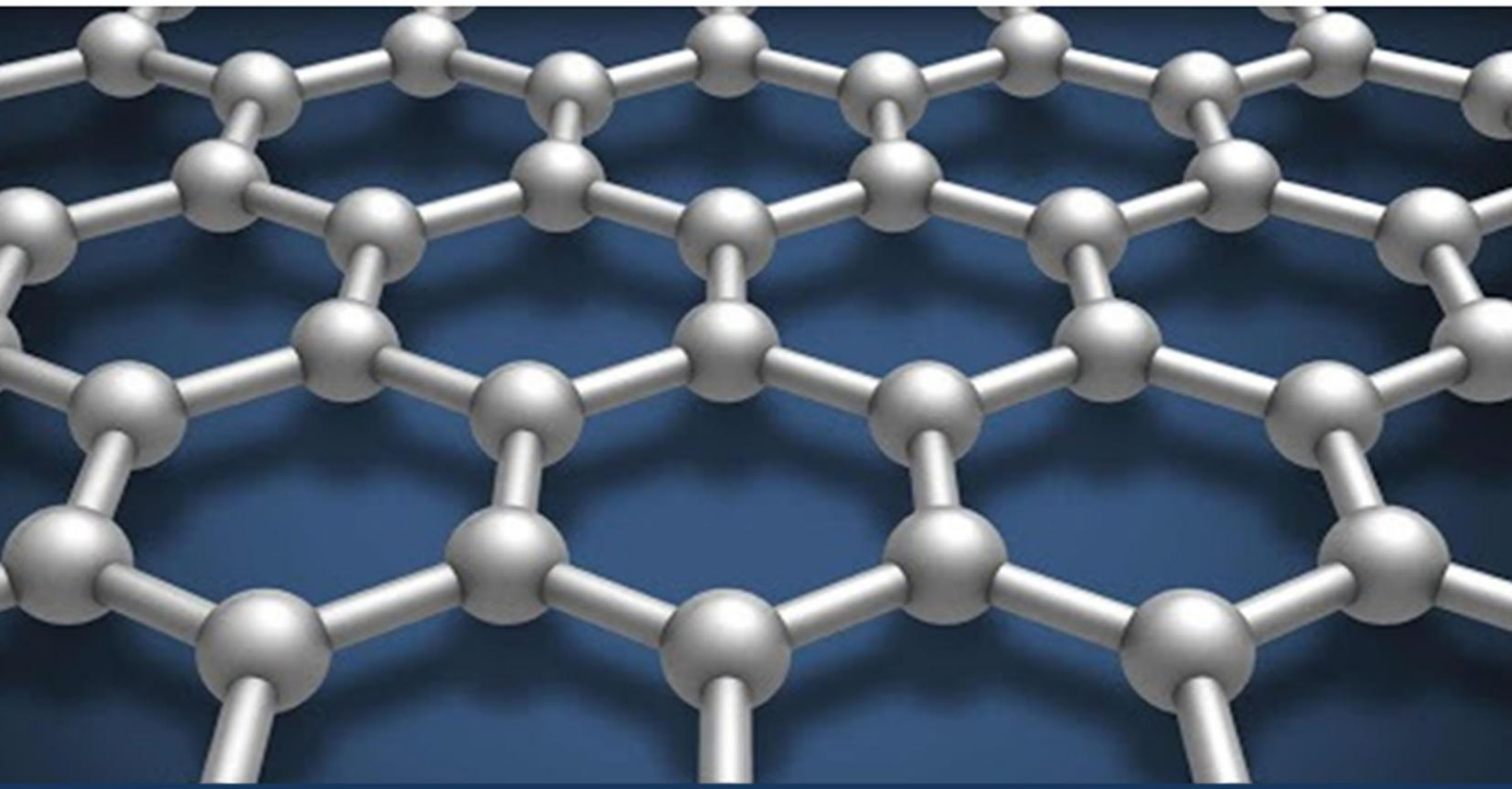
ISSN 2091-5527
№ 3/2025

O‘zbekiston

Kompozitsion Materiallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

2. Белик Е.В., Грядских Д.А., Брыкалов А.В., Головкина Е.М. получение высокоэффективных композиционных сорбентов для применения в биотехнологии // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 2. – С. 104-105

3. Козлова С.А., Зайцева Ю.Н., Парфёнов В.А. Стабильность сульфидных сорбентов на основе оксида кремния в водных средах. Часть 1. Носитель SBA-15 // Журнал СФУ. Химия. 2016. №2. 177-187.

4. Turabdzhanov S. and at all. New approach to the synthesis of polycondensation ion-exchange polymers. News of the National Academy of Science of the Republic of Kazakhstan. Geology and technical sciences. 2019.

5. Zárybnická Lucie, Stránská Eliška, Machotová Jana, Černošková Eva, & Melánová Klára (2016). Characterization of ion-exchange resins under thermal loading (на англ. Яз.). Промышленное производство и использование эластомеров, (1), 35-41.

6. Страшко А.Н. Термический анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики»/ Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 16 с.

7. El-Gendy A. A., Mohamed S. H., & Abd-Elkader, A. H. (2013). Ion exchanger from chemically modified banana leaves. Carbohydrate Polymers, 96(2), 481–486. doi:10.1016/j.carbpol.2013.04.03

8. Dabek R., Basiński A. The thermal study of pseudohomogeneous ion-exchange membranes. Journal of Thermal Analysis 7, 195–198 (1975). https://doi.org/10.1007/BF01911641

9. Zhang W, Lee H-R. Grafting of polyethylene glycols onto nanometer silica surface by 1,4-phenylene diisocyanate. Surf Interface Anal. 2010;42:1495–8.

10.Алиева Г.А. Термическая стойкость ионообменных материалов на основе модифицированного полистирола // Изв. втузов Азербайджана, 2010, С.22-25.

11.Абдуталипова Н.М., Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование химической и термической устойчивости полученных ионитов // Республиканская научно-прак. конф. / Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений, Бухара.: БГУ- 2010.- С.31-32.

УДК 544.723.2:541.183

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Муяссарова Р.И.[1], Кораев С.Э.[2], Каттаев Н.Т.[1], Акбаров Х.И.[1]

[1]Национальный университет Узбекистана,
[2]Денауский институт предпринимательства и педагогики

Аннотация. Представлен золь-гель синтез амфифильного кремнезема на основе ТЭОС и МТМС. Исследованы Раман-спектры и изотермы адсорбции паров воды и бензола при 298 К. Гидрофильный кремнезем показал сорбцию воды 5.235 моль/кг, гидрофобный – бензола 1.73 моль/кг. Определены параметры пористости по БЭТ: удельная поверхность до 103.14 м²/г, объём пор до 0.135 см³/г. Обсуждается влияние структуры поверхности на сорбционные свойства. Материалы перспективны как селективные адсорбенты.

Ключевые слова: кремнезем, амфифильность, золь-гель синтез, адсорбция, Раман-спектроскопия, БЭТ-анализ, гидрофильность, гидрофобность.

Введение. Глубокая очистка сточных вод, загрязнённых различными веществами, остаётся одной из наиболее актуальных задач с точки зрения охраны окружающей среды. В этом контексте особое внимание уделяется разработке эффективных адсорбентов, способных работать в широком диапазоне концентраций загрязняющих компонентов. Среди них особое место занимают кремнеземные материалы, полученные золь-гель методом, благодаря их высокой удельной поверхности, регулируемой морфологии и возможности целенаправленной модификации [1].

В последние годы алкоксисиланы широко применяются в качестве прекурсоров для получения многофункциональных кремнеземов. Комбинируя различные силановые производные, можно управлять гидрофильными и гидрофобными свойствами конечного материала, то есть изменять его полярность и сорбционное поведение [2]. Природа функциональных групп, входящих в состав кремнийорганических соединений, определяет, будет ли материал обладать гидрофильными или гидрофобными свойствами, что напрямую влияет на его область применения.

Так, при использовании тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве прекурсора получают кремнезем с выраженной гидрофильностью, обусловленной наличием поверхностных –OH-групп, образующихся вследствие гидролиза этоксигрупп [3]. Напротив, наличие в структуре материала фрагментов типа Si–O–Si, Si–C и –R способствует формированию гидрофобного характера поверхности. Для этого в качестве исходного соединения часто используют метилтриметоксисилан (МТМС), содержащий неполярные органические радикалы, что позволяет добиться высокой степени гидрофобности и создать амфифильную поверхность [4, 5].

Учитывая изложенное, целью настоящей работы является синтез амфифильного кремнезема золь-гель методом и исследование влияния гидрофильности и гидрофобности поверхности на капиллярно-пористую структуру и сорбционные свойства материалов.

Экспериментальная часть. *Синтез кремнезема с амфифильными свойствами.* Образцы кремнезема с гидрофильной и гидрофобной поверхностью были синтезированы золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метилтриметоксисилана (МТМС) в качестве прекурсоров [6].

На первом этапе была приготовлена смесь, состоящая из этанольного раствора в воде и 25% аммиачного раствора. Смесь тщательно перемешивали в течение 15 минут. Затем к системе добавляли соответствующее количество ТЭОС и/или МТМС при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 1000–1200 об/мин.

В ходе реакции особое внимание уделялось контролю pH среды, который поддерживали на уровне pH ≈ 10. В случае снижения pH, аммиачный раствор добавляли капельно для стабилизации реакции гидролиза и конденсации силановых соединений (рис.1).

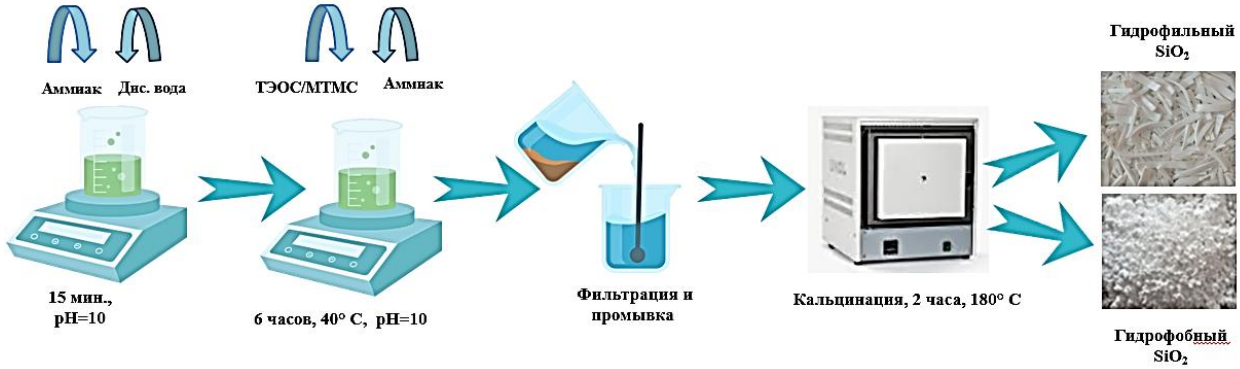


Рис.1. Схема синтеза амфифильного кремнезема

Температуру системы постепенно повышали до 35–40 °C. После образования характерного белого осадка синтезируемую систему выдерживали при тех же условиях в течение 5–6 часов. Полученные гелевые материалы выдерживали при комнатной температуре в течение двух суток до частичной стабилизации структуры.

Затем образцы сушили в сушильном шкафу при 60 °C до достижения постоянной массы, после чего проводили термическую обработку (кальцинацию) при температуре 180 °C в муфельной печи в течение заданного времени. Кальцинация способствовала удалению остаточных органических фрагментов и частичной стабилизации структуры.

Раман-спектроскопический анализ синтезированных образцов. Для идентификации синтезированных кремнеземных материалов с различными поверхностными свойствами был использован Раман-спектрометр Bravo (Bruker, Германия). Спектры регистрировались в диапазоне 300–2500 $см^{-1}$.

Изотермическая адсорбция пар растворителей. Для оценки текстурных характеристик синтезированных кремнеземных материалов был применён метод изотермической адсорбции пар органических и неорганических растворителей (бензол, вода). Исследования проводились с использованием катотеметра Мак-Бена–Баккера при остаточном давлении (1.0×10^{-3} – 1.0×10^{-4} Па). Чувствительность пружинного измерительного устройства составляла 1.2×10^{-3} м/кг. В ходе эксперимента в условиях высокого вакуума регистрировалось изменение массы образцов, размещённых на кварцевых микровесах. На основе полученных изотерм сорбции были рассчитаны параметры пористой структуры в соответствии с теорией БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) и уравнением полимолекулярной адсорбции:

$$(P/P_0) / [x_m(1 - P/P_0)] = 1 / (x_m \cdot C) + (C - 1) / (x_m \cdot C) \cdot (P/P_0)$$

Это уравнение имеет линейный характер и позволяет определить монослойную сорбционную ёмкость адсорбента. Для этого строится зависимость P / x(P₀ - P) от P/P₀, где:

Угловой коэффициент прямой: $S = (C - 1) / (x_m \cdot C)$

Отрезок на оси ординат: $i = 1 / (x_m \cdot C)$

Решение системы даёт: $x_m = 1 / (S + i)$

где: x_m – масса адсорбата в мономолекулярном слое (г/г адсорбента),

M – молекулярная масса адсорбата,

A_m – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата (Å²),

N_a – число Авогадро (6.023×10^{23} моль$^{-1}$) [7, с. 16-22].

Удельная поверхность (м²/г): $S_{уд} = (x_m \cdot N_a \cdot A_m \cdot 10^{-20})/M$

Средний радиус пор: $r_{ср} = (2 \cdot W_0/S_{уд}) \cdot 10^4$

где W_0 – общий объём пор, см³/г, $r_{ср}$ – средний радиус пор, нм [7, с. 16-22].

Результаты и обсуждение. На рис. 2 представлены сравнительные Раман-спектры гидрофильного и гидрофобного кремнезема.

На основании полученных спектров можно сделать следующие выводы:

- В спектре гидрофобного образца (красная линия) наблюдаются выраженные пики в области ~850–1250 см$^{-1}$, которые соответствуют колебаниям фрагментов Si–CH₃ и Si–O–Si, характерных для метил-модифицированных кремнеземов. Особенно заметны пики около 1250 см$^{-1}$, что свидетельствует о присутствии деформационных колебаний метильных групп – CH₃, внедрённых с помощью МТМС [8, с. 154–157].
- В спектре гидрофильного образца интенсивность полос в той же области значительно ниже, при этом доминируют пики, характерные для силанольных (Si–OH) групп, включая широкую полосу вблизи ~960 см$^{-1}$, связанную с колебаниями неполностью конденсированных участков [9, с. 118–119].
- Пики в области ~450–500 см$^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям Si–O–Si-связей в тетраэдрических фрагментах SiO_4, типичных для аморфного кремнезема. Они наблюдаются в обоих спектрах, однако у гидрофобного образца они имеют более выраженную форму, что может указывать на более высокую степень структурной конденсации [10, с. 223–225].

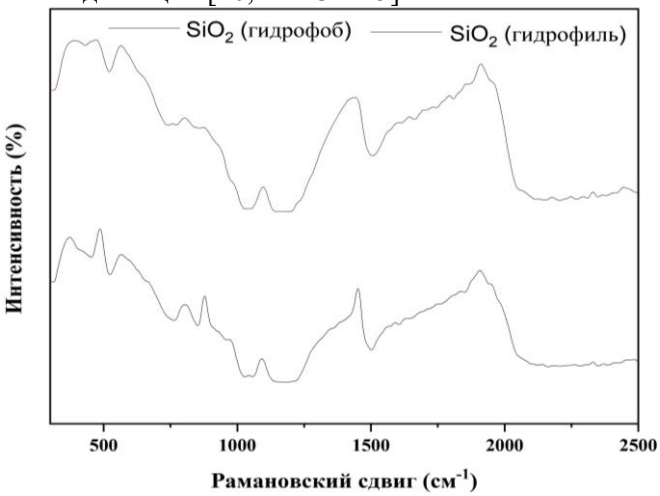


Рис.2. Раман-спектры синтезированных кремнеземных образцов: гидрофобный SiO_2 и гидрофильный SiO_2 в диапазоне 300–2500 см$^{-1}$.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции пар бензола и воды при температуре 298 К для синтезированных образцов гидрофильного и гидрофобного кремнезема. Как видно из графиков, изотермы имеют S-образную форму, характерную для адсорбции на шинах или стеклообразных полимерах, хорошо смачиваемых растворителями [11, с. 3076].

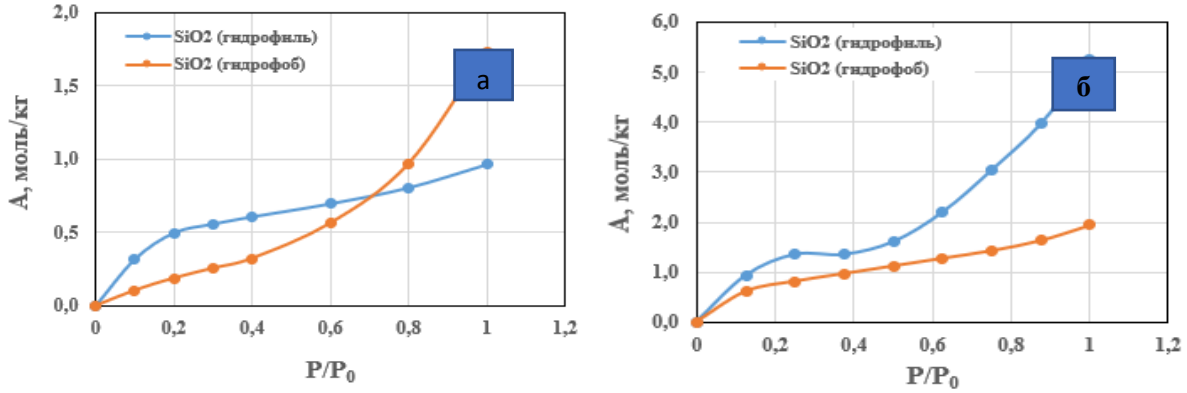


Рис. 3. Изотермы адсорбции пар бензола (а) и воды (б) на кремнеземных образцах при 298 К

Из рис. 3а видно, что в случае бензольных паров гидрофобный кремнезем показывает более высокую сорбционную ёмкость по сравнению с гидрофильным: при P/Ps = 1 сорбция составила 1.73 моль/кг против 0.963 моль/кг, соответственно. Это объясняется хорошей растворимостью бензола в гидрофобной среде и наличием неполярных фрагментов на поверхности [12, с. 25528].

Аналогично, как видно из рис. 3б, при адсорбции паров воды наоборот – гидрофильный кремнезем адсорбирует значительно больше влаги (5.235 моль/кг) по сравнению с гидрофобным (1.948 моль/кг), что логично связано с высоким содержанием –OH групп и силанольной активностью [13, с. 53–62].

Различия в сорбционной способности можно объяснить не только природой поверхности, но и различиями в капиллярно-пористой структуре, зависящей от способа синтеза и степени конденсации кремнеземной сетки.

Из таблицы видно, что значения текстурных параметров существенно различаются в зависимости от используемого адсорбата. Это указывает на селективность взаимодействий: вода сильнее сорбируется на гидрофильной поверхности, бензол – на гидрофобной. Также наблюдается различие в объёме и радиусе пор, что может быть связано с капиллярной конденсацией и адсорбцией в мезо- и макропорах [14, с. 336–361].

Таблица

Капиллярно-пористые характеристики по данным адсорбции пар воды и бензола

Образец (SiO_2)	**Адсорбат**	**x_m, г/г**	**$S_{уд}$, м²/г**	**W_0, см³/г / $r_{ср}$, нм**
Гидрофильный	Вода	0.0238	83.54	0.094 / 22.50
Гидрофобный	Вода	0.0159	55.83	0.035 / 12.54
Гидрофильный	Бензол	0.0437	103.14	0.075 / 14.54
Гидрофобный	Бензол	0.0202	47.65	0.135 / 56.66

Наблюдаемые изотермы адсорбции (рис. 3) демонстрируют чётко выраженную зависимость сорбционного поведения кремнеземных материалов от природы поверхности и взаимодействия с адсорбатом. Как отмечалось ранее, гидрофобный образец сорбирует больше бензола в абсолютном выражении, однако расчёты по теории БЭТ показывают, что удельная поверхность ($S_{уд}$) при адсорбции бензола выше у гидрофильного кремнезема – 103.14 м²/г против 47.65 м²/г.

Это на первый взгляд противоречивое наблюдение объясняется рядом структурных и термодинамических факторов:

1. Механизм адсорбции и влияние предварительного смачивания

Гидрофильный кремнезем обладает развитой системой силанольных групп (–Si–OH), равномерно распределённых по поверхности. Несмотря на то, что бензол не вступает в водородную связь с этими группами, он способен слабо взаимодействовать через π-систему и ван-дер-ваальсовы силы с участками, где –OH-группы образуют мостиковые связи (Si–O···H–O–Si) и тем самым формируют структурно-открытые поры. Это облегчает доступ бензольных молекул к пористой матрице, особенно к мелкопористым (мезо– и микропористым) участкам, где формируется основной вклад в $S_{уд}$.

2. Разница в структуре пор и конденсации бензола

БЭТ-расчёты чувствительны к геометрии адсорбционных центров. В гидрофильном кремнеземе, где поры лучше открыты, бензол может образовывать тонкие слои или частично конденсироваться в капиллярах с меньшим радиусом. Это увеличивает кажущуюся площадь поверхности, поскольку основная вкладка приходится на площади, соответствующие мономолекулярному покрытию.

3. Энергетическая неоднородность поверхности

Гидрофильный кремнезем имеет более разнообразный энергетический профиль адсорбции, что создаёт больше активных центров с различной аффинностью к бензолу. В БЭТ-модели это приводит к расширению линейного участка на графике $P/[x(P_0 - P)] - P/P_0$, что даёт завышенное значение $S_{уд}$ при формально меньшем общем количестве адсорбата.

4. Возможная деформация структуры при смачивании

Гидрофильная структура, в отличие от гидрофобной, может слабо набухать или переориентироваться при сорбции бензола, изменяя эффективную площадь поверхности, что также приводит к росту расчётного значения по БЭТ-уравнению. Таким образом, более высокая удельная поверхность $S_{уд}$ гидрофильного кремнезема при адсорбции бензола не означает большую сорбционную способность в абсолютных величинах, но отражает структурную доступность мелких пор, равномерное распределение активных центров и влияние молекулярных взаимодействий в пористой среде. Это подчёркивает важность комплексного анализа: абсолютной сорбции, текстурных параметров и энергетики взаимодействия адсорбат–адсорбент.

Выводы. Таким образом, синтезированы амфифильные кремнеземы с регулируемой

СЕНТЯБРЬ	№ 3(105)	2025

С О Д Е Р Ж А Н И Е

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокомпозитов

Негматов Ж.Н., Хурсанов А.Х., Негматов С.С., Негматова К.С., Абед Н.С., Рахимов Х.Ю., Эрниёзов Н.Б. Разработка эффективных составов композиционных химических флотореагентов-вспенивателей для извлечения цветных и благородных металлов в процессе флотации медно-молибденовых руд …… 3

Абед Н.С., Ходжаева Д.Н., Рузиева Б.Ю., Шамсиева С.С. Модификация связующих для производства огнестойких древесно-пластиковых и древесно-волокнистых плитных материалов …… 6

Панжиев О.Х., Негматов С.С, Абед Н.С., Талипов Н.Х., Туляганова В.С. Влияние микрокремнезема на свойства тампонажного раствора …… 7

Abdisattorov J.A., Mamatov U.B., Alimov A.F., Taniyev O.U., Akbarov Kh.I., Berdimurodov E.T. Synthesis of ionic liquids based on diphenyl amine and phosphoric acid …… 10

Турабджанов С.М., Кодиров О.Ш., Кучкарова Н.Х., Шамсуддинов Л.О. Модификацияланган КУ-2-8 катион алмашинувчи полимерининг термик мустаҳкамлигини ўрганиш 13

Муяссарова Р.И., Кораев С.Э., Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И. Синтез амфифильного кремнезема и исследование его капиллярно-пористой структуры 17

Haydarova S.S., Xaitbayev A.X. Natriy alginat asosida biopolimer plyonka materiallar olish …… 21

Мухаметджанова Ш.А., Маткаримов С.Т., Носирходжаев С.К., Очилдиев К.Т., Нуралиев О.У., Исмаилов Ж.Б., Акрамов У.А. Исследование сульфидных и силикатных фаз в шлаках кислородно-взвешенной плавки на стадии шлакоотвала …… 24

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Rizaeva N.M., **Saydumarov B.M.** Study of the state of the steel surface at the interface between metal and scale during heating …… 29

Toshmatova Sh.T., Tashbulatov Sh.B., Zufarova N.N., Saidxodjayeva Sh.N., Tashxodjayeva K.U. Yuqori marganetsli po'latning Ti-Ca-N elementlari bilan kompleks legirlanishining yeyilishga bardoshlilik ko'rsatgichlariga ta'siri 31

Абед Н.С., Негматов С.С., Нормуродов А.А., Туляганова В.С., Джабаров Б.Т., Бозорбоев Ш.А. Методика определения электрических и физико-механических свойств композиционных эпоксидных полимерных материалов и покрытий на их основе с высокими электрофизическими и триботехническими свойствами …… 33

Abdullayev F.S., Axmadaliyev Sh.Sh., Xasanov K.A. Kompozitsion materiallarni siqib chiqarishli shtamplash texnologik jarayonining matematik modeli asoslari 36

Eshbaeva U.J. Tarkibida yelimlovchi modda bo'lgan qog'ozning fizik-mexanik xossalarini tadqiq qilish …… 38

Иргашев А., Эгамбердиева Н.А. Работоспособность баббитового покрытия в подшипниках скольжения 41

Каршиев М., Файзиев М.М. Ерга ишлов бериш машина деталларини умрбоқийлигини ошириш мақсадида газ алангаси усулида пуркаб, эритиш орқали ейилишбардош қоплама олиш …… 44

Негматов С.С., Рузиева Б.Ю., Ходжаева Д.Н., Абед Н.С., Шамсиева С.С. Изучение влияния различных минеральных антипиренов на огнестойкость древесно-пластиковых и древесноволокнистых плитных материалов …… 47

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

Каримов Ш.А., Шакиров Ш.М., Алимбабаева З.Л. Разработка эффективных пористых материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов …… 49

Холбозорова Д.Н., Хамдамова Ч.Х., Очилов Э.А., Тошпулатова Г.Р., Дехканбаева С.А. Разработка способов повышения извлечения германия при пирометаллургической переработке продуктов сжигания углей …… 51