

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ
МОДИФИКАЦИИ ПОЛИСИЛИКАТНОЙ КИСЛОТЫ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ**

Гелдиев Юсуф Аллаярович

PhD. хим. наук, старший преподаватель Термезского государственного университет,
Узбекистан, г. Термез E-mail: geldi.88@mail.ru

Турсунов Хуршид Бахтиёр угли

преподаватель Термезского государственного университет, Узбекистан, г. Термез

Абдурахмонов Сайёд Тоштемир угли

преподаватель Термезского государственного университет, Узбекистан, г. Термез

Входить. Поликремниевая кислота – наиболее распространенное неорганическое полимерное вещество. Такие минералы, как кремнезем и алюмосиликаты, в основном основаны на полисиликатах. Процессы модификации различных полимеров золь-гель методом широко изучены [1]. Введение функциональных групп путем модификации различных силикатов органическими аминами увеличивает возможность их использования в различных областях. Для активации сополимеров стирола и этилена был изучен процесс модификации малеиновым ангидридом, а затем этаноламином [2]. Кроме того, для повышения термостабильности использована модификация 2-амино-2-метил-1-пропанола глицерином [3].

Хорошо видны специфические свойства соединений, полученных золь-гель методом. Это позволяет синтезировать селективные специальные катализаторы, особенно для каталитических процессов [4]. Для повышения эффективности металлических катализаторов используют также метод введения ионов металлов в модифицированные функциональные группы на поверхности полимеров [5]. Поликонденсацией силанольных групп и специальных пористых соединений можно получить использование различных спиртов при сушке при сверхкритическом давлении в золь-гель-процессе [6].

Получены золь-гель-методом из малеинового ангидрида с триметоксисиланом сополимеры стирола и метакрилата, в которых в качестве поверхностного вещества используется коллоидный оксид кремния [7]. Представлен метод модификации поверхности силикагеля путем проведения полимеризации силанов в среде органических растворителей с участием наночастиц силикагеля [8].

Поверхность силикатов также можно модифицировать путем прививки алкильных цепей. При этом также используют поликонденсацию силанольных групп [9].

Поверхность силикатов также можно модифицировать путем напыления кремнийсодержащих соединений. Этот метод эффективен для более крупных тел, таких как строительный бетон [10].

Для сорбции углекислого газа можно использовать силикагели, модифицированные органическими аминами. При этом уровень сорбции позволяет извлекать углекислый газ из метана [11]. Также из этаноламиновой модификации композита гексацианоферрат калия-никель/кремний для разделения активных изотопов ядерных отходов были получены селективные ионообменные сорбенты, устойчивые к высоким температурам [12].

Экспериментальная часть. Экстракция поликремниевой кислоты.

Поликремниевую кислоту получали обработкой раствора ортосиликата натрия (жидкое стекло) 1М раствором соляной кислоты. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали и оставшуюся соль промывали водой. Сушили при комнатной температуре. Его измельчали и термически обрабатывали при 200°C до тех пор, пока его масса не изменилась.

Модификация моноэтаноламином. Брали 10 г полученной поликремниевой кислоты и обрабатывали при 60°C в течение 5 часов при перемешивании с 30 г свежеекстрагированного моноэтаноламина в этаноле. Полученный продукт фильтровали для отделения твердого остатка. Его сушили при 80°C в течение одного часа. Этот продукт имеет класс SIL-5-60.

Определение оптимальных условий. Модификацию поликремниевой кислоты моноэтаноламином проводили при разных температурах и разном времени реакции для определения оптимальных условий процесса. Продукты реакции были помечены цифрами после слова SIL, обозначающими время в часах, и последней цифрой, обозначающей температуру. Во всех реакциях оно основывалось на увеличении массы конечного продукта по сравнению с исходной массой.

Определение влияния тетраэтоксисилана на время реакции и температуру. Все реакции повторяли с добавлением 1% тетраэтоксисилана от общей массы. Полученные образцы были отмечены как ИЛ.

Результаты и анализ. ИК-спектральный анализ. Для определения структуры полученных продуктов был получен ИК-спектр. ИК-спектр был получен на приборе ИР-100 в диапазоне частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

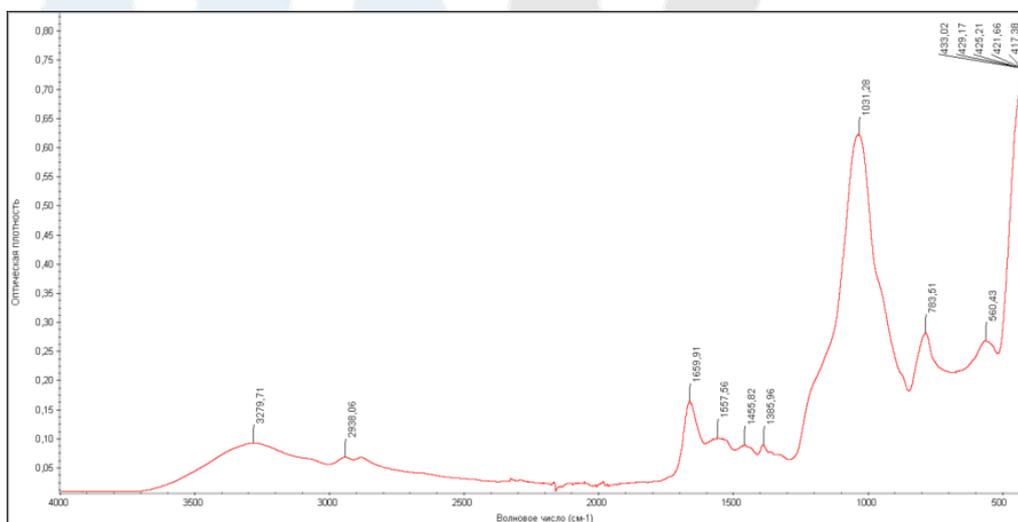
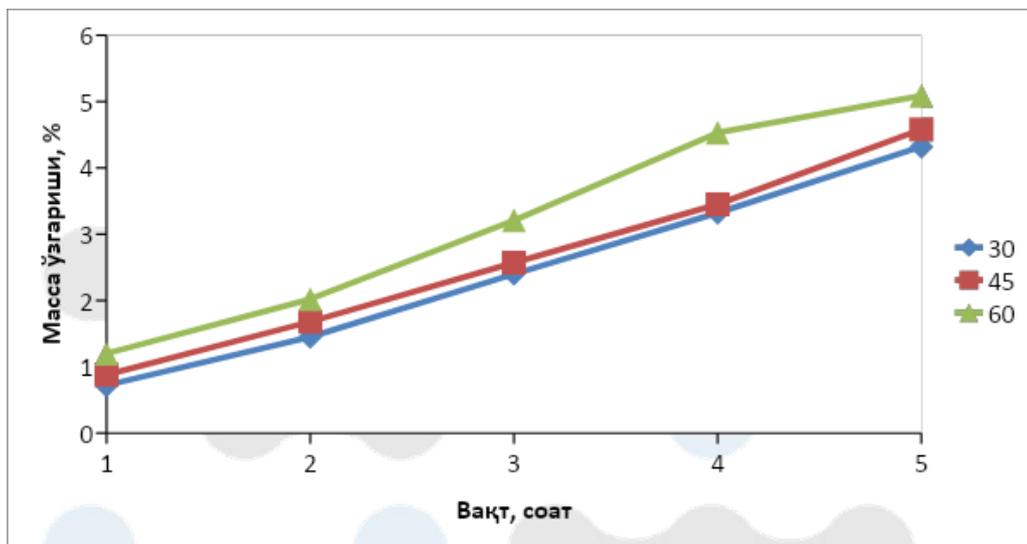


Рисунок 1. ИК-спектр модификации поликремниевой кислоты моноэтаноламином

показал широкие частоты колебаний гидроксильных групп в области 3279 см^{-1} . Это указывает на то, что гидроксильные группы модифицированы не полностью. Наблюдение валентных колебаний атомов водорода в метиленовых группах в районе 2938 см^{-1} указывает на наличие объединенной органической части. В районе 1031 см^{-1} наблюдаются интенсивные колебания связей Si-OC. Деформационные колебания аминогруппы присутствуют на частоте 1659 см^{-1} , а

валентные колебания связей N=O и NO, образующихся в результате частичного окисления аминогруппы, проявляются на частотах 1385, 1455, 1557 cm^{-1} .

Оценка влияния температуры на скорость реакции. Повышение температуры увеличивает скорость реакции. При этом в результате более быстрого испарения этилового спирта, являющегося растворителем, концентрация моноэтаноламина в смеси увеличивается. Это приводит к увеличению скорости реакции.



Фигура 2. Зависимость выхода реакции от времени и температуры.

Как видно из рисунка 2, повышение температуры реакционной среды существенно не увеличивает выход реакции. Однако следует учитывать, что не все части поликремниевой кислоты реагируют. По результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии модификация моноэтаноламином происходит только за счет силанольных групп. Эти группы присутствуют только в поверхностных частях поликремниевой кислоты с сетчатой полимерной структурой.

Влияние воздействия тетраэтоксилана на скорость реакции. Добавление тетраэтоксилана значительно увеличивает скорость реакции (рис. 3).

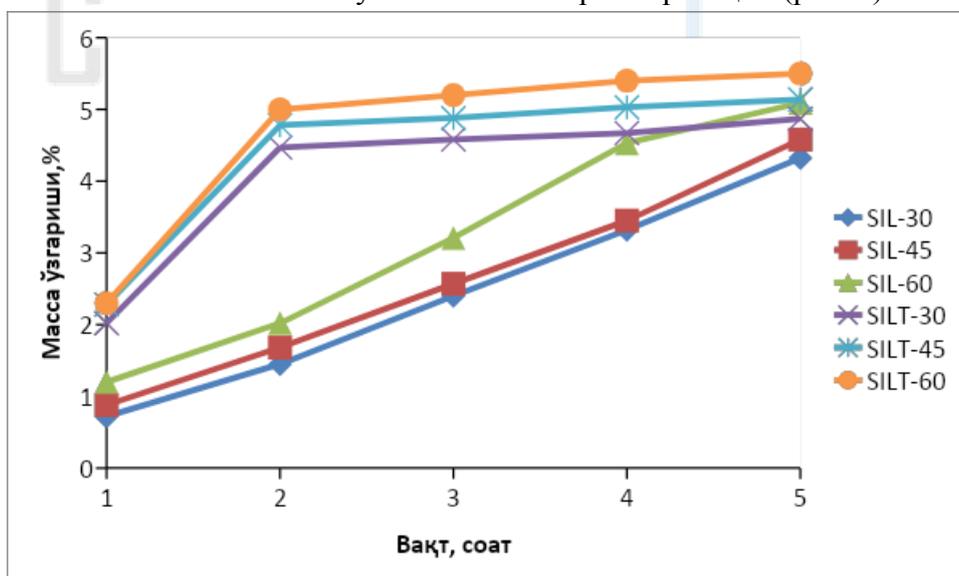


Рисунок 3. Изменение скорости реакции в присутствии тетраэтоксисилана

При модификации поликремниевой кислоты этерифицируются только поверхностные силанольные группы. А тетраэтоксисилан может образовывать четыре силанольные группы. В результате процесс ускоряется. Но благодаря высокой стабильности тетраэтоксисилановых кремний-кислородных связей кремниевая кислота быстро покрывает поверхность частиц и также происходят процессы их соединения. Однако увеличение количества свободных силанольных групп на поверхности частиц приводит к увеличению степени этерификации. Однако прямое присоединение тетраэтоксисилана к молекулам моноэтаноламина встречается редко. Таким образом, время реакции уменьшается, но степень модификации существенно не увеличивается.

Выводы. Реакция поликремниевой кислоты с моноэтаноламином происходит за счет поликонденсации силанольных и гидроксильных групп. Изучена зависимость скорости реакции от температуры и добавления тетраэтоксисилана. Показано, что оптимальное время модификации составляет 5 часов при 60°C без тетраэтоксисилана и 2 часа при 60°C с тетраэтоксисиланом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морикава А. и др. Очерк. Получение новых гибридных материалов полиимид-кремнезем золь-гель-процессом // *J. Mater. хим. Королевское химическое общество*, 1992. Том. 2, № 7. С. 679–689.
2. Чуанг П.Л., Ниен Ю.Х. Получение и характеристика композитов SEBS/кремнезем, привитых малеиновым ангидридом, путем модификации этаноламином // *Polym. Бык. Спрингер*, 2020. Том. 77, № 5. С. 2521–2537.
3. Чуанг П.Л., Ниен Ю.Х. Синтез и характеристика привитых малеиновым ангидридом СЭБС, модифицированных этаноламином, 2-амино-2-метил-1-пропанолом или глицерином // *J. Polym. Рез. Springer Нидерланды*, 2019. Том. 26, № 3. С. 1–15.
4. Хаяши М. и др. Деактивация внешних кислотных центров Н-морденита путем модификации кремнеземом при изопропилировании бифенила // *Реагирование. Кинет. Катал. Летт.* 2004 832. *Springer*, 2004. Vol. 83, № 2. С. 329–335.
5. Онодзава С.Ю. и др. Влияние модификации диоксида кремния ПЭГ на реакцию сочетания Сузуки-Мияуры с использованием палладиевых катализаторов, иммобилизованных на диоксиде кремния // *Катал. Буквы. Kluwer Academic Publishers*, 2011. Том. 141, № 6. С. 866–871.
6. Дэн З. и др. Модификация поверхности кремнеземных аэрогелей, высушенных 2-метил-1-пропанолом при докритическом давлении // *J. Porous Mater.* 2001 81. *Springer*, 2001. Vol. 8, № 1. С. 37–42.
7. Ёсинага К., Тани Ю., Танака Ю. Модификация поверхности тонкодисперсного коллоидного кремнезема сополимерными силановыми связующими агентами на основе малеинового ангидрида // *Коллоидная полимерия. наук.* 2002 2801. *Springer*, 2002. Vol. 280, № 1. С. 85–89.
8. Ли Ю. и др. Новый метод модификации поверхности для улучшения дисперсии нанокремнезема в органических растворителях // *J. Sol-Gel Sci. Технол. Спрингер*, 2011. Том. 58, № 1. С. 290–295.
9. Видал А. и др. Модификация поверхности кремнезема прививкой алкильных

цепей. I — Характеристика поверхностей кремнезема методом обратной газовой хроматографии при нулевом покрытии поверхности // Хроматогр. 1987 232. Springer, 1987. Vol. 23, № 2. С. 121–128.

10. Ли Л. и др. Модификация вторичного заполнителя путем распыления коллоидного нанокремнезема и микрокремнезема // Матер. Структура. Строительство Springer Science and Business Media BV, 2021. Том. 54, № 6. С. 1–15.

11. Чжан Ю. и др. Адсорбционное отделение CO₂/CH₄ из свалочного газа силикагелем, модифицированным этаноламином // Вода. Воздух. Загрязнение почвы. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2021. Том. 232, № 2. С. 1–11.

12. Хмелевская Д., Стачурская Л. Исследования калий-никелевого гексацианоферрата/этанолamina/кремнеземного ионита для удаления ⁶⁰Со из бассейнов хранения отработавшего топлива и первого водного контура ядерных реакторов // Журнал радиоаналитики. Нукл. хим. Springer Нидерланды, 2016. Том. 307, № 2. С. 1295–1301.

