NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
ILMIY AXBOROTNOMASI, [2026-10]
ISSN:2181-1458
ISSN:2181-0427

02.00.00-KIMYO FANLARI
journal.namdu.uz
CHEMICAL SCIENCES

УДК 541.183:661.183

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО ГИБРИДНОГО ФИБРОИН/КРЕМНЕЗЕМНОГО НАНОКОМПОЗИТА В РАСТВОРЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Шакарова Дилшода Шомурадовна
email:d.shakarova@yahoo.com
Общей и неорганической химии АНРУз
Бегимкулова Чимри Каландаровна
Ташкентский фармацевтический институт
email:chimribegimqulova@gmail.com

Аннотация: *Работа посвящена золь-гель синтезу микросферического фиброин/кремнеземного адсорбента. Процесс выполнен одностадийным золь-гель методом in situ с включением фиброина в процесс гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) в растворе муравьиной кислоты. Реакцию проводили при 60 °C с использованием NH_4OH как катализатора поликонденсации ТЭОС и регулятора pH. Реологические исследования показали, что кривые вязкости имеют S-образную форму. Полученный гибридный адсорбент состоит из микросфер размером от 3 до 25 мкм и обладает развитой мезопористой структурой с Sуд=318 м²/г.*

Ключевые слова: *фиброин/кремнеземный адсорбент, биополимер, тетраэтоксисилан, золь-гель метод, кремнезем, наногибридный материал.*

CHUMOLI KISLOTASI ERITMASIDA MIKROSFERIK GIBRID FIBROIN/KREMNEZEM NANOKOMPOZITINI BIR BOSQICHLI ZOL-GEL USULIDA SINTEZ QILISH

Annotatsiya: *Ushbu ish fibroin/kremezem mikrosferik adsorbentni zol-gel usulida sintez qilishga bag‘ishlangan. Jarayon chumoli kislotasi eritmasida tetraetoksisilan (TEOS) ning gidrolizi va kondensatsiyasi jarayoniga fibroinni kiritish orqali bir bosqichli in situ zol-gel usulida amalga oshirildi. Reaksiya 60 °C haroratda, TEOS polikondensatsiyasini va pH ni boshqarish uchun NH_4OH katalizatordan foydalanib olib borildi. Reologik tadqiqotlar qovushqoqlik egri chiziqlari S-simon shaklga ega ekanini ko‘rsatdi. Olingan gibrid adsorbent 3-25 mkm o‘lchamdagi mikrosferalardan tashkil topgan bo‘lib, rivojlangan mezog‘ovak tuzilishga va 318 m²/g solishtirma sirt maydoniga ega.*

Kalit so‘zlar: *fibroin/kremnezem adsorbent, biopolimer, fibroin, tetraetoksisilan, zol-gel usuli, kremnezem, nanogibrid material.*

ONE-STEP SOL-GEL SYNTHESIS OF A MICROSPHERICAL HYBRID FIBROIN/SILICA NANOCOMPOSITE IN A FORMIC ACID SOLUTION

Abstract: *This study focuses on the sol-gel synthesis of a microspherical fibroin/silica adsorbent. The process was carried out using a one-step in situ sol-gel method, incorporating fibroin during the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane (TEOS) in a formic acid solution. The reaction was conducted at 60 °C, with NH_4OH used as a catalyst for TEOS polycondensation and as a pH regulator. Rheological studies showed that the viscosity curves were S-shaped. The resulting hybrid adsorbent consists of microspheres ranging in size from 3 to 25 μm and has a well-developed mesoporous structure with a specific surface area (S_{sp}) of 318 m²/g.*

Keywords: *fibroin/silica adsorbent, biopolymer, fibroin, tetraethoxysilane, sol–gel method, silica, nanohybrid material.*

Введение

Интерес к разработке нанокомпозитных биополимер/кремнеземных материалов вызван актуальностью создания эффективных многофункциональных материалов для современных технологий. Сочетание биополимеров (целлюлозы, альгинатов, хитозана, коллагена и фиброина) с неорганическими компонентами, благодаря синергизму, придает уникальные свойства таким материалам. Это возможно только в условиях, обеспечивающих взаимодействие между биополимером и кремнеземным прекурсором на молекулярном уровне [1-2].

Использование биополимеров, как ежегодно возобновляемый ресурс, становится все более привлекательным и жизненно важным для растущих потребностей в высокоэффективных материалах. К таким биополимерам относится фиброин, входящий в состав коконов тутового шелкопряда Bombyx mori.

Для Ферганской долины, Самаркандской, Бухарской, Андижанской, Сурхандаренской областей, исторически являющихся центром шелководства в Узбекистане, разработка новых методов переработки шелка и создания на его основе высокотехнологичных продуктов имеет стратегическое значение. Благодаря своим механическим, функциональным свойствам и биосовместимости фиброин стал перспективным материалом для применения не только в текстильной промышленности, но и в медицине и нанотехнологиях.

Известен ряд работ, описывающих свойства и возможности модификации фиброина с целью создания более функциональных материалов. Одним из наиболее рациональных подходов для создания таких материалов является золь-гель процесс, который позволяет получать биополимер/кремнеземные материалы в виде дисперсий, пленок, волокон и различных пористых изделий (мембран, пен) для использования в таких областях, как адсорбционные технологии, оптика, электроника и биомедицина [3-5]. Золь-гель процесс протекает в мягких условиях и позволяет контролировать морфологические и структурные характеристики получаемых нанокомпозитных материалов.

Цель настоящей работы, синтез микросферического органофункционального фиброин/кремнеземного адсорбента одностадийным золь-гель методом in situ, изучение вязкостного поведения исходной реакционной смеси в золь-гель процессе в зависимости от pH, а также характеристика полученного адсорбента.

Объект и методы исследования.

Для проведения экспериментов использовался следующий набор реактивов: литий бромид, 25 %-ный раствор гидроксида аммония, изопропиловый спирт, тетраэтоксисилан (ТЭОС), н-гексан, натрий карбонат, натрий гидроксид, муравьиная кислота, деионизированная вода. Все реактивы были получены от компании Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки.

Получение регенерированного фиброина

Регенерированный фиброин с молекулярной массой 237 кДА получали из коконов тутового шелкопряда. Процесс включал следующие этапы: выделение жиров, восков и серицина с волокно коконов; растворение очищенного фиброина в водном растворе бромида лития; диализ полученного раствора против воды для удаления солей; лиофильная сушка полученного диализата по известной методике [6].

Реокинетика золь-гель процесса.

Все реологические измерения были проведены на реометре с контролируемым напряжением Physica MCR-301 (AntonPaar Co.Inc.), оснащенного ловушкой для растворителя и системой регулирования температуры для предотвращения высыхания образцов.

Реокинетику процесса отверждения смеси раствора фиброина с водным раствором аммиака и смеси фиброина с тетраэтоксисиланом (соотношение 0,03:1) изучали путем визуальной регистрации изменения динамической вязкости отверждающейся системы.

Для этого готовили растворы фиброина в 4 %-ной муравьиной кислоте, которые помещали в стаканчики емкостью 50 мл. Добавляли 25 %-ный водный раствор аммиака в количестве 1,0; 1,5; 3,0 мл в каждый образец, интенсивно перемешивали в течение 30 секунд, затем содержимое стаканчиков переносили в цилиндр ротационного вискозиметра. Вязкость в процессе отверждения смеси определяли при 65 °C и скорости сдвига D= 656 сек$^{-1}$.

Синтез микросферического фиброин/кремнеземного адсорбента

Приготовлен раствор фиброина шелка в 4% растворе муравьиной кислоты и тетраэтоксисилана в массовом соотношении 0,41:10,4. В качестве катализатора и регулятора pH использовался 25%-ный раствор аммиака. Раствор фиброина помещали в трехгорлую колбу объемом 250 мл и перемешивали в течение определенного времени (от 5 до 25 мин) 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 при скорости (от 1800 rpm) до образования однородной системы, затем по каплям добавляли раствор аммиака и продолжали перемешивание.

Полученный раствор наногибрида оставляли созревать в 200 мл 5% раствора аммиака на 24 часа. Выпавший осадок отделяли центрифугированием в течение 5 минут при скорости 1500 об/мин, промывали дистиллированной водой до pH 7. К осадку приливали дистиллированную воду и полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке для удаления из пор субмикронных частиц (<1 мкм).

Методы характеризации

Синтезированный фиброин/кремнеземный адсорбент охарактеризован с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-EDS Jeol JSM-IT200LA (Япония) с использованием приложения энергодисперсионного анализатора. Полученные образцы анализировали с использованием ИК-спектрометра Fure Perkin Elmer (США). Образцы готовили прессованием в KBr, определяли видимые области в диапазоне 4000 – 400 $см^{-1}$.

Термический анализ выполнен на термоанализаторе KL-JS-1000F (Китай) при скорости нагрева 5 °C/мин, в диапазоне температур от 293 до 1273 K. Рентгенографический анализ полученных образцов проводили на XRD-6100 «Shimadzu» дифрактометре с монохроматизированным CuKα - излучением с длиной волны λ=0,154 нм. Структурные характеристики образцов определены методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 K на статической адсорбционной установке Quantachrome Nova 1000e.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние pH на реокинетику золь-гель процесса в реакционной системе фиброин-ТЭОС

Вязкость реакционной системы фиброин-ТЭОС изменяется в течение всего золь-гель процесса, при котором происходят сложные превращения. ТЭОС подвергается ступенчатому гидролизу, конденсации промежуточных продуктов гидролиза и поликонденсации, которая приводит к зарождению и росту частиц золя кремнезема. В то же время макромолекулы фиброина в данной реакционной системе также формируют частицы золя, способные вступать во взаимодействие с частицами золя кремнезема. Нагревание в присутствии катализатора ведет к формированию взаимопроникающей кремнеземной и фиброиновой гелевых сеток и резкому повышению динамической вязкости.

На рисунке 1 представлены реологические кривые зависимости динамической вязкости реакционной системы фиброин-ТЭОС при массовом соотношении 0,13:10,4. Приведенные кривые имеют S-образную форму и состоят из области, соответствующей поведению ньютоновской жидкости, когда вязкость остается постоянной, и области, характерной для неньютоновской жидкости.

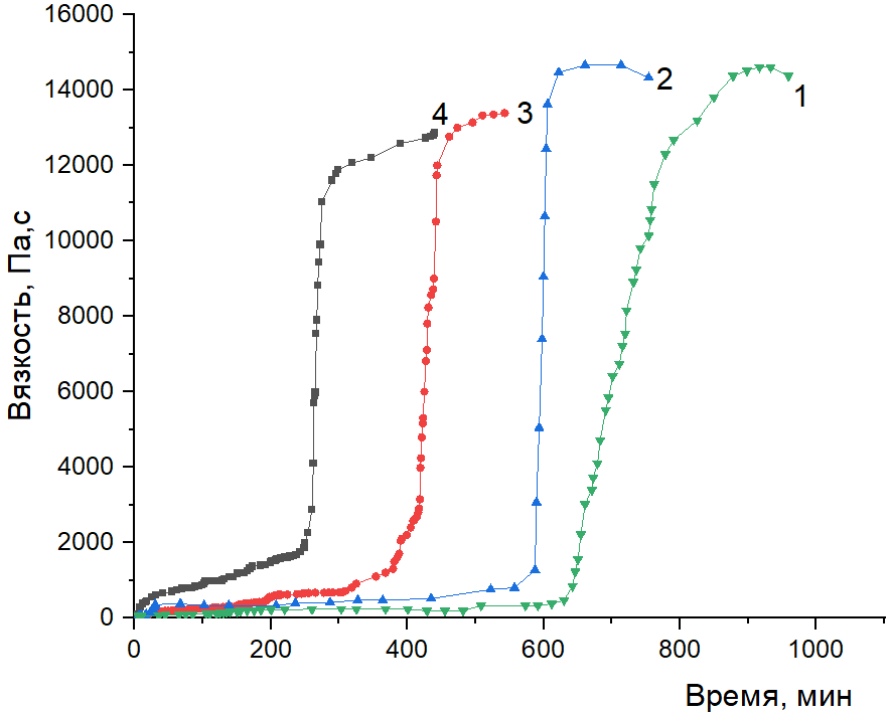


Рис.1. Зависимость динамической вязкости реакционный системы фиброин-ТЭОС (0,03:1) при 60 ^{0}C от pH: 1 – 4,4; 2- 8,25; 3 – 9,56; 4 – 9,68.

Динамическая вязкость реакционной системы изменяется в течение золь-гель процесса в соответствии с формированием золя кремнезема при гидролизе и конденсации ТЭОС, а скорость образования гелевой сетки зависит от значения pH в реакционном растворе.

Измерения динамической вязкости в зависимости от времени показали, что вязкотекучее состояние реакционной смеси сокращается с увеличением pH. В области значений pH 4,40 и 8,25 кривая зависимости динамической вязкости от времени вначале имеет линейную форму, что соответствует поведению ньютоновской жидкости, время жизни которой сокращается с повышением значений pH до 9,68. Процесс формирования гелевой

сетки сопровождается резким повышением динамической вязкости вплоть до полной потери текучести. Анализ кривых показывает: при низких значениях pH (кривая 1, pH 4,4) процесс гелеобразования идет медленнее, индукционный период дольше. При повышении pH (кривые 2, 3, 4) скорость роста вязкости увеличивается, что свидетельствует об ускорении реакций гидролиза и конденсации ТЭОС в щелочной среде. Кривая 4 (pH 9,68) демонстрирует наиболее быстрое нарастание вязкости, однако для формирования стабильных микросфер часто требуется контроль скорости процесса, чтобы избежать агломерации. Таким образом, управление pH среды является ключевым фактором контроля морфологии получаемого материала.

Синтез микросферического фиброин/кремнеземного адсорбента

Для синтеза микросферического фиброин/кремнеземного адсорбента выбран вариант проведения золь-гель процесса при pH 8,25, температуре 60 °C и скорости перемешивания 1800 об/мин. В этих условиях полученный продукт представляет собой дисперсный порошок, состоящий из сферических частиц с диаметром 5-25 мкм.

Элементный анализ узкой фракции, состоящей из частиц с размерами 5-10 мкм, показал наличие как фиброина, так и кремнезема (Таблице).

Таблица 1.

Элементный состав образцов гибридного фиброин-кремнеземного адсорбента

Содержание элементов, %			
C	N	O	Si
8,09	2,95	51,80	37,16

Морфологически частицы полученных образцов фиброин/кремнеземного адсорбента, как видно из изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-EDS), представляют собой микросферы с диаметром ~5-10 мкм.

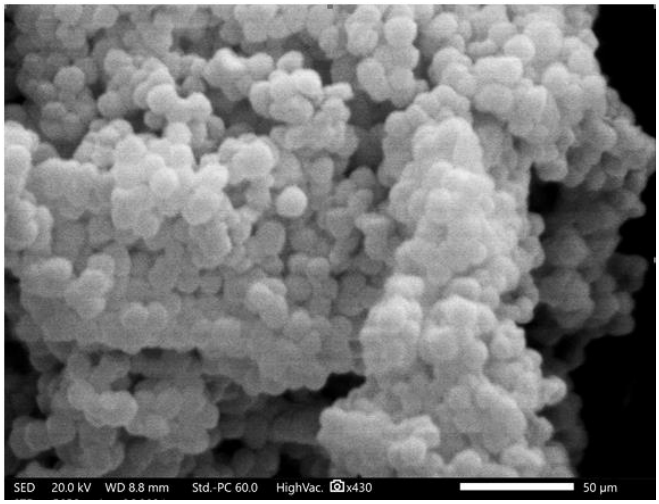


Рис.2. Изображение СЭМ-EDS образца микросферического фиброин/кремнеземного адсорбента, полученного при соотношении исходных фиброин-ТЭОС 0,03:1.

На микрофотографии четко видна сферическая форма частиц. Поверхность микросфер имеет шероховатую структуру, что может свидетельствовать о наличии пор или агрегации более мелких наночастиц кремнезема на поверхности фиброиновой матрицы. Такая морфология благоприятна для адсорбционных процессов, так как увеличивает доступную площадь поверхности.

Анализ образца фиброин/кремнеземного микросферического адсорбента методом ИК-спектроскопии показал наличие в ИК-спектре полос поглощения, характерных для обоих компонентов гибрида. Полоса поглощения при 3410 $см^{-1}$, характерная для групп ≡Si-OH (силанольные группы). Полоса при 1062 $см^{-1}$, относящаяся к колебаниям ≡Si-O-Si≡ в кремнеземе. О наличии фиброина в составе полученного адсорбента свидетельствуют полосы поглощения Амид I при 1638 $см^{-1}$, Амид II при 1521 $см^{-1}$ и Амид III при 1235 $см^{1}$. Это указываетна присутствие в структуре полученного адсорбента как фиброина, так и кремнезема, образовавшегося при золь-гель процессе. Сохранение амидных полос говорит о том, что вторичная структура белка не была полностью разрушена в ходе синтеза, что важно для сохранения биоактивности материала.

Рентгенофазовый анализ (XRD) описывает, что снижение кристалличности на дифрактограмме фиброин/кремнеземного адсорбента при сравнении с дифрактограммами фиброина и кремнезема указывает на наличие взаимодействия между макромолекулами фиброина и кремнезема.

Чистый фиброин шелка обычно имеет полукристаллическую структуру (β-листы). В гибридном материале пики кристалличности сглаживаются, что свидетельствует о том, что неорганическая сеть кремнезема препятствует упорядоченной упаковке белковых цепей, формируя аморфный композит. Такая структура часто более благоприятна для сорбции, так как обеспечивает лучшую доступность активных центров.

Структурные характеристики полученного адсорбента; по результатам, полученным методом азотной порометрии, свидительствуют о том, что синтезированный адсорбент имеет развитую пористую структуру. С удельной поверхностью: 318,3 м²/г, объемом пор: 1,032 см³/г и радиусом пор: 29,7 нм. Полученные данные подтверждают, что разработанный метод позволяет создавать материал с высокими адсорбционными характеристиками. Высокая удельная поверхность делает этот материал перспективным для использования в качестве адсорбента, носителя катализаторов или лекарственных препаратов. Для сравнения, многие традиционные адсорбенты имеют поверхность в диапазоне 100-200 м²/г. Мезопористая структура (поры 10-30 нм) идеальна для адсорбции крупных органических молекул, белков или ионов тяжелых металлов, так как обеспечивает быструю диффузию сорбата внутрь частицы. Гибридная природа сочетает в себе селективность биополимера (фиброина), который может специфически взаимодействовать с определенными веществами, и механическую прочность неорганического каркаса (кремнезема).

Такой материал может найти применение в экологических технологиях для очистки сточных вод, а также в медицине для создания раневых покрытий или систем доставки лекарств.

ВЫВОДЫ

В ходе исследования синтезирован микросферический адсорбент на основе фиброина и кремнезема методом золь гель процесса в водном растворе муравьиной кислоты. Установлено, что повышение значений pH среды заметно ускоряет течение структурообразования. При pH 8,25 и мольном соотношении 0,03:1 был получен гибридный материал. Методы СЭМ, инфракрасной спектроскопии и XRD подтвердили взаимодействие фиброина и кремнезема, а также снижение кристалличности белка. Азотная порометрия выявила мезопористую структуру с высокой удельной поверхностью 318,3 м²/г. Разработанный перспективный гибридный материал планируется применять в медицине и промышленности, изучая его общую адсорбционную емкость к специфическим загрязнителям и биологическим объектам в дальнейших научных работах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан (проект Ф3-2020093090)

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Thibaud Coradin, Joachim Allouche, Michel Boissiere and Jacques Livage Sol-Gel Biopolymer/Silica Nanocomposites in Biotechnology. 2006, Volume 2, Issue 3, P.219 - 230.

2. Shameem M.M., Sasikanth S.M., Annamalai R., Raman R.G. A brief review on polymer nanocomposites and its applications. Mater. Today Proc. 2021, P.45:2536-2539.

3. Jacob, J.T. Haponiuk, S. Thomas, S. Gopi, Biopolymer based nanomaterials in drug delivery systems: a review, Mater. Today Chem. 2018, Vol. 9, P.43-55.

4. Lee, M. Sultan, Heesun Hong, Young Jin Lee, Ji Seung Lee, Hanna Lee, Soon Hee Kim, et al. Recent Advances in Fluorescent Silk Fibroin. Front Mater. 2020, Vol.7, P.1-12.

5. Cooper J. Love, B. Serban, T. Katashima, K. Numata, Monica A. Serban. Mechanistic insights into silk fibroin's adhesive properties via chemical functionalization of serine side chains. ACS biomaterials science & engineering. 2019. Vol.5. P.5960-5967.

6. Rockwood D. N., Preda R. C., Yücel T., Wang X., Lovett M. L., Kaplan D. L. Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin. Nature Protocols. 2011, 6(10), P.1612-1631.