

Шакарова Дилшода Шомурадовна

email:d.shakarova@yahoo.com

Институт общей и неорганической химии АНРУз

УДК. 544.774.022:661.682

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА НА
СИНТЕЗ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО НАНОГИБРИДНОГО
ФИБРОИН/КРЕМНЕЗЕМНОГО АДсорбЕНТА**

Аннотация. Получен микросферический адсорбент методом золь-гель синтеза *in situ* путем включения фиброина шелка в процесс гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС). Изучено влияние различных факторов соотношения исходных реагентов: фиброина, ТЭОС и NH_4OH в 4%-ном растворе муравьиной кислоты, при различных температурах и скоростях перемешивания, а также найдены оптимальные условия проведения золь-гель процесса.

Ключевые слова. золь-гель синтез, микросферический адсорбент, наногибрид, фиброин, кремнезем, тетраэтоксисилан.

Shakarova Dilshoda Shomuradovna

email:d.shakarova@yahoo.com

Institute of general and inorganic chemistry AS RUz.

**THE INFLUENCE OF SOL-GEL PROCESS CONDITIONS ON THE
SYNTHESIS OF MICROSPHERICAL NANOHYBRID FIBROIN/SILICA
ADSORBENT**

Annotation. A microspherical adsorbent was obtained by sol-gel method *in situ*, including silk fibroin in the process of hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). The influence of various factors of the ratio of the initial reagents: fibroin, TEOS and NH_4OH in 4% solution of formic acid, at different temperatures and mixing rates, and the optimal conditions for carrying out the sol-gel process were found.

Key words: sol-gel synthesis, microspherical adsorbent, nanohybrid, fibroin, silica, tetraethoxysilane.

Шакарова Дилшода Шомурадовна

email:d.shakarova@yahoo.com

O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti

**SOL-GEL JARAYON SHAROITLARINING MIKROSFERIK
NANOIGIBRID FIBROIN/KREMNEZEM ADSORBENTINING
SINTEZIGA TA'SIRI**

Annotatsiya. Tetraetoksasilanning (TEOS) gidrolitik polikondensatsiyasi jarayoniga ipak fibroinni kiritish orqali sol-gel *in situ* (joyida) sintezi yo'li bilan

mikrosferik nanogibrid fibroin/kremnezem adsorbenti olingan. Dastlabki reaktivlar nisbatining turli omillari: fibroin, TEOS va NH_4OH chumoli kislotasining 4% li eritmasida, har xil harorat va aralashtirish tezligida ta'siri hamda sol-gel jarayonini o'tkazish uchun optimal sharoitlar topildi.

Kalit so'zlar: sol-gel sintezi, mikrosferik adsorbent, nanogibrid, fibroin, kremnezem, tetraetoksisilan.

Введение

На современном этапе развития высоких технологий создание наногибридных дисперсных материалов с новым комплексом физико-химических свойств и структурными особенностями является одной из важнейших задач при решении многих практических задач, связанных с использованием в качестве неподвижных фаз, адсорбентов для очистки и разделения компонентов сложных смесей органической природы [1].

Особый интерес представляют гибридные материалы на основе биополимеров и кремнезема, которые привлекли внимание ученых благодаря уникальному сочетанию механических свойств, биосовместимости и функционального потенциала [2]. Среди биополимеров фиброин шелка, полученный из коконов тутового шелкопряда (*Bombyx mori*), привлёк внимание исследователей благодаря своим механическим и биохимическим свойствам, а также биосовместимости и биоразлагаемости [3]. Кремнезем добавляет новые функциональные возможности гибридным материалам, отличающимся высокой стабильностью и совместимостью, и, следовательно, улучшает их эксплуатационные характеристики [4].

Золь-гель процесс синтеза кремнезема основывается на химических реакциях, связанных с гидролизом, конденсацией и поликонденсацией алкаксидов кремния, что приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры. Включение фиброина в этот процесс приводит к формированию гибридного фиброин/кремнеземного материала [5].

Условия, такие как pH, температура и соотношение компонентов, играют решающую роль в определении скорости этих реакций, а также в морфологии получаемых наногибридных материалов. Это подчеркивает

важность оптимизации этих параметров для достижения желаемых характеристик адсорбента.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является исследование влияния условий золь-гель процесса *in situ* на синтез фиброин/кремнеземного микросферического наногибридного адсорбента.

Объект и методы исследования.

Регенерированный фиброин шелка получен из коконов тутового шелкопряда *Bombyx mori*, культивируемого аграриями Узбекистана, с использованием процессов дегуммирования, диализа раствора фиброина в водном растворе бромида лития и лиофилизации полученного раствора фиброина. Литий бромид, 25 %-ый раствор гидроксида аммония, тетраэтоксисилан, натрий карбонат, натрий гидроксид, муравьиная кислота, деионизированная вода получены из Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Микросферический силикагель получен по методике [6].

Получение наногибридного фиброин/кремнеземного адсорбента.

Приготовлен раствор фиброина шелка в 4%-ном растворе муравьиной кислоты и тетраэтоксисилана в различных соотношениях (от 0, 01:1, до 0, 05:1, а в качестве катализатора использовался 25 % ный раствор аммиака (от 1,5 до 5). Раствор фиброина помещали в трехгорлую колбу объемом 250 мл и перемешивали в течение определенного времени при температуре 40 °C со скоростью 500 об/мин на магнитной мешалке. Затем к раствору по каплям приливали тетраэтоксисилан. В течение необходимого времени раствор перемешивали с помощью гомогенизатора на соответствующей скорости до образования однородной системы, затем по каплям добавляли раствор аммиака и продолжали перемешивание. Полученный раствор наногбрида оставляли созреть в 5% раствора аммиака. Выпавший седиментационный осадок отделяли центрифугированием в течение 5 минут при скорости 1500 об/мин, промывали дистиллированной водой до pH 7. Образцы, полученные

при соотношениях 0,01:1, 0,02:1, 0,03:1, 0,04:1, 0,05:1, были названы АФК1, АФК2, АФК3, АФК4, АФК5, соответственно.

Структурные характеристики образцов фиброин/кремнеземного наногрида определены методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на статической адсорбционной установке Quantachrome Nova 1000e.

Результаты и обсуждение.

Для выяснения оптимальных условий получения целевого адсорбента нами проведено изучение влияния различных факторов на выход микросферического фиброин/кремнеземного адсорбента. Основное внимание уделяется оптимизации параметров, как pH и температура среды, которые могут существенно влиять на физико-химические свойства получаемых адсорбентов.

Влияние различных факторов было начато с изучения выхода получаемого при 60°C и количестве гидроксида аммоний 23 мл в зависимости от скорости перемешивания в пределах 700-2200 об/мин. Полученные результаты приведены в табл.1 данные которой свидетельствуют о том, что при использованных скоростях перемешивания основная часть продукта образуется в течение пяти минут с преимущественным выходом при скоростях 1800 и 2200 об/мин.

Табл.1.

Выход фиброин/кремнеземного адсорбента при различных скоростях перемешивания в золь-гель процессе гидролитической поликонденсации ТЭОС при массовом соотношении фиброин:ТЭОС 0,03:1, температуре, 60 °С. 1-700; 2- 1000; 3 – 1400; 4 – 1800; 5 – 2200 об/мин.

Время, мин	Перемешивание скорость об/мин				
	700	1000	1400	1800	2200
	Выход масс.,%	Выход масс.,%	Выход масс.,%	Выход масс.,%	Выход масс.,%
5	8,91	10,38	10,55	11,4	11,93
10	10,02	11,03	10,91	11,85	12,34
15	10,89	11,76	11,23	12,23	12,87
20	11,05	12,13	11,68	12,62	13,09
25	11,75	12,72	11,98	12,96	13,34

Далее при исследовании влияния других факторов на выход накопления продуктов золь-гель процесса применялось перемешивание при 1800 об/мин. Изучение влияния количества добавляемого гидроксида аммония на выход проводилось при температуре 60 °С, соотношении фиброин-ТЭОС 0, 03:1 и скорости перемешивания 1800 об/мин. Приведенные в табл.2 кинетические данные указывают на то, что использованные количества гидроксида аммония завершают процесс в течение 5 минут, накопление происходит с близкими выходами.

Табл.2.

Выход фиброин/кремнеземного адсорбента при различных концентрациях гидроксида аммония в золь-гель процессе гидролитической поликонденсации ТЭОС при массовом соотношении фиброин: ТЭОС 1,5; 2) 2,3; 3) 3,5; 4) 4,5.

Время, мин	Количество гидроксида аммония, мл			
	1,5	2,3	3,5	4,5
	Выход масс., %	Выход масс., %	Выход масс., %	Выход масс., %
5	7,18	7,52	7,56	7,70
10	7,92	8,01	8,21	8,52
15	8,15	8,19	8,83	8,94
20	9,09	8,71	9,01	9,21
25	10,11	9,11	9,17	9,38

Зависимость выхода микросферического фиброин/кремнеземного адсорбента от соотношения фиброин – ТЭОС приведена в табл.3.

Табл.3.

Выход фиброин/кремнеземного адсорбента в золь-гель процессе гидролитической поликонденсации ТЭОС при различных массовых соотношениях фиброин: ТЭОС. 1) 0.01:1; 2) 0.02:1; 3) 0.03:1; 4) 0.04:1; 5) 0.05:1.

Время, мин	Соотношение фиброин: ТЭОС				
	0,01:1	0,02:1	0,03:1	0,04:1	0,05:1
	Выход масс., %	Выход масс., %	Выход масс., %	Выход масс., %	Выход масс., %
5	7,6	8,42	9,61	9,95	10,2
10	10,56	10,86	12,22	13,11	13,37
15	12,64	12,94	13,20	13,54	14,13

20	12,92	13,30	14,00	14,80	14,90
25	13,20	14,41	14,90	15,01	15,80

Из приведенных данных видно, что более ускоренное накопление происходит с увеличением количества фиброина в реакционной системе, что возможно связано с каталитическим влиянием основных ($-\text{NH}_2$) групп, присутствующих в боковых цепочках макромолекул фиброина.

Температурный режим подбирался при указанных выше оптимальных условиях. Как показано в табл.4. продукты золь-гель процесса при температурах от 50°C до 80°C образуются с близкими выходами. Основная масса продукта образуется в течение 5 минут и 60°C эта температура была признана нами оптимальной.

Табл.4.

Выход фиброин/кремнеземного адсорбента в золь-гель процессе гидролитической поликонденсации ТЭОС при различных температурах. 1 - 50°C; 2 - 60°C; 3 - 70°C; 4 – 80°C.

Время, мин	Температура, °C			
	50	60	70	80
	Выход масс., %	Выход масс., %	Выход масс., %	Выход масс., %
5	10,50	10,80	10,85	11,5
10	10,90	11,05	11,21	12,01
15	11,35	11,98	11,95	12,81
20	11,98	12,65	12,45	13,17
25	12,04	13,01	13,21	14,06

Таким образом, нами установлено, что для синтеза микросферического фиброин/кремнеземного сорбента наиболее оптимальными условиями являются соотношение фиброин – ТЭОС 0,03:1; количество катализатора 2,3 мл; температура 60 °C и скорость перемешивания 1800 об/мин.

Структурные характеристики полученных образцов фиброин/кремнеземного адсорбента соответствуют мезопористым адсорбентам с удельной поверхностью 297 м²/г и 318 м²/г, которые позволяют их использовать при хроматографических separations.

Выводы

Таким образом, нами синтезирован фиброин/кремнеземный адсорбент на основе фиброина шелка и тетраэтоксисилана. Изучено влияние условий проведения золь-гель процесса при различных соотношениях исходных реагентов: фиброина, ТЭОС и NH_4OH в 4% - ном растворе муравьиной кислоты, различных температурах и скоростях перемешивания. Показано, что золь-гель переход во всех случаях происходит в течение нескольких минут. По структурным характеристиками удельной поверхности, объему пор и радиусу пор полученный микросферический фиброин/кремнеземный адсорбент относится к мезопористым с развитой поверхностью, что позволяет его использовать в хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан (проект ФЗ-2020093090).

Литературе

1. Faustini, M.; Nicole, L.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanchez, C. History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.* – 2018. - № 28 - P.1704158-65.
2. G.Horvat, M. Pantić, Ž.Knez, Z. Novak. Preparation and characterization of polysaccharide - silica hybrid aerogels. *Sci. Rep.* – 2019. - №9 - P.16492-16499.
3. Holland, K. Numata, J. Rnjak-Kovacina, F.P. Seib, The Biomedical Use of Silk: Past, Present, Future, *Adv. Healthc Mater.* – 2019. №8.- e1800465.
4. Морикава А. и др. Очерк. Получение новых гибридных материалов полиимид-кремнезем золь-гель-процессом // *J. Mater. хим. Северное химическое общество.* - 1992. - Том. 2, - № 7. - С. 679–689.
5. Шакарова Д.Ш., Бегимкулова Ч.К., Перри С.С. Золь-гель синтез фиброин/кремнеземного наногибридного адсорбента и его характеристика// *Композиционные материалы 2024* №4, С. 104-107.
6. Б.Д. Кабулов, Т.А. Грабовская, С.В. Залялиева. Микросферический силикагель для высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Журнал Физической Химии.* – 1993. - том 67 - №10. - С.2070-2072.