

Научная статья

УДК 547-1:678-5

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-192-207>



## Полимерные композиты и их свойства

Оксана Викторовна Лебедева, Евгения Иннокентьевна Сипкина

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
г. Иркутск, Российская Федерация

Автор, ответственный за переписку: Лебедева Оксана Викторовна, [lebedeva@istu.edu](mailto:lebedeva@istu.edu)

**Аннотация.** В данном обзоре обобщены результаты исследований в области полимерных композитов, полученных различными методами. Разработка полимерных материалов и композитов на их основе является одним из перспективных направлений. Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал (полимеры, олигомеры, сополимеры), являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Они широко применяются в промышленности для изготовления стекловидных, керамических, электроизоляционных покрытий, в качестве адсорбентов при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов, а также для получения ионообменных мембран. Композиционные материалы обладают уникальными свойствами, такими как большая площадь поверхности, термическая и механическая стабильность, хорошая селективность по отношению к различным загрязнителям, экономическая эффективность. В обзоре представлены физико-химические и структурные характеристики композитных материалов на основе синтетических полимеров (полимер-углеродные, полимерглинистые композиты), полимерных гетероциклических и кремнийорганических соединений. Полимер-углеродные и полимерглинистые композиты эффективны для удаления органических и неорганических загрязняющих веществ в различных областях применения. Однако следует заметить, что они не достигли оптимальных эксплуатационных характеристик в качестве адсорбентов для крупносерийного производства. Гибридные материалы, полученные золь-гель методом, заслуживают особого внимания. При использовании этого метода можно сравнительно легко влиять на состав и строение поверхностного слоя в таких материалах, которые применяются в качестве адсорбентов тяжелых и благородных металлов, катализаторов, мембран, сенсоров, в биологическом антибиозе, ионообменном катализе и т. д. Такие композиты отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обладают улучшенными термохимическими, реологическими, электрическими и оптическими свойствами.

**Ключевые слова:** полимерные композиты, адсорбенты, мембраны, сорбционная емкость, протонная проводимость

**Для цитирования:** Лебедева О. В., Сипкина Е. И. Полимерные композиты и их свойства // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 2. С. 192–207. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-192-207>.

Review article

## Polymer composites and their properties

Oksana V. Lebedeva, Evgeniya I. Sipkina

Irkutsk National Research Technical University,  
Irkutsk, Russian Federation

Corresponding author: Oksana V. Lebedeva, [lebedeva@istu.edu](mailto:lebedeva@istu.edu)

**Abstract.** The review article summarizes the results of studies conducted in the field of polymer composites obtained by various methods. An important industrial activity is structured around the development of polymeric materials and composites based on them. Composite materials having a matrix comprised of a polymeric material (polymers, oligomers, copolymers) are highly numerous and diverse. They are widely used in the industry for the manufacture of vitreous, ceramic, electrically insulating coatings, as adsorbents in the treatment of wastewater from heavy metal ions, and in the production of ion-exchange membranes. Compo-

site materials have unique properties such as a large surface area, thermal and mechanical stability, good selectivity against various contaminants, and cost-effectiveness. The review presents the physicochemical and structural characteristics of composite materials based on synthetic polymers (polymer-carbon, polymer-clay composites), polymeric heterocyclic and organosilicon compounds. Used across a variety of applications, polymer-carbon and polymer-clay composites are effective in removing organic and inorganic contaminants. However, when used as adsorbents for large-scale production, they have yet to achieve optimum performance. Hybrid materials obtained by the sol-gel method deserve special attention. This method can be conveniently used to influence the composition and structure of the surface layer of such materials as adsorbents of heavy and noble metals, catalysts, membranes and sensors for applications in biological antibiosis, ion exchange catalysis, etc. Such composites are characterized by their increased mechanical strength and thermal stability, as well as offering improved thermochemical, rheological, electrical and optical properties.

**Keywords:** polymer composites, adsorbents, membranes, sorption capacity, proton conductivity

**For citation:** Lebedeva O. V., Sipkina E. I. Polymer composites and their properties. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(2):192-207. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-192-207>.

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка полимерных материалов и композитов на их основе является одним из перспективных направлений. Полимеры – это органические материалы с рядом уникальных характеристик (высокой механической прочностью, гибкостью, химической стабильностью). Введение органических или неорганических компонентов в полимерные матрицы позволяет получать новые материалы с целевыми свойствами (например, низкая плотность, вязкость, жесткость, термическая, химическая и механическая стабильность, в зависимости от цели использования), называемые полимерными композитами. Полимерные композиты, в которых матрицей служит полимерный материал (полимеры, олигомеры, сополимеры), являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Они нашли применение в строительной промышленности, космической и авиационной технике (стеклопластики, углепластики, боропластики, органопластики, текстолиты, пенополистирол, пенополиуретан и т. д.), в качестве адсорбентов при очистке и опреснении воды, для удаления красителей из сточных вод, ионов тяжелых металлов, в мембранных технологиях и т. д. [1–3].

## КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Полимер-углеродные композиты.* В настоящее время большое внимание уделяется полимерным композитам из углеродных наноматериалов. Они обладают уникальными свойствами (большая площадь поверхности и повышенная термическая и механическая стабильность), которые эффективны для удаления органических и неорганических загрязняющих веществ в различных областях применения.

Полимерные композиты с углеродными нанотрубками (УНТ) являются перспективными кандидатами для повышения эффективности удаления масла из водонефтяной смеси. Так, например, мембрана на основе поли(N-изопропилакриламида) с добавлением одностенных

УНТ была использована для разделения водонефтяной смеси и показала удаление масла на 99,99%. Для отделения нефти от водонефтяной смеси использовали блочный сополимер полисульфона-полиэфира с образованием УНТ-полимерной мембраны. В ходе исследований показано влияние количества многослойных УНТ на эффективность удаления нефти. Увеличение количества многослойных УНТ до 2 масс.% приводит к улучшенной способности удаления масла от 91,4 до 99,79%. Поток проницаемости увеличился в 3 раза, когда коэффициент загрузки многослойных УНТ достиг 0,5 масс.%. Дальнейшее увеличение коэффициента загрузки многослойных УНТ выше 2 масс.% привело к снижению потока пермеата на 30% [7].

Функционализация полимеров УНТ – это эффективный путь повышения не только адсорбционных свойств композитов, но и их гидрофильности и растворимости в воде. Привитый композит полигидроксипропанат – УНТ [5], УНТ, покрытый полиамидами [6], УНТ, включенный в полимерный гидрогель, содержащий полиакриламид и альгинат натрия [7], полианилиновый привитый многослойный УНТ-композит с последующим легированием гидрофильными группами п-толуолсульфоновой кислотой [8] были применены в качестве наноадсорбентов для удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод. Поверхностная функционализация привитого сополимера полисульфоната натрия – п-стирола многослойным УНТ, покрытого дофамином, показала хорошую адсорбционную способность к метиленовому синему красителю [9]. Адсорбционная способность достигла 174 мг/г через 25 мин.

Композиционные полимерные материалы на основе графена приобретают большой исследовательский интерес в качестве наноадсорбентов, поскольку обладают 3-мерной структурой, обеспечивающей более высокую пористость, имеют большую удельную поверхность, а также высокую электропроводность, механические свойства

и термостабильность.

С целью получения наномембраны для ультрафильтрации оксид графена был привит на поли-N,N-2-этиламиноэтилметакрилат. Эта мембрана была протестирована на захват родамина-B и метилоранжевых красителей. Средние показатели захвата для этих 2-х красителей составили 98,9 и 96,5% соответственно [10]. Полимерная мембрана на основе сшитого N-изопропилакриламида с N,N-метиленадиакриламидом и привитым графеном показала [11] улучшенные механические характеристики с высокой производимостью. Водный поток через полученную мембрану составил 25,8 л/м<sup>2</sup>ч. Синтезирована прочная и многоразовая губчатая мембрана путем объединения полидиметилсилоксана и наноматериалов оксида графена в процессе химического амидирования. В этом полимерно-углеродном композите оксид графена работал в качестве механического укрепителя, способствуя долговечности формованной губки. Этот композит был испытан для разделения различных масел и органических загрязнителей. Адсорбционная способность губки была в 724 раза больше ее первоначального веса [12].

Композиционное образование полимеров с активированным углем также оказывается перспективным методом очистки и опреснения воды. Так, для удаления ионов свинца из водных сред использовали композит на основе полипиррола и активированного угля, который был получен методом карбонизации в присутствии химического активатора. Максимальная адсорбция достигала 50,0 мг/г через 4 ч при pH=5,5. Кинетические исследования композита показали, что адсорбция является процессом хемосорбции, а не диффузии [13].

*Полимерглинистые композиты.* Полимерглинистые композиты привлекли внимание при обработке воды тем, что они демонстрировали широкий спектр поровых структур, хорошую площадь поверхности, сверхлегкий вес, улучшенную обрабатываемость и стабильность, хорошую селективность по отношению к различным загрязнителям, экономическую эффективность и почти отсутствие потерь на регенерацию для повторного использования. Полимерглинистые композиты могут быть получены в различных формах путем интеркаляции, нанесения покрытия, флокуляции или отслаивания.

В качестве нового адсорбента загрязняющих веществ был синтезирован полимерный привитый глинистый композит, содержащий поливинилпиридин и монтмориллонит. Структура композита показала высокую полимерную нагрузку без выщелачивания полимера, более низкую зависимость от pH и высокий ζ-потенциал. При низком или умеренном pH реагирующий на загрязнители полимер принимает протоны, что приводит к усилению адсорбции загрязняющих

веществ. Однако при повышенном pH реагирующий на загрязнители полимер теряет протоны, что приводит к десорбции загрязняющих веществ. Кроме того, этот композит исследован на удаление микрополлютантов (сульфентразона, арсената, атразина) из сточных вод [14]. Эксфолированные и интеркалированные монтмориллониты были привиты полимерами натрия 2-акриламида-2-метилпропансульфонатом и N-изопропилакриламидом с использованием метода безповерхностно-активных веществ. Полученный композит продемонстрировал хорошую способность к удалению кобальта, никеля и метиленового синего красителя. Композит показал снижение поверхностного натяжения, что привело к улучшению абсорбционной способности глины и, соответственно, к эффективному удалению ионов металлов и молекул красителя. Этот композит также показал повторное использование (4 цикла) без потери эффективности удаления [15]. В качестве эффективных и экономических адсорбентов для удаления ионов ртути из воды предложен композит, полученный комплексобразованием монтмориллонита с поливиниловым спиртом и поли-4-стиролсульфоновой кислотой-соединением кислоты [16].

Для удаления красителей получен новый гидрогелевый композит на основе акриламида, 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоты и монтмориллонита. В качестве сшивающего агента использовали бис-[2-(метакрилоилокси)этил]фосфат. Гидрогелевый композит применялся для удаления красителей из сточных вод: метилового красного (МК), метиленового синего (МС) и кристаллического фиолетового (КФ). Максимальная адсорбционная способность этого гидрогелевого композита составила 113, 155 и 176 мг/г для МК, МС и КФ соответственно. Десорбцию красителей из композита проводили в растворе этанола [17]. Для этой же цели был синтезирован гидрогель акриламида, N-изопропилакриламида и монтмориллонита для удаления метиленового синего. Полученный композит показал хорошее свойство набухания-сжатия. Процесс адсорбции зависел от pH и температуры среды. Кинетические исследования показали, что адсорбция соответствует псевдотордому порядку. Композит также показал хорошую регенерационную способность (5 циклов адсорбционно-десорбционных процессов) [18].

Однако следует заметить, что полимерно-углеродные и полимерглинистые композиты не достигли оптимальных эксплуатационных характеристик в качестве адсорбентов для крупносерийного производства.

#### **КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) – это новое поколение адсорбентов, которое принципиально отличается от других адсор-

бентов способами синтеза, структурой и свойствами. Основное требование к сорбционным материалам – высокая селективность, которая решается путем формирования в полимере функциональных групп. Эффективным решением создания высокоселективных сорбционных материалов на основе полимерных систем являются полимеры с «молекулярными отпечатками», получаемые методом молекулярного импринтинга.

Метод получения полимеров с «молекулярными отпечатками» включает 3 этапа. На 1-м этапе мономер и молекулярный шаблон смешивают в подходящем растворителе до начала полимеризации, происходит образование устойчивого предполимеризационного комплекса молекул мономера и вещества-шаблона. На 2-м этапе в результате полимеризации или поликонденсации предполимеризационных комплексов с большим избытком сшивающего агента образуется сшитый полимер с жесткой структурой. На 3-м этапе – удаление шаблона для получения отпечатанного полимера.

На основе 1-винилимидазола (ВИМ), 4-винилпиридина (4-ВП), 2-винилпиридина (2-ВП), 4-ВП/диазоаминобензола и стирола (СТ) были приготовлены МИПы, которые продемонстрировали высокую селективность и высокую адсорбционную способность по отношению к ионам Hg(I), MeHg(I), Hg(II) [19–21].

Исследования селективности As-ИП на основе ВИМ, 4-ВП, СТ показали, что адсорбент As-ИП на основе ВИМ лучше удерживает As, чем As-ИП на основе 4-ВП [21]. As-ИП на основе 1-винилимидазола продемонстрировал хорошую селективность по отношению к ионам As среди 23 (V, Mo, In, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Ag, Cd, Sb, Ba, Au, Hg, Tl, Pb и Bi) конкурирующих

элементов с 25-кратным увеличением практического диапазона динамической и статической адсорбционной емкости (0,048–4,925 ммоль/г). Адсорбент имеет хорошую возможность многократного использования до 20 циклов, а также широкий рабочий диапазон pH=5–7 для применения в твердофазной экстракции.

МИПы на основе 2-ВП, 4-ВП/диазоаминобензол были синтезированы для распознавания форм органической и неорганической ртути: Hg(I), MeHg(I), Hg(II). Сорбционная емкость в воде Hg(II)-ИП на основе 2-ВП составила 25 мг/г, Hg(II)-ИП на основе 4-ВП/диазоаминобензол – 205 мг/г. Сополимеры Hg(II)-ИП можно использовать не менее 20 раз с извлечением не менее 95% [19, 20].

УНТ представляют собой наноадсорбенты, которые в настоящее время считаются наиболее используемыми для адсорбции ионов металлов. Однако адсорбционные свойства зависят от функциональных групп, диспергируемости в водных средах, плотности размещения и площади поверхности. С этой точки зрения нанокompозитные материалы на основе УНТ и хелатирующих полимеров перспективны для устранения этих недостатков. Так, композиты УНТ/ПАНИ, поли-3,4-диокситиофен были применены в качестве адсорбентов Au, УНТ/поли-2-аминотиофен – Cd и Pb, УНТ/полипиррол – Pb, Ni и Cd, УНТ/поливинилпиридин – Cd и Pb [22, 23]. Композит УНТ/поливинилпиридин повышает чувствительность определения ионов Cd в 2,6 раза. Чувствительность может быть увеличена с использованием большей массы адсорбента и более высокой концентрации объема. Синтез нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и 4-винилпиридина представлен на рис. 1 [23].

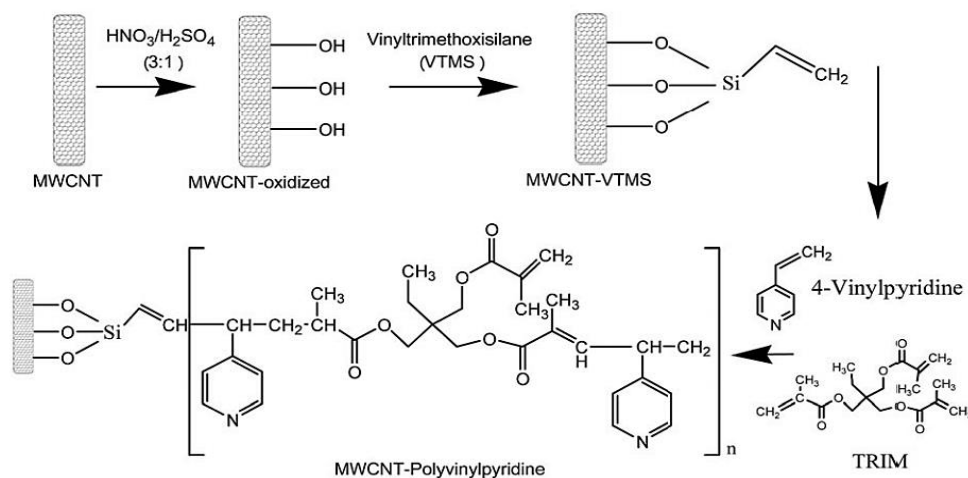


Рис. 1. Схематическое представление синтеза нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и 4-винилпиридина [23]

Fig. 1. Schematic representation of the synthesis of nanocomposites based on multi-walled carbon nanotubes and 4-vinylpyridine [23]

Разработка высокоактивных и многоразовых катализаторов на носителе для реакции Сузуки–Мияура и каталитического С–Н-ариллирования важна для фундаментальной и прикладной химии, поскольку эти реакции используются для получения медицинских и функциональных материалов. Для этих реакций разработаны полимерные палладиевые катализаторы, такие как поли-N-изопропилакриламид-N-винилимидазол/PdCl<sub>2</sub> [24], поли-4-винилпиридин/Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> [25], поливинилимидазол-акриламид/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> [26], полипиррол/[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] [27]. Нанокompозиты полипиррол/[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] могут эффективно связывать 2-бутилфуран и 2-бутилтиофен с бромбензолом и бромхинолином, а также с активированными или дезактивированными электронно-бедными и богатыми электронами, функционализированными бромаренами. Композит поли-4-винилпиридин/Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> был легко приготовлен путем молекулярной свертки поли-4-винилпиридина и тетрахлорпалладата натрия с получением труднорастворимого композита полимер–металл (рис. 2). Сочетание Сузуки–Мияура и С–Н-ариллирование арилхлоридов и бромидов с арилбороновыми кислотами, тиофенами,

фуранами, бензолом и анизолом происходило в присутствии композита, содержащего от 0,004 до 1 мол.% Pd. Анализ адсорбции/десорбции газообразного N<sub>2</sub> показал, что катализатор имеет мезопористую природу, что играет решающую роль в катализе.

Однако лучшие характеристики показали не сами проводящие полимеры, а композиты на их основе. Так, композит политертиофен/УНТ был синтезирован и использован в качестве катодного материала в литиевом элементе, собранном либо с ионной жидкостью, либо с обычным жидким электролитом [27]. Электролит – ионная жидкость, состоящая из тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия, содержащего LiBF<sub>4</sub> и небольшое количество виниленакарбоната. Литиевые элементы были охарактеризованы с помощью циклической вольтамперометрии и гальваностатического цикла заряда/разряда. Удельная емкость ячеек с ионной жидкостью и обычными жидкими электролитами после 1-го цикла составила 50 и 47 мАч·г<sup>-1</sup>, соответственно на C/5 баллов. Сохранение емкости после 100-го цикла составило 78 и 53% соответственно.

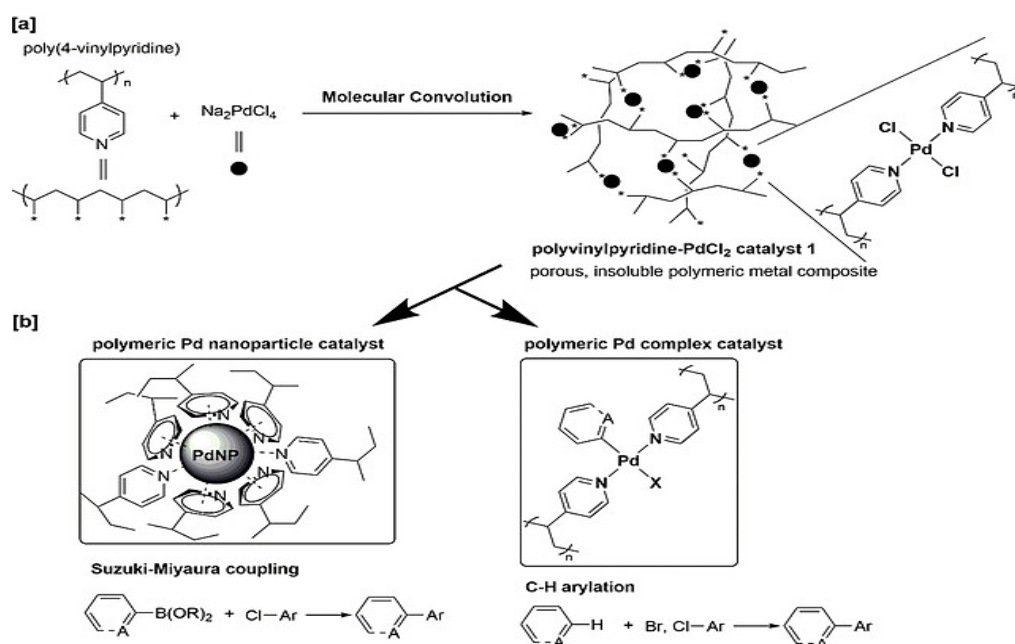


Рис. 2. Сочетание Сузуки–Мияура и С–Н-ариллирование с помощью гетерогенных полимерных Pd 2-режимных катализаторов:

а – молекулярная свертка для приготовления полимерных металлических катализаторов;  
 б – 2-режимные катализаторы [25]

Fig. 2. Suzuki–Miyaura Coupling and C–H Arylation with Heterogeneous Polymeric Pd 2-mode catalysts:

a – molecular convolution for the preparation of polymer metal catalysts;  
 b – 2-mode catalysts [25]

### КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

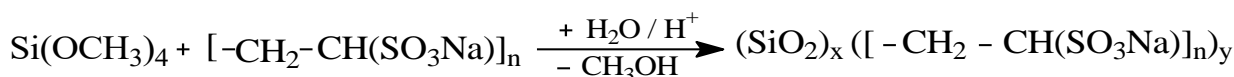
Большой вклад в развитие направления, связанного с синтезом и исследованием функциональных полисилоксановых ксерогелей, был внесен академиком М. Г. Воронковым (СО РАН,

Россия), академиком А. А. Чуйко (НАН Украины) и их научно-исследовательскими группами. В 1977 году впервые было сообщено о синтезе ксерогеля с использованием реакции гидролитической поликонденсации меркаптометил-триметоксисилана, что стало началом серии работ по

серосодержащим кремнийорганическим сорбционным материалам [28]. Рассмотрены пути синтеза с использованием золь-гель метода нового класса сорбентов и носителей – полисилоксановых ксерогелей, функционализированных азот-, кислород-, фосфор- и серосодержащими лигандами. С применением различных физических методов установлено строение ксерогелей и их поверхностного слоя. Проанализирован ряд факторов, влияющих на структурно-адсорбционные характе-

ристики ксерогелей [29, 30].

Показана возможность получения с помощью золь-гель метода новых материалов, представляющих собой полисилоксановые матрицы со встроеными фрагментами или органическими полимерами [30]. Так, были получены ксерогели на основе тетраметоксисилана и поливинилсульфоната натрия с разным соотношением компонентов в исходном растворе:



Значения удельной поверхности и сорбционного объема пор находятся в зависимости от количества введенного в силоксановую матрицу полимера. В настоящее время это направление продолжает активно развиваться, при этом большое внимание уделяется разработке путей синтеза органо-неорганических гибридных материалов. Технология золь-гель синтеза композитов позволяет вводить в химически инертную и термически стабильную кремнеземную матрицу практически любые органические мономеры, олигомеры и полимеры. Образующиеся при этом органо-неорганические гибриды могут использоваться в самых различных технологических формах – в виде объемных блоков, тонких пленок, волокон, покрытий на различных подложках. Несомненным достоинством органо-неорганических гибридных материалов является возможность сочетания высокой термической и химической стабильности неорганической матрицы и практически полезных функциональных свойств органического компонента. Введение неорганических наполнителей в полимерную матрицу повышает ее прочность и жесткость, а иногда и определяет конечные характеристики материала.

Среди первых объектов, получаемых золь-гель методом, были тонкослойные покрытия (толщиной от долей микрона до нескольких микрон) [31]. В настоящее время их применение остается актуальным и в оптике, и в микроэлектронике. В микроэлектронике [32] тонкие наноразмерные покрытия (толщиной 30–200 нм) получают из водно-спиртовых растворов тетраэтоксисилана, допированных органическими и неорганическими соединениями соответствующих элементов, методом центрифугирования. Их наносят на полупроводниковые и другие матери-

алы электронной техники, например, на кремний.

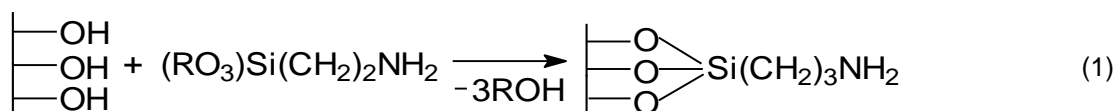
Наибольшее распространение тонкие стекловидные покрытия получили в качестве источников диффузатов. Их наносят на поверхность полупроводниковых материалов при обычной температуре. Далее при высокотемпературной термообработке (800–1230 °С) протекает диффузия атомов допирующих элементов в полупроводник. Важным достоинством золь-гель метода легирования полупроводниковых материалов диффузией из наноразмерных покрытий является возможность вводить в них сначала допанты, которые трудно или невозможно вводить другими методами [32]. Такой способ легирования предпочтителен при изготовлении, например, маломощных транзисторов.

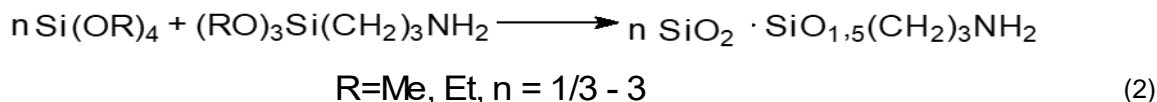
При использовании золь-гель метода можно сравнительно легко влиять на состав и строение поверхностного слоя в таких материалах, которые применяются в качестве адсорбентов, катализаторов, мембран, сенсоров и т. д. В конце прошлого столетия возможности золь-гель метода были продемонстрированы при синтезе полисилоксановых ксерогелей с монофункциональным гидрофобным поверхностным слоем [33], позднее – при получении ксерокогелей, функционализированных группами, способными к комплексообразованию [34].

Основными способами [35] получения гибридных ионообменных и комплексообразующих материалов являются:

– химическая модификация исходных оксидных носителей кремнийорганическими соединениями (схема 1);

– непосредственный синтез сорбента гидролитической поликонденсацией соответствующих алкоксидов (схема 2).



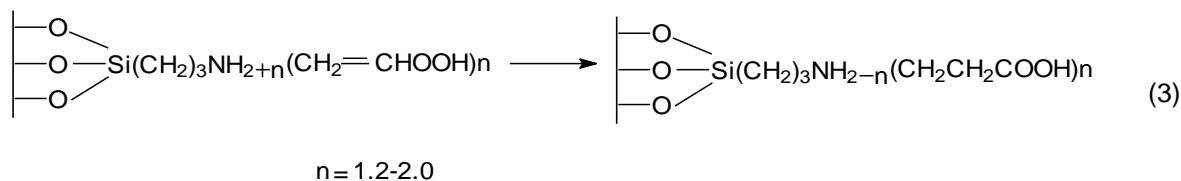
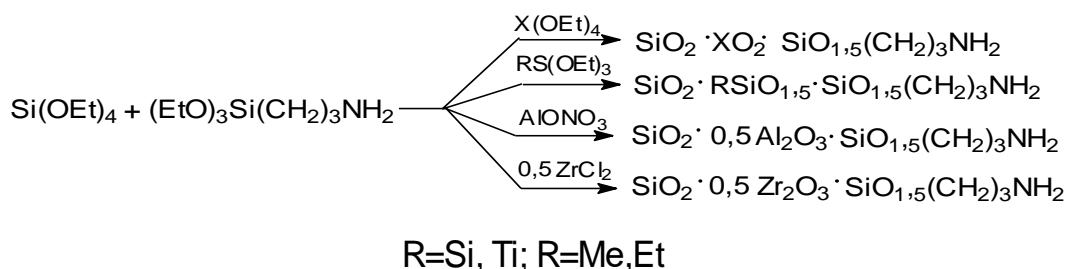


В 1-м методе все функциональные группы находятся на поверхности носителя, тогда как 2-й метод позволяет синтезировать адсорбенты с большим содержанием функциональных групп, распределенных по всему объему.

В настоящее время промышленно производятся силикагели («Диасорб-ИДК», «БиоХим-Мак», Россия), содержащие иминодиацетатные группы. Описано их успешное использование в металл-хелатной хроматографии [36], при адсорбционном концентрировании и разделении сложных смесей ионов металлов [37], в тест-

методах анализа [38]. Однако сведений о методах получения и свойствах такого рода гибридных адсорбентов недостаточно.

Синтезирован ряд новых гибридных органо-неорганических адсорбентов с 3-аминопропионатной хелатной группой [35]. Синтез проведен сополиконденсацией тетраэтоксисилана, 3-аминопропилтриэтоксисилана и ряда модификаторов ( $\text{MeSi(OEt)}_3$ ,  $\text{EtSi(OEt)}_3$ ,  $\text{Ti(OEt)}_4$ ,  $\text{AlONO}_3$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ) с последующим карбоксиэтилированием акриловой кислотой (схема 3).



Адсорбционная емкость полученных образцов была исследована в растворе, содержащем катионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Полученные N-карбоксиэтилированные адсорбенты имеют более высокую адсорбционную емкость по отношению к ионам металлов (0,5–0,9 ммоль/г;  $\text{pH} = 6,3$ ;  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ; 20 °С), чем исходные адсорбенты с первичной аминогруппой (0,05–0,2 ммоль/г). Они проявляют значительную избирательность при извлечении ионов меди (II).

Композиционные аэрогели функциональный полимер/ $\text{SiO}_2$ , полученные с помощью золь-гель процесса, нашли применение в качестве адсорбентов тяжелых металлов, в биологическом антибиозе, ионообменном катализе. В качестве функциональных полимеров были использованы метилметакрилат, полиметилметакрилат, полиэтилендиоксидтиофен, полистирол, N-винилимидазол, 4-винилпиридин и т. д. [39]. Однако чтобы улучшить совместимость органической и неорганической фазы в композиционном материале, был добавлен эмульгатор или неорганические частицы, предварительно обработанные или модифицированные заранее, что приводило к сложным процессам получения композита. Объ-

единение органической и неорганической фазы композита посредством кислотно-основного взаимодействия упрощает процесс его получения. Так, например, взаимодействие между атомом азота в азотсодержащем полимере и поверхностной силанольной группой силикагеля привело к получению композита, который способен адсорбировать  $\text{Cu(II)}$  из сточных вод (рис. 3). Полученный композит имеет высокую удельную поверхность по БЭТ 314  $\text{m}^2/\text{г}$  и сорбционную способность до 85  $\text{мг/г}$  в нейтральных условиях.

Синтезированы и охарактеризованы новые гибридные материалы тетраэтоксисилан/1,3,4-тиадиазол-2,5-диамина ( $M_1$ ), тетраэтоксисилан/1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиола ( $M_2$ ) [40]. Механизм синтеза представлен на рис. 4.

Структура гибридных материалов была изучена методами ЯМР  $^{13}\text{C}$ , масс- и ИК-спектроскопией, СЭМ, а также посредством анализа адсорбции-десорбции азота. Гибридные материалы имеют мезопористую структуру (рис. 5), относительно высокие удельные поверхности и объемы пор ( $S_{\text{БЭТ}} = 290\text{--}310 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $V_{\text{пор}} = 0,4\text{--}0,2 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $d_{\text{пор}} = 34,80\text{--}20 \text{ \AA}$  соответственно для композитов  $M_1$  и  $M_2$ ).

Полученные ксерогели были исследованы в

качестве адсорбентов тяжелых металлов, таких как Pb(II), Cd(II) и Zn(II), из реальных сточных вод. Они демонстрируют высокую адсорбционную способность от 214 до 410 мг·г<sup>-1</sup>, которая может быть объяснена высокой удельной по-

верхностью, а также количеством хелатных фрагментов на поверхности синтезированных адсорбентов. Полученные адсорбенты могут быть использованы в течение 5 циклов с небольшим снижением поглощающей способности.

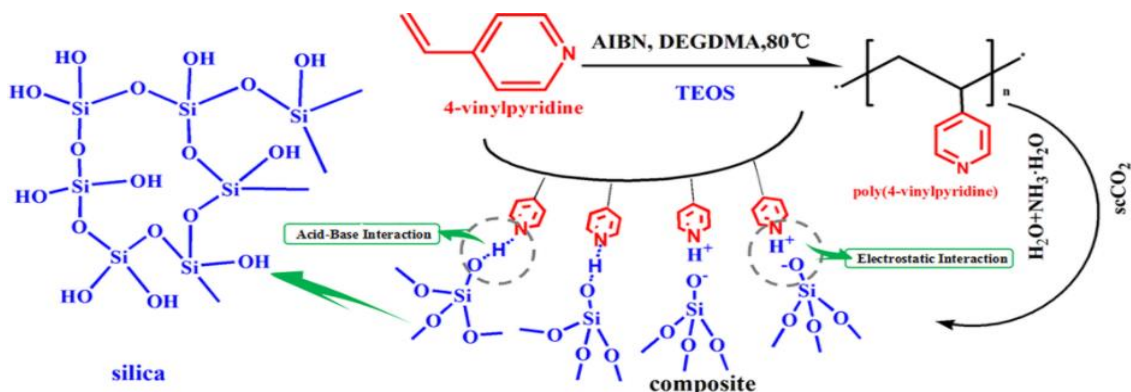


Рис. 3. Образование азотсодержащего композита поли-4-винилпиридин/SiO<sub>2</sub> [39]

Fig. 3. Formation of a nitrogen-containing composite poly-4-vinylpyridine/SiO<sub>2</sub> [39]

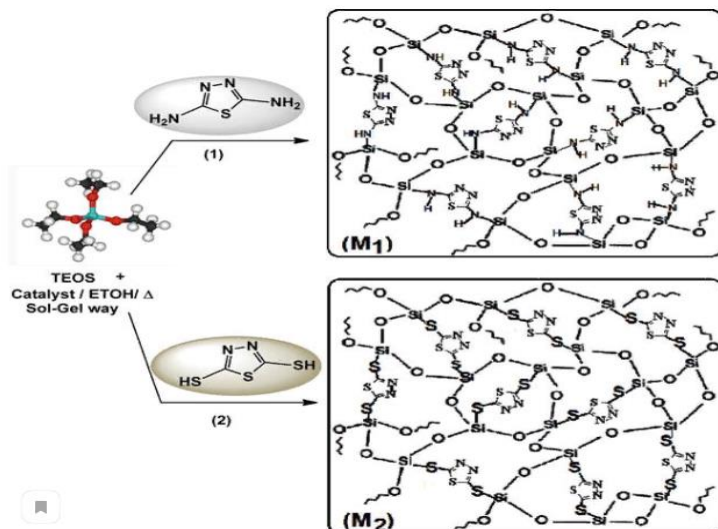


Рис. 4. Бифункциональные гибридные материалы как новые адсорбенты для удаления тяжелых металлов из водного раствора: пакетные и стационарные методы / IntechOpen [40]

Fig. 4. Bifunctional hybrid materials as new adsorbents for the heavy metals removal from an aqueous solution: batch and stationary methods / IntechOpen [40]

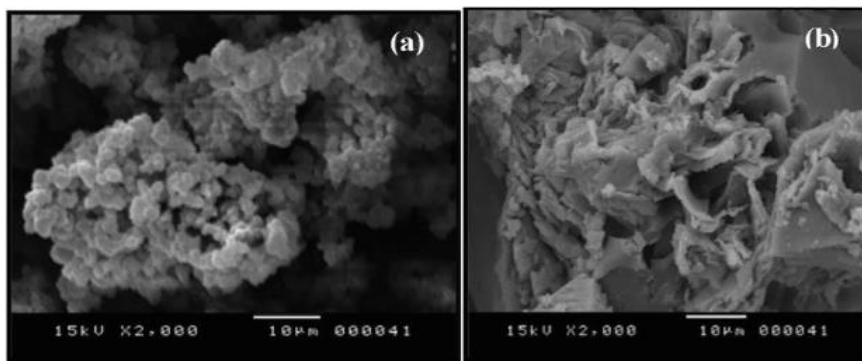


Рис. 5. Сканирующая электронная микроскопия адсорбентов M<sub>1</sub> и M<sub>2</sub>

Fig. 5. Scanning electron microscopy of M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub> adsorbents



Нанокompозитные пленки были предметом обширных работ по разработке эффективности накопления энергии электростатическими конденсаторами. Такие факторы, как чистота полимера, размер наночастиц и морфология пленки, резко влияют на электростатическую эффективность диэлектрического материала, который образует изолирующая пленка между проводящими электродами конденсатора. Это, в свою очередь, влияет на энергию и запоминающую способность конденсатора. В работе [41] исследовали диэлектрические свойства 4-х пленок аморфных полимеров высокой чистоты: полиметилметакрилата (ПММА), полистирола, полиимида и поли-4-винилпиридина. Сравнение диэлектрических свойств этих полимеров показало, что более высокие характеристики пробоя характерны для полиимида (ПИ) и ПММА. Экспериментальные данные показывают, что добавление коллоидного кремнезема (1% об.) к ПММА и ПИ приводит к снижению диэлектрических свойств по сравнению с исходным полимером. При добавлении коллоидного раствора кремнезема от 5 до 15% об. к поли-4-винилпиридину или полистиролу значения электростатического пробоя увеличиваются. Добавление диоксида кремния к аморфным полимерам делает их такими же прозрачными диэлектриками. Фактически кремнезем помогает заряду, присутствующему в «хозяине» и наночастицах, быть либо разбросанным, либо захваченным. Это стимулирует диэлектрические свойства полимеров и усиливает энергетические характеристики хранения этих аморфных материалов.

Топливные элементы с полимерно-электролитными мембранами становятся все более популярными для различных отраслей промышленности (электромобилей, поездов, кораблей и т. д.). В настоящее время применяемая мембрана Нафион® имеет ряд недостатков, которые можно решить либо введением наполнителей, либо получением новых мембран. В качестве альтернативы мембранам типа Нафион выступают мембраны на основе полибензимидазола (ПБИ) и сульфированного полиэфирэфиркетона (СПЭЭК), но они требуют значительного кислотного легирования. Наполнители предназначены для увеличения удержания воды за счет гигроскопичности, снижения расхода топлива и перехода кислорода, они индуцируют быструю подвижность протонов на границах раздела, улавливают вредные радикалы и улучшают механические свойства [42].

Одним из методов получения композиционных мембран является золь-гель синтез. Золь-гель процесс *in situ* был использован для изготовления мембран Нафион, содержащих  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  и  $TiO_2$ . Результаты этого исследования показали, что композитная мембрана либо удерживала, либо увеличивала поглощение воды. Мем-

браны с  $ZrO_2$  увеличивают водоудерживающую способность на 33 и 45% при температуре 90 и 120 °C соответственно,  $TiO_2$  – на 20–25%, а  $SiO_2$  – на 15% при температуре 120 °C. Однако измерения проводимости показали, что введение в мембрану  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  не приводит к увеличению ее проводимости, в отличие от  $ZrO_2$ , где увеличение проводимости произошло всего на 8–10% по сравнению с исходным Нафионом. Авторы пришли к выводу, что увеличение водопоглощения не всегда приводит к более высокой проводимости [43].

Композитные мембраны ПБИ/ $SiO_2$  [44] и ПБИ/ $Fe_2TiO_5$  [45], легированные  $H_3PO_4$ , увеличивают способность удерживать кислоту и облегчают транспорт протонов поперек полимерной матрицы. Протонная проводимость композитной мембраны практически не зависела от концентрации наполнителя и была близка к проводимости свободной кислоты [45]. Также было изучено влияние наполнителей на характеристики мембранно-электродного блока (МЭБ) [46]. Введение 20 масс.%  $SiO_2$  в мембрану дало максимальную плотность мощности 83 мВт/см<sup>2</sup> при 300 мА/см<sup>2</sup>, что на 20% выше, чем у мембран, использующих чистый полимер ПБИ.

СЭМ-изображение поперечного сечения нанокompозитной мембраны, содержащей 4 и 16 масс.%  $Fe_2TiO_5$  (рис. 6), показало, что в случае 4 масс.%  $Fe_2TiO_5$  наночастицы равномерно диспергированы внутри матрицы ПБИ, а в случае 16 масс.%  $Fe_2TiO_5$  наблюдалась значительная агломерация наночастиц.

Максимум протонной проводимости – 78 мСм/см – был достигнут мембранами ПБИ/ $Fe_2TiO_5$ , легированными  $H_3PO_4$  (12 масс.%) и содержанием  $Fe_2TiO_5$  (4 масс.%) при температуре 180 °C в сухих условиях (рис. 7, а). Хорошую протонную проводимость можно объяснить тем, что катионы  $Fe^{3+}$  расположены рядом с катионами  $Ti^{4+}$  в наночастицах и увеличивают кислотность свойств этих ионов. Следовательно, взаимодействие между  $H_3PO_4$  и  $Fe_2TiO_5$  внутри структуры намного сильнее, что приводит к более высокой протонной проводимости. Характеристики МЭБ показали, что производительность топливного элемента значительно увеличилась от 100 до 180 °C, что связано с более быстрой кинетикой реакции и повышенной протонной проводимостью мембраны, значения мощности и плотности тока при 180 °C составили 430 мВт /см<sup>2</sup> и 850 мА/см<sup>2</sup> соответственно (рис. 7, б).

Композиты СПЭЭК, содержащие 10% аморфного  $SiO_2$ , ZrP или 40% аморфного циркония (фосфат сульфобензилфосфонат), также были предложены в качестве альтернативных мембран для топливных элементов. Протонная проводимость композитов составила 30–90 мСм/см при 100 °C и относительной влажности 100%. Композитные мембраны СПЭЭК/  $Fe_2TiO_5$  (1 масс.%) показали самую высокую протонную проводимость – 96 мСм/см

при 80 °С, что на 65,5 и 6,6% выше, чем у чистой мембраны СПЭЭК и Нафюн 117 соответственно. Плотность тока составила 188 мВт/см<sup>2</sup> при 80 °С и относительной влажности 90% [47].

Гибридные материалы, полученные золь-гель методом, отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обладают

улучшенными термохимическими, реологическими, электрическими и оптическими свойствами. Также гибридные композиты находят широкое применение при очистке сточных и природных вод, извлечении и концентрировании металлов в аналитической химии.

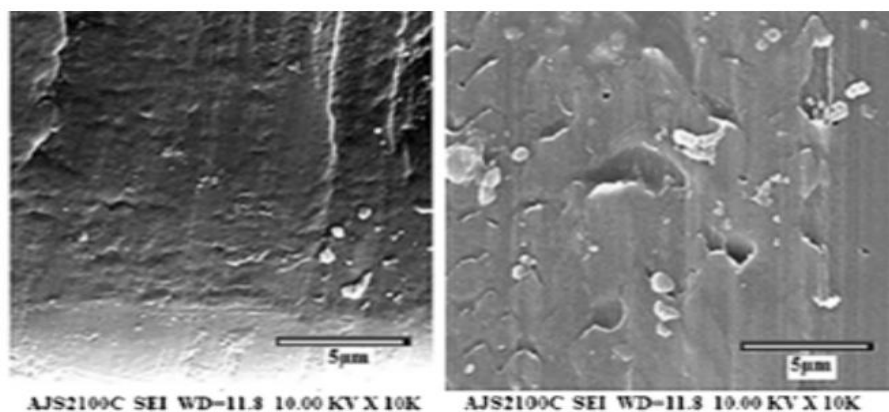


Рис. 6. Сканирующая электронная микроскопия поперечного сечения нанокompозитной мембраны полибензимидазол/ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , легированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  4 и 16 масс.%

Fig. 6. Scanning electron microscopy of a cross section of a nanocomposite membrane polybenzimidazole/ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  doped with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  4 and 16 wt. %

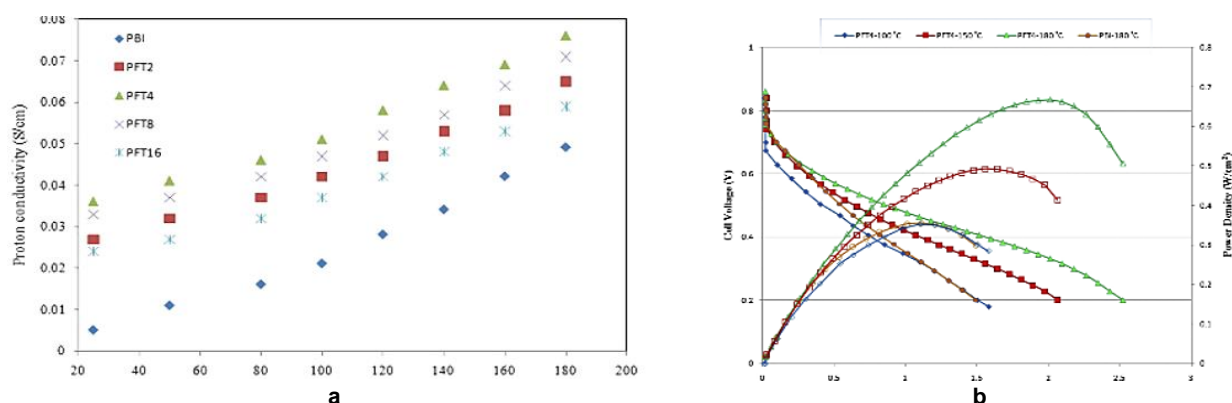


Рис. 7. Характеристики мембран: а – протонная проводимость при влажности 0%; б – поляризационные кривые мембраны полибензимидазол/ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , легированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  4 масс. % [45]

Fig. 7. Membrane characteristics: a – proton conductivity at 0% humidity; b – polarization curves of a polybenzimidazole/ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  membrane doped with 4 wt. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [45]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение композиционных материалов является одним из перспективных направлений. Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов.

Композиционные материалы обладают уникальными свойствами, такими как большая площадь поверхности, термическая и механическая стабильность, хорошая селективность по отношению к различным загрязнителям, экономическая эффективность. В обзоре представлены физико-химические и структурные характеристики композитных материалов на основе синтети-

ческих полимеров (полимер-углеродные, полимерглинистые композиты), полимерных гетероциклических и кремнийорганических соединений. Полимер-углеродные и полимерглинистые композиты эффективны для удаления органических и неорганических загрязняющих веществ в различных областях применения. Однако следует заметить, что они не достигли оптимальных эксплуатационных характеристик в качестве адсорбентов для крупносерийного производства.

Широчайшие возможности в получении функциональных композиционных полимерных материалов предоставляет золь-гель метод, имеющий малые ограничения в отношении термодинамической совместимости компонентов

системы. Благодаря этому в процесс золь-гель синтеза можно вводить практически неограниченный набор полимерных матриц, функциональных соединений и армирующих компонентов, характеризующихся разнообразным составом и строением химически активных групп. При использовании этого метода можно сравнительно легко влиять на состав и строение поверхностного слоя в таких материалах, которые применяются в качестве адсорбентов тяжелых и благородных металлов, катализаторов, мембран, сенсоров, в биологическом антибиозе, ионообменном катализе и т. д. Такие композиты отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обладают улучшенными термохимическими, реологическими, электрическими и оптическими свойствами.

Однако в рассматриваемой области существует ряд вопросов, ответы на которые пока отсутствуют. Прежде всего, это относится к недостаточному вниманию исследователей к хими-

ческой структуре композитов, природе связей, удерживающих компоненты системы, составу продуктов золь-гель процесса. Отсутствие такой информации создает сложности в регулировании условий синтеза гибридных систем, от которых существенным образом зависит морфология композитов, их термическая и химическая стабильность, функциональные и эксплуатационные характеристики.

Несмотря на высокий уровень развития золь-гель технологий, существующие сведения о полимерных композиционных материалах на основе кремнийорганических прекурсоров носят фрагментарный и поверхностный характер. В эпизодических исследованиях авторы ограничивались лишь констатацией синтеза новых композитных материалов, а также исследованием их базисных характеристик. Возможности создания сорбционных, мембранных, биологически и каталитически активных материалов на основе таких продуктов не были раскрыты в полной мере.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Pang H., Wu Y., Wang X., Hu B., Wang X. Recent advances in composites of graphene and layered double hydroxides for water remediation: a review // *Chemistry Asian Journal*. 2019. Vol. 14, no. 15. P. 2542–2552. <https://doi.org/10.1002/asia.201900493>.
2. Liu X., Ma R., Wang X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: a review // *Environmental Pollution*. 2019. Vol. 252. P. 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.050>.
3. Wang X., Chen L., Wang L., Fan Q., Pan D., Li J., et al. Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides // *Science China Chemistry*. 2019. Vol. 62, no. 8. P. 933–967. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9492-4>.
4. Saadati J., Pakizeh M. Separation of oil/water emulsion using a new PSf/pebax/F-MWCNT nanocomposite membrane // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. Vol. 71. P. 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.024>.
5. Bankole M. T., Abdulkareem A. S., Mohammed I. A., Ochigbo S. Sh., Tijani J. O., Abubakre O. K., et al. Selected heavy metals removal from electroplating wastewater by purified and polyhydroxybutyrate functionalized carbon nanotubes adsorbents // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9, no. 1. P. 4475–4494. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37899-4>.
6. Hayati B., Maleki A., Najafi F., Gharibi F., McKay G., Gupta V. K., et al. Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 346. P. 258–270. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.172>.
7. Yue Y., Wang X., Wu Q., Han J., Jiang J. Assembly of polyacrylamide-sodium alginate-based organic-inorganic hydrogel with mechanical and adsorption properties // *Polymers*. 2019. Vol. 11, no. 8. P. 1239–1256. <https://doi.org/10.3390/polym11081239>.
8. Kumar R., Ansari M. O., Alshahrie A., Darwesh R., Parveen N., Yadav S. K., et al. Adsorption modeling and mechanistic insight of hazardous chromium on para toluene sulfonic acid immobilized-polyaniline/CNTs nanocomposites // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2019. Vol. 23, no. 2. P. 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.06.005>.
9. Xie Y., He C., Liu L., Mao L., Wang K., Huang Q., et al. Carbon nanotube-based polymer nanocomposites: biomimic preparation and organic dye adsorption applications // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, no. 100. P. 82503–82512. <https://doi.org/10.1039/C5RA15626B>.
10. Dong L., Fan W., Tong X., Zhang H., Chen M., Zhao Y. A CO<sub>2</sub>-responsive graphene oxide/polymer composite nanofiltration membrane for water purification // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6, no. 16. P. 6785–791. <https://doi.org/10.1039/C8TA00623G>.
11. Kim S., Lin X., Ou R., Liu H., Zhang X., Simon G. P., et al. Highly crosslinked, chlorine tolerant polymer network entwined graphene oxide membrane for water desalination // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Vol. 5, no. 4. P. 1533–1540. <https://doi.org/10.1039/C6TA07350F>.
12. Zhao J., Chen H., Ye H., Zhang B., Xu L. Poly(dimethylsiloxane)/graphene oxide composite sponge: a robust and reusable adsorbent for efficient oil/water separation // *Soft Matter*. 2019. Vol. 15, no. 45. P. 9224–9232. <https://doi.org/10.1039/C9SM01984G>.
13. Alghamdi A. A., Al-Odayni A.-B., Saeed W. S., Al-Kahtani A., Alharthi F. A., Aouak T. Efficient adsorption of lead (II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon // *Materials*. 2019. Vol. 12, no. 12. P. 2020. <https://doi.org/10.3390/ma12122020>.

14. Gardi I., Mishaal Y. G. Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2018. Vol. 19, no. 1. P. 588–598. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1499381>.
15. Atta A. M., Al-Lohedan H. A., Allothman Z. A., Abdel Khalek A. A., Tawfeek A. M. Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite nanogels and its application for removal of toxic cationic dye and heavy metals water pollutants // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 31. P. 374–384. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.07.012>.
16. Medhat Bojnourd F., Pakizeh M. Preparation and characterization of a nanoclay/PVA/PSf nanocomposite membrane for removal of pharmaceuticals from water // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 162. P. 326–338. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.029>.
17. Nakhjiri M. T., Marandi G. B., Kurdtabar M. Effect of bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate as a crosslinker on poly (AAm-co-AMPS)/Na-MMT hydrogel nanocomposite as potential adsorbent for dyes: kinetic, isotherm and thermodynamic study // *Journal of Polymer Research*. 2018. Vol. 25, no. 11. Article number 244. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1625-0>.
18. Wang Y., Xiong Y., Wang J., Zhang X. Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. Vol. 520. P. 903–913. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.050>.
19. Jinadasa K. K., Peña-Vázquez E., Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñeiro A. New adsorbents based on imprinted polymers and composite nanomaterials for arsenic and mercury screening/speciation: a review // *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 156. P. 104886–104895. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104886>.
20. Liu Y., Chang X., Yang D., Guo Y., Meng S. Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with HG(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers // *Analytica Chimica Acta*. 2005. Vol. 538, no. 1-2. P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.017>.
21. Tsoi Y.-K., Ho Y.-M., Leung K. S. Y. Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification // *Talanta*. 2012. Vol. 89. P. 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.007>.
22. Nabid M. R., Sedghi R., Hajimirza R., Oskooie H. A., Heravi M. M. A nanocomposite made from conducting organic polymers and multi-walled carbon nanotubes for the adsorption and separation of gold(III) ions // *Microchimica Acta*. 2011. Vol. 175. P. 315–322. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0680-6>.
23. Tarley C. R. T., Diniz K. M., Suquilaa F. A. C., Segatellia M. G. Study on the performance of micro-flow injection preconcentration method on-line coupled to thermospray flame furnace AAS using MWCNTs wrapped with polyvinylpyridine nanocomposites as adsorbent // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7. P. 19296. <https://doi.org/10.1039/C7RA01220A>.
24. Yamada Y. M. A., Sarkar S. M., Uozumi Y. Self-assembled poly(imidazole-palladium): highly active, reusable catalyst at parts per million to parts per billion levels // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134. P. 3190–3198. <https://doi.org/10.1021/ja210772v>.
25. Ohno A., Sato T., Mase T., Uozumi Y., Yamada Y. M. A. A convoluted polyvinylpyridine-palladium catalyst for Suzuki–Miyaura coupling and C–H arylation // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2020. Vol. 362, no. 21. P. 4687–4698. <https://doi.org/10.1002/adsc.202000742>.
26. Sato T., Ohno A., Shaheen M., Uozumi S. Y., Yamada Y. M. A. A Convoluted polymeric imidazole palladium catalyst: structural elucidation and investigation of the driving force for the efficient Mizoroki–Heck reaction // *ChemCatChem*. 2015. Vol. 7, no. 14. P. 2141–2148. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500249>.
27. Zinovyeva V. A., Vorotyntsev M. A., Bezverkhy I., Chaumont D., Hierso J.-C. Highly dispersed palladium-polypyrrole nanocomposites: In-water synthesis and application for catalytic arylation of heteroaromatics by direct C–H bond activation // *Advanced Functional Materials*. 2011. Vol. 21, no. 6. P. 1064–1075. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001912>.
28. Voronkov M. G., Vlasova N. N., Pozhidaev Yu. N. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents // *Applied Organometallic Chemistry*. 2000. Vol. 14, no. 6. P. 287–303. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(200006\)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(200006)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y).
29. Zub Yu. L., Chuiko A. A. Salient features of synthesis and structure of surface of functionalized polysiloxane xerogels. In: *Colloidal silica: fundamentals and applications*. Bergna H. E., Roberts W. O. (eds.). Boca Raton: CRC Press, 2006. Vol. 131. P. 397–424. <https://doi.org/10.1201/9781420028706>.
30. Zub Yu. L., Chuiko A. A. Synthesis, structure and adsorption properties of functionalized polysiloxane materials // *Combined and Hybrid Adsorbents*. 2006. Vol. 45. P. 3–21. [https://doi.org/10.1007/1-4020-5172-7\\_1](https://doi.org/10.1007/1-4020-5172-7_1).
31. Armanini L., Carturan G., Boninsegna S., Dal Monte R., Muraca M. SiO<sub>2</sub>-Entrapment of animal cells. Part 2: protein diffusion through collagen membranes coated with sol-gel SiO<sub>2</sub> // *Journal of Materials Chemistry*. 1999. Vol. 9, no. 12. P. 3057–3060. <https://doi.org/10.1039/A907302G>.
32. Wei Y., Xu J., Feng Q., Dong H., Lin M. Encapsulation of enzymes in mesoporous host material via the nonsurfactant-templated sol-gel process // *Materials Letters*. 2000. Vol. 44, no. 1. P. 6–11. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00287-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00287-6).
33. Patel S., Bandyopadhyay A., Vijayabaskar V., Bhowmick A. K. Effect of acrylic copolymer and terpolymer composition on the properties of *in-situ* pol-

mer/silica hybrid nanocomposites // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41, no. 3. P. 927–936. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6576-x>.

34. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A. M., Widmaier J.-M. Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)-silica: preparation by the sol-gel process and characterization of films // *European Polymer Journal*. 2006. Vol. 42, no. 11. P. 2977–2986. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.011>.

35. Li S., Shah A., Hsieh A. J., Haghghat R., Praveen S. S., Mukherjee I., et al. Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents // *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 48, no. 14. P. 3982–3989. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.011>.

36. Tamai T., Watanabe M. Acrylic polymer/silica hybrids prepared by emulsifier-free emulsion polymerization and the sol-gel process // *Journal of Polymer Science*. 2006. Vol. 44, no. 1. P. 273–280.

37. Ogoshi T., Chujo Y. Synthesis of poly(vinylidene fluoride) (PVdF)/silica hybrids having interpenetrating polymer network structure by using crystallization between PVdF chains // *Journal of Polymer Science*. 2005. Vol. 43, no. 16. P. 3543–3550.

38. Das N. S., Cordoba T. S. I., Zoppi R. A. Template synthesis of polyaniline: a route to achieve nanocomposites // *Synthetic Metals*. 1999. Vol. 101, no. 1-3. P. 754–755.

39. Yang X., Wang W., Cao L., Wang J. Effects of reaction parameters on the preparation of P<sub>4</sub>VP/SiO<sub>2</sub> composite aerogel via supercritical CO<sub>2</sub> drying // *Polymer Composites*. 2019. Vol. 40, no. 11. P. 4205–4214. <https://doi.org/10.1002/pc.25281>.

40. Hannachi Y., Hafidh A., Ayed S. Bi-Functionalized hybrid materials as novel adsorbents for heavy metal removal from aqueous solution: batch and fixed-bed techniques. In: *Water chemistry*. Eyvaz M., Yüksel E. (eds.). 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86802>.

41. Abdalla S., Al-Marzouki F., Obaid A., Gamal S. Effect of addition of colloidal silica to films of polyimide, polyvinylpyridine, polystyrene, and polymethylmethacrylate nano-composites // *Materials*. 2016. Vol. 9, no. 2. P. 104–115. <https://doi.org/10.3390/ma9020104>.

42. Bakangura E., Wu L., Ge L., Yang Z., Xu T. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: state of the art and perspectives // *Progress in Polymer Science*. 2016. Vol. 57. P. 103–152. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.11.004>.

43. Jalani N. H., Dunn K., Datta R. Synthesis and characterization of Nafion®-MO<sub>2</sub> (M=Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 51, no. 3. P. 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.016>.

44. He R., Li Q., Xiao G., Bjerrum N. J. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors // *Journal of Membrane Science*. 2003. Vol. 226, no. 1-2. P. 169–184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.002>.

45. Enhessari M., Razi M. K., Etemad L., Parviz A., Sakhaei M. Structural, optical and magnetic properties of the Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanopowders // *Journal of Experimental Nanoscience*. 2014. Vol. 9. P. 167–176. <https://doi.org/10.1080/17458080.2011.649432>.

46. Bonnet B., Jones D. J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., et al. Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000. Vol. 3. P. 87–92.

47. Salarizadeh P., Javanbakht M., Pourmahdian S. Fabrication and physico-chemical properties of iron titanate nanoparticles based sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for proton exchange membrane fuel cell application // *Solid State Ionics*. 2015. Vol. 281. P. 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.08.014>.

## REFERENCES

1. Pang H., Wu Y., Wang X., Hu B., Wang X. Recent advances in composites of graphene and layered double hydroxides for water remediation: a review. *Chemistry Asian Journal*. 2019;14(15):2542–2552. <https://doi.org/10.1002/asia.201900493>.

2. Liu X., Ma R., Wang X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: a review. *Environmental Pollution*. 2019;252:62–73. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.050>.

3. Wang X., Chen L., Wang L., Fan Q., Pan D., Li J., et al. Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides. *Science China Chemistry*. 2019;62(8):933–967. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9492-4>.

4. Saadati J., Pakizeh M. Separation of oil/water emulsion using a new PSf/pebax/F-MWCNT nanocomposite membrane. *Journal of the Taiwan Insti-*

*tute of Chemical Engineers*. 2017;71:265–276. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.024>.

5. Bankole M. T., Abdulkareem A. S., Mohammed I. A., Ochigbo S. Sh., Tijani J. O., Abubakre O. K., et al. Selected heavy metals removal from electroplating wastewater by purified and polyhydroxybutyrate functionalized carbon nanotubes adsorbents. *Scientific Reports*. 2019;9(1):4475–4494. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37899-4>.

6. Hayati B., Maleki A., Najafi F., Gharibi F., McKay G., Gupta V. K., et al. Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems. *Chemical Engineering Journal*. 2018;346:258–270. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.172>.

7. Yue Y., Wang X., Wu Q., Han J., Jiang J. Assembly of polyacrylamide-sodium alginate-based organic-inorganic hydrogel with mechanical and ad-

- sorption properties. *Polymers*. 2019;11(8):1239-1256. <https://doi.org/10.3390/polym11081239>.
8. Kumar R., Ansari M. O., Alshahrie A., Darwesh R., Parveen N., Yadav S. K., et al. Adsorption modeling and mechanistic insight of hazardous chromium on para toluene sulfonic acid immobilized-polyaniline/CNTs nanocomposites. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2019;23(2):188-197. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.06.005>.
9. Xie Y., He C., Liu L., Mao L., Wang K., Huang Q., et al. Carbon nanotube-based polymer nanocomposites: biomimic preparation and organic dye adsorption applications. *RSC Advances*. 2015;5(100):82503-82512. <https://doi.org/10.1039/C5RA15626B>.
10. Dong L., Fan W., Tong X., Zhang H., Chen M., Zhao Y. A CO<sub>2</sub>-responsive graphene oxide/polymer composite nanofiltration membrane for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(16):6785-791. <https://doi.org/10.1039/C8TA00623G>.
11. Kim S., Lin X., Ou R., Liu H., Zhang X., Simon G. P., et al. Highly crosslinked, chlorine tolerant polymer network entwined graphene oxide membrane for water desalination. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(4):1533-1540. <https://doi.org/10.1039/C6TA07350F>.
12. Zhao J., Chen H., Ye H., Zhang B., Xu L. Poly(dimethylsiloxane)/graphene oxide composite sponge: a robust and reusable adsorbent for efficient oil/water separation. *Soft Matter*. 2019;15(45):9224-9232. <https://doi.org/10.1039/C9SM01984G>.
13. Alghamdi A. A., Al-Odayni A.-B., Saeed W. S., Al-Kahtani A., Alharthi F. A., Aouak T. Efficient adsorption of lead (II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon. *Materials*. 2019;12(12):2020. <https://doi.org/10.3390/ma12122020>.
14. Gardi I., Mishael Y. G. Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2018;19(1):588-598. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1499381>.
15. Atta A. M., Al-Lohedan H. A., Althman Z. A., Abdel Khalek A. A., Tawfeek A. M. Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite nanogels and its application for removal of toxic cationic dye and heavy metals water pollutants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;31:374-384. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.07.012>.
16. Medhat Bojnourd F., Pakizeh M. Preparation and characterization of a nanoclay/PVA/PSf nanocomposite membrane for removal of pharmaceuticals from water. *Applied Clay Science*. 2018;162:326-338. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.029>.
17. Nakhjiri M. T., Marandi G. B., Kurdtabar M. Effect of bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate as a crosslinker on poly (AAm-co-AMPS)/Na-MMT hydrogel nanocomposite as potential adsorbent for dyes: kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Journal of Polymer Research*. 2018;25(11). Article number 244. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1625-0>.
18. Wang Y., Xiong Y., Wang J., Zhang X. Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017;520:903-913. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.050>.
19. Jinadasa K. K., Peña-Vázquez E., Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñeiro A. New adsorbents based on imprinted polymers and composite nanomaterials for arsenic and mercury screening/speciation: a review. *Microchemical Journal*. 2020;156:104886-104895. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104886>.
20. Liu Y., Chang X., Yang D., Guo Y., Meng S. Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with HG(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers. *Analytica Chimica Acta*. 2005;538(1-2):85-91. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.017>.
21. Tsoi Y.-K., Ho Y.-M., Leung K. S. Y. Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta*. 2012;89:162-168. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.007>.
22. Nabid M. R., Sedghi R., Hajimirza R., Osokoie H. A., Heravi M. M. A nanocomposite made from conducting organic polymers and multi-walled carbon nanotubes for the adsorption and separation of gold(III) ions. *Microchimica Acta*. 2011;175:315-322. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0680-6>.
23. Tarley C. R. T., Diniz K. M., Suquillaa F. A. C., Segatellia M. G. Study on the performance of micro-flow injection preconcentration method on-line coupled to thermospray flame furnace AAS using MWCNTs wrapped with polyvinylpyridine nanocomposites as adsorbent. *RSC Advances*. 2017;7:19296. <https://doi.org/10.1039/C7RA01220A>.
24. Yamada Y. M. A., Sarkar S. M., Uozumi Y. Self-assembled poly(imidazole-palladium): highly active, reusable catalyst at parts per million to parts per billion levels. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134:3190-3198. <https://doi.org/10.1021/ja210772v>.
25. Ohno A., Sato T., Mase T., Uozumi Y., Yamada Y. M. A. A convoluted polyvinylpyridine-palladium catalyst for Suzuki-Miyaura coupling and C-H arylation. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2020;362(21):4687-4698. <https://doi.org/10.1002/adsc.202000742>.
26. Sato T., Ohno A., Shaheen M., Uozumi S. Y., Yamada Y. M. A. A Convoluted polymeric imidazole palladium catalyst: structural elucidation and investigation of the driving force for the efficient Mizoroki-Heck reaction. *ChemCatChem*. 2015;7(14):2141-2148. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500249>.
27. Zinovyeva V. A., Vorotyntsev M. A., Bezverkhy I., Chaumont D., Hierso J.-C. Highly dispersed palladium-polypyrrole nanocomposites: in-water synthesis and application for catalytic arylation of heteroaromatics by direct C-H bond activation. *Advanced Functional Materials*. 2011;21(6):1064-

1075. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001912>.

28. Voronkov M. G., Vlasova N. N., Pozhidaev Yu. N. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. *Applied Organometallic Chemistry*. 2000;14(6):287-303. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(200006\)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(200006)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y).

29. Zub Yu. L., Chuiko A. A. Salient features of synthesis and structure of surface of functionalized polysiloxane xerogels. In: *Colloidal silica: fundamentals and applications*; Bergna H. E., Roberts W. O. (eds.). Boca Raton: CRC Press; 2006, vol. 131, p. 397-424. <https://doi.org/10.1201/9781420028706>.

30. Zub Yu. L., Chuiko A. A. Synthesis, structure and adsorption properties of functionalized polysiloxane materials. *Combined and Hybrid Adsorbents*. 2006;45:3-21. [https://doi.org/10.1007/1-4020-5172-7\\_1](https://doi.org/10.1007/1-4020-5172-7_1).

31. Armanini L., Carturan G., Boninsegna S., Dal Monte R., Muraca M. SiO<sub>2</sub>-Entrapment of animal cells. Part 2: protein diffusion through collagen membranes coated with sol-gel SiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry*. 1999;9(12):3057-3060. <https://doi.org/10.1039/A907302G>.

32. Wei Y., Xu J., Feng Q., Dong H., Lin M. Encapsulation of enzymes in mesoporous host material via the nonsurfactant-templated sol-gel process. *Materials Letters*. 2000;44(1):6-11. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00287-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00287-6).

33. Patel S., Bandyopadhyay A., Vijayabaskar V., Bhowmick A. K. Effect of acrylic copolymer and terpolymer composition on the properties of *in-situ* polymer/silica hybrid nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 2006;41(3):927-936. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6576-x>.

34. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A. M., Widmaier J.-M. Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)-silica: preparation by the sol-gel process and characterization of films. *European Polymer Journal*. 2006;42(11):2977-2986. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.011>.

35. Li S., Shah A., Hsieh A. J., Haghghat R., Praveen S. S., Mukherjee I., et al. Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents. *European Polymer Journal*. 2007;48(14):3982-3989. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.011>.

36. Tamai T., Watanabe M. Acrylic polymer/silica hybrids prepared by emulsifier-free emulsion polymerization and the sol-gel process. *Journal of Polymer Science*. 2006;44(1):273-280.

37. Ogoshi T., Chujo Y. Synthesis of poly(vinylidene fluoride) (PVdF)/silica hybrids having interpenetrating polymer network structure by using crys-

tallization between PVdF chains. *Journal of Polymer Science*. 2005;43(16):3543-3550.

38. Das N. S., Cordoba T. S. I., Zoppi R. A. Template synthesis of polyaniline: a route to achieve nanocomposites. *Synthetic Metals*. 1999;101(1-3):754-755.

39. Yang X., Wang W., Cao L., Wang J. Effects of reaction parameters on the preparation of P<sub>4</sub>VP/SiO<sub>2</sub> composite aerogel via supercritical CO<sub>2</sub> drying. *Polymer Composites*. 2019;40(11):4205-4214. <https://doi.org/10.1002/pc.25281>.

40. Hannachi Y., Hafidh A., Ayed S. Bi-Functionalized hybrid materials as novel adsorbents for heavy metal removal from aqueous solution: batch and fixed-bed techniques. In: *Water chemistry*; Eyvaz M., Yüksel E. (eds.). 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86802>.

41. Abdalla S., Al-Marzouki F., Obaid A., Gamal S. Effect of addition of colloidal silica to films of polyimide, polyvinylpyridine, polystyrene, and polymethylmethacrylate nano-composites. *Materials*. 2016;9(2):104-115. <https://doi.org/10.3390/ma9020104>.

42. Bakangura E., Wu L., Ge L., Yang Z., Xu T. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: state of the art and perspectives. *Progress in Polymer Science*. 2016;57:103-152. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.11.004>.

43. Jalani N. H., Dunn K., Datta R. Synthesis and characterization of Nafion<sup>®</sup>-MO<sub>2</sub> (M=Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2005;51(3):553-560. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.016>.

44. He R., Li Q., Xiao G., Bjerrum N. J. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *Journal of Membrane Science*. 2003;226(1-2):169-184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.002>.

45. Enhessari M., Razi M. K., Etemad L., Parviz A., Sakhaei M. Structural, optical and magnetic properties of the Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanopowders. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2014;9:167-176. <https://doi.org/10.1080/17458080.2011.649432>.

46. Bonnet B., Jones D. J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., et al. Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000;3:87-92.

47. Salarizadeh P., Javanbakht M., Pourmahdian S. Fabrication and physico-chemical properties of iron titanate nanoparticles based sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for proton exchange membrane fuel cell application. *Solid State Ionics*. 2015;281:12-20. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.08.014>.

**ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ**

**О. В. Лебедева,**  
к.х.н., доцент,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
lebedeva@istu.edu  
<https://orcid.org/0000-0002-1609-4924>

**Е. И. Сипкина,**  
к.х.н., доцент,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
evgiv84@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-9220-9765>

**Вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад  
в подготовку публикации.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта  
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили  
окончательный вариант рукописи.*

**Информация о статье**

*Поступила в редакцию 01.09.2021.  
Одобрена после рецензирования 17.05.2022.  
Принята к публикации 30.05.2022.*

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

**Oksana V. Lebedeva,**  
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83, Lermontov St., 664074, Irkutsk,  
Russian Federation,  
lebedeva@istu.edu  
<https://orcid.org/0000-0002-1609-4924>

**Evgeniya I. Sipkina,**  
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83, Lermontov St., 664074, Irkutsk,  
Russian Federation,  
evgiv84@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-9220-9765>

**Contribution of the authors**

The authors contributed equally to this article.

**Conflict interests**

The authors declare no conflict of interests  
regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read  
and approved by all the co-authors.*

**Information about the article**

*The article was submitted 01.09.2021.  
Approved after reviewing 17.05.2022.  
Accepted for publication 30.05.2022.*