

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.72:553.611.6:547.979.733

### СОРБЦИЯ *мезо*-ФЕНИЛПОРФИРИН ЙОДИДА НА ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТАХ ПОЛИСТИРОЛ/БЕНТОНИТ

© 2021 г. О. В. Алексеева<sup>1</sup>, \*, А. Н. Родионова<sup>1</sup>, С. А. Сырбу<sup>1</sup>, Н. А. Багровская<sup>1</sup>, А. В. Носков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова  
Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: ova@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 20.09.2019 г.

После доработки 23.05.2020 г.

Принята к публикации 29.05.2020 г.

Проведена модификация полистирола бентонитом и получены пленочные материалы с улучшенными сорбционными свойствами по отношению к макрогетероциклическим соединениям. Показано, что эффективность адсорбции *мезо*-фенилпорфирин йодида на композите ПС/бентонит возрастает в 3 раза по сравнению с немодифицированным полимером. Кинетика адсорбции порфирина была описана уравнениями реакции псевдопервого и псевдovторого порядков. Методом ИК-спектроскопии выявлено, что адсорбция *мезо*-фенилпорфирин йодида на композите ПС/бентонит осуществляется в результате донорно-акцепторного взаимодействия реакционных центров порфирина с кислородсодержащими группами композита.

DOI: 10.31857/S0044185621010046

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительный интерес вызывает проблема создания многофункциональных органо-неорганических материалов в связи с возможностью их практического применения в различных отраслях промышленности, медицины, а также для решения экологических задач. Такие композиты сочетают в себе свойства полимерной матрицы и неорганического наполнителя. Введение частиц наполнителя в полимерную матрицу приводит к существенному повышению термостабильности, физико-механических, барьерных и сорбционных свойств полученных композитов [1–4]. Среди неорганических наполнителей можно выделить природные глинистые минералы, в частности бентонит, которые являются дешевыми и экологически чистыми материалами. Уникальные свойства этих алюмосиликатов обусловлены их слоистой структурой, высоким значением удельной поверхности, наличием в их структуре обменных катионов [5, 6].

Исследования в области полимер-силикатных композитов в основном сосредоточены на изучении свойств синтетических термопластичных полимеров [7, 8]. Одним из таких полимеров является полистирол, который обладает хорошими пленкообразующими свойствами и находит широкое применение в различных областях промышленности и медицины.

В литературе представлены способы синтеза композитов на основе полистирола, модифицированного алюмосиликатами: методом совместной полимеризации мономера стирола и бентонита *in situ*, интеркаляцией из расплава или интеркаляцией из раствора [9–11]. Для предотвращения агломерации частиц проводится диспергирование алюмосиликата в растворе полимера.

Известно, что благодаря высокой поглощательной способности, обусловленной ионным обменом на внешней поверхности и внутри кристаллической решетки в полостях между кремнекислородными тетраэдрическими слоями, алюмосиликаты способны извлекать ионы тяжелых металлов и органические соединения из водных и водно-органических сред [12–14]. Поэтому можно ожидать, что неполярный полистирол, модифицированный частицами бентонита, приобретет сорбционную активность.

В последние годы особый интерес представляют исследования макрогетероциклических соединений [15], которые входят в состав многих лекарственных препаратов. Среди макроциклических соединений, содержащих азотные гетероциклические фрагменты, можно выделить природные порфирины и их синтетические аналоги. Порфирины служат основой для получения многих перспективных материалов, используемых в качестве пигментов, сенсоров, катализаторов. Важной обла-

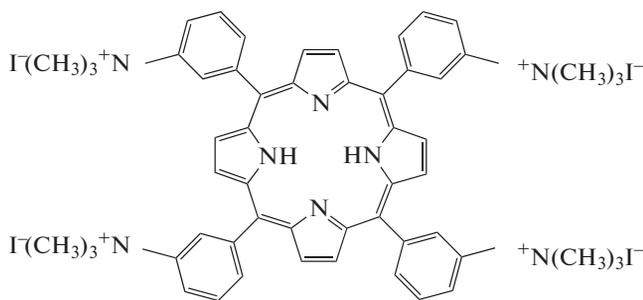


Рис. 1. Структурная формула 5,10,15,20-тетраakis(3'-метиламинофенил)порфин тетра йодида.

стью применения порфиринов и их аналогов является медицина.

Использование адсорбционных процессов может стать одним из способов закрепления макрогетероциклов на полимере-носителе и получения полимерсвязанных порфиринов [16]. Это позволяет использовать такие материалы в качестве матриц для создания биологически и каталитически активных веществ.

Цель настоящей работы – получение пленочных композитов полистирол/бентонит и исследование их сорбционной активности по отношению к макрогетероциклическому соединению – мезо-фенилпорфирин йодиду.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы для получения композита был выбран атактический полистирол (ПС) (“Aldrich”, Germany) со среднечисловой молекулярной массой  $M_n = 1.4 \times 10^5$  и полидисперсностью  $M_w/M_n = 1.64$ . Наполнителем служил бентонит (“Sigma-Aldrich”, USA).

Композиционные пленочные материалы ПС/бентонит получали путем механического диспергирования частиц глины в 17 мас. % растворе полистирола в *o*-ксилоле с добавками бентонита. Растворы перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Для формования пленок приготовленные растворы поливали на тефлоновую подложку и высушивали под вакуумом при 293 К до полного удаления растворителя. Толщина полученных пленочных материалов была 40 мкм. Содержание бентонита в композитах варьировали от 0 до 6 мас. %.

Распределение частиц глины по размерам было проведено с использованием анализатора размеров частиц Analysette 22 COMPACT (Germany). Метод низкотемпературной сорбции-десорбции паров азота (NOVAtouch NT LX-1, Quantachrome, US) был использован для оценки пористости порошка бентонита. Структуру глины, исходного

ПС и модифицированных бентонитом ПС пленок исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов  $2\theta = 2^\circ - 40^\circ$  на дифрактометре ДРОН-2 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154$  нм). Морфологию поверхности пленок ПС и композитов ПС/бентонит исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH (Czech Republic).

Адсорбционные свойства полученных пленок были изучены по отношению к 5,10,15,20-тетраakis(3'-метиламинофенил)порфин тетра йодиду  $[\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-]$  (рис. 1), который был синтезирован по методике [17]. Данное макрогетероциклическое соединение было выбрано в связи с возможностью использования в качестве фотосенсибилизатора при иммунохимии, ЯМР томографии, фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Спектры поглощения водного раствора  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$  регистрировали на спектрофотометре U-2001 НТАСН1 в диапазоне длин волн 200–800 нм. В качестве аналитической полосы выбрана полоса при  $\lambda = 415$  нм.

Кинетику адсорбции 5,10,15,20-тетраakis(3'-метиламинофенил)порфин тетра йодида исследовали в статических условиях при 293 К методом распределения вещества в гетерогенной системе сорбент – водный раствор порфирина. Навеску сорбента ( $m$ ) 0.05 г помещали в колбу с объемом раствора порфирина ( $V$ ) 5 мл с концентрацией ( $C_0$ )  $0.9 \times 10^{-5}$  моль/л и выдерживали при перемешивании от 10 мин до 20 ч. Через определенные промежутки времени ( $t$ ) фазы разделяли декантацией и в водной фазе определяли остаточную концентрацию порфирина ( $C_t$ ) методом спектрофотометрии при  $\lambda = 415$  нм (спектрофотометр T70+UV/Vis, PG Instrument Co Ltd., China). Количество  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$  ( $A_t$ ), перешедшего в фазу сорбента, рассчитывали по формуле (1):

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}. \quad (1)$$

Относительная погрешность при определении величины  $A_t$  не превышала 7%.

Степень извлечения  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$  определяли по формуле (2):

$$\alpha = (1 - C_{eq}/C_0) \times 100\%, \quad (2)$$

где  $C_{eq}$  – равновесная концентрация  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$  в растворе.

Полученные экспериментальные данные по кинетике сорбции  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$  были обработаны с помощью кинетических моделей

реакций псевдопервого и псевдвторого порядков [18] по уравнениям (3) и (4):

$$A_t = A_{eq} [1 - e^{-k_1 t}], \quad (3)$$

$$A_t = A_{eq} \frac{k_2 A_{eq} t}{1 + k_2 A_{eq} t}, \quad (4)$$

где  $A_{eq}$  – равновесная концентрация  $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$  в фазе сорбента;

$k_1$  и  $k_2$  – кинетические константы для реакций псевдопервого и псевдвторого порядков, соответственно.

Степень адекватности математической модели экспериментальным данным была оценена по значениям коэффициентов детерминации ( $R^2$ ).

ИК-спектры порошков бентонита, порфирина, пленок ПС и композитов ПС/бентонит в виде таблеток с КВг регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400  $cm^{-1}$  на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP (Thermo Nicolet, USA).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

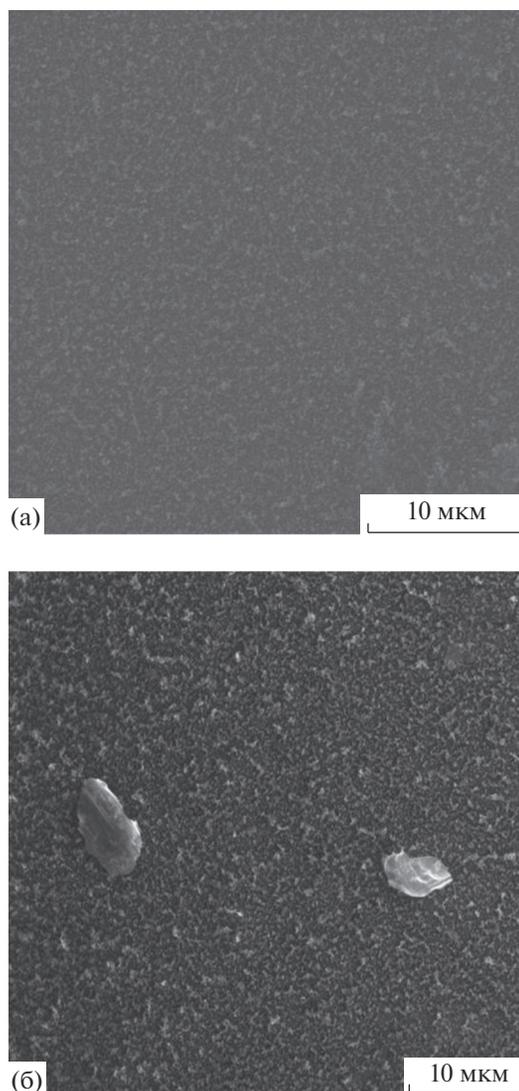
### *Структурные и морфологические характеристики использованных сорбентов*

Свойства композиционного материала определяются природой полимерной матрицы и неорганического наполнителя. Проведенный гранулометрический анализ порошка бентонита показал, что основную долю составляют микрочастицы с размером менее 50 мкм. Методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота были определены: площадь удельной поверхности порошка, которая составила 20.18  $m^2/g$ , суммарный объем пор – 0.07  $cm^3/g$ , средний радиус пор – 6.75 нм. Эти данные позволяют отнести исследуемый образец бентонита к мезопористым материалам [19]. Неорганический наполнитель бентонит был иммобилизован в матрице полистирола и получены композиционные пленочные материалы.

Структура и морфология полученных полимерных композитов были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного анализа.

На рис. 2а, 2б приведены микрофотографии пленок исходного ПС и композита ПС/бентонит, полученные методом СЭМ. Как видно, для композита наблюдается достаточно однородное распределение микрочастиц алюмосиликата по всему объему полимерной матрицы; вместе с тем, присутствует небольшое количество агломератов.

Рентгеноструктурный анализ исходных компонентов и композита позволяет получить информацию о структурных изменениях, происходящих в процессе формирования композиционного материала.



**Рис. 2.** СЭМ-микрофотографии поверхностей пленок: (а) полистирола; (б) композита ПС/(5 мас. % бентонита).

На рис. 3а, 3б представлены рентгеновские дифрактограммы порошка бентонита, пленок исходного ПС и композита ПС/бентонит. Рентгенограмма глины (рис. 3а) имеет четко выраженный рефлекс (001) при  $2\theta \approx 7^\circ$ , отвечающий за базальное расстояние между слоями алюмосиликата, равное 1.25 нм. На рентгенограмме немодифицированного полимера (рис. 3б, кривая 1) наблюдаются два аморфных гало с максимумами при  $2\theta \approx 9.5^\circ$  и  $19^\circ$ , характерные для данного полимера. Отсутствие рефлекса ПС в области углов меньше  $9^\circ$  позволяет регистрировать изменения структуры бентонита в композиционной пленке. Эти изменения проявляются в смещении рефлекса алюмосиликата в область углов  $2\theta \approx 6^\circ$ , что соответствует межплоскостному расстоянию 1.43 нм (рис. 3б, кривая 2). Необходимо отметить, что по-

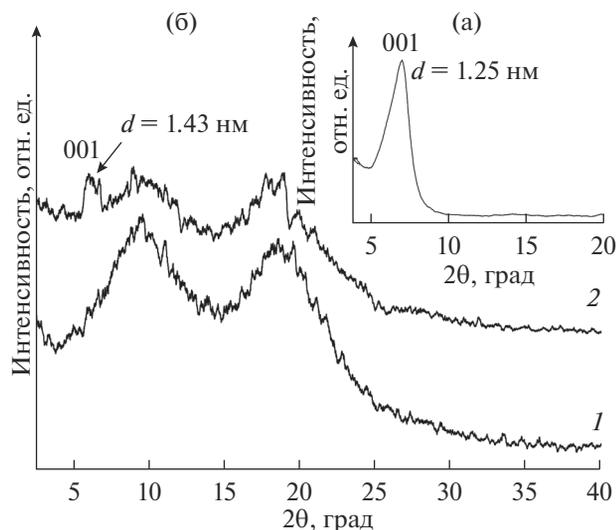


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: (а) бентонита; (б) пленок ПС (1) и композита ПС/(3 мас. % бентонита) (2).

лученное значение превышает аналогичную величину для исходного бентонита (1.25 нм). По видимому, выявленное увеличение обусловлено интеркаляцией молекул полистирола в межплоскостное пространство слоистого силиката.

#### Кинетика сорбции мезо-фенилпорфирин йодида на пленках ПС и ПС/бентонит

Адсорбционная активность пленок исходного и модифицированного полистирола была оценена по отношению к йодпроизводному мезо-фенилпорфирина  $[H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-]$ .

Предварительно методом оптической спектроскопии было изучено состояние  $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$  в воде. Известно, что водорастворимые порфирины катионного типа в водных растворах могут находиться в виде равновесной смеси мономерных и ассоциированных форм. Разбавление раствора способствует смещению равновесия в пользу мономерной формы.

На рис. 4а, 4б приведен электронный спектр поглощения (ЭСП)  $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$  в воде. Как видно, на границе ультрафиолетовой и видимой областей в спектре присутствует интенсивная узкая полоса Сорс с максимумом при 415 нм (рис. 4а), которая обусловлена электронным переходом  ${}^1A_g \rightarrow {}^1E_u$  на двукратно вырожденную наиболее высокую по энергии вакантную  $\pi^*$ -орбиталь [15]. Линейный характер концентрационной зависимости оптической плотности в диапазоне концентраций порфирина от 0 до  $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л свидетельствует о существовании  $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$  в водных растворах в мономерной форме.

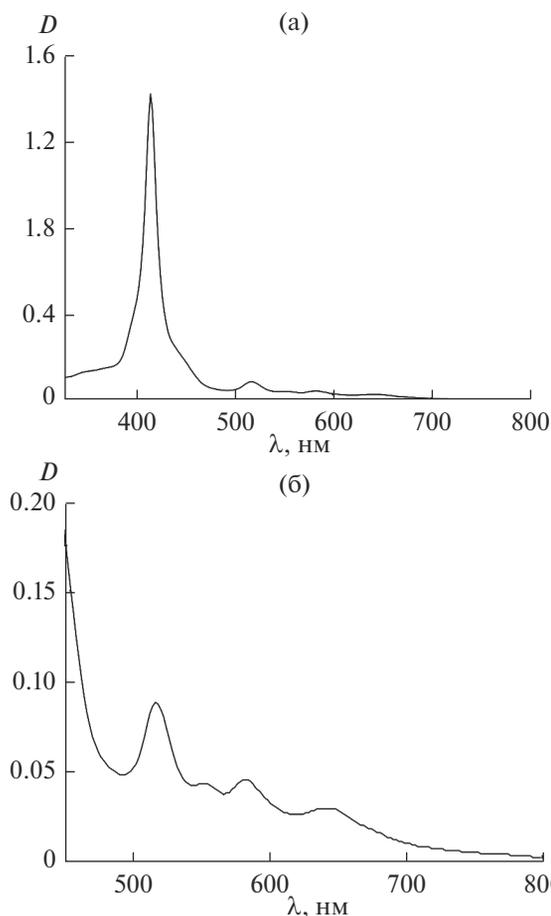


Рис. 4. ЭСП мезо-фенилпорфирин йодида.

В видимой области спектра (рис. 4б) наблюдаются четыре слабые полосы, отстоящие друг от друга примерно на равные интервалы. Все полосы имеют  $\pi$ - $\pi^*$ -происхождение.

Адсорбционно-кинетические характеристики ПС пленки и пленочных композитов ПС/бентонит были определены при исследовании влияния времени контакта фаз на количество адсорбированного порфирина. При сорбции  $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$  на ПС пленке равновесие между фазами устанавливается через 240 мин после начала процесса (рис. 5, кривая 1), степень извлечения порфирина составляет 20% (табл. 1). Это характеризует ПС пленку как материал с невысокими адсорбционно-кинетическими параметрами. При введении бентонита в полимерную матрицу наблюдается увеличение как степени извлечения, так времени установления равновесия (табл. 1).

Количественное описание кинетики адсорбции  $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$  в гетерогенной системе было проведено с помощью моделей реакций псевдопервого и псевдвторого порядков (уравнения (3) и (4)). Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3.

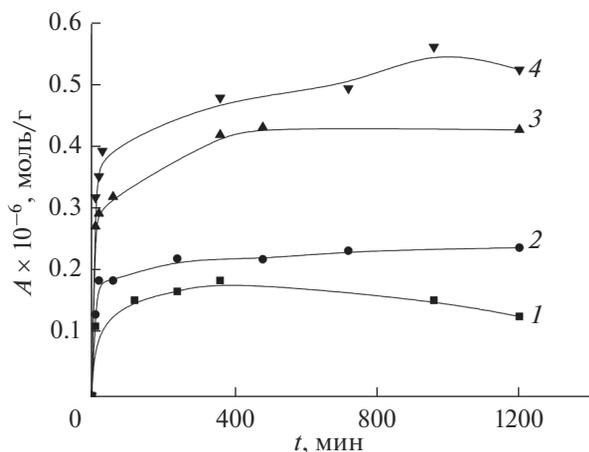


Рис. 5. Кинетика сорбции порфирина на исходном полистироле и композитах: 1 – ПС пленка; 2 – ПС/(2 мас. % бентонита); 3 – ПС/(3 мас. % бентонита); 4 – ПС/(6 мас. % бентонита).

Как видно из табл. 2 и 3, в случае немодифицированного полимера коэффициенты детерминации невысоки. Это означает, что использованные модели непригодны для описания адсорбции мезо-фенилпорфирина йодида на полистироле. Однако при моделировании адсорбции на композитах коэффициенты детерминации значительно выше. Сопоставление данных, представленных в табл. 2 и 3, позволяет сделать вывод о предпочтительности кинетической модели псевдвторого порядка.

Анализ полученных результатов показывает, что при введении в матрицу полистирола 2 мас. % наполнителя количество адсорбированного порфирина увеличивается почти в 1.5 раза. Эффективность адсорбции на композите ПС/(3 мас. % бентонита) возрастает в 2.6 раза, на композите ПС/(6 мас. % бентонита) – более чем в 3 раза по сравнению с ПС пленкой. При этом время установления равновесия в системе увеличивается до 360 мин (табл. 1). Повышение эффективности адсорбции порфирина на композитах, по-видимому, происходит за счет появления новых адсорбционно-активных центров – кислородсодержащих групп наполнителя – Si–OH и Si–O–Si.

#### Особенности взаимодействия адсорбат-адсорбент в исследуемых системах

Определение характера взаимодействия производного порфирина с полистиролом и с композитом после адсорбции было проведено с использованием методов УФ и ИК-спектроскопии.

Электронный спектр полистирола не имеет полос поглощения в видимом диапазоне длин волн (рис. 6, спектр 1). После адсорбции порфирина в спектре поглощения ПС пленки при  $\lambda = 425$  нм на-

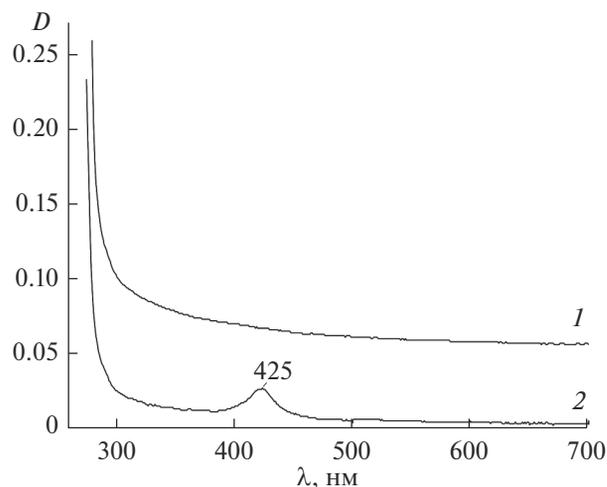


Рис. 6. ЭСП: 1 – ПС пленка; 2 – ПС пленка после адсорбции  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ .

блюдается малоинтенсивная полоса, которую можно идентифицировать как проявление полосы Соре йодпроизводного порфирина. Значительное снижение интенсивности полосы Соре и сдвиг положения максимума на 10 нм в длинноволновую область по сравнению со спектром  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$  в водном растворе (рис. 4а) свидетельствуют о воздействии полистирола на  $\pi$ -электронную структуру порфирина.

Дополнительная информация о характере взаимодействия порфирина с полистиролом была получена из анализа колебательных спектров полимера и  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ .

В ИК-спектре  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$  (рис. 7, спектр 1) полоса с максимумом при  $3419 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи N–H, участвующей в межмолекулярной водородной связи. Полоса с максимумом при  $2929 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным асимметричным колебаниям связи C–H в группах  $\text{CH}_3$ . Полосы, характеризующие валентные колебания связей C=C и C=N в ароматических кольцах гетероциклической молекулы, наблюдаются в области  $1600\text{--}1430 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1. Влияние концентрации бентонита в композите на эффективность адсорбции порфирина

Концентрация бентонита в композите, мас. %	$t_{eq}$ , мин	$\alpha$ , %
0	240	20
2	240	35
3	360	50
6	360	55

**Таблица 2.** Кинетические параметры сорбции мезо-фенилпорфирина йодида, рассчитанные по модели реакции псевдопервого порядка

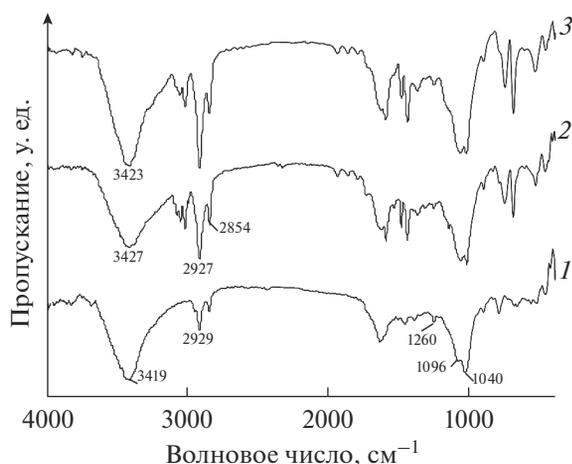
Концентрация бентонита в композите, мас. %	$A_{eq} \times 10^6$ , моль/г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$
0	0.158	0.123	0.921
2	0.221	0.089	0.962
3	0.396	0.086	0.915
6	0.508	0.070	0.948

**Таблица 3.** Кинетические параметры сорбции мезо-фенилпорфирина йодида, рассчитанные по модели реакции псевдодвухго порядка

Концентрация бентонита в композите, мас. %	$A_{eq} \times 10^6$ , моль/г	$k_2 \times 10^{-6}$ , г/(моль мин)	$R^2$
0	0.160	1.537	0.917
2	0.230	0.628	0.981
3	0.420	0.328	0.967
6	0.520	0.245	0.978

Плоскостные деформационные колебания С–Н связей фенильных фрагментов проявляются полосой при 1260 см<sup>-1</sup>. Интенсивная полоса с двумя максимумами при 1096 и 1040 см<sup>-1</sup> относится к плоскостным деформационным колебаниям связи С–Н пиррольных фрагментов порфиринов. Деформационные колебания связи N–H молекулы порфирина находятся в области 900–700 см<sup>-1</sup> [20].

В водном растворе молекула мезо-фенилпорфирина йодида диссоциирует с образованием



**Рис. 7.** ИК-спектры: 1 – мезо-фенилпорфирина йодид; 2 – исходная пленка ПС; 3 – пленка ПС после адсорбции мезо-фенилпорфирина йодида.

катиона и аниона. Структурная формула  $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$  (рис. 1) свидетельствует о существовании активных центров, которые могут участвовать во взаимодействии с поверхностью композита. Это атомы азота в диметиламино-группах  $N(CH_3)_2$  и гетероцикле, на которых сосредоточен положительный заряд, а также  $\pi$ -электронная система гетероцикла.

В ИК-спектре полистирола (рис. 7, спектр 2) широкая полоса с максимумом при 3427 см<sup>-1</sup> принадлежит валентным колебаниям ОН-групп адсорбированной воды. Полосы валентных колебаний связей С–Н в ароматических соединениях проявляются в области 3100–3000 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания метиленовых групп характеризуют полосы при 2927 и 2854 см<sup>-1</sup>. Полосы в областях 1600–1585 и 1500–1400 см<sup>-1</sup> характеризуют валентные колебания связи С=C цикла. Деформационные плоскостные колебания связей С–Н цикла наблюдаются в области 1300–1000 см<sup>-1</sup>; внеплоскостные колебания – в области 900–675 см<sup>-1</sup> [19].

Анализ ИК-спектров ПС пленок, насыщеных адсорбатом (рис. 7, спектр 3), затруднителен ввиду совпадения характеристических полос в спектрах ПС и  $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$ . Однако в спектре ПС пленки после адсорбции порфирина обнаружены некоторые изменения: наблюдаются bathochromный сдвиг на 4 см<sup>-1</sup> и усиление интенсивности полосы при 3423 см<sup>-1</sup>. Это можно объяснить наложением полосы валентных колебаний связи N–H молекулы порфирина в этой области спектра. Отмечается увеличение интенсивности и изменение контура полосы в области 1200–900 см<sup>-1</sup> в спектре полистирола, насыщенного порфирином, по сравнению со спектром исходного полимера (рис. 7, спектры 3 и 2). На основании указанных изменений можно предположить, что адсорбция порфирина осуществляется в результате взаимодействия слабо полярного ПС и положительно заряженных центров макрогетероцикла.

В ИК-спектре композита ПС, содержащего 6% бентонита (рис. 8, спектр 1), по сравнению со спектром ПС (рис. 7, спектр 2) наблюдается небольшой bathochromный сдвиг (на 3 см<sup>-1</sup>) и сужение полосы при 3424 см<sup>-1</sup>. Это характеризует изменение плотности водородных связей. Кроме того, наблюдаются изменение контура полосы в области 1230–900 см<sup>-1</sup>, а также bathochromные сдвиги и изменение соотношения интенсивностей полос при 526 и 465 см<sup>-1</sup>. Эти изменения обусловлены наложением характеристических полос спектров алюмосиликата и полимера, то есть спектр композита ПС/бентонит представляет собой суперпозицию спектров компонентов.

В ИК-спектре композита ПС/бентонит после адсорбции порфирина (рис. 8, спектр 2) наблюдает-

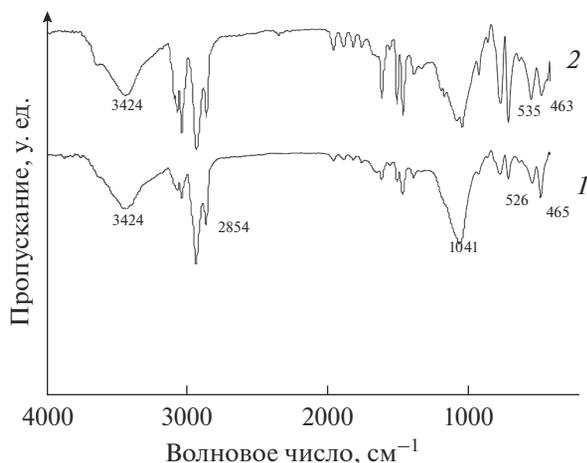


Рис. 8. ИК-спектры: 1 – пленка ПС/(6 мас. % бентонита); 2 – пленка ПС/(6 мас. % бентонита) после сорбции порфирина.

ся усиление интенсивности полосы при  $3424\text{ см}^{-1}$ , которое обусловлено наложением колебаний группы N–H макрогетероцикла на колебания группы Si–OH композита и перестройкой системы водородных связей. Происходит небольшое расщепление полосы при  $1041\text{ см}^{-1}$ , что, вероятно, связано с наложением интенсивной полосы деформационных колебаний связи C–N пиррольных фрагментов порфирина. Кроме того, как видно из сопоставления спектров 1 и 2 на рис. 8, адсорбция порфирина вызывает сдвиг полос при  $526$  и  $465\text{ см}^{-1}$  и изменение соотношения их интенсивностей.

Такие изменения в спектре свидетельствуют о том, что процесс адсорбции  $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$  на композите ПС/бентонит, имеющем электронодонорные сорбционные центры Si–OH и Si–O–Si, осуществляется в результате взаимодействия электроноакцепторных центров порфирина с перечисленными кислородсодержащими группами композита.

## ВЫВОДЫ

1. Проведена модификация полистирола частицами бентонита и получены пленочные композиты, содержащие 0–6 мас. % наполнителя.

2. Исследован процесс адсорбции мезо-фенилпорфирина йодида на полученных материалах. Выявлено, что увеличение концентрации бентонита в композите до 6 мас. % приводит к повышению равновесной концентрации адсорбата в фазе адсорбента 3 раза.

3. Проведено математическое моделирование адсорбционного процесса и выявлено, что кинетика адсорбции порфирина на исследованных

композитах описывается уравнением реакции псевдодвортного порядка.

4. Методом ИК-спектроскопии показано, что процесс адсорбции мезо-фенилпорфирина йодида на ПС пленках осуществляется за счет электростатического взаимодействия адсорбента и макрогетероцикла, а на композитах ПС/бентонит – в результате донорно-акцепторного взаимодействия реакционных центров порфирина с кислородсодержащими группами композита.

Работа выполнена в рамках госзадания № 01201260483.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bunker N., Tsai T.-Y., Huang J.-Y., Chen S.-J. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. V. 88. P. 252.
2. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 632; 2020. Т. 56. № 3. С. 227–230. [Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseynov S.S. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 6. P. 1070; 2020. V. 56. № 3. P. 469–472.]
3. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303. [Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 4. P. 303.]
4. Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al. // Iranian Polym. J. 2019. V. 28. Is. 2. P. 123.
5. Lee S. M., Tiwari D. // Appl. Clay Sci. 2012. V. 59–60. P. 84.
6. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539.
7. Adak B., Butola B.S., Joshi M. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 161. P. 343.
8. García-Chávez K.I., Hernández-Escobar C.A., Flores-Gallardo S.G. et al. // Micron. 2013. V. 49. P. 21.
9. Zhang G., Wu T., Lin W. et al. // Compos. Sci. Technol. 2017. V. 145. P. 157.
10. Paula D.R., Robeson L.M. // Polymer. 2008. V. 49. № 15. P. 3187.
11. Bee S.L., Abdullah M.A.A., Bee S.T. et al. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 85. P. 57.
12. Srinivasan R. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2011. V. 2011. Article ID 872531. 17 p.
13. Костин А.В., Мостальгина Л.В., Бухтояров О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 477. [Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 5. P. 773.]
14. Алексеева О.В., Родионова А.Н., Багровская Н.А., Носков А.В., Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 378–383; 2020. Т. 56. № 2. С. 126–131. [Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V., Agafonov A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 4. P. 569–573; 2020. V. 56. № 2. P. 256–261.]

15. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 656. [Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A. // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. № 7. P. 577.]
16. Коифман О.И., Агеева Т.А. // Высокомолек. соед. С. 2004. Т. 46. С. 2187. [Koifman O.I., Ageeva T.A. // Polym. Sci. Ser C. 2004. V. 46. P. 49.]
17. Сырбу С.А., Семейкин А.С., Сырбу Т.В. // Химия гетероцикл. соед. 1996. № 5. С. 668. [Syrbu S.A., Seimeikin A.S., Syrbu T.V. // Chemistry of Heterocyclic Compounds 1996. V. 32. № 5. P. 573.]
18. Ho Sh. // Scientometrics. 2004. V. 59. № 1. P. 171.
19. Sing K.S.W. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
20. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. / Пер. с англ. под ред. Мальцева А.А. М.: Мир, 1977. 590 с. [Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C. Spectrometric identification of organic compounds. Wiley, Chichester. 1974.]