

Потапова Н. О., Гурова А. С., Шредер В. Е.

СИЛИКАГЕЛИ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АМИНОСОЕДИНЕНИЯМИ

Работа выполнена под руководством к.т.н. доц. Колиух А. Н.

ГТУ, Кафедра «Химическая инженерия»

В последние десятилетия происходит становление нового направления на стыке неорганической, органической и элементоорганической химий, катализа и химии сорбционных явлений. Это направление можно определить как химию соединений, гетерогенизированных на минеральных носителях.

Система «вещество на носителе» зачастую представляет собой новый материал с рядом свойств, которыми не обладали ни носитель, ни сорбированное соединение. Фиксация активного компонента на поверхности носителя может осуществляться за счет физических или химических взаимодействий. Последнее предпочтительнее, так как оно позволяет добиться существенно большей устойчивости получаемых материалов к различным воздействиям внешней среды и, следовательно, большей стабильности действия. В качестве носителей для закрепления различных соединений используют как органополимерные, так и минеральные подложки.

Особое место среди минеральных носителей занимает кремнезем [1]. Причинами этого являются его детальная изученность, «мягкость» его гидроксильного покрова и возможность варьирования в широких пределах величины удельной поверхности, пористости, объема пор. Самой важной разновидностью аморфного кремнезема является силикагель, выпускаемый промышленностью в наиболее крупном масштабе.

Силикагель - высушенный гель кремневой кислоты пористого строения с сильно развитой внутренней поверхностью [2].

По внешнему виду силикагель представляет собой твердые зерна: прозрачные или матовые, бесцветные или светло-коричневые. Выпускается силикагель в виде шариков или кусочков неправильной формы.

Процесс приготовления стекловидного силикагеля состоит из следующих операций [1]:

1. получение силиказоля и желатинизация его в силикагидрогель;
2. созревание и синерезис гидрогеля;
3. отмывка гидрогеля;
4. сушка и прокаливание получившегося ксерогеля.

Наличие на поверхности силикагеля силанольных групп SiOH (4,6—4,8 OH-групп на 1 нм² [1]) обуславливает возможность его химического модифицирования.

Методы модифицирования твердых веществ делятся на две группы: «иммобилизация» и «сборка на поверхности» [1]. Первый из них заключается в получении целевого продукта путем ковалентного закрепления на поверхности носителя заранее синтезированного модификатора. Основным достоинством этого метода являются простота и возможность создания на поверхности значительной концентрации нанесенного вещества. Главное ограничение состоит в том, что во многих случаях синтез требуемых модификаторов сложен, а иногда и вообще невозможен.

Метод сборки на поверхности заключается в том, что относительно простые химические соединения, привитые тем или иным способом к поверхности, подвергают дальнейшим последовательным превращениям. Этот метод позволяет получить широкий набор химически модифицированных кремнеземов, однако вследствие неполноты протекания большинства реакций количество привитых групп заданного типа обычно ниже, чем при иммобилизации.

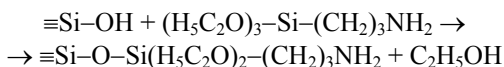
Химическое модифицирование может обеспечить получение на основе силикагеля поглотителя углекислого газа, если для модифицирования использовать аminosоединения.

Повышенный интерес к аminosиликагелям определяется не только их технологическими преимуществами перед поглощающими растворами, но и тем обстоятельством, что они, в отличие от цеолитов, способны сорбировать углекислый газ не только из сухой, но и из влажной атмосферы [3]. Более того, эффективность поглощения CO₂ возрастает с увеличением влажности газовой среды. В связи с этим для выяснения механизма адсорбционного взаимодействия CO₂ с аминогруппами полиаминов представлялось целесообразным синтезировать аминосодержащий сорбент с развитой поверхностью и определенной пористостью, не меняющейся во влажной атмосфере.

Одним из наиболее распространенных модификаторов является γ-аминопропилтриэтоксисилан (H₅C₂O)₃-Si-(CH₂)₃NH₂. Модифицирование будет обеспечено за счет спиртовых групп, а поглощение CO₂ — за счет аминогрупп.

γ-аминопропилтриэтоксисилан — жидкость от бесцветного до светло желтого цвета, растворяющаяся в органических растворителях, спирте.

Прививка γ-аминопропилтриэтоксисилана протекает в соответствии со схемой [4]:



Продукт реакции — аминированный кремнезем — широко используется как сорбент, наполнитель, носитель для иммобилизации ферментов и катализаторов, а также как полупродукт для дальнейшего модифицирования.

Несмотря на многочисленные работы, посвященные химическому модифицированию, до настоящего времени твердо не установлены оптимальные условия проведения прививки. Речь, прежде всего, идет о той минимальной температуре и времени реакции, которых достаточно для получения полнейшего покрытия кремнезема. Это связано со сложностью точного контроля завершения реакции, поэтому обычно для достижения полной конверсии используют избыточно жесткие условия.

В дальнейшем работа будет посвящена выяснению влияния условий прививки на сорбционные свойства аминосиликагелей.

Список литературы

- 1 Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г. В. Лисичкина.— М.: Химия, 1986. —248 с.
- 2 Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. — Киев, Наукова думка, 1973.— 200 с.
- 3 Бурушкина, Т. Н. Адсорбционные свойства аминосиликагелей / Т. Н. Бурушкина, В. В. Стрелко, Л. А. Шурупова, Б. Л. Аветисянц // Сб. Адсорбция и адсорбенты. — 1972. ;№1. — С. 94—98.
- 4 Неймарк, И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И. Е. Неймарк. — Киев, Наукова думка, 1982.— 216 с.