такие как DBSA, могут придать PANI очень многообещающие свойства, полимеризация анилина в присутствии поверхностно-активных веществ всегда оставалась сложной задачей из-за мицеллизации и коагуляции.

В отличие от модификации поверхности электродов химически синтезированным и легированным PANI, при которой часто требуется более недели для синтеза полимера для использования его в качестве покрытия поверхностей электродов, настоящая методика очень проста и может быть выполнена за один этап за очень короткое время [26,27]. Различные методы определения характеристик позволяют получать PANI, содержащие как DBSA, так и серную кислоту в качестве легирующих добавок. Этот модифицированный электрод PANI проявляет быструю электрокаталитическую активность в отношении окисления AA наряду с улучшенной линейностью, сопоставимым низким пределом обнаружения (LOD), высокой чувствительностью и хорошей селективностью.

Раствор серной кислоты (97,5%), гидрофосфат калия (K_2HPO_4) и гидроксид калия (KOH) (Шарлау, Сентменат, Испания), дигидрофосфат калия (KH_2PO_4) и дофамин (DA) (Merck, Кенилворт, Нью-Джерси, США), аскорбиновая кислота (AA) (Merck, Кенилворт, Нью-Джерси, США), мочевую кислоту (UA) (Alfa Aesar), DBSA (Sigma Aldrich, Гамбург, Германия) использовали в том виде, в каком они были получены. Для приготовления раствора использовали деионизированную воду (H_2O) (Millipore, Берлингтон, Массачусетс, США). Анилин () подвергали двойной дистилляции (Merck, Кенилворт, Нью-Джерси, США) и хранили в холодильнике.

Au-дисковый электрод сначала подвергался механической очистке путем полировки глиноземом в течение 5 минут. Затем этот полированный Au-дисковый электрод промывали дистиллированной водой и дополнительно электрохимически очищали, применяя циклирование потенциала в диапазоне от -0,2 до 1,45 В со скоростью сканирования 100 мВ/с в 0,5 м растворе серной кислоты, пока циклические вольтамперограммы не станут стабильными (40 циклов). После этого была записана его циклическая вольтамперограмма в 4 мм $K_3[Fe(CN)_6]/1$ м KNO_3 . Было обнаружено, что ΔE_p голого Au-электрода составляет 90 мВ, что указывает на меньшее несовершенство поверхности электрода [28].

Поверхность электродов Au-disc была модифицирована PANI путем электроокисления анилина в одной ячейке, состоящей из трех электродов (схема 1). К 1 м раствору H_2SO_4 добавляли 0,05М анилина, обрабатывали ультразвуком в течение 10-15 минут и затем заливали 0,025м DBSA решение. Эту смесь тщательно встряхивали и переносили в электрохимическую ячейку, где ее подвергали 10 циклам разряда потенциалов в диапазоне от -0,2 до 0,8 В при 20 мВ/с с использованием рабочего электрода Au-disc. На поверхности электрода наблюдался темно-зеленый слой. Модифицированный электрод после полимеризации промывали дистиллированной H_2O и затем сушили. Модифицированный PANI Au-disc использовался в качестве рабочего электрода для окисления AA. Хроноамперометрию проводили для контроля AA при оптимальном напряжении 0,24 В.

Растворы AA готовили в фосфатном буфере (PB). Растворы PB (PBS) с переменным pH были получены с помощью уравнения Хендерсона–Хассельбалха [29]. После приготовления PBS к 0,1 м PBS добавляли AA (0,88 г), чтобы получить 100 мм исходного раствора AA, который в дальнейшем использовали для приготовления различных концентрированных растворов AA.

Полимеризацию анилина проводили методом циклической вольтамперометрии, и ее характерная вольтамперограмма показана на рисунке 1а. Во время полимеризации фарадический процесс не наблюдался до 0,6 В при первоначальном прямом сканировании, и после этого потенциала рост полимера и образование зародышей происходит до 0,8 В. Катодный пик E_{pc} наблюдался при 0,06 В во время первоначального обратного сканирования. Во время первого цикла увеличение тока в диапазоне 0,60–0,75 В свидетельствует об образовании катионных радикалов анилина. Этот пиковый ток еще больше

усиливается при повторном сканировании потенциала, что указывает на соединение катионных радикалов с образованием бензолоидных и хиноидных структур [30].

По завершении 3-го цикла появились два видимых анодных и катодных пика, указывающих на образование тонкого слоя полианилина (PANI) на голом электроде Au-disc. После 10 циклов на поверхности электрода наблюдалась пленка зеленого цвета. Эту пленку промывали деионизированной водой, высушивали и затем переносили в электролит, не содержащий мономеров, где регистрировали циклическую вольтамперограмму, чтобы охарактеризовать электрохимический отклик полимерной пленки. Потенциал сканировался в диапазоне от -0,2 до 1 В со скоростью сканирования 50 мВ/с.

На взаимопревращение различных PANI между его различными формами, включая восстановленный лейкоэмеральдин (LE), полуокисленную и электропроводящую соль эмеральдина (ES) и окисленный пернагранилин (PG) [31], указывает наличие двух окислительно-восстановительных пар на рисунке 1b. Взаимное преобразование LE и ES показано окислительно-восстановительной парой при 0,12 и -0,002 В, в то время как взаимное преобразование ES и PG представлено окислительно-восстановительной парой при 0,66 и 0,6 В. Взаимопревращение различных окислительно-восстановительных состояний PANI показано на схеме 2. Следует отметить, что пленка, полученная электроокислением анилина в присутствии DBSA в кислом растворе, демонстрирует очень хорошо выраженные типичные окислительно-восстановительные характеристики PANI. Дальнейшее представление о свойствах этой пленки PANI было получено с помощью различных методов определения характеристик, которые обсуждаются в следующих разделах.

2 Методы и методики исследования

2.1 Характеристика исходных веществ и методы анализа

Объектом исследования данной работы являются анилин (99%), пентагидрат сульфата меди (99,5%), фенантролин (99%), серная кислота (98%), перекись водорода (37%).

Химические вещества и органические растворители, использованные в этом исследовании, имели качество аналитической чистоты и не нуждались в дополнительной очистке. Во всех опытах использовалась дистиллированная вода.

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Электрохимические исследования проводились с помощью потенциостат-гальваностат palmsens4 (рис.6) (Нидерланды) в классической трехэлектродной ячейке при комнатной температуре, при электрохимических исследованиях в качестве рабочего электрода использовался вращающийся стеклоуглеродный дисковый электрод из модуля ЭМ-04.

Рабочая поверхность электрода $0,071 \text{ см}^2$, поверхность электрода предварительно зачищали наждачной бумагой разной шероховатости, затем полировали нанопорошком оксида алюминия и обезжиривали спиртом.

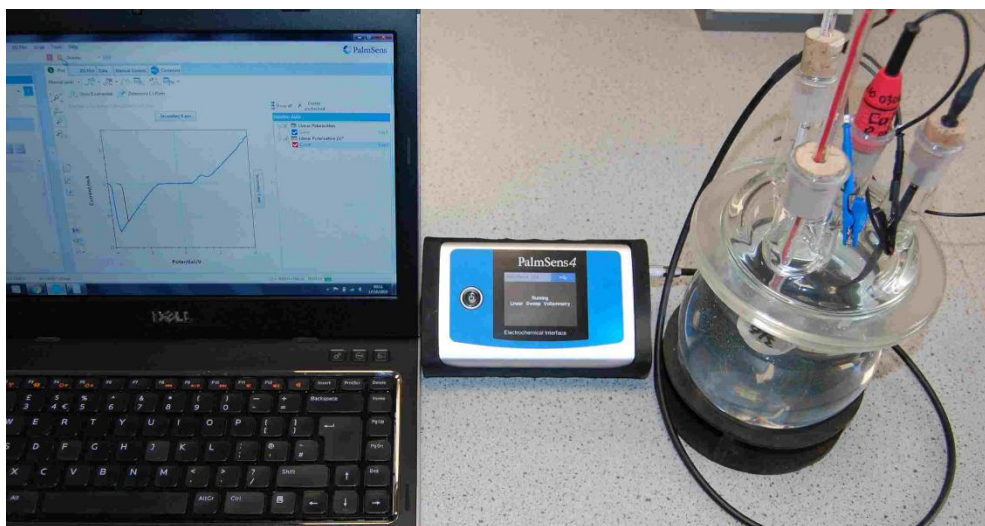


Рисунок 6 – Потенциостат-гальваностат palmsens4

В качестве электрода сравнения использовали каломельный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl, а в качестве вспомогательного – графитовый стержень диаметром 5 мм. Для полимеризации и изучения активности полученных полимеров использовали циклическую вольтамперометрию, а концентрацию пероксида водорода определяли

хроноамперометрическим методом при скорости вращения электрода 1000 об/мин.

2.2.2 Изготовление модифицированного электрода

В работе использовали электрохимическое осаждение для получения полианилиновых электродов. Готовили 0,5 М раствор серной кислоты и добавляли 0,01 М анилина, 0,01 М фенантролина, а также 0,004 М раствор медного купороса в различных сочетаниях.

2.2.3 Для осаждения было проведено 10 циклов вольтамперометрии. Характеристика сенсора с помощью циклической вольтамперометрии (CV), вольтамперометрии прямоугольной волны (SWV) и спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) выполнялась с использованием портативного потенциостата PaimSens4 (Palmsens BV, GA Houten, Нидерланды). Электроды также были получены от Palmsens (модель: ItalSens IS-C).

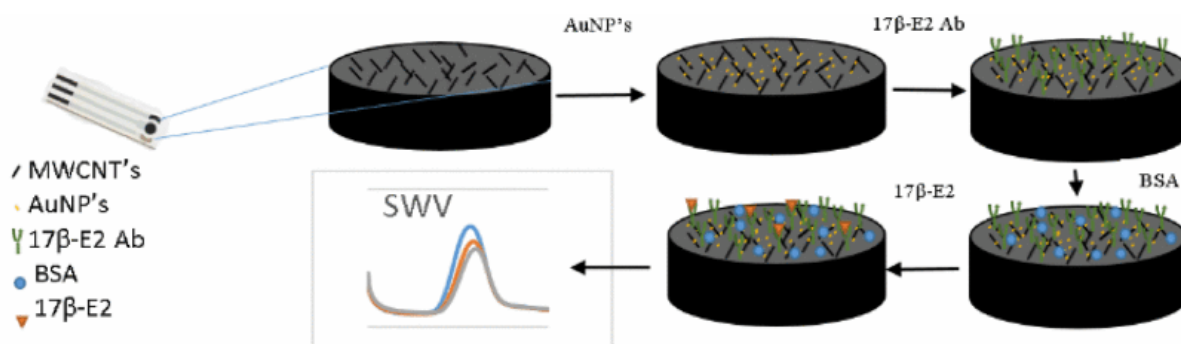


Рисунок 7 – Схематическая иллюстрация процесса модификации иммуносенсора (mwcnts/aunp's spces) с использованием ковалентно иммобилизованного 17β-E2 ab на модифицированном we.

Электрохимический датчик состоит из электрода сравнения (R), рабочего электрода (W) и противоэлектрода (C). Основной принцип заключается в контроле потенциала между рабочими электродами и электродами сравнения и предотвращении протекания тока между противоэлектродами и электродом сравнения [15]. Это создает необходимость в генерации сигнала, а также в измерении сигнала обратной связи. Одним из решений является использование двух разных микроконтроллеров [15]. Первый микроконтроллер будет отвечать за генерацию сигнала формы волны, а второй — за измерение сигнала обратной связи и обмен данными с ПК. Работа обоих контроллеров заключается только в выполнении измерения, при этом большая часть анализа измерений выполняется на компьютере. Это использовалось как решение для преодоления проблемы взаимодействия между генерацией сигнала и одновременным измерением сигнала обратной связи. Недостатком является сложность системы. Кроме того, стоимость системы увеличится из-за этой сложности [16].

Как следует из литературного обзора в электрохимических исследованиях использовали различные методы для уменьшения размера рабочей системы и стоимости при сохранении хорошего рабочего диапазона и точности [1], [7], [15], [16].

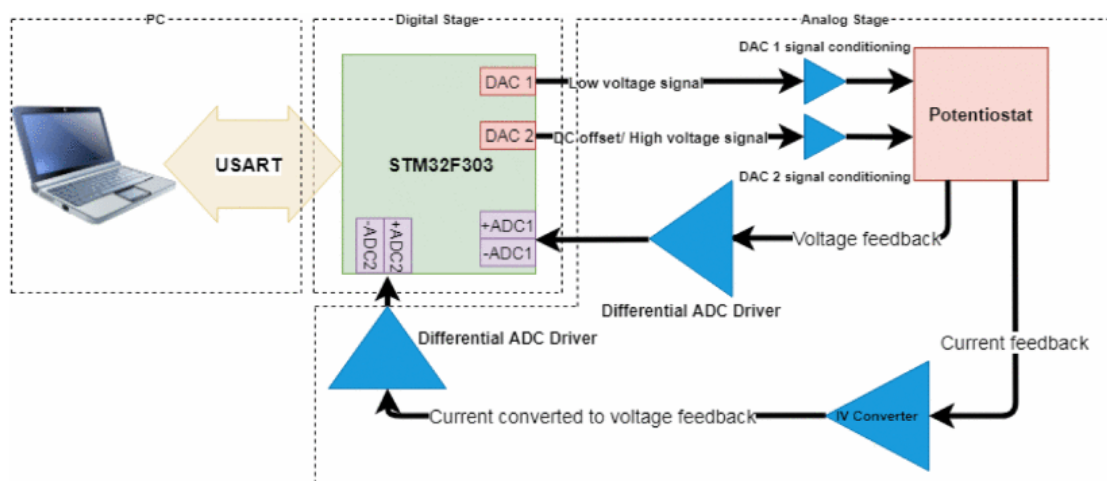


Рисунок 8 – Блок-схема предлагаемой системы

Рабочий диапазон является очень важным фактором, который необходимо изучить. Всегда необходимо искать компромисс между большим диапазоном измерений и стоимостью. Большинство коммерческих устройств способны генерировать высокие и низкие частоты за счет больших инвестиций. Однако недорогие анализаторы импеданса не могут работать на низких частотах. В таблице 2 ниже показаны результаты различных анализаторов импеданса с рабочими диапазонами.

Таблица 2 – Сравнение рабочих диапазонов различных коммерческих анализаторов импеданса

Девайс	Диапазон анализатора
PalmSens4	10mHz-100kHz
Gamry 1010E	10vHz-2MHz
E4990F Impedance Analyzer	20Hz-120MHz
Proposed system	0.1Hz-100kHz

В работе проводили электрохимические измерения, цель которых состоит в том, чтобы достичь хорошего диапазона частот измерения с низкой стоимостью конструкции, которая открыта для дальнейшего развития.

3 Основные результаты работы и их обсуждение

На основании проведенного аналитического обзора научно-исследовательских работ в качестве объекта исследования выбран анилин, благодаря его огромному потенциалу в качестве электропроводящего полимера. На рисунке 9 показана схема проведения исследования. Для начала готовится раствор анилина, после чего данный раствор выливается в кислотную среду, полученный раствор далее использовался для электроосаждения полианилина. После электроосаждения на поверхности графита наблюдалась рыхлая пленка. Для документирования полученных результатов эксперимента строится ряд аналитических графиков. Исходя из аналитических графиков сделан вывод, что анилин является хорошим материалом для дальнейшего исследования в сфере электрокаталитических материалов.

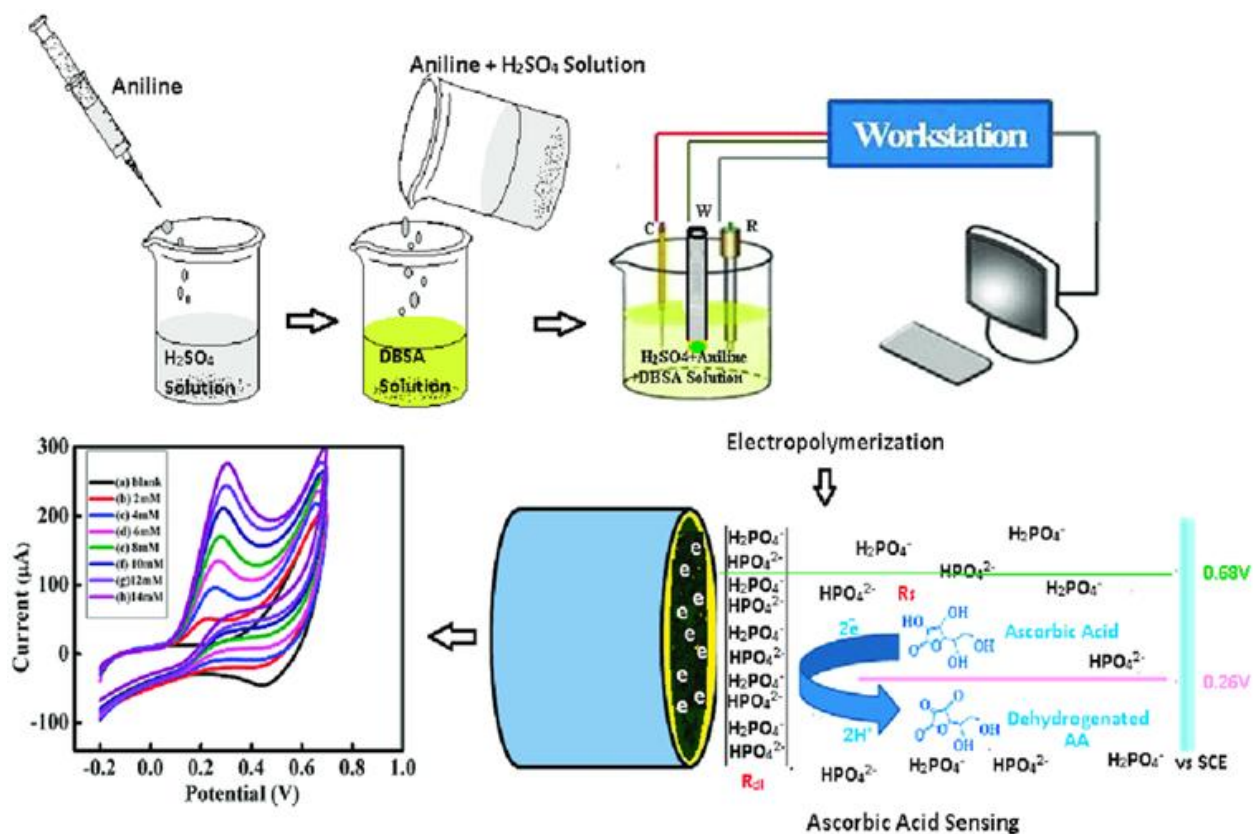


Рисунок 9 – Процесс проведения эксперимента

На основе ранее описанных научных работ были проведены эксперименты для определения электропроводности фенантролина, а также электрохимического определения пероксида водорода. Фенантролин является определителем разного рода лекарственных препаратов, в основе данных качеств он был выбран для данной работы. Для определения электропроводности в работе был использован Palmsens4. А для построения аналитических графиков была выбрана программа PSTrase 5.9. Выбор данного

оборудование сделан на основе научных работ, описанных ранее. А также же для развернутого анализа был использованы ионы меди.

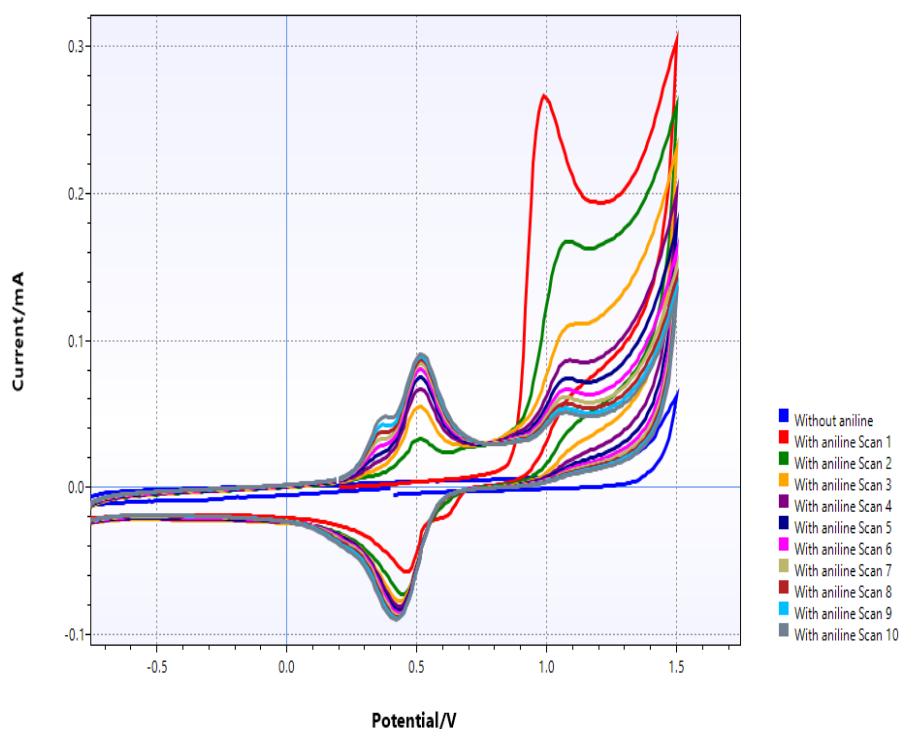


Рисунок 10 – Циклический график на основе осаждения анилина

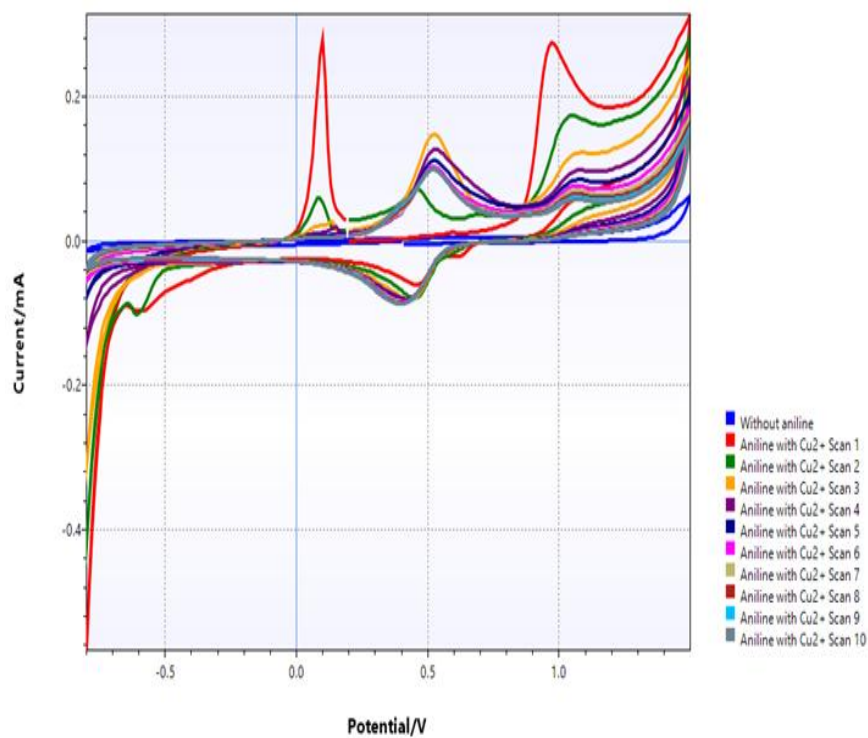


Рисунок 11 – Циклический график на основе осаждения анилина с добавлением ионов меди

Результаты электроосаждения полианилина

Как видно из рисунка 12, полианилин имеет нарастающие пики, что согласуется с литературными данными. Но при добавлении ионов меди наблюдается выделяющийся пик в виде красной линии, что свидетельствует о процессе окисления из-за ионов меди. А также на втором графике мы видим большое количество выделенного водорода.

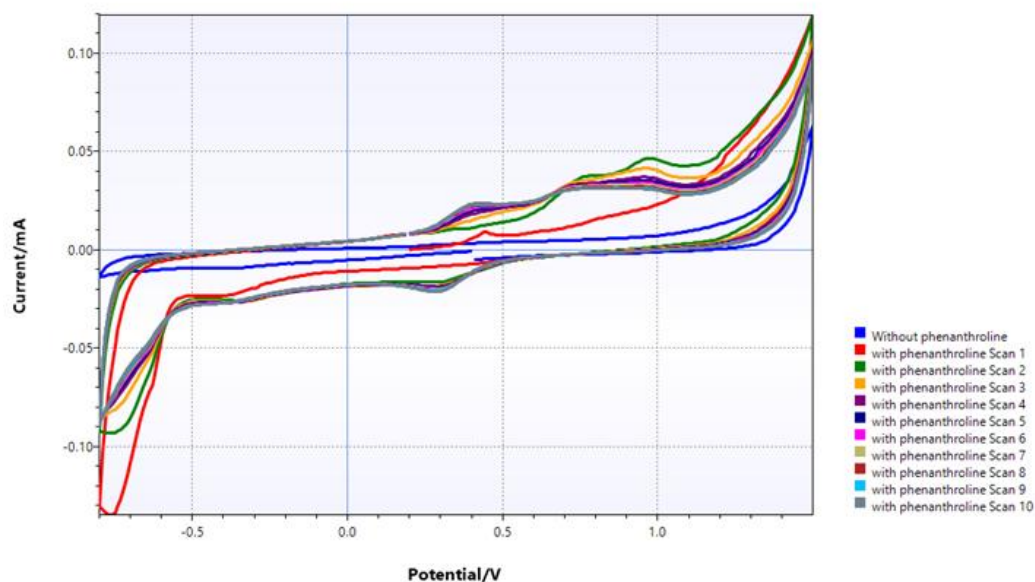


Рисунок 12 – Циклический график на основе осаждения фенантролина

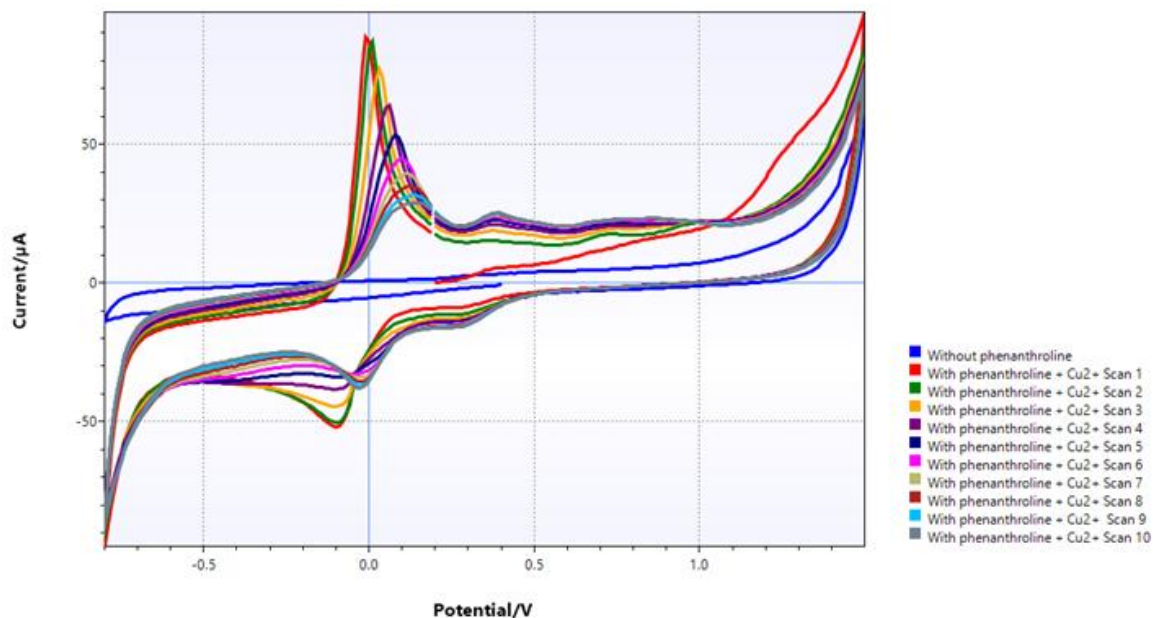


Рисунок 13 – Циклический график на основе осаждения фенантролина с добавлением ионов меди

Результаты электроосаждения фенантролина

В случае фенантролина на графике не наблюдаются отчетливые пики, но также не наблюдалось выделение водорода. Однако при добавлении ионов меди идет процесс пассивации, что говорит о том, что выделенного тока в данном полимере очень мало.

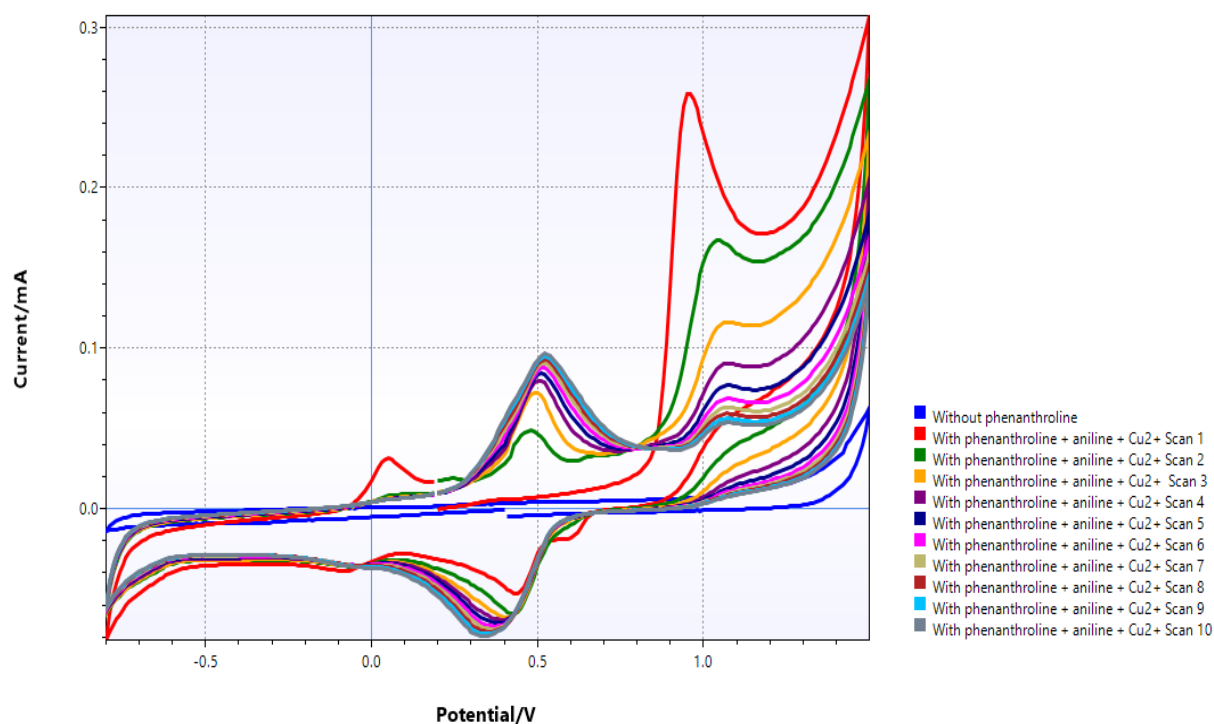


Рисунок 14 – Циклический график на основе осаждения анилина и фенантролина с добавлением ионов меди

Результаты электроосаждения полианилина+фенантролин с добавлением меди

На графике видны отчетливые пики с нарастающим эффектом, что показывает хорошую электропроводность синтезированных полимеров (рис.15).

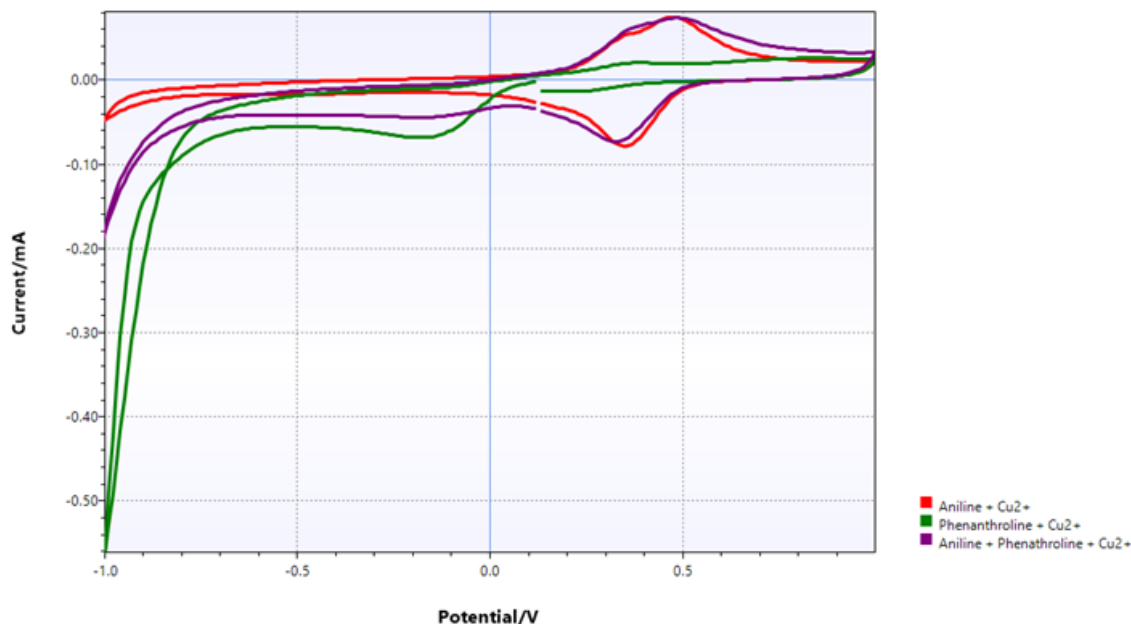


Рисунок 15 – Циклический график электроактивности анилина и фенантролина с добавлением ионов меди

Полученные циклические вольтамперограммы электрохимически осажденных полимеров получены в 0,05 М серной кислоте с 5 мл пероксидом водорода; скорость сканирования 0,1 В/с.

Как видно из графика, фенантролин показывает низкую электрохимическую активность. Но при использовании в совокупности с анилином можно наблюдать пики, что говорит о хорошем потенциале для дальнейшего исследования. А также на графике видно меньшее количество выделенного водорода.

Электрохимический анализ пероксида водорода

Вольтамперограммы с линейной разверткой электрохимически осажденных полимеров в 0,05 М серной кислоте с 5 мл перекиси водорода; скорость сканирования 0,1 В/с.

В данном линейном графике отчетливо видны пассивные линии полианилина, фенантролина и полианилина с добавлением ионов меди. При дальнейшей их модификации ионами меди получаны технологически хорошие показатели. Для дальнейшего исследования был выбран полианилин+фенантролин с добавлением ионов меди.

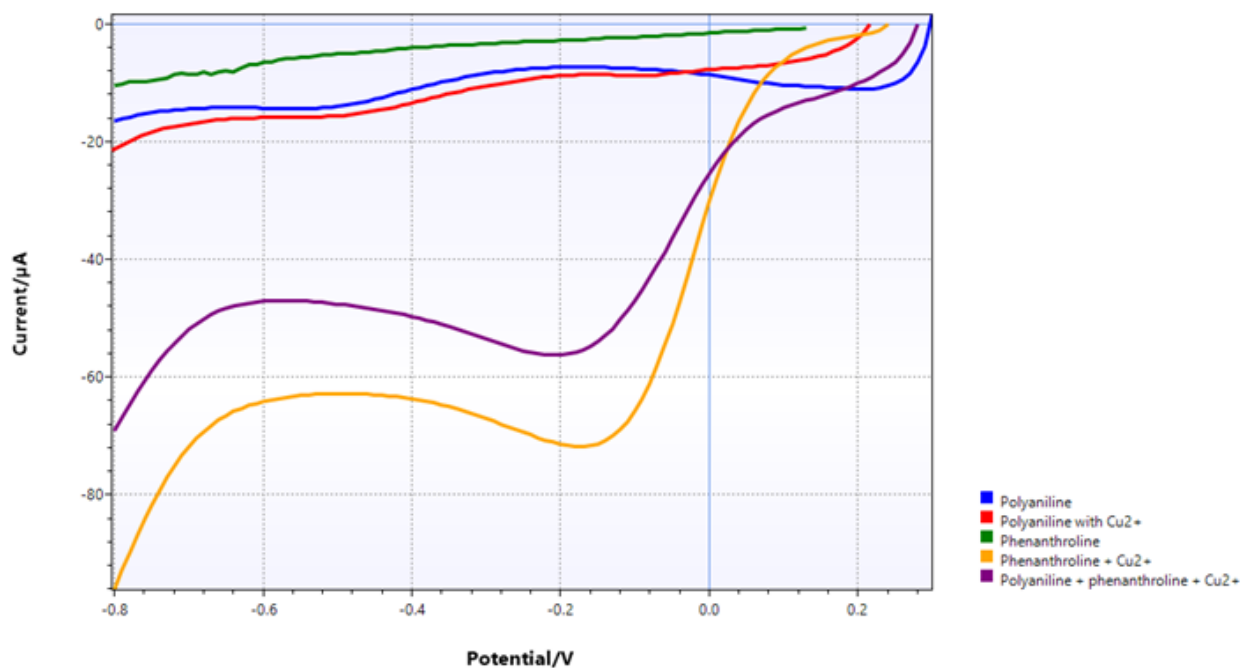


Рисунок 16 – Линейный график электроактивности анилина и фенантролина с добавлением ионов меди

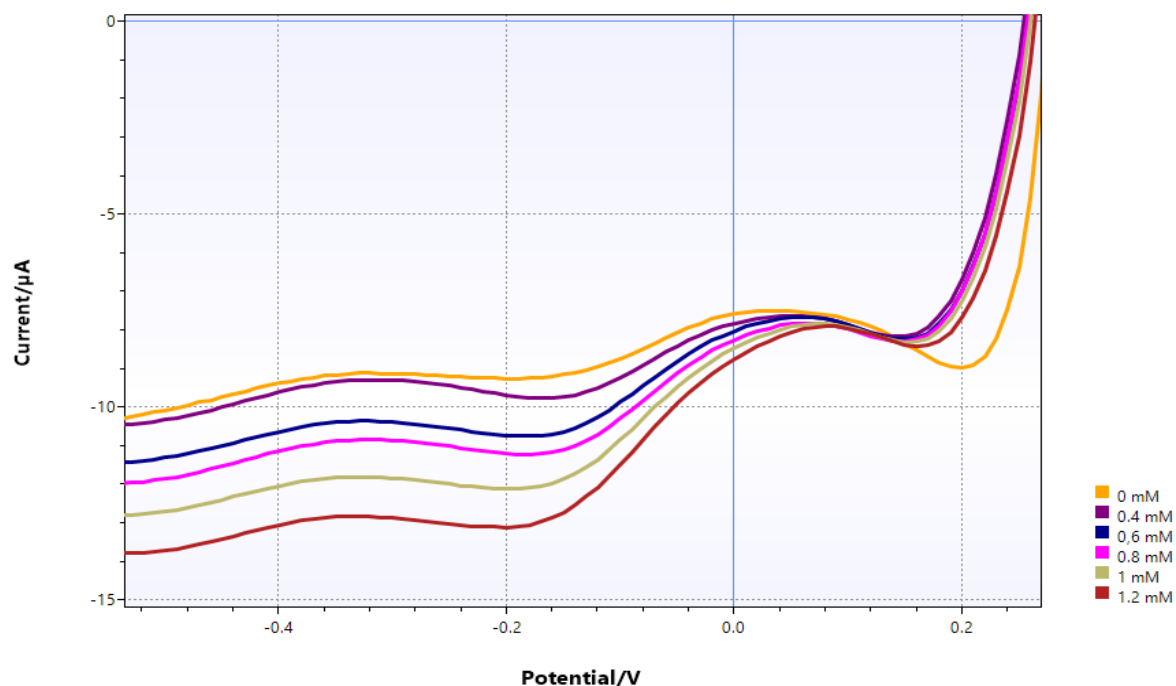


Рисунок 17 – Линейный график электроактивности анилина и фенантролина с добавлением ионов меди

Вольтамперограммы с линейной разверткой электрохимически осажденных ионов полианилина + фенантролина + Cu^{2+} в 0,05 М серной кислоте с различной концентрацией перекиси водорода; скорость сканирования 0,1 В/с.

Как видно из линейного графика (рис.18), при увеличении концентрации пероксида водорода, что говорит о том, что количество тока возрастает. Наиболее высокий показатель потенциала от -0,2В.

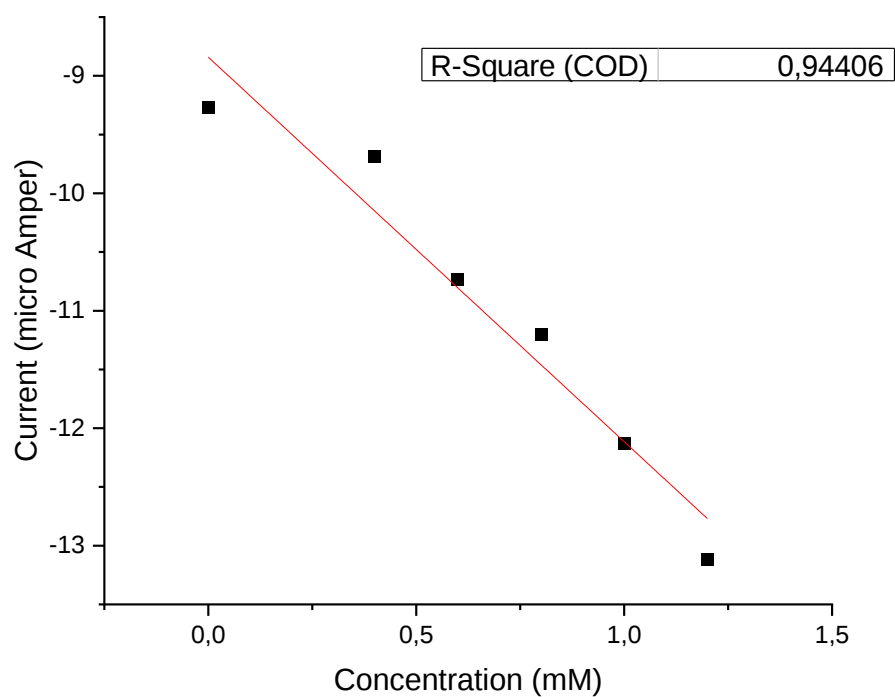


Рисунок 18 – Линейный график электроактивности анилина и фенантролина с добавлением ионов меди

Калибровочная кривая для вольтамперограмм с линейной разверткой (ток от - 0,2 В потенциала).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены модифицированные электроды полианилина, модифицированные пенантролиновым комплексом меди электрохимическим способом. Они были успешно использованы для определения концентрации перекиси водорода в кислотных растворах. Полученные результаты подтверждают активность и электрокаталитический потенциал модифицированных полианилиновых электродов.

1. В ходе работы был осуществлен синтез полианилина с использованием циклирования потенциала. Модификация полианилинового электрода ионами меди и медным комплексом пенантролина привела к появлению пика восстановления/окисления в районе 0,35-0,5 В, что указывает на присутствие электрокаталитической активности.

2. Чистый полианилиновый электрод демонстрировал слабую активность восстановления перекиси водорода, однако его модификация ионами меди или медным комплексом пенантролина существенно улучшила активность восстановления. В частности, при потенциале около -0,2 В наблюдался пик восстановления, указывающий на увеличение каталитической активности модифицированных электродов.

3. Модифицированный электрод полианилина, полученный в рамках данной работы, успешно применялся для определения концентрации перекиси водорода методом линейной вольтамперметрии. Наблюдалась хорошая линейная зависимость в диапазоне концентраций 0,4-1,2 мМ, а достоверность аппроксимации калибровочного графика составила более 0,94.

В целом, результаты данной работы подтверждают потенциал модифицированных электродов полианилина для электрокаталитических приложений, особенно в определении концентрации перекиси водорода. Полученные выводы могут иметь практическое значение для разработки новых методов анализа и мониторинга перекиси водорода в различных областях, включая аналитическую химию и медицину.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Oh K. W., Hong K. H., Kim S. H. Electrically conductive textiles by in situ polymerization of aniline //Journal of applied polymer science. – 1999. – Т. 74. – №. 8. – С. 2094-2101.
2. Cui X. F. et al. Iridium (III)-Catalyzed Tandem Annulation of Pyridine-Substituted Anilines and α -Cl Ketones for Obtaining 2-Arylindoles //The Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Т. 85. – №. 21. – С. 13517-13528.
3. Bejan D., Duca A. Voltammetry of aniline with different electrodes and electrolytes //Croatica chemica acta. – 1998. – Т. 71. – №. 3. – С. 745-756.
4. Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H. Reaction kinetics of aniline synthetic wastewater treatment by moving bed biofilm reactor //Iranian journal of health and environment. – 2009. – Т. 2. – №. 1. – С. 76-87.
5. Travis A. S. From Manchester to Massachusetts via Mulhouse: the transatlantic voyage of aniline black //Technology and culture. – 1994. – Т. 35. – №. 1. – С. 70-99.
6. Jacques R. A. et al. Removal of Cu (II), Fe (III), and Cr (III) from aqueous solution by aniline grafted silica gel //Separation Science and Technology. – 2007. – Т. 42. – №. 3. – С. 591-609.
7. Ghasemipour P. et al. Developing the ternary ZnO doped MoS₂ nanostructures grafted on CNT and reduced graphene oxide (RGO) for photocatalytic degradation of aniline //Scientific reports. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 4414.
8. Molina J. et al. Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole/AQSA //European Polymer Journal. – 2009. – Т. 45. – №. 4. – С. 1302-1315.
9. Bautista F. M. et al. N-Alkylation of aniline with methanol over AlPO₄Al₂O₃ catalysts //Applied Catalysis A: General. – 1998. – Т. 166. – №. 1. – С. 39-45.
10. Fazullin D. D., Yarovikova D. A. Obtaining a cation exchange membrane by polymerization of aniline hydrochloride on a substrate from a polytetrafluoroethylene-cellulose acetate composite //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – Т. 2390. – №. 1. – С. 020016.
11. Matsumura K. Tetrahydro-p-phenanthroline //Journal of the American Chemical Society. – 1935. – Т. 57. – №. 3. – С. 495-495.
12. Dimitrov G. D., Atanassova M. S. Synthesis and Spectroscopic Characterization of a Complex of 1, 10-Phenanthroline with Magnesium //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2003. – Т. 629. – №. 1. – С. 12-14.
13. Avagyan N. A. et al. First Example of Fluorinated Phenanthroline Diamides: Synthesis, Structural Study, and Complexation with Lanthanoids //Molecules. – 2022. – Т. 27. – №. 15. – С. 4705.
14. Dwyer F. P., Goodwin H. A., Gyarfas E. C. Mono-and bis-(2, 2'-bipyridine) and-(1, 10-phenanthroline) chelates of ruthenium and osmium. II. Bischelates of

bivalent and trivalent ruthenium //Australian Journal of Chemistry. – 1963. – T. 16. – №. 4. – C. 544-548.

15. Nishigaki S., Yoshioka H., Nakatsu K. The crystal and molecular structure of o-phenanthroline //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1978. – T. 34. – №. 3. – C. 875-879.

16. Brechin E. K. et al. 1, 10-Phenanthroline-5, 6-dione complexes of middle transition elements: Mono- and dinuclear derivatives //Inorganica Chimica Acta. – 2008. – T. 361. – №. 8. – C. 2375-2384.

17. Dickeson J. E., Summers L. A. Derivatives of 1, 10-Phenanthroline-5, 6-quinone //Australian Journal of Chemistry. – 1970. – T. 23. – №. 5. – C. 1023-1027.

18. Potocny A. M. et al. Harnessing Intermolecular Interactions to Promote Long-Lived Photoinduced Charge Separation from Copper Phenanthroline Chromophores //Inorganic Chemistry. – 2022. – T. 61. – №. 48. – C. 19119-19133.

19. Che C. M. et al. Solid-state emission of dicyanoplatinum (II) and-palladium (II) complexes of substituted 2, 2'-bipyridines and 1, 10-phenanthroline and x-ray crystal structures of isomorphous M (bpy)(CN) 2 (bpy= 2, 2'-bipyridine; M= Pt, Pd) //Inorganic Chemistry. – 1989. – T. 28. – №. 15. – C. 3081-3083.

20. Hermann T., Heumann H. Determination of nucleotide distances in RNA by means of copper phenanthroline-generated hydroxyl radical cleavage pattern //Rna. – 1995. – T. 1. – №. 10. – C. 1009-1017.

21. Kaur G. et al. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications //Rsc Advances. – 2015. – T. 5. – №. 47. – C. 37553-37567.

22. Jagur-Grodzinski J. Electronically conductive polymers //Polymers for advanced technologies. – 2002. – T. 13. – №. 9. – C. 615-625.

23. Reynolds J. R. et al. Electrically conductive polymers //Conductive Polymers and Plastics. – 1989. – C. 1-40.

24. Bakhshi A. K., Bhalla G. Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century. – 2004.

25. Kuhn H. H., Child A. D., Kimbrell W. C. Toward real applications of conductive polymers //Synthetic Metals. – 1995. – T. 71. – №. 1-3. – C. 2139-2142.

26. Kuhn H. H., Child A. D., Kimbrell W. C. Toward real applications of conductive polymers //Synthetic Metals. – 1995. – T. 71. – №. 1-3. – C. 2139-2142.

27. Wong J. Y., Langer R., Ingber D. E. Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cells //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1994. – T. 91. – №. 8. – C. 3201-3204.

28. Radzuan N. A. M., Sulong A. B., Sahari J. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – №. 14. – C. 9262-9273.

29. Heinze J. Electronically conducting polymers //Electrochemistry IV. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. – C. 1-47.

30. Vallejo-Giraldo C., Kelly A., Biggs M. J. P. Biofunctionalisation of electrically conducting polymers //Drug discovery today. – 2014. – T. 19. – №. 1. – C. 88-94.

**ОТЗЫВ
НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на магистерскую диссертацию Турысбековой Талшын Ризабеккызы
на тему: «Получение модифицированных электропроводящих полимеров
и изучение их электрокаталитических свойств»

образовательная программа «7М07110 Химические процессы и
производство химических материалов»

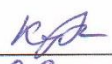
Тематика исследований, которой посвящена магистерская диссертационная работа Турысбековой Т.Р. несомненно актуальна, так как вовлечение производственных отходов в технологический передел позволяет решать задачи по освоению инновационных технологий и выпуску новых видов продукции.

Турысбекова Т.Р. за период обучения в магистратуре проявила себя как инициативная обучающаяся, добросовестно и ответственно подходящая к выполняемой работе. Ею самостоятельно получен большой экспериментальный материал, по результатам обсуждения которого опубликовано две статьи на международных конференциях (A polyaniline electrode modified with a copper-phenanthroline complex, опубликована в научной Международной Российско-Казахстанской конференции).

Новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы Турысбековой Т.Р. несомненны, а их достоверность подтверждается использованием современных физико-химических методов (рентгенофазовый, электронно-зондовый, ИК-спектроскопический и фотокolorиметрический анализы).

Считаю, что все поставленные в магистерской диссертационной работе цели и задачи выполнены в полном объеме, полученные результаты представляют определенный научный и практический интерес, а ее автор заслуживают оценки 95%, А, **отлично.**

Научный руководитель:
канд. тех. наук, доцент


_____ Кубекова Ш.Н.
«9» 06 2023 г.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
Турысбековой Талшын Ризабеккызы
Образовательная программа 7М07110 – Химические процессы и производство химических
материалов

На тему: «Получение модифицированных электропроводящих полимеров и изучение их
электрокаталитических свойств»

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Рецензируемая диссертационная работа посвящена исследованию возможности получения модифицированных электропроводящих полимеров и изучению их электрокаталитических свойств.

Тема магистерской диссертации Турысбековой Т.Р. посвящена актуальной теме синтеза электропроводящих полимеров, заменяющих традиционные полупроводники.

Цель и задачи, поставленные в магистерской диссертации, соответствуют ОП 7М07110 – «Химические процессы и производство химических материалов».

Турысбековой Т.Р. в работе проведен обширный обзор патентной и научно-периодической литературы в области решения технологических задач по получению электропроводящих полимеров.

Диссертантом проведены исследования по определению таких полимеров, которые могут быть как полупроводниками, так и хорошими проводниками (как металлы). Общеизвестно, что металлы хорошо проводят электричество, а органические вещества являются изоляторами, но электропроводящие полимеры сочетают свойства и тех и других, при этом обладают главным преимуществом – лучшей технологичностью.

Турысбековой Т.Р. проведена большая экспериментальная работа по синтезу полимеров и изучению их электропроводящих свойств. Результаты исследований отличаются новизной и практической значимостью. Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечиваются применением современных физико-химических методов, в частности прибора Palmsens4 с использованием программы PSTrase 5.9.

Оценка работы

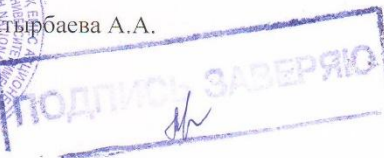
Считаю, что работа Турысбекова Т.Р. выполнена на высоком научно-исследовательском уровне и соответствует всем требованиям, предъявляемым к магистерским диссертационным работам, а автор заслуживает присуждения академической степени магистра с оценкой отлично, 95%.

Рецензент

к.т.н., старший преподаватель кафедры
физической химии, катализа и нефтехимии
КазНУ имени аль-Фараби

 Батырбаева А.А.

«13» июня 2023 г.



Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Турысбекова Талшын Ризабеккызы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Получение модифицированных электропроводящих полимеров и изучение их электрокаталитических свойств

Научный руководитель: Шолпан Кубекова

Коэффициент Подобия 1: 0

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 42

Знаки из других алфавитов: 2

Интервалы: 0

Белые Знаки: 2

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата 9.06.2023 г.

Заведующий кафедрой *ХИМ 17*
Кулжа Кубекова А.Н.

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

IX МЕЖДУНАРОДНАЯ РОССИЙСКО-КАЗАХСТАНСКАЯ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

г. Новосибирск, Россия

25-27 мая 2023 г.

Новосибирск 2023 г.

1

ДАТА И МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

25 – 26 мая 2023 г.

Новосибирский государственный технический университет,
Россия, 630073, г. Новосибирск,
проспект К. Маркса, 20,

корпус научной библиотеки (4 этаж), большой и малый конференц-залы.

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

1. Научные основы прогнозирования процессов синтеза, модификации и изготовления функциональных материалов. Исследование характеристик новых функциональных материалов. Экологические аспекты получения функциональных материалов (в дальнейшем обозначена как «**Материалы**»).

2. Процессы и аппараты химических технологий. Физико-химические исследования каталитических процессов и катализаторов нефтехимии и нефтепереработки (в дальнейшем обозначена как «**Катализ и экологические процессы**»).

Председатель Оргкомитета

Батаев А.А. – д.т.н., профессор, ректор НГТУ, Россия

Заместители председателя Оргкомитета

Уваров Н.Ф. – д.х.н., профессор кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета Новосибирск, Россия

Галеева А.К. – PhD, ассоциированный профессор, декан факультета химии и химической технологии Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аубакиров Е.А. – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, катализа и нефтехимии Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Члены Оргкомитета

Бәкірова Б.С. – PhD, старший преподаватель кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Василина Г.К. – к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Загоруйко А.Н. – д.т.н., в.н.с., ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

Ляхов Н.З. – академик РАН, советник РАН, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

Немудрый А.П. – д.х.н., член-корр. РАН, директор ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

Некрасов В.В. – к.т.н., начальник управления международного сотрудничества НГТУ, Новосибирск, Россия

Оспанова А.К. – д.х.н., проф. кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Туктин Б.Т. – д.х.н., проф. Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Qamar Abbas – PhD, ассоциированный профессор Технического университета Грац, Австрия

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Гафаров Ш.А., Алиева Н.М., Мамедов Е.Е., Гамзаева Г.Н., Алиева А.А., Гасымова Ф.И.
Исследование растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислот в метаноле методом ПМР

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики

Гаджизаде С.М., Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М. **Модификация оксигетилированных нонилфенолформальдегидных смол циклическими азотсодержащими компонентами**

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики

Акимжанова Х.Г., Сабитова А.Н., Мусабиева Б.Х. **Химико-экологическая характеристика природной грязи озера Мойылды**

Университет им. Шакарима г. Семей, Казахстан; Международный университет Астаны, Казахстан

Алдаберген А.М., Балакаева Г.Т., Алдабергенов М.К., Каленова А.С. **Гуматофосфаты натрия и калия**

ТОО «Modern Chemistry», Алматы, Казахстан

Дмитриев А.И., Дмитриева М.С. **Функциональные нанопроволоки диамагнитно-разбавленных сверхсильных магнитов $\epsilon\text{-In}_2\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$**

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

Ортикова С.С. **Переработка забалансовой фосфоритной руды на аммофосфат и его физико-химические свойства**

Ферганский Политехнический Институт, г. Фергана, Республика Узбекистан

Хамдамова Ш.Ш., Карабаева М.И. **Изучение пористости угольного адсорбента, полученного из шишек сосны**

Ферганский Политехнический Институт, г. Фергана, Республика Узбекистан

Мирсалимова С.Р., Карабаева М.И. **Исследование морфологической характеристики биосорбента на основе сосновой шишки**

Ферганский Политехнический Институт, г. Фергана, Республика Узбекистан

Тожиев Р.Ж., Кадирова Н.Б. **Коллоидно-химические свойства полученных мажеобразных и пастообразных моющих средств**

Ферганский Политехнический Институт, г. Фергана, Республика Узбекистан

Малиновская Т.Д., Жек В.В. **Синтез глицин-нитратным методом нанопорошков в системе In-Dy-O**

Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, Россия

Федоров Н.А., Улихин А.С., Уваров Н.Ф. **Полимерные твердые электролиты на основе полиуретановых эластомеров**

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Каирбеков Ж.К., Есеналиева М.З., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М., Каирбеков А.Ж. **Совместная гидрогенизация Талдыкольского угля и Киинского сланца**

НАО КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Барышева А.С., Шутилов Р.А. **Получение трис-ацетилацетоната индия из индия(III) азотнокислого**

Новосибирский государственный технический университет, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Джафаров Р.П., Расулов Ч.К., Алекперова И.И., Агамалиев З.З., Манафова А.Р. **Оптимизация процесса алкилирования фенола циклодимером изопрена в присутствии катализатора КУ-23 на установке непрерывного действия**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и образования, г. Баку Азербайджана

Максимович Е.Ю., Овчинникова С.Н., Александрова Т.П. **Влияние ионного состава раствора на изолирующие свойства нанопленок алкантриолов на золотом электроде**

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия;

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Майорова В.Ю., Синельникова Ю.Е. **Синтез углеродных материалов пиролизом меламин-формальдегидных смол с использованием твердого темплата**

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия;

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Антонов И.М., Михайленко М.А., Шахтштейндер Т.П., Мызь С.А., Зеликман М.В.,
Ельцов И.В., Кузнецова С.А., Брызгин А.А. Порошковый сополимер хитозана с акриламидом:
электронно-лучевой синтез, структура и свойства

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Новосибирск, Россия; Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ
«Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия; Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН,
Новосибирск, Россия

Tyutenov K.S. Catalytic preparation of hydrogen by dehydrogenation of polycyclic organic
compounds

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Тлеубекова Ж.М. Разработка состава и технологии получения крема с экстрактом
ромашки аптечной (*Matricariae cutital*.)

Казахский национальный медицинский университет им. С. Ж. Асфендиярова

Синицына О.А., Уваров Н.Ф., Хуснутдинов В.Р., Зима Т.М. Сравнение методов
сольвотермального синтеза и механохимической активации, применяемых для получения
наноразмерных частиц LiFePO_4

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия;

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Стригуновская А.В., Шутилов Р.А. Синтез, анализ и исследование трис-ацетил-
ацетоната скандия

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирский государственный технический
университет, Новосибирск, Россия

Нагиева М.В., Расулов Ч.К., Велибекова Э.Р. Циклоалкилирование фенола в
присутствии гетерогенных катализаторов

Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования
Азербайджана, г. Баку, Республика Азербайджан; Бакинский филиал Московского Государственного Университета им.
М.В. Ломоносова

Рустамов С.Т., Расулов Ч.К., Ризаева Л.Ф. Некоторые особенности реакции
алкилирования фенола с тримером пропилена в присутствии модифицированного
цеолитсодержащего катализатора

Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования
Азербайджана, г. Баку, Республика Азербайджан

Шатинова М.И., Джафарова У.Ш. Аминсодержащие соединения пропаргильного ряда
в качестве присадок к смазочным маслам

Институт полимерных материалов Министерство Науки и Образования Азербайджана, г. Сумгаит;

Институт химии присадок им. академика А.М. Гулиева Министерство Науки и Образования Азербайджана, г.
Баку

Шатинова М.И., Гараева А.Р., Мамедова Г.М., Нагиева Ш.Ф., Гаджиева Л.Й. Синтез
функциональных производных 3-алкил(арил)-5-аминометилизоксазола

Институт Полимерных Материалов Министерство Науки и Образования Азербайджана, г. Сумгаит

Дробяз Е.А., Андрияшук В.Е. Формирование коррозионностойких покрытий с
использованием технологии высокоскоростной наплавки

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Расулов Ч.К., Шахмурадов С.Т., Мамедова А.М., Гейдарли Г.З., Мовсумова А.Х.
Взаимодействие пара-хлорфенола с циклодимерами изопрена в присутствии цеолит-
содержащего катализатора

Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования
Азербайджанской Республики

Знаменщикова С.Е., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.Г. Композиционные покрытия на
основе никеля, полученные из сульфатно-хлоридного электролита

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Коваленко И.С., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.Г. Никельсодержащие композиционные
покрытия, полученные из сульфаматного электролита

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Гладышева Д.И., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.А. Исследование коррозионной
стойкости титановых сплавов в фосфатно-солевых растворах

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Turysbekova T., Kubekova S., Dalbanbay A. A polyaniline electrode modified with a copper-
phenanthroline complex

Department of chemical processes and industrial ecology, Satbayev university, Almaty, Kazakhstan