

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: «СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ
НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІПРОЛУ ТА ГАЛУАЗИТНИХ ТРУБОК З
ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИМ ДОПАНТОМ»

Виконав: студент 4-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

Дорожко Анна Сергіївна

Керівник: Третініченко В.А.
кандидат хімічних наук, старший викладач

Рецензент Козак Г.В.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « відмінно (93) »

Секретар ЕК: Третініченко В.А.
« 10 » червня 2025 р.

Київ – 2025

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1. Електропровідні полімери	6
1.2. Нанокompозитні матеріали на основі електропровідних полімерів	10
1.3. Методи дослідження властивостей електропровідних нанокompозитів	11
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	17
2.1. Реактиви та обладнання	17
2.2. Синтез поліпіролу	21
2.3. Синтез нанокompозитів поліпіролу з галуазитними нанотрубками та поверхнево активним допантом	21
2.4. Методи дослідження	24
2.4.1. pH і RedOx – метрія	25
2.5. Дослідження властивостей поліпіролу та його нанокompозитів з галуазитними нанотрубками	28
2.5.1. Термостабільність композитів поліпіролу з галуазитом	28
2.5.2. Електропровідність композитів поліпіролу з галуазитом	30
2.5.3. Дослідження адсорбційних властивостей нанокompозитів методом спектрофотометрії	33
ВИСНОВКИ	38
ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА	40

ВСТУП

Електропровідні полімери – це високо перспективні високомолекулярні сполуки, що містять комплекс цінних характеристик, завдяки якому вони можуть знайти практичне застосування в багатьох сучасних високотехнологічних галузях. Зокрема, дані матеріали не лише проводять електричний струм, але мають також гарні оптичні характеристики та часто наділені електрохімічною активністю. Ще однією з їх переваг є дешевизна і простота отримання. Також на основі електропровідних полімерів легко отримати гібридні нанокompозити, поєднуючи їх з неорганічними наповнювачами. Враховуючи той факт, що багато електропровідних полімерів наділені поганою механічною якістю, формування на їх основі композиційних матеріалів може, в певній мірі, покращити їх перероблюваність. Загалом, синергетичні ефекти композитів на основі провідних полімерів можуть забезпечити їм широке застосування в електротехніці, електроніці та оптоелектроніці [1].

Провідні полімери відрізняються від традиційних електропровідних матеріалів, таких як метали, тим, що вони належать до органічних сполук, що можуть проводити електричний струм, але при цьому характеризуються меншою масою та їх простіше переробляти, формуючи різні вироби. В деяких випадках, дані полімери можуть проводити струм не гірше, ніж такі метали, як мідь. При цьому дані полімери досить просто модифікувати хімічними методами, що відкриває можливість керування їх властивостями.

В роботі детально досліджено поліпірол – це один з популярних електропровідних полімерів. Його достатньо легко синтезувати. Він характеризується хорошою електропровідністю і хімічною стабільністю. Даний матеріал може знайти використання в батареях, антикорозійних покриттях, а також при створенні хімічних сенсорів [2]. Проте чистий

поліпірол має деякі недоліки. Наприклад, він досить крихкий і погано переробляється. Тому більш перспективними матеріалами можуть виявитися нанокompозити на його основі. Як такий матеріал ми використовували галуазит – це природній мінерал, який в нашому випадку перебував у формі нанотрубок. Він є екологічно чистим матеріалом з великою питомою поверхнею. Поєднуючи даний мінерал з органічними полімерами, можна отримати матеріали з високою адсорбційною ємністю та термостабільністю. Також важливим фактором є його відносно невисока вартість. Такі композити можуть знайти застосування в хімічній сенсориці, в адсорбційній очистці стічних вод від деяких барвників і солей важких металів тощо.

Обраною темою дипломної роботи є «Синтез та дослідження електропровідних нанокompозитів поліпіролу та галуазитних трубок з поверхнево активним допантом». Мета полягала в отриманні нових функціональних матеріалів, які поєднують в собі електропровідність органічного полімеру з адсорбційними та структурними перевагами неорганічного наповнювача. Особливу увагу було приділено вивченню електропровідних і адсорбційних властивостей композитів та оцінці їх термостабільності. Поверхнево активний допант, який був використаний у роботі, виконував роль стабілізатора під час полімеризації та сприяв кращому розподілу полімеру по поверхні галуазитних нанотрубок. Його використання дозволило підвищити однорідність полімерного покриття.

У межах поставленої мети були окреслені такі основні завдання:

1. Опрацювати наукову літературу та узагальнити відомі дані з обраної теми.
2. Синтезувати нанокompозити при різних співвідношеннях пірол/галуазитні нанотрубки.

3. Вивчити перебіг полімеризації піролу в різних умовах із використанням рН- і RedOx-метрії.

4. Вивчити фізико-хімічні властивості отриманих нанокompозитів, включаючи термостабільність, електропровідність та перевірити їх адсорбційну ефективність по відношенню до деяких сполук органічної і неорганічної природи.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Електропровідні полімери

Електропровідні полімери – це особливий клас високомолекулярних органічних сполук, які здатні проводити електричний струм [3]. Дані сполуки поєднують у собі гнучкість і легкість традиційних полімерів із провідними властивостями, характерними для металів. Завдяки цій унікальній комбінації характеристик, такі полімери мають значні перспективи для застосування в різних технологічних галузях [4].

За останні два десятиліття електропровідні полімери частково починають замінювати метали та напівпровідники в деяких комерційних випадках, зокрема, в накопичувачах і перетворювачах енергії, біомедицині (наноносії для доставки ліків), а також в певних електронних пристроях, таких як датчики [5]. Дослідження електропровідних полімерів, розпочаті у 1977 році, сприяли створенню нового класу матеріалів, здатних проводити електричний струм. До даних сполук належать, зокрема, поліанілін, поліацетилен, поліпірол, політіофен та інші [6].

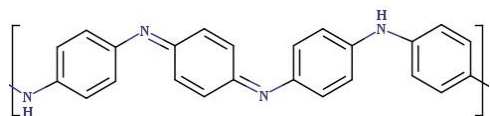


Рис. 1.1. Структурна формула поліаніліну

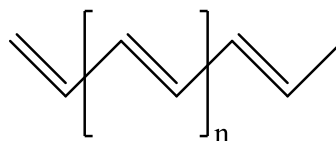


Рис. 1.2. Структурна формула цис-поліацетилену

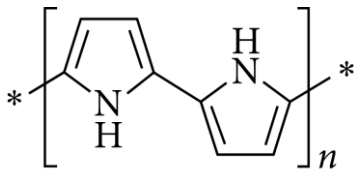


Рис. 1.3. Структурна формула поліпіролу

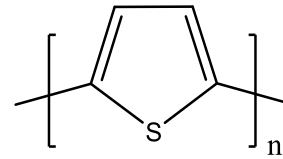


Рис. 1.4. Структурна формула політіофену

Поліпірол (ПП), органічний полімер, отриманий з піролу шляхом хімічної окиснювальної полімеризації, може знайти використання в електроніці, оптиці, біології та медицині [7] ПП належить до перших електропровідних полімерів, що були отримані. У 1963 році Д. Е. Вайс і його співробітники виявили, що допований йодом ПП демонструє хорошу електропровідність. Вперше поліпірол був отриманий шляхом хімічного окислення піролу з використанням пероксиду водню [8,9].

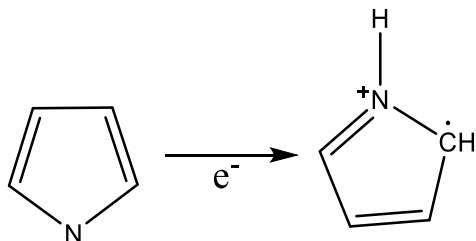
Зазвичай ПП має вигляд чорного порошку і в недопованому стані електричний струм не проводить [10]. Демонструє постійний опір $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [11].

Отримання ПП є досить простим процесом, що потребує дешевих і доступних вихідних сполук. Поліпірол і споріднені з ним полімери використовуються в електронних пристроях, хімічних датчиках, каталітичних системах для паливних елементів і в літійових акумуляторах (як електрод) [12].

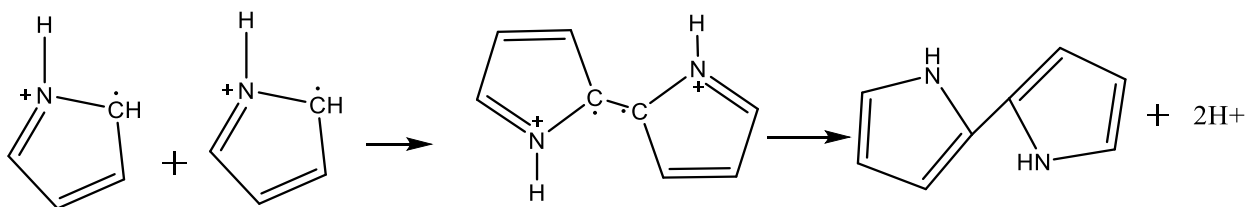
Полімеризація піролу базується на механізмі, відомому як «окиснювальна димеризація мономеру», який включає кілька етапів. На початку відбувається окислення окремих молекул піролу з формуванням позитивно заряджених радикалів. Далі, ці радикали з'єднуються між собою,

утворюючи димер. Димер втрачає два протони і легше піддається окисненню, ніж початковий мономер. Полімерний ланцюг зростає шляхом приєднання нових позитивно заряджених радикалів мономеру до позитивно зарядженого радикала вже існуючого олігомеру [13, 14].

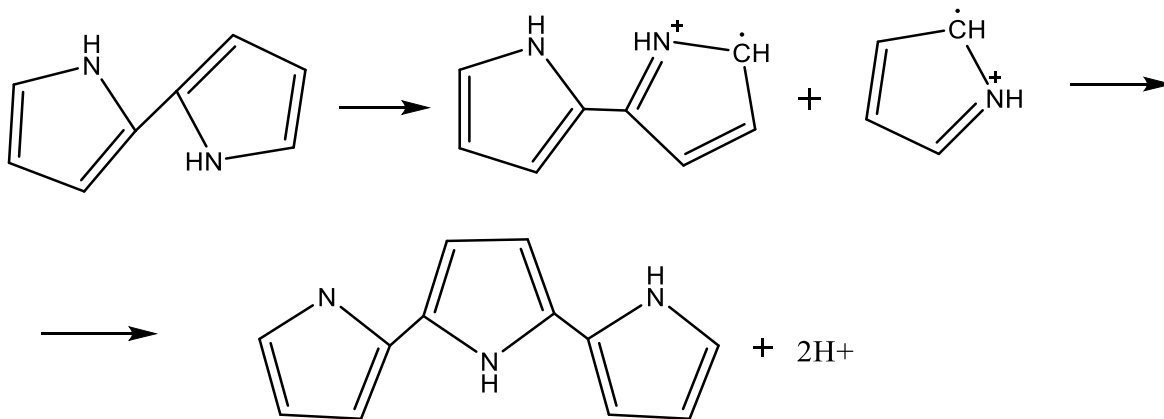
1. Окиснення мономеру:



2. Димеризація катіон-радикалів:



3. Ріст макроланцюгів:



У провідних полімерах перенесення заряду є складним процесом, який залежить від того, як заряджені частинки взаємодіють з молекулами полімеру. Ключовим поняттям для розуміння цієї взаємодії є утворення поляронів і біполяронів. Ці стани важливі для визначення електронних властивостей матеріалу, а їх вивчення допомагає зрозуміти природу електропровідності в органічних речовинах [15,16]

Коли в нейтральний полімер додається електрон або «дірка» (яка є відсутністю електрона), він не залишається вільним, як у звичайному неорганічному матеріалі. Замість цього, електрон «застрягає» в певній області полімерного ланцюга, викликаючи деформацію електронної густини. Це веде до утворення зарядженої квазічастинки – полярона [17]

Полярон — це електрон або дірка, які взаємодіють із коливаннями молекул у полімері, спричиняючи локальне спотворення електронної густини, що в результаті веде до зміни електронної структури матеріалу та зменшує загальну енергію системи. Така взаємодія зменшує рухомість полярона в порівнянні з вільними електронами в металах [18].

Поляронні стани розташовуються всередині забороненої зони полімеру (це область енергетичних рівнів у матеріалі, в якій електрони не можуть перебувати), тобто вони змінюють електронну структуру матеріалу та впливають на його провідність. Саме існування поляронів пояснює, чому провідні полімери можуть проявляти електропровідні властивості навіть у частково допованому стані.

Якщо в полімер додається ще один електрон (або дірка) поруч із вже існуючим поляроном, ці два заряди можуть взаємодіяти між собою та з молекулами, утворюючи біполярон, який є більш стабільним, ніж індивідуальні полярони, оскільки така взаємодія є енергетично вигідніша для системи [19,20].

Головна особливість біполяронів полягає в тому, що вони змінюють електронну структуру полімеру ще сильніше, ніж полярони. Біполяронні рівні зазвичай розташовуються ближче до країв валентної зони та зони провідності, а при високій концентрації вони можуть формувати суцільну зону станів. Це пояснює, чому полімери в повністю допованому стані можуть проявляти металоподібну електропровідність [21].

У спрощеній моделі цей процес можна описати так:

- полярон - поява локального спотворення енергетичних рівнів в атомах макромолекул, утворення нових енергетичних станів усередині забороненої зони, зменшення рухливості заряджених частинок;
- біполярон - стабільніше поєднання двох заряджених частинок, потенційно ширша зона провідності, вища електропровідність [22,23].

1.2. Нанокompозитні матеріали на основі електропровідних полімерів

Комбінування наноматеріалів з електропровідними полімерами дозволяє створити нанокompозити з покращеними фізичними, електричними та механічними властивостями, такими як провідність, розчинність та магнітні властивості. Ці системи привертають значну увагу оскільки можуть знайти широке практичне застосування в різноманітних галузях, включаючи суперконденсатори, батареї, системи перетворення енергії, каталізатори та датчики [24].

Часто для формування композитів з електропровідними полімерами використовують різні вуглецеві матеріали (вуглецеві нанотрубки, графен, сажу) або оксиди металів [25].

В багатьох випадках композити мають вищу ємність зберігання заряду та в них швидше переносяться електрони, а це є запорукою покращення

електрохімічних характеристик в порівнянні з чистими провідними полімерами [26].

Використання матеріалів з високою площею поверхні, таких як вуглецеві нанотрубки або графен, збільшує доступну площу для зберігання заряду, що сприяє підвищенню ємності [27].

За останні роки галуазитні нанотрубки (ГНТ) приваблюють значний інтерес, як перспективні наповнювачі для поліпшення властивостей полімерів. Хімічна формула галуазиту: $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}] \times nH_2O$, де $n = 0-4$ [28].

Галуазит був вперше запропонований Бертьє у 1826 р. Даний матеріал, який зазвичай має білий колір, добувають з природних осадових порід і легко переробляють на порошок. Він має декілька типових морфологій, таких як сферичні, пластинчасті та трубчасті частинки. Серед них трубчаста структура (ГНТ) є найпоширенішою та найціннішою оскільки характеризуються високорозвиненою поверхнею і надзвичайно високою міцністю та добре підходять для формування різноманітних композитів з органічними полімерами [29, 30]. Довжина ГНТ коливається від 100 до 2000 нм, з внутрішнім діаметром 10 - 30 нм, а зовнішнім діаметром 30 - 50 нм. Він містить велику кількість гідроксильних груп, розташованих між шарами і на поверхні [31].

1.3. Методи дослідження властивостей електропровідних нанокompозитів

Властивості електропровідних нанокompозитів, які поєднують у собі органічний полімер та неорганічні нанонаповнювачі, сильно залежать від їх складу. Тому використання різних фізико-хімічних методів дослідження дає

змогу не лише охарактеризувати поведінку матеріалу в різних умовах, а й оптимізувати його склад та спосіб синтезу для досягнення потрібних властивостей. Основні методи дослідження можна умовно поділити на кілька категорій відповідно до типу досліджуваних властивостей: структурні (ІЧ-спектрометрія), морфологічні (електронна мікроскопія), електричні (електропровідність), термічні (термогравіметричний аналіз), хімічні (рН- і RedOx-метрія) та поверхнево-адсорбційні (спектральне дослідження).

ІЧ- спектроскопія.

Це один із найпоширеніших та найширше використовуваних спектроскопічних методів, що дозволяє виявити функціональні групи в складі речовини і підтвердити природу отриманої сполуки. Під час опромінення зразка інфрачервоним випромінюванням відбувається поглинання енергії певними хімічними зв'язками, що фіксується у вигляді характеристичного спектра. Кожна функціональна група має свою область поглинання, тому за спектром можна зробити висновки про будову матеріалу. Метод інфрачервоної спектроскопії проводиться за допомогою приладу, який називається ІЧ-спектрофотометром. Якби в межах цієї роботи додатково проводився ІЧ-спектроскопічний аналіз композитів на основі поліпіролу, галуазитних нанотрубок і поверхнево-активного допанту, це дозволило б точніше визначити, як саме відбувається взаємодія між компонентами. Наприклад, у спектрі поліпіролу очікувалось би побачити характерні смуги, що відповідають коливанням $C=N$, $C-C$, а також $N-H$ зв'язків [32, 33].

Скануюча електронна мікроскопія (SEM)

Цей метод є одним з найважливіших методів дослідження морфології матеріалів, особливо нанокомпозитів. Його основною перевагою є можливість побачити мікро- і наноструктуру зразка з високим розширенням. Поверхню

покритого металом (зазвичай, золотом) зразка сканують сфокусованим пучком електронів, а спеціальні детектори реєструють вторинні або відбиті електрони, формуючи детальне зображення з рельєфом і структурою. Даний метод дозволяє оцінити якість плівки на поверхні наночастинок в композиті. Це дуже важливо, оскільки від якості плівки сильно залежить електропровідність і адсорбційна ємність матеріалу. Якщо наночастинки або нанотрубки злипаються в окремі агломерати це може погіршити такі характеристики. Крім того, цей метод досліджень дає змогу візуально оцінити розміри, форму та орієнтацію частинок, а також якість контакту між полімером і наповнювачем. За допомогою цього методу можна також побачити пористість, тріщини або дефекти на поверхні, що важливо для аналізу стабільності матеріалу[34].

Визначення електропровідності двохелектродним методом.

Це найпростіший спосіб оцінити електропровідність матеріалу. Суть цього методу полягає в тому, що до зразка підключають два електроди, через які подається електричний струм, і фіксується падіння напруги. Потім за законом Ома розраховується опір зразка, а з урахуванням його геометричних параметрів (площа перерізу та товщина) — електропровідність.

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A}$$

Закон Ома

де: σ – електропровідність (См/см)

R – Електричний опір (Ом)

L – відстань між електродами (м)

A – площа поперечного перерізу зразка (м²)

Даний метод підходить лише для слабо провідних зразків з провідністю меншою за 10^{-3} См/см, оскільки для високо провідних матеріалів він дає занижені результати через контактний опір.

Двохелектродний метод зручний для аналізу композитів у вигляді таблеток, плівок або спресованих порошків. Він зазвичай підходить для вимірювання провідності в межах приблизно від 10^{-10} до 10^{-3} См/см [35].

Визначення електропровідності чотирьох електродним методом.

Цей метод є більш точним для встановлення електропровідності відносно добре провідних зразків в порівнянні з двохелектродним. Чотирьох електродний метод найкраще підходить для матеріалів з провідність більшою за 10^{-3} См/см [36].

Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричний аналіз (ТГА) — це метод, який дозволяє дослідити, як змінюється маса зразка під час його нагрівання, тобто, ним можна встановити термостабільність матеріалу. Суть у тому, що зразок поступово нагрівають у контрольованих умовах, а прилад фіксує втрату маси при кожному підвищенні температури. Таким чином можна зрозуміти, з яких компонентів складається зразок, коли саме вони починають розкладатися, і наскільки стабільним є матеріал загалом. У випадку з електропровідними нанокompозитами цей метод допомагає оцінити термостійкість полімерної матриці, вплив наповнювача на загальну стабільність, а також наявність залишкових речовин після синтезу. Наприклад, якщо композит містить неорганічні наночастинки, як в даній роботі галузитні нанотрубки, вони, як правило, не розкладаються, тому їх залишкова маса після нагрівання дає змогу визначити, скільки саме полімеру було у зразку, так як він повністю вигоріє.

Цей метод дозволяє встановити температуру початку деструкції полімерних ланцюгів [37].

рН і RedOx - метрія

рН-метрія використовується для вимірювання кислотності реакційного середовища. У випадку полімеризації піролу це особливо важливо, бо в ході реакції відщеплюються іони H^+ , що веде до підкислення реакційного об'єму. Якщо в реакції беруть участь ще й неорганічні наповнювачі, як галуазит, або поверхнево-активні допанти, вони можуть по-своєму впливати на кислотно-основний баланс — наприклад, частково нейтралізувати кислоту або утворювати додаткові комплекси. Тому рН-метрія допомагає встановити вплив конкретного компонента на процес полімеризації піролу [38].

RedOx-метрія, у свою чергу, дозволяє оцінити загальний окисно-відновний потенціал системи. Цей показник важливий при роботі з окисниками, як, наприклад, ферум (III) хлорид ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), який в роботі використовується для ініціювання полімеризації піролу. Спостерігаючи за змінами RedOx-потенціалу, можна зробити висновки про активність окисника, швидкість реакції та встановити закінчення процесу. На початку полімеризації потенціал є досить високим, проте з часом він знижується через вичерпування в реакційному середовищі Fe^{3+} (відновлення до Fe^{2+}).

Метод поверхневої адсорбції.

Використовують для дослідження взаємодії нанокompatитів із різними речовинами та їх адсорбційної ємності по відношенню до різних сполук. Суть методу полягає в тому, що до зразків додають розчини певної сполуки (наприклад, барвнику) з відомою концентрацією і спостерігають спектральним методом (УФ-видима спектроскопія), як змінюється ця концентрація з часом. Якщо речовина активно поглинається матеріалом, то його вміст у розчині зменшується, і це можна точно зафіксувати за допомогою

спектрофотометрії. Найкраще для цих цілей використовувати деякі органічні барвники, які добре розчиняються у воді та мають характеристичні спектри з чіткими інтенсивними піками поглинання у УФ-видимому діапазоні.

Спектрофотометр реєструє, наскільки розчин поглинає світло при певній довжині хвилі, і таким чином дозволяє побачити, наскільки ефективно проходить адсорбція. У випадку електропровідних нанокомпозитів цей метод допомагає оцінити адсорбційну ємність матеріалу, тобто його здатність адсорбувати й утримувати молекули з навколишнього середовища. Це важливо якщо такий матеріал планується використовувати в фільтрах [39, 40].

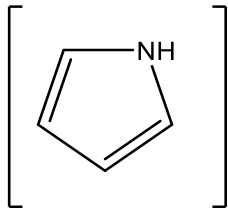
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Реактиви та обладнання

Синтез та властивості електропровідних нанокompозитів поліпіролу та галуазитних трубок з поверхнево активним допантом було проведено у відділі хімії функціональних матеріалів Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України. Робота виконана у групі д.х.н., професора Пуда О.А.

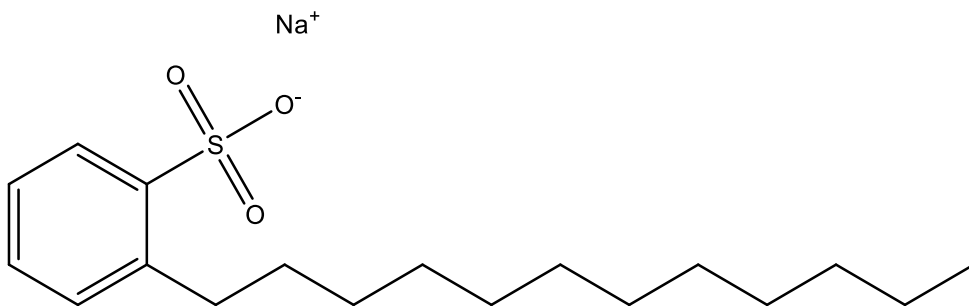
Для синтезу були використані такі реактиви:

1) Пірол



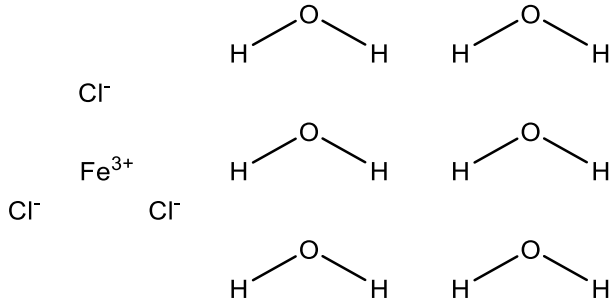
Виробник «Укроргсинтез», якість - хімічно чистий. Використаний без попередньої обробки.

2) Додецилбензолсульфонат натрію (>95%)



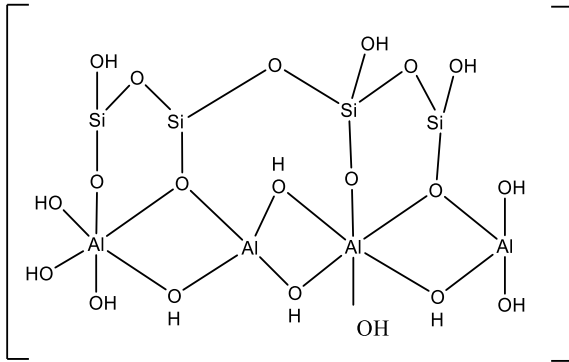
Виробник «ТСL». Використаний без попередньої обробки.

3) Ферум (III) хлорид гексагідрат



Виробник «Sigma-Aldrich», якість – чистий. Використаний без попередньої обробки.

4) Мінерал галуазит у формі нанотрубок:



Виробник «Applied Minerals». Використаний без попередньої обробки.

За допомогою апарату Greisinger GMH 5530 (рис. 2.1.) спостерігали за процесами полімеризації контролюючи рівень рН середовища та його RedOx-потенціал. Цей пристрій одночасно вимірює зміну рН, окисно-відновний потенціал і температуру в реакційному середовищі.



Рис. 2.1. рН- і RedOx–метр «Greisinger GMH 5530»

Термостабільність зразків вивчена методом термогравіметрії за допомогою дериватографа MOM D-1500 «Paulik & Erdey» (рис. 2.2.). Цей прилад для комплексного термічного аналізу, який дозволяє одночасно реєструвати зміну маси зразків під час нагрівання або охолодження, фіксує екзо- та ендотермічні ефекти у порівнянні з стандартом і відображає швидкість втрати маси. Пристрій працює в діапазоні температур 25-900 °С, зі швидкістю нагріву 14 °С/хв в повітряній атмосфері. Має високу чутливість, що дає змогу фіксувати навіть незначні масові втрати.



Рис. 2.2. Дериватограф «Paulik & Erdey»

За допомогою приладу Щ402-М1 (рис. 2.3.) вивчали електропровідність поліпіролу з галуазитними нанотрубками двоелектродним методом.

Пристрій дозволяє визначити електричний опір зразків, що дає можливість оцінити їхню провідність.



Рис. 2.3. Кондуктометр «Щ402-М1»

За допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-3600i Plus (рис. 2.4.) вивчали процеси адсорбції барвників. Пристрій вимірює зміну оптичної густини розчинів у широкому спектральному діапазоні, що дозволяє оцінити ефективність адсорбції.



Рис. 2.4. Спектрофотометр «Shimadzu UV-3600i Plus»

2.2. Синтез поліпіролу

Таблиця 2.1. Склад реакційної суміші при отриманні чистого поліпіролу

Реактив	М (г/моль)	Маса (г)	Кількість речовини (моль)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	270,295	0,826	0,00305
NaДБС	348,48	1,37	0,003933
Пірол	67,09	0,088	1

В бюкс внесли 0,088 г піролу, 1,37 г NaДБС та додали 190 г води і перемішували 30 хв. Далі цей розчин витримали в термостатичній комірці до охолодження при 5°C. У окремій ємності в 10 г води розчинили 0,826 г ферум (III) хлориду. Потім у отриманий розчин занурили рН, редокс та температурні електроди, додали розчин окисника і почали знімати зміни параметрів реакційного середовища. Експеримент в термостаті Huber з новими (Hamilron) і Sentek електродами. Після отримання композит був очищений діалізом на целофановій мембрані відносно 1 л дистильованої води. Процес з магнітною мішалкою. Швидкість перемішування: 250 г/хв. Температура, при якій відбувалася полімеризація (в комірці) становила близько 5°C.

2.3. Синтез нанокompозитів поліпіролу з галуазитними нанотрубками та поверхнево активним допантом

Синтез нанокompозитів проводили при чотирьох різних співвідношеннях [пірол]/[галуазит]: 1) 10/90%; 2) 20/80%; 3) 30/70%; 4) 40/60%. Так як поліпірол є електропровідним полімером, а галуазит навпаки – діелектриком, зміна їх співвідношення була спрямована на пошук

оптимального балансу між електропровідністю, характерною для цього полімера та важливими властивостями мінералу.

Таблиця 2.2 Склад реакційної суміші при отриманні нанокompозиту поліпіролу у співвідношенні 10/90%

Реактив	М (г/моль)	Маса (г)	Кількість речовини (моль)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	270,295	0,2065	7,64·10 ⁻⁴
NaДБС	348,48	0,343	9,84·10 ⁻⁴
Пірол	67,09	0,022	3,28·10 ⁻⁴
Галуазит	-	0,2	-

В бюкс внесли 0,022 г піролу, 0,2 г галуазиту, 0,343 г NaДБС та додали 48 г води і перемішували 30 хв. Далі цей розчин витримали в термостатичній комірці до охолодження при 5°C. У окремій ємності в 2 г води розчинили 0,2065 г ферум (III) хлориду.

Таблиця 2.3 Склад реакційної суміші при отриманні нанокompозиту поліпіролу у співвідношенні 20/80%

Реактив	М (г/моль)	Маса (г)	Кількість речовини (моль)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	270,295	0,2065	7,64·10 ⁻⁴
NaДБС	348,48	0,343	9,84·10 ⁻⁴
Пірол	67,09	0,022	3,28·10 ⁻⁴
Галуазит	-	0,088	-

В бюкс внесли 0,022 г піролу, 0,088 г галуазиту, 0,343 г NaДБС та додали 48 г води і перемішали 30 хв. Далі цей розчин витримували в термостатичній комірці до охолодження при 5°C. У окремій ємності в 2 г води розчинили 0,2065 г ферум (III) хлориду.

Таблиця 2.4 Склад реакційної суміші при отриманні нанокompозиту поліпіролу у співвідношенні 30/70%

Реактив	М (г/моль)	Маса (г)	Кількість речовини (моль)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	270,295	0,3098	11,46·10 ⁻⁴
NaДБС	348,48	0,5143	14,76·10 ⁻⁴
Пірол	67,09	0,033	4,92·10 ⁻⁴
Галуазит	-	0,077	-

В бюкс внесли 0,033 г піролу, 0,077 г галуазиту, 0,5143 г NaДБС та додали 72 г води і перемішували 30 хв. Далі цей розчин витримували в термостатичній комірці до охолодження при 5°C. У окремій ємності в 3 г води розчинили 0,3098 г ферум (III) хлориду.

Таблиця 2.5 Склад реакційної суміші при отриманні нанокompозиту поліпіролу у співвідношенні 40/60%

Реактив	М (г/моль)	Маса (г)	Кількість речовини (моль)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	270,295	0,413	0,00153
NaДБС	348,48	0,6858	0,001968
Пірол	67,09	0,044	0,044
Галуазит	-	0,066	0,066

В бюкс внесли 0,044 г піролу, 0,066 г галуазиту, 0,6858 г НаДБС та додали 95 г води і перемішували 30 хв. Далі цей розчин витримали в термостатичній комірці до охолодження при 5°C. У окремій ємності в 5 г води розчинили 0,413 г ферум (III) хлориду.

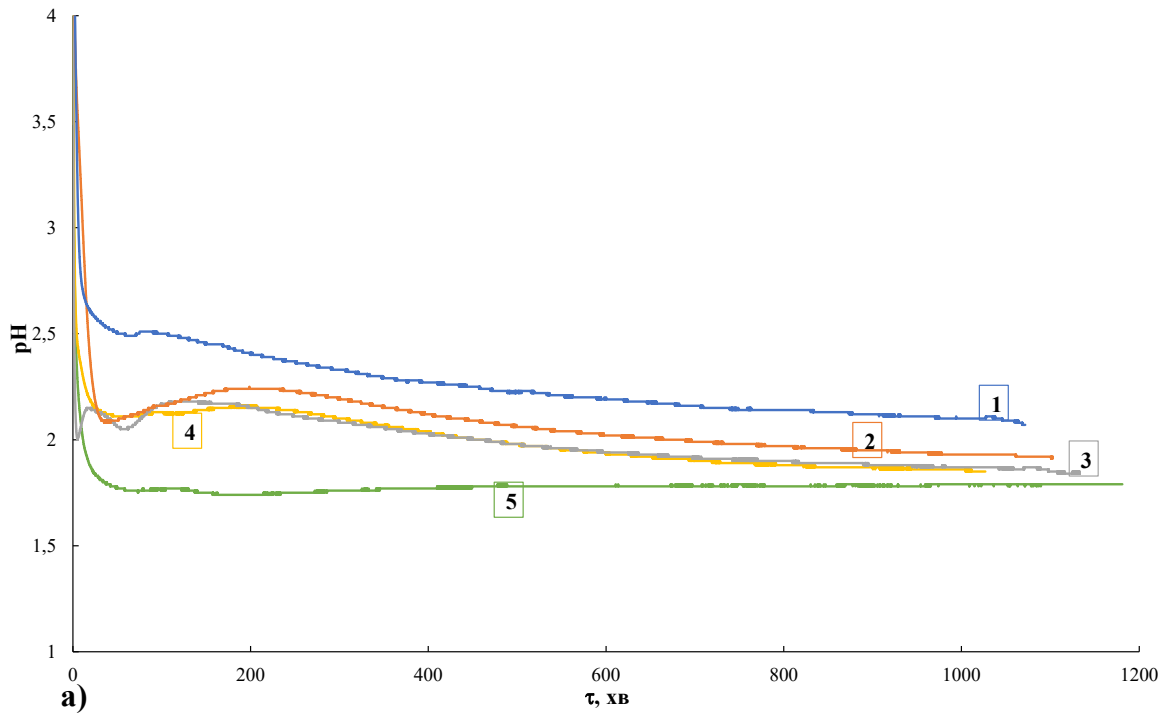
В дисперсійні середовища занурили рН, редокс та температурні електроди, додали розчин окисника і почали знімати зміни параметрів реакційного середовища. Експеримент в термостаті Huber з новими (Hamilron) і Sentek електродами. Після отримання композитів вони були очищені діалізом на целофановій мембрані відносно 1 л дистильованої води. Процес з магнітною мішалкою. Швидкість перемішування: 250 rpm. Температури, при якій велася полімеризація (в комірці) $\approx 5^{\circ}\text{C}$

2.4. Методи дослідження

Для вивчення процесу формування нанокompозитів у реальному часі було застосовано інструментальні методи, що дозволяють відстежувати зміну параметрів реакційного середовища під час полімеризації. Зокрема, використання рН- і RedOx-метрії надало можливість фіксувати динаміку зміни кислотно-основного балансу та окисно-відновного потенціалу, що є інформативними індикаторами хімічного перебігу реакції. Такий підхід дозволяє не лише контролювати сам процес синтезу, а й робить можливим оцінку впливу різних умов і компонентів на ефективність полімеризації піролу.

2.4.1. рН і RedOx – метрія

Для аналізу проходження полімеризації композитів використовувалися рН-метрія та RedOx-метрія. Результати моніторингу реакційних середовищ наведені на рис. 2.5.



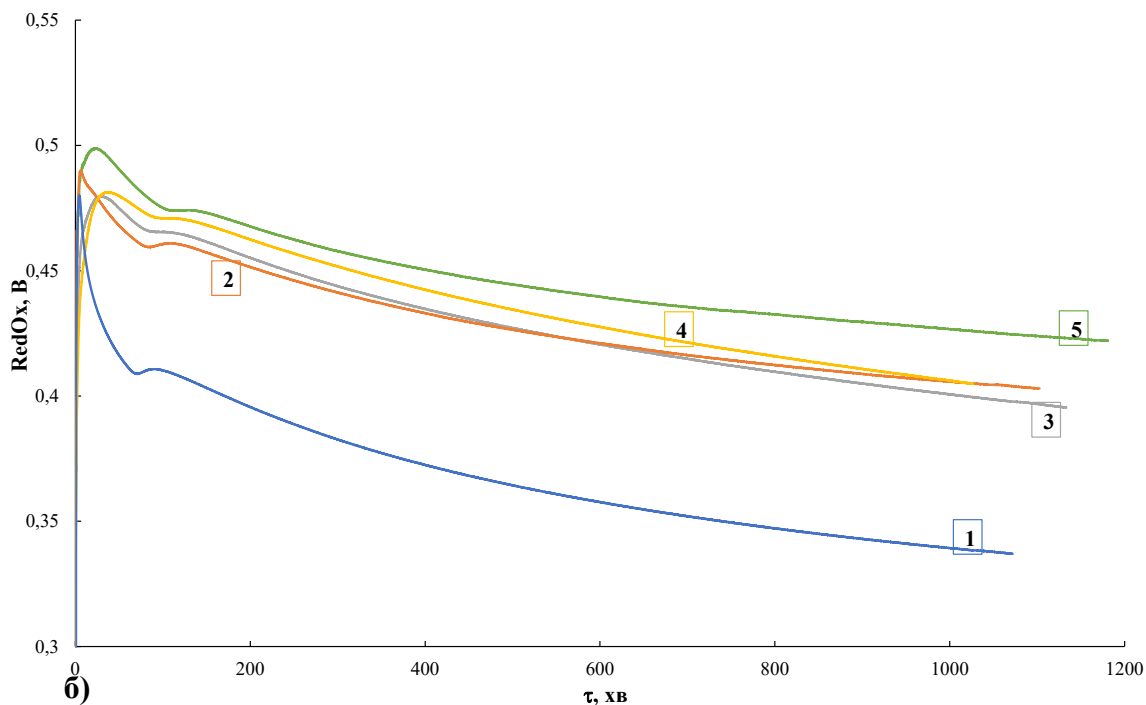


Рис 2.5. Зміна рН (а) та RedOx-потенціалу (б) у процесі полімеризації піролу в присутності ферум (III) хлориду гексагідрату ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), поверхнево-активного допantu NaДБС та галуазитних нанотрубок, що проводилась у термостаті при температурі приблизно 5°C . Полімеризація відбувалась за співвідношенням $[\text{пірол}]/[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1/2,33$ (моль) та $[\text{пірол}]/[\text{NaДБС}] = 1/3$ (моль), при масовій частці піролу $0,044\%$ і концентрації $0,00656$ моль/л у всіх зразках. Зразки відрізняються співвідношенням піролу та ГНТ: 1) зразок 1 — $0,022$ г піролу + $0,2$ г ГНТ; 2) зразок 2 — $0,022$ г піролу + $0,088$ г ГНТ; 3) зразок 3 — $0,033$ г піролу + $0,077$ г ГНТ; 4) зразок 4 — $0,044$ г піролу + $0,066$ г ГНТ; 5) зразок 5 — $0,088$ г піролу, без додавання ГНТ.

Під час полімеризації піролу у присутності окисника ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), допantu (NaДБС) та галуазитних нанотрубок (ГНТ) спостерігається характерна зміна рН, яку спричиняють хімічні процеси в системі. З отриманих кривих видно, що на початковому етапі спостерігається різке зниження рН в

усіх випадках, яке пояснюється відщепленням протонів H^+ у результаті окиснення піролу до поліпіролу. Цей ефект найбільш виражений у зразку 5, який не містить галуазитних нанотрубок. У даному випадку середовище швидше і більш сильно підкислюється. Також можна відмітити, що в інших зразках, які містять галуазитні нанотрубки (зразки 1–4), кінцевий рівень рН є вищим, а це вказує на певний рівень адсорбції іонів H^+ негативно зарядженою поверхнею ГНТ. Порівнюючи криві наприкінці реакцій можемо спостерігати найвищий рН у першому зразку, в якому співвідношення піролу/галуазиту (10/90%), підтверджує ефективну адсорбцію іонів H^+ поверхнею галуазиту. В цілому збільшення концентрації галуазитних нанотрубок в системі сприяє меншій кислотності середовища, що пояснюється його здатністю до взаємодії з протонами. Оскільки основний стрибок можна побачити на початку це свідчить про завершення основної стадії полімеризації та досягнення рівноваги в системі за досить короткий час.

Можна відмітити також характерну зміну RedOx-потенціалу, яка демонструє зміни в електрохімічних процесах реакційних середовищ. На початковому етапі RedOx-потенціал швидко зростає, що обумовлено додаванням в реакційне середовище окисника ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$).

У подальшому, після початкового піку, RedOx-потенціал у всіх випадках поступово знижується. Це пояснюється перебігом процесу окиснення піролу, що супроводжується вичерпуванням окисника (Fe^{3+}) і перетворенням його в Fe^{2+} . У зразку 5 зниження потенціалу відбувається більш суттєво порівняно зі зразками, що містять ГНТ, що обумовлено більш швидким і інтенсивним окисненням піролу в цьому випадку. У випадку композитів (зразки 1–4) кінцеві значення RedOx-потенціалу є вищими, що може говорити про менш повне вичерпування окисника в реакційному середовищі, можливо, через часткове блокування його галуазитними нанотрубками.

2.5. Дослідження властивостей поліпіролу та його нанокompозитів з галуазитними нанотрубками

Для комплексного аналізу властивостей синтезованих нанокompозитів на основі поліпіролу та галуазитних нанотрубок було проведено низку досліджень, що включають вивчення їх термостабільності, електропровідності та адсорбційної здатності. Термогравіметричний аналіз дозволяє оцінити термостабільність матеріалів і встановити етапи їх термічного розкладу. Вимірювання електропровідності допомагає визначити їх здатність до проведення електричного струму. Адже робота має акцент саме на електропровідність полімеру і його композитів. Адсорбційні дослідження, проведені за допомогою УФ-видимої спектрофотометрії, дозволяють оцінити ефективність матеріалів у вилученні забрудників із водних середовищ. Сукупність цих методів надає повне уявлення про практичну цінність та функціональність отриманих нанокompозитів.

2.5.1. Термостабільність композитів поліпіролу з галуазитом

Дериватограф був використаний для вимірювання зміни маси зразків поліпіролу та його композитів з галуазитом, що дозволило нам визначити їхню термостабільність. На рис. 2.6 наведено отримані термогравіметричні криві.

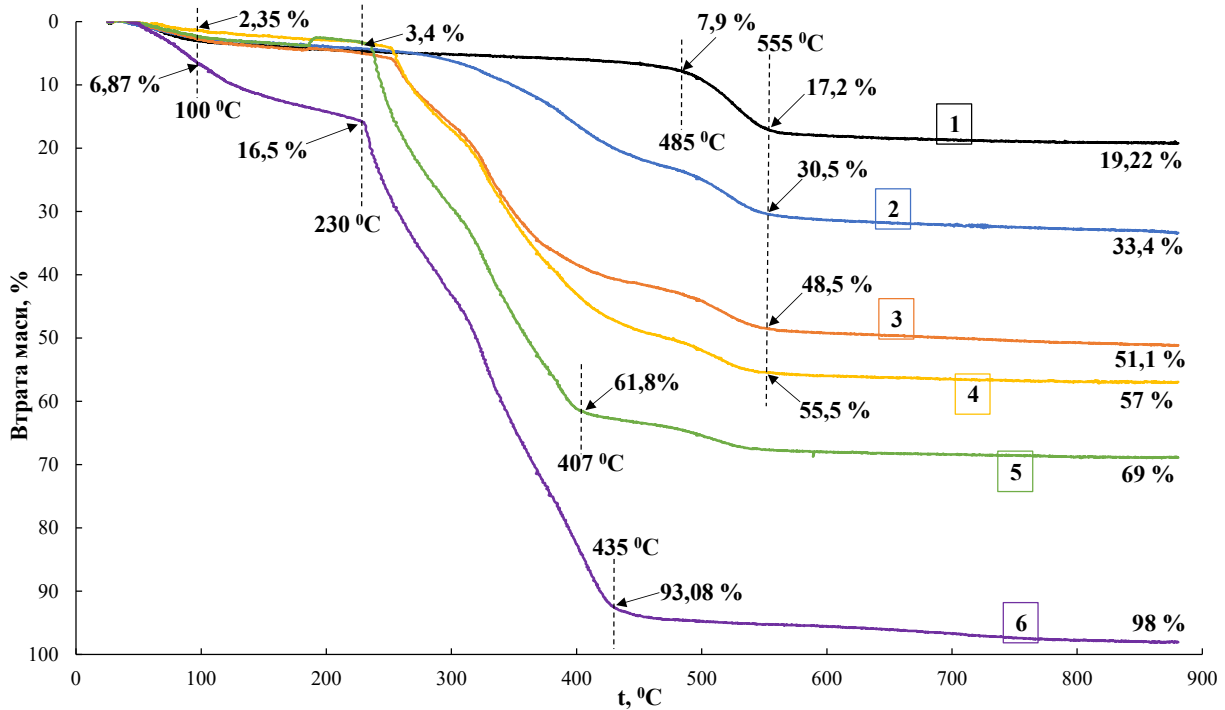


Рис. 2.6. Криві втрати маси серії композитів ПП-ДБС/ГНТ отримані при нагріві зразків від кімнатної температури до ~ 900 °C в повітряній атмосфері зі швидкістю нагрівання $13-14$ °C/хв: 1) чистий ГНТ; 2) композит 1 (0,022 г піролу + 0,2 г ГНТ); 3) композит 2 (0,022 г піролу + 0,088 г ГНТ); 4) композит 3 (0,033 г піролу + 0,077 г ГНТ); 5) композит 4 (0,044 г піролу + 0,066 г ГНТ); 6) чистий ПП (зразок 5) (0,088 г піролу, без ГНТ).

Термогравіметричний аналіз дає змогу оцінити термічну стабільність поліпіролу та його композитів, а також визначити механізми термічного розкладання синтезованих зразків. Розглянемо спочатку галуазит (рис. 2.6 крива 1). Як видно, він не піддається значному термічному розкладу адже є алюмосилікатним матеріалом, проте певна втрата маси (до 20 %) присутня через значний вміст в його складі води. Так, на першому етапі, при нагріві до $100-120$ °C, відбувається втрата маси на рівні 6,87%, яка пов'язана з випаровуванням води з поверхні нанотрубок. При подальшому нагріві

спостерігається спочатку незначна, а після досить значна втрата маси, що обумовлено випаруванням структурально зв'язаної води та відщепленням гідроксильних груп. Загалом, після 555 °C крива стабілізується, і подальших значних втрат маси не спостерігається. Загальна втрата маси ГНТ складає $\approx 19,22\%$.

Стосовно композитів то криві демонструють поступову втрату маси з підвищенням температури, що є наслідком різних стадій термодеструкції компонентів. На початковому етапі до ~ 150 °C спостерігається незначна втрата маси $\sim 1,96$ – $6,42$, що вірогідно пов'язано з випаруванням адсорбованої води. У діапазоні температур 250–350 °C відбувається більш суттєва втрата маси $\sim 8,38$ – $15,37\%$, яка свідчить про деструкцію залишкових органічних домішок та початковий розклад поліпіролу. Основний етап розкладу поліпіролу спостерігається в інтервалі 400–500 °C, де йде значне зменшення маси зразків. Всі зразки нанокompозитів (рис. 2.6 криві 2, 3, 4, 5) не піддаються повній деструкції адже галуазит, що входить до їх складу, не розкладається і залишається в тиглі.

2.5.2. Електропровідність композитів поліпіролу з галуазитом

Електропровідність синтезованих композитів значною мірою залежала від ступеня очистки зразків, оскільки залишки домішок, зокрема додецилбензенсульфонату натрію (NaДБС), впливали на структуру композиту та рівень електропровідності. Дослідження проводилося для двох серій зразків: очищених лише діалізом відносно води (таблиця 2.6) і додатково промитих етанолом (таблиця 2.7), який краще видаляє органічні залишкові домішки.

Таблиця 2.6. Визначення електропровідності зразків очищених діалізом

№	Зразок	Умови отримання зразку	Вимірні параметри	Електропровідність, См/см
1	ПП-ДБС/ГНТ, зр. 1	[пірол]/[ГНТ]=10%/90%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[НаДБС]=1/3 (моль), С(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=3,64 КОм b=2,7 мм h=1421 мкм	6,82·10 ⁻⁴
2	ПП-ДБС/ГНТ, зр. 2	[пірол]/[ГНТ]=20%/80%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[НаДБС]=1/3 (моль), С(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=5,7 КОм b=2,7 мм h=1047 мкм	3,21·10 ⁻⁴
3	ПП-ДБС/ГНТ, зр. 3	[пірол]/[ГНТ]=30%/70%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[НаДБС]=1/3 (моль), С(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=13,8 КОм b=2,7 мм h=754 мкм	9,54·10 ⁻⁵
4	ПП-ДБС/ГНТ, зр. 4	[пірол]/[ГНТ]=40%/60%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[НаДБС]=1/3 (моль), С(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=13,5 КОм b=2,7 мм h=1258 мкм	1,63·10 ⁻⁴
5	ПП-ДБС, зр. 5	[пірол]/[ГНТ]=100%/0%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[НаДБС]=1/3 (моль), С(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=23 КОм b=2,7 мм h=1014 мкм	7,7·10 ⁻⁵

Таблиця 2.7. Визначення електропровідності зразків додатково очищених етанолом

№	Зразок	Умови отримання зразку	Виміряні параметри	Електропровідність, См/см
1	ПП-ДБС/ГНТ, зр. 1 додатково очищений етанолом	[пірол]/[ГНТ]=10%/90%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[NaДБС]=1/3 (моль), C(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=219,4 Ом	3,97·10 ⁻³
			b=2,7 мм	
			h=499 мкм	
2	ПП-ДБС/ГНТ, зр. 2 додатково очищений етанолом	[пірол]/[ГНТ]=20%/80%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[NaДБС]=1/3 (моль), C(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=181,3 Ом	5,64·10 ⁻³
			b=2,7 мм	
			h=585 мкм	
3	ПП-ДБС/ГНТ, зр. 3 додатково очищений етанолом	[пірол]/[ГНТ]=30%/70%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[NaДБС]=1/3 (моль), C(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=56,4 Ом	0,0151
			b=2,7 мм	
			h=486 мкм	
4	ПП-ДБС/ГНТ, зр. 4 додатково очищений етанолом	[пірол]/[ГНТ]=40%/60%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[NaДБС]=1/3 (моль), C(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=96,2 Ом	2,29·10 ⁻³
			b=2,7 мм	
			h=126 мкм	
5	ПП-ДБС, зр. 5 додатково очищений етанолом ^(*)	[пірол]/[ГНТ]=100%/0%, [пірол]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), [пірол]/[NaДБС]=1/3 (моль), C(пірол)=0,00656 М, t _{syn} =5 °С	R=86 Ом	0,0138
			b=2,7 мм	
			h=678 мкм	

Як видно з таблиці 2.7, очищені діалізом зразки мали досить низьку електропровідність. Наприклад, провідність зразка 1 становила лише $6,82 \cdot 10^{-4}$ См/см, а для чистого поліпіролу (зр. 5) — $7,7 \cdot 10^{-5}$ См/см, що говорить

про значний вплив на даний параметр сторонніх домішок (головним чином, NaDBS), які погано розчиняються у воді.

Потім ці зразки були добре промиті етанолом. Після очищення провідність суттєво зросла. Зокрема, для чистого ПП (зразок 5) вона склала $0,0138 \text{ См/см}$. Тобто очищення етанолом дозволило більш ніж у 179 разів покращити електропровідність для даного зразку. Це свідчить про ефективне видалення із структури надлишкових комплексів, які перешкоджали формуванню якісної електропровідної перколяційної сітки в досліджених матеріалах.

Аналогічна тенденція спостерігається для всіх наноконкомпозитів. Зокрема, провідність зразка 1 зросла майже в 6 разів, 2 — в 17,5 разів, 3 — в 158, а зразок 4 у 14 разів. Вплив очищення на електропровідність особливо яскраво проявляється у зразку 3, де провідність зросла майже у 160 разів.

2.5.3. Дослідження адсорбційних властивостей наноконкомпозитів методом спектрофотометрії

Для оцінки адсорбційних властивостей синтезованих наноконкомпозитів було проведено дослідження з використанням спектрофотометра. Детально ми вивчали зміни спектральних кривих при адсорбції органічних барвників і калій бихромату, оскільки це більш зручно і інформативно для визначення динаміки перебігу процесу адсорбції. Досліджуваними сполуками були 1) метиленовий оранжевий; 2) метиленовий синій; 3) калій бихромат. Кожна з цих сполук має характеристичний спектр з інтенсивним піком поглинання в області $300\text{-}700 \text{ нм}$. Величина цього піку добре співставляється з концентрацією речовини у водному розчині. Маючи калібрувальні спектри відомих концентрацій, легко ідентифікувати концентрацію експериментального

середовища в кожен момент часу і побудувати кінетичні криві зниження концентрацій цільових сполук при їх контакті з відповідним адсорбентом. Такі кінетичні криві були отримані і вони наведені на рис. 2.7, 2.8 та 2.9.

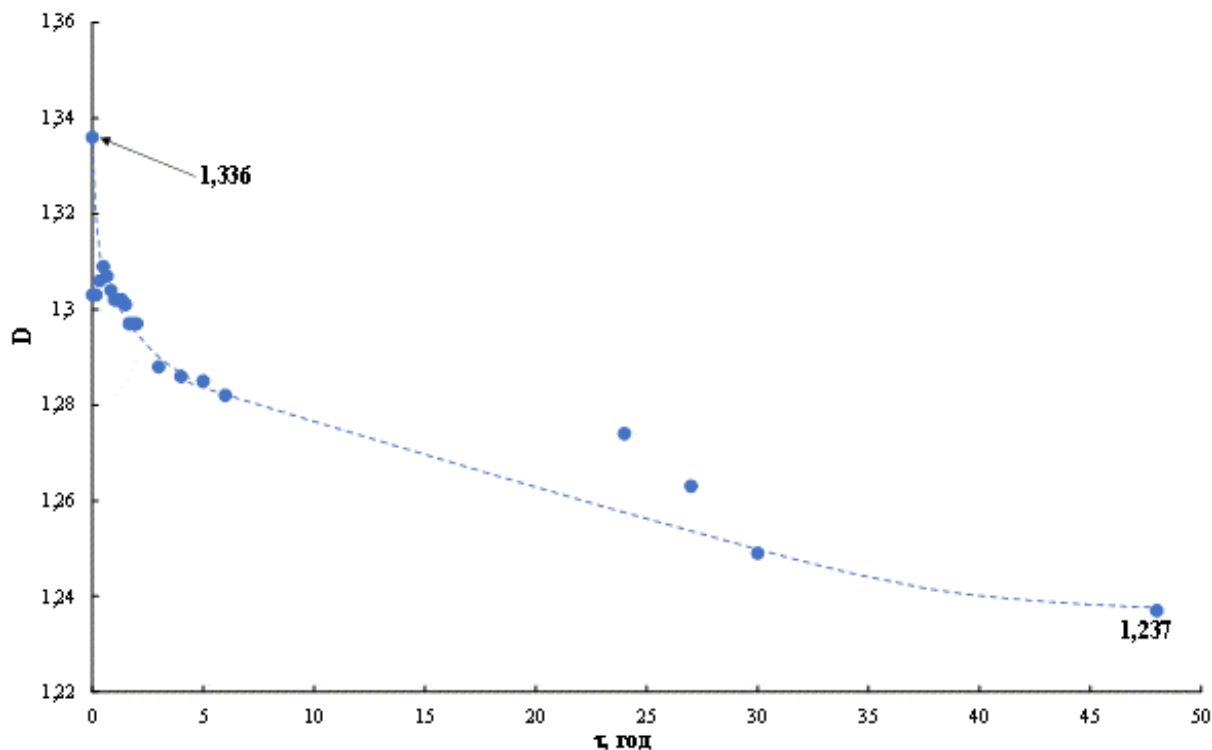


Рис. 2.7. Зміна оптичної густини характерного піку (465 нм) метилового оранжевого при його взаємодії з композитом ПП-ДБС/ГНТ (зразок 1) на протязі 48 год.

На основі отриманих даних по адсорбції метилового оранжевого можна побачити, що на початку процесу (перші 5 год) відбувається активна взаємодія барвника з поверхнею нанокompозиту. Це обумовлено електростатичними силами притягання між позитивно зарядженими структурами поліпіролу та аніонами барвника. Надалі, зниження концентрації продовжується, але вже не так інтенсивно, що є наслідком насичення поверхні адсорбенту.

Співставляючи початкове і кінцеве значення оптичної густини характеристичного піку метилового оранжевого, встановили, що його концентрація в експериментальному розчині зменшилася лише в 1,08 рази.

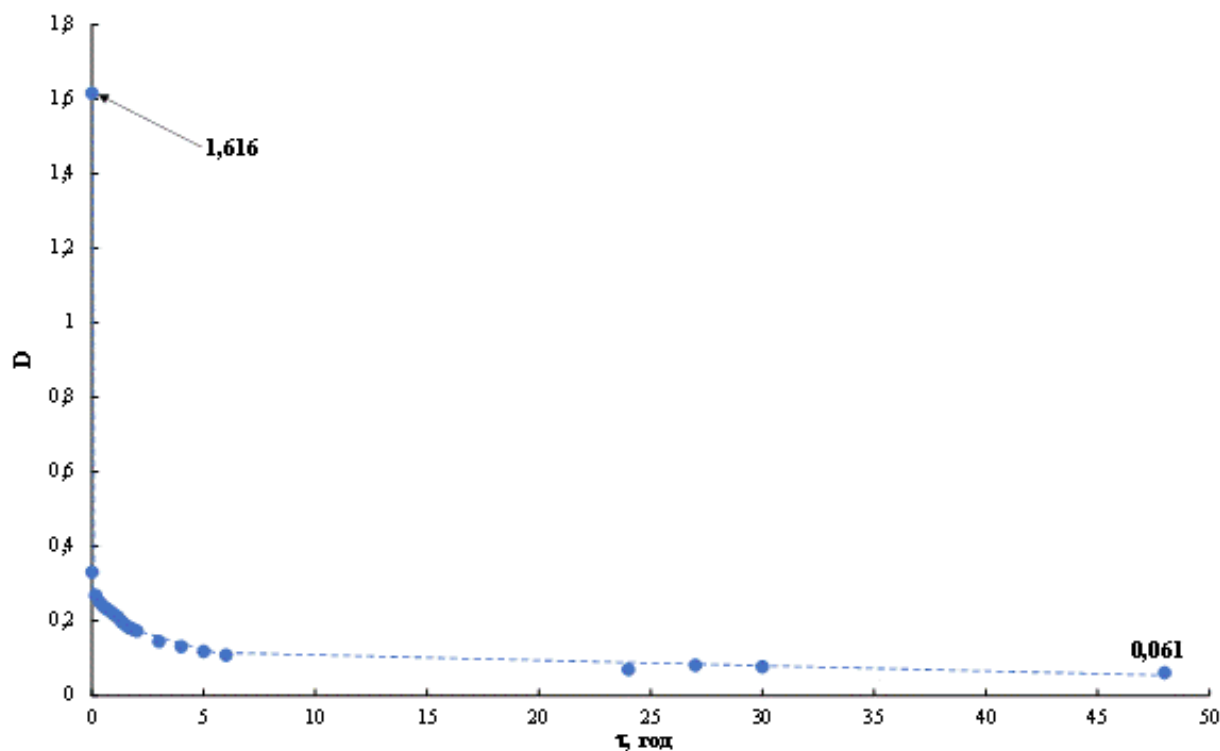


Рис 2.8. Зміна оптичної густини характеристичного піку (665 нм) метиленового синього при його взаємодії з композитом ПП-ДБС/ГНТ (зразок 1) на протязі 48 год.

На відміну від попереднього випадку, зниження оптичної густини (і, відповідно, концентрації) метиленового синього є набагато швидшим і інтенсивнішим. Фактично найбільш сильне зниження спостерігається вже в перші секунди експерименту. Після, протягом наступних 5 год фіксується значно менш суттєве зниження концентрації, а після цього часу поглинання майже не спостерігається. В даному випадку, сильно електронегативно

заряджена поверхня галуазитних нанотрубок, яка не заблокована поліпірольним покриттям, дуже поглинає катіони барвнику. З кривої видно, що загальне зниження концентрації метиленового синього склало майже 26,5 разів.

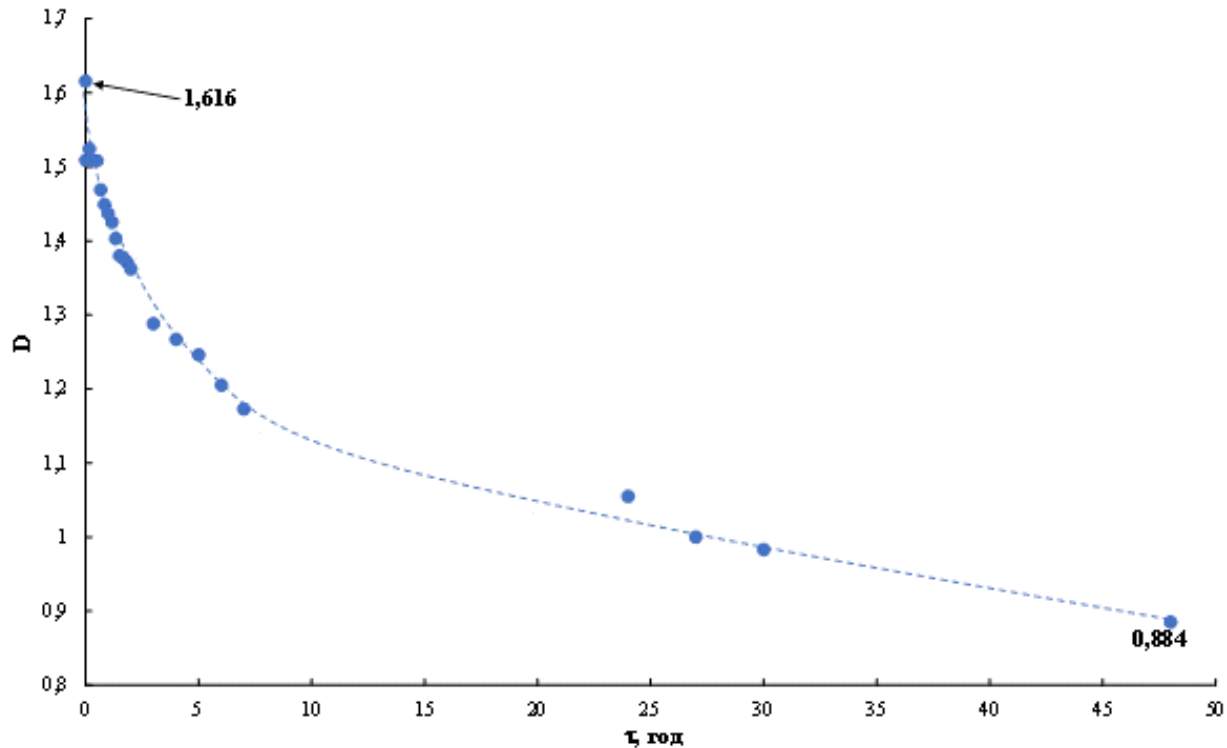


Рис 2.9. Зміна оптичної густини характерного піку (350 нм) біхромату калію при його взаємодії з композитом ПП-ДБС/ГНТ (зразок 1) на протязі 48 год.

Щодо взаємодії калій біхромату ($K_2Cr_2O_7$) з поліпірол-галуазитним нанокompозитом, то тут картина схожа на експеримент з метиловим оранжевим. Тобто, у перші 5 год експерименту відбувається помітне зменшення концентрації біхромату в розчині, через взаємодію його аніонів з

позитивно зарядженими макромолекулами поліпіролу. Після насичення поверхні адсорбція стає менш інтенсивною, що свідчить про досягнення рівноважного стану між йонами в розчині та на поверхні адсорбенту.

Зниження концентрації біхромату калію слало 1,8 рази (початкове значення - 1,616, кінцеве - 0,884). Цей показник є дещо вищим, ніж у випадку метилового оранжевого, але суттєво гіршим, ніж для метиленового синього. Таким чином, вивчений нанокompозит поліпіролу з галуазитними нанотрубками, є перспективним адсорбентом для очистки стічних вод від метиленового синього і, можливо, інших забруднюючих сполук катіонної природи.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику синтезу нанокомпозитів поліпіролу з галуазитними нанотрубками в присутності поверхнево-активного допанту (NaДБС) та ферум (III) хлориду, як ініціатора полімеризації піролу. Полімеризаційні експерименти проведено при температурі $\sim 5^\circ\text{C}$ в середовищах водних нанодисперсій галуазиту при чотирьох варіаціях співвідношення пірол/галуазит: 10/90%; 20/80%; 30/70%; 40/60%.

2. Експериментально доведено, що зміна концентрацій реагентів дуже впливає на кислотність реакційного середовища та його окисно-відновлювальний потенціал. Встановлено, що процес полімеризації піролу супроводжується зниженням рівня рН реакційного середовища через відщеплення йонів H^+ . Найнижче значення рН ($\sim 2,1$) досягається у випадку полімеризації вільного піролу (без галуазиту), тоді як в присутності галуазиту кінцеве значення рН є вищим. Це говорить про часткове зв'язування H^+ поверхнею галуазитних нанотрубок (тобто, нейтралізацією даних катіонів). Потенціометричне дослідження зафіксувало спочатку різке зниження окисно-відновлювального потенціалу реакційного середовища, а в подальшому – менш значне, що обумовлено відновленням катіонів Fe^{3+} до Fe^{2+} , тобто, зниженням концентрації окисника, внаслідок його взаємодії з мономером (піролом).

3. Результати термогравіметричного аналізу нанокомпозитів засвідчили, що термостабільність композитів залежить від їх складу. Синтезовані матеріали характеризуються поетапним температурним розкладом: при нагріві до $100\text{-}150^\circ\text{C}$ — випаровується вода та інші леткі сполуки; в діапазоні $250\text{-}350^\circ\text{C}$ втрата маси обумовлена головним чином термодеструкцією допанту (додецилбензолсульфонату) та залишкового натрій

додецилбензолсульфонату; при температурі вищій 400 °С відбувається терморозпад поліпірольних макромолекул. У випадку нанокompatитів поліпіролу з галуазитом, в залежності від їх складу, після нагрівання залишалася певна маса залишку, яка складалася з дегідратованого галуазиту, який є термостабільним матеріалом.

4. Дослідження електропровідності показало, що додаткова очистка зразків етанолом суттєво покращувала даний параметр. В деяких випадках провідність зростала в 158 разів у порівнянні зі зразком, що був просто очищений діалізом відносно води. Очевидно, що присутність в зразках натрій додецилбензолсульфонату, який погано розчиняється у воді і практично не вимивається нею при діалізі композиту, негативно впливає на їх електропровідність. Найвищу електропровідність продемонстрував композит, який був отриманий при співвідношенні пірол/галуазит 30/70%, що свідчить про оптимальне співвідношення компонентів для формування провідної структури.

5. Дослідження адсорбційних властивостей композитів на прикладі трьох модельних сполук (метилового оранжевого, метиленового синього та калій біхромату) показало можливість практичного використання таких нанокompatитів, як адсорбентів для очистки стічних вод від забруднювачів катіонної природи. Найбільш ефективно композит поглинав метиленовий синій, концентрація якого в розчині знижувалася у понад 26 разів на протязі 48 годин.

ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues - PMC](#)
2. Polypyrrole [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [Polypyrrole - ПП](#)
3. Preparation and characterization of hybrid polypyrrole nanoparticles as a conducting polymer with controllable size [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [Preparation and characterization of hybrid polypyrrole nanoparticles as a conducting polymer with controllable size | Scientific Reports](#)
4. Biocompatibility Implications of Polypyrrole Synthesis Techniques [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [Biocompatibility Implications of Polypyrrole Synthesis Techniques - PMC](#)
5. Unveiling the PEDOT-polypyrrole hybrid electrode for the electrochemical sensing of dopamine [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [Unveiling the PEDOT-polypyrrole hybrid electrode for the electrochemical sensing of dopamine | Scientific Reports](#)
6. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues - PMC](#)
7. Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу:

- [Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications | Chemical Reviews](#)
8. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications - RSC Advances \(RSC Publishing\) DOI:10.1039/D0RA07800J](#)
 9. Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review - Poddar - 2021 - Polymers for Advanced Technologies - Wiley Online Library](#)
 10. Efficient template free polymerization of continuously porous hybrid conducting polymers for highly stable flexible micro pseudocapacitors [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Efficient template free polymerization of continuously porous hybrid conducting polymers for highly stable flexible micro pseudocapacitors | Scientific Reports](#)
 11. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications - RSC Advances \(RSC Publishing\) DOI:10.1039/D0RA07800J](#)
 12. Formation of Dimers and Oligomers [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Formation of Dimers and Oligomers – AOCS](#)
 13. Redox-sensitivity of the dimerization of occludin [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Redox-sensitivity of the dimerization of occludin - PMC](#)

14. Microwave absorbing properties of polypyrrole-based 2D nanocomposites [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Microwave absorbing properties of polypyrrole-based 2D nanocomposites - Journal of Materials Chemistry A \(RSC Publishing\)](#)
15. Polypyrrole-wool composite with electrical heating properties fabricated via layer-by-layer method [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Polypyrrole-wool composite with electrical heating properties fabricated via layer-by-layer method | Scientific Reports](#)
16. Polypyrrole Properties and Applications [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [ПП: Polypyrrole | Polypyrrole Properties and Applications](#)
17. Conducting polymers: past, present, future [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Conducting polymers: past, present, future](#)
18. Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years - PubMed](#)
19. Conductive polymers [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Conductive polymers - Appropedia, the sustainability wiki](#)
20. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing - PMC](#)
21. Polyaniline [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Polyaniline | Sigma-Aldrich](#)
22. Conductivity [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Conductivity | Electricity, Resistance & Ohm's Law | Britannica](#)

23. Conductance [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [What is conductance and how does work?](#)
24. Halloysite Nanotubes Applications in Nanomaterials Research [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Halloysite Nanotubes Applications in Nanomaterials Research](#)
25. Nanomaterials: A Review about Halloysite Nanotubes, Properties, and Application in the Biological Field [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Nanomaterials: A Review about Halloysite Nanotubes, Properties, and Application in the Biological Field - PMC](#)
26. Halloysite Nanotubes: Interfacial Properties and Applications in Cultural Heritage [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Halloysite Nanotubes: Interfacial Properties and Applications in Cultural Heritage | Langmuir](#)
27. Nanocomposites [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Nanocomposites | Taylor & Francis Online](#)
28. Hierarchically structured bioinspired nanocomposites [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Hierarchically structured bioinspired nanocomposites | Nature Materials](#)
29. Exploring nanocomposites for controlling infectious microorganisms: charting the path forward in antimicrobial strategies [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Exploring nanocomposites for controlling infectious microorganisms: charting the path forward in antimicrobial strategies - PMC](#)
30. Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties - PubMed](#)

31. Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources | Chemical Reviews](#)
32. Introduction to Infrared Spectroscopy [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [\(PDF\) Introduction to Infrared Spectroscopy](#)
33. What is IR Spectroscopy? [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [byjus.com/chemistry/infrared-spectroscopy/](#)
34. Electron Microscope: Principle, Types, Uses, Labeled Diagram [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Electron Microscope: Principle, Types, Uses, Labeled Diagram](#)
35. Two Electrode Conductivity Probes Principle [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Two Electrode Conductivity Probes Principle - Inst Tools](#)
36. Four Electrode Conductivity Probes Principle [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Four Electrode Conductivity Probes Principle - Inst Tools](#)
37. Thermogravimetric analysis (TGA) [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [Thermogravimetric analysis \(TGA\) - Chemistry LibreTexts](#)
38. How pH affects electrochemical processes [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [How pH affects electrochemical processes | Science](#)
39. IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [IR, XRD and SEM studies on the mechanism](#)

of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase
- ScienceDirect

40.UV-3600i Plus Spectrophotometer [Электронный ресурс] – Режим
доступу до ресурсу: UV-Vis-NIR Spectroscopy Solutions | UV-3600i
Plus | SHIMADZU