

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) ВУ (11) 1600

(13) С1

(51)<sup>6</sup> С 01В 33/18

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПАТЕНТНЫЙ  
КОМИТЕТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО  
КРЕМНЕЗЁМА**

(21) Номер заявки: 35  
(22) 15.12.1992  
(46) 30.03.1997

(71) Заявитель: Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины (ВУ)  
(72) Авторы: Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И. М. (ВУ)  
(73) Патентообладатель: Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины (ВУ)

(57)

1. Способ получения микрочастиц аминоксодержащего кремнезема, включающий гидролиз тетраэтилортосиликата во взаимно смешивающейся системе тетраэтилортосиликат - вода - органический растворитель в присутствии азотсодержащего основания, отделение осадка от жидкой фазы и его сушку, отличающийся тем, что в смешивающуюся систему тетраэтилортосиликат - вода - органический растворитель дополнительно вводят гексаметиленetetрамин, в качестве азотсодержащего основания используют фторид аммония, а компоненты смешивают в следующем мольном соотношении тетраэтилортосиликат : вода : органический растворитель : гексаметилентетрамин : фторид аммония 1 : (21,6 - 4,8) : (10,2 - 2,8) : (0,4 - 0,06) : (1 - 0,008).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что компоненты смешивают в следующем мольном соотношении тетраэтилортосиликат : вода : органический растворитель : гексаметилентетрамин : фторид аммония 1 : 8,33 : 3,2 : (0,4 - 0,06) : (1 - 0,08).

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют ацетон.

4. Способ по пп. 1,2 и 3, отличающийся тем, что перед сушкой осадок промывают.

(56)

1. Chatterjee microspheres: the role of solneuts insynthesis, Trans. Indian. Ceram. Soc., 1986, 45, № 4, p. 95-99.

Изобретение относится к способам получения дисперсного органосодержащего кремнезема, а конкретно к способу получения содержащих гексаметилентетрамин пористых сферических микрочастиц кремнезема, который может быть использован в качестве адсорбента и загустителя углеводов, дисперсного наполнителя при производстве стеклокерамических изделий, дезинфицирующего средства в медицине.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения микросферических частиц кремнезема, включающий гидролиз тетраэтилортосиликата во взаимно смешиваемой системе тетраэтилортосиликат-спирт-вода в присутствии азотсодержащего основания, образование осадка, отделение его от жидкой фазы и сушку [1].

В известном способе гидролиз протекает в щелочной среде, обусловленной присутствием азотсодержащего основания - водного раствора аммиака, который катализирует гидролиз тетраэтилортосиликата и ускоряет образование сферических микрочастиц. Размер частиц определяется природой растворителя. Максимальный размер частиц сферической формы (до 1 мкм) достигается использованием в качестве растворителя этанола. Использование более высших спиртов дает несферической

# BY 1600 C1

формы агломераты. Таким образом, известным способом при использовании названных реагентов не могут быть получены сферические частицы кремнезема более крупных размеров, в частности с размерами в несколько сот микрометров. В процессе получения микрочастиц не решается задача получения аминоксодержащих сферических частиц, поскольку реакции, протекающие в способе, не могут привести к возникновению аминов.

В отличие от известного уровня техники заявляемый способ решает задачу получения пористых микрочастиц аминоксодержащего кремнезема с диаметрами в несколько сотен микрометров. Другими словами, заявляемый способ позволяет синтезировать аминоксодержащий кремнезем названных размеров и сферической формы из жидкофазной системы.

Основной технический результат, достигаемый заявляемым способом, заключается в обеспечении высокого выхода гексаметилентетрааминоксодержащего сферического кремнезема с диаметрами частиц 200÷400 мкм. Первый дополнительный технический результат заявляемого способа заключается в увеличении выхода конечного продукта с названными размерами частиц по кремнезему и повышению чистоты продукта. Второй дополнительный результат заявляемого способа характеризуется дальнейшим повышением чистоты продукта при увеличении его адсорбционных свойств.

Достижение основного технического результата обеспечивается тем, что в способе получения микрочастиц кремнезема, включающем гидролиз тетраэтилортосиликата во взаимно смешивающейся системе тетраэтилортосиликат-вода-органический растворитель в присутствии азотсодержащего основания, отделение осадка от жидкой фазы и его сушку, в смешивающуюся систему тетраэтилортосиликат-органический растворитель-вода дополнительно вводят гексаметилентетраамин, в качестве азотсодержащего основания используют фторид аммония, а компоненты образовавшейся смеси перед гидролизом удовлетворяют следующему мольному соотношению тетраэтилортосиликат : вода : органический растворитель : гексаметилентетраамин : фторид аммония 1 : (21,6÷4,8) : (10,2÷2,8) : (0,4÷0,06) : (1÷0,008). Способ отличается также тем, что компоненты смешивают в следующем мольном соотношении тетраэтилортосиликат : вода : органический растворитель : гексаметилентетраамин : фторид аммония 1 : 8,33 : 3,2 : (0,4÷0,06) : (1÷0,008). Кроме того, способ отличается тем, что в качестве органического растворителя используют ацетон. Способ отличается также тем, что перед сушкой осадок промывают. Первое зависимое отличие позволяет получить первый дополнительный технический результат, а последующие отличия - второй дополнительный технический результат, увеличивая его степень по мере применения приемов.

Существо заявляемого способа заключается в следующем. Введение гексаметилентетрамина (ГМТА) во взаимно смешивающуюся тройную систему : тетраэтилортосиликат (ТЭОС)-вода-органический растворитель (этанол, ацетон) не приводит к нарушению равновесия в последней, увеличивая лишь рН системы до 9÷10 единиц. Введение в полученную смесь фторида аммония приводит к иницированию интенсивных процессов гидролиза ТЭОСа и флокуляции коллоидных частиц кремнезема. ГМТА при взаимодействии с продуктами гидролиза способствует связыванию частиц кремнезема в сферические пористые агрегаты, которые в совокупности образуют осадок молочного цвета из сферических микрочастиц с размерами 100÷500 мкм. При этом процесс образования сферических микрочастиц протекает, начиная с некоторого порогового значения ГМТА в общей смеси (0,06 моль). По-видимому, наличие ГМТА предопределяет размеры и структуру микросфер. Увеличение содержания ГМТА приводит к увеличению его количества в сферических микрочастицах, вероятно, вследствие физической адсорбции, а при еще большей концентрации ГМТА - и вследствие его кристаллизации в крупных порах и на поверхности. Эксперименты свидетельствуют, что часть ГМТА, обусловленная физической адсорбцией, а также его кристаллы могут быть удалены промывкой. При этом содержание ГМТА в конечном продукте соизмеримо с его количеством в продукте при пороговом уровне концентрации в смеси. При отсутствии ГМТА или его количестве менее порогового значения фторид аммония катализирует образование частиц кремнезема с размерами менее 100 нм. От количества фторида аммония зависит скорость протекания гидролиза, но не размеры сферических микрочастиц, а также скорость образования осадка из сферических микрочастиц. Ионы фтора, по-видимому, способствуют желатинированию, упрочнению структуры микрочастиц и ускоряют образование сферических агрегатов. Растворитель, по-видимому, обеспечивает в основном сферический эффект, форму микрочастиц и в меньшей степени их размеры. Нарушение требования взаимосмешиваемости системы ТЭОС-вода-растворитель, определенной, в частности, и вышеуказанными пределами молярных значений, приводит к нарушению размеров и формы частиц конечного продукта.

Таким образом, согласно заявляемому способу, процесс синтеза сферической микрочастицы из жидкофазной системы протекает с участием гексаметилентетрамина, что обеспечивает получение аминоксодержащего кремнезема с диаметрами сферических частиц 100÷500 мкм, причем процент выхода частиц с размерами 200÷400 мкм превышает 90.

Пределы молярных значений компонент, согласно заявляемому способу, определяют следующие факторы.

1. При уменьшении содержания воды и ацетона (этанола) менее нижнего предела (т.е. менее 4,8; 2,8 молей) существенно уменьшается выход конечного продукта по кремнезему. Если при этом содержание фторида аммония более 1 моля, то наблюдается образование комкообразных агрегатов за счет протекания гелеобразования в макрочастьях объема смеси, а также искажается форма частиц. При со-

# ВУ 1600 С1

держании фторида аммония менее 0,008 моль существенно уменьшается время гидролиза и осадок из сферических частиц образуется лишь через часы и десятки часов после смешивания всех компонентов смеси. Уменьшение содержания ГМТА также менее 0,06 моль приводит к образованию частиц золь с размерами  $\leq 100$  нм.

2. При превышении содержания воды, органического растворителя более верхнего предела (т.е. 21,6 моль, 10,2 моль) также уменьшается выход конечного продукта по кремнезему, наблюдается искажение формы (сферичности) конечного продукта. Если при этом содержание ГМТА менее 0,06 моль, то сферические микрочастицы не образуются (образуется золь с размерами частиц менее 100 нм). При содержании фторида аммония менее 0,008 моль время образования осадка увеличивается до десятков часов и более, что пещелесообразно.

3. Кроме того, пределы увеличения содержания ГМТА и фторида аммония более 0,4 моль и соответственно 1 моль ограничены растворимостью этих веществ и выпадением их в осадок, что загрязняет конечный продукт, согласно заявляемому способу.

При смешивании компонент ТЭОС : вода : ацетон (этанол) : ГМТА : фторид аммония согласно мольному соотношению 1 : 8,3 : 3,2 : (0,4+0,06) : (1+0,008) наблюдается максимальный выход конечного продукта по содержанию кремнезема, а также максимальный выход конечного продукта по размерам сферических аминоксодержащих частиц с диаметрами 200÷400 мкм. Использование ацетона в качестве органического растворителя дополнительно уменьшает содержание в конечном продукте фторида аммония и ТЭОСа. Дополнительная промывка осадка из сферических микрочастиц перед их сушкой повышает чистоту продукта вследствие вымывания фторида аммония и избытка ГМТА и других загрязнителей. Удаление избытка ГМТА способствует увеличению удельной поверхности сферических микрочастиц, а также их адсорбционной способности.

Заявляемый способ осуществляют следующим образом. Последовательно смешивают друг с другом ТЭОС, органический растворитель (ацетон, этанол), получая, таким образом, взаимно смешивающуюся систему ТЭОС-вода-органический растворитель. Затем вводят в систему ГМТА, перемешивая образовавшуюся смесь до растворения ГМТА, добавляют к смеси фторид аммония в виде 10÷30% раствора в воде. При этом фторид аммония катализирует процессы гидролиза ТЭОСа и образование осадка молочного цвета. Время образования осадка зависит от содержания фторида аммония. При большом количестве фторида аммония (1 моль) образование осадка начинается сразу после введения и перемешивания, протекает интенсивно и завершается за время до 10 минут. При меньших значениях фторида аммония интенсивное выделение осадка начинается спустя больший чем 10 минут инкубационный период. При значениях фторида аммония 0,008 моль процесс выделения осадка протекает менее интенсивно и завершается примерно в течение часа. Осадок отделяют от жидкости фильтрацией, центрифугированием, выпариванием или отстаиванием с последующим сливом жидкости, а затем сушат при температуре 60-70°C в течение суток (24 часов) или при комнатной температуре до прекращения изменения массы (7 суток) в пористом контейнере или на воздухе в зависимости от требований к чистоте продукта. В результате сушки из осадка удаляются вода и органический растворитель. Полученный продукт представляет собой порошок кремнезема с содержанием ГМТА до 25% по массе, остальное - диоксид кремния. Содержание примесей (воды, фторида аммония и других) не превышает 1,5%. При этом частицы аминоксодержащего кремнезема имеют вид сфер с диаметрами 100÷500 мкм, причем процент частиц с диаметрами 200÷400 мкм превышает 90, а

частиц с диаметрами 200÷300 мкм 65%. Размер пор в частицах 100÷1000 Å. После промывки осадка из сферических микрочастиц (перед их сушкой) содержание примесей уменьшается до 1÷1,2%. Удельная поверхность сферических микрочастиц кремнезема составляет 300÷304 м<sup>2</sup>/г, а адгезионная способность: 1 см<sup>3</sup> порошка адсорбирует 2 см<sup>3</sup> вазелинового масла.

Аналогичный по характеристикам продукт получают и при других вариантах реализации способа, которые различаются лишь последовательностью смешивания реагентов. Согласно одному из вариантов, ГМТА и фторид аммония растворяют в расчетном (для образования смешиваемой системы) количестве воды, а затем смешивают раствор с ацетоном (или этанолом). При последующем введении ТЭОСа сразу или спустя инкубационный период начинается образование осадка. Согласно еще одному из вариантов, в общий раствор ГМТА и фторида аммония вводят смесь ТЭОСа и органического растворителя, что также при перемешивании приводит к образованию осадка из сферических частиц кремнезема и ГМТА.

Примеры осуществления заявляемого способа.

Для реализации способа использовали ТЭОС, ацетон (этанол), фторид аммония марок ОСЧ, ГМТА медицинский производства Новосибирского химзавода и объединения "Татхимфармпрепараты", дистиллированную воду.

**Пример 1.** 154 г ТЭОСа (1 моль) смешивали с 200 г ацетона (3,2 моля), затем вводили в смесь 150 г 5% раствора ГМТА в воде (соответственно 0,08 моль ГМТА и 8,23 моль воды) и 10,5 г 30% раствора фторида аммония в воде (соответственно 0,02 моль фторида аммония и 0,07 моль воды). Полученную смесь перемешивали в течение 20 мин, ТЭОС гидролизался и за указанное время образовался осадок молочного цвета. Осадок отфильтровывали, затем сушили в пористом контейнере с площадью пор 25% от площади крышки при температуре 60°C в течение 24 часов. Оценивали свойства получен-

# ВУ 1600 С1

ного продукта. Процент выхода годного продукта по диоксиду кремния составил 99,9%. Другие свойства полученного продукта приведены в таблице.

**Пример 2.** 154 г ТЭОСа (1 моль) смешивали с 200 г ацетона (3,2 моля). Растворяли в 150 г воды (8,33 моля) 7,5 г ГМТА (0,06 моль) и 0,05 г фторида аммония (0,008 моля). Смешивали смесь и раствор и перемешивали в течение 60 минут. Осадок отфильтровывали и сушили в течение 24 часов в пористом контейнере с крышкой (см. пример 1) при температуре 70°C. Процент выхода продукта по диоксиду кремния составил 99,9. Другие свойства полученного продукта приведены в таблице.

**Пример 3.** 200 г ацетона (3, 2 моля ) смешивали с 136 г 40% раствора ГМТА в воде (соответственно 0,1 моля ГМТА и 7,57 моля воды) и с 17 г 30% раствора фторида аммония в воде (соответственно 0,05 моля фторида аммония и 0,76 моля воды). В полученную смесь вводили ТЭОС в количестве 154 г (1 моль). Перемешивали смесь 20 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили в пористом контейнере (см. пример 1) при температуре 60°C в течение 24 часов. Процент выхода продукта по диоксиду кремния составил 99,9. Другие свойства конечного продукта приведены в таблице.

**Пример 4.** Осуществляли пример аналогично примеру 3. Только вместо ацетона использовали этанол в количестве 142 г (3,2 моля). Процент выхода продукта составил 99,8. Другие свойства конечного продукта приведены в таблице.

**Пример 5.** Смешивали 154 г ТЭОСа (1 моль), 640 г ацетона (10,2 моля), 150 г воды (8,33 моля). В полученную систему вводили 157 г (0,4 моля) ГМТА в виде 40% раствора, а затем 127 г фторида аммония в виде 30% раствора (1 моль). Суммарное количество воды в полученной смеси составило 21,6 моля. Смесь перемешивали в течение 15 минут, осадок отфильтровывали, сушили в пористом контейнере (см. пример 1) при температуре 60°C в течение 24 часов, охлажденный осадок анализировали. Процент выхода продукта по диоксиду кремния составил 75, содержание фторида аммония в нем - 0,5%. Другие свойства продукта приведены в таблице.

**Пример 6.** Осуществляли пример аналогично примеру 5. Отличие состояло в том, что вместо ацетона использовали этанол в количестве 440 г (10,2 моля). Процент выхода продукта составил 72, содержание фторида аммония в нем - 0,7%, другие его свойства приведены в таблице.

**Пример 7.** 154 г ТЭОСа (1 моль) смешивали с 180 г (2,8 моля) ацетона. Добавляли в смесь 85 г 30% водного раствора ГМТА (0,06 моля ГМТА на 4,7 моля воды), а затем - 3 г 30% водного раствора фторида аммония (0,008 моль фторида аммония на 0,1 моля воды). Таким образом, общее количество воды составило 80 г (4,8 моля). Смесь перемешивали в течение 60 минут. Осадок отфильтровывали, сушили аналогично примеру 1. Выход продукта по диоксиду кремния составил 60%. Другие свойства продукта приведены в таблице.

**Пример 8.** Осуществляли пример аналогично примеру 7, только вместо ацетона использовали этанол в количестве 120 г (2,8 моля). Выход продукта по диоксиду кремния составил 54%. Другие его свойства приведены в таблице.

**Пример 9.** Осуществляли пример аналогично примеру 3. Отличие состояло в том, что перед сушкой осадок промывали в дистиллированной воде. Объем воды в 5 раз превышал объем осадка. Свойства продукта приведены в таблице.

**Пример 10.** 154 г ТЭОСа (1 моль) смешивали с 200 г (3,2 моля) ацетона. Растворяли в 157 г 40% раствора ГМТА (0,4 моля ГМТА; 8,33 моля воды) 37 г фторида аммония (1 моль). Смесь ТЭОСа и ацетона смешивали с полученным раствором. Перемешивали полученную смесь в течение 15 минут. Смесь с осадком выпаривали в течение 60 минут, а затем сушили осадок при 70°C в течение 24 часов в пористом контейнере (см. пример 1). Свойства продукта представлены в таблице.

**Пример 11.** Осуществляли пример аналогично примеру 10. Только дополнительно после выпаривания перед сушкой осадок промывали в 5-8 раз большим по объему количестве дистиллированной воды. Процент выхода продукта по диоксиду кремния составил 99,9. Другие свойства продукта приведены в таблице.

Экспериментальные данные, подтверждающие выбор предельных значений компонентов.

**Пример 12.** 154 г (1 моль) ТЭОСа смешивали с 650 г (12 моль) ацетона. Растворяли 40 г фторида аммония и 3 г ГМТА в 250 г воды (1,2 моль фторида аммония; 0,02 моль ГМТА; 14 моль воды) и вводили в смесь ТЭОСа и ацетона, сразу же за тем ввели в полученную смесь 157 г 40% раствора ГМТА (0,4 моля ГМТА; 8,33 моля воды). Смесь перемешивали в течение 30 минут. Осадок отфильтровывали и сушили аналогично примеру 1. Процент выхода осадка по диоксиду кремния составил 69. Продукт содержал до 6% бесформенных частиц с размерами 1 мм, а также был загрязнен кристаллами ГМТА.

**Пример 13.** 154 г (1 моль) ТЭОСа смешивали с 170 г ацетона (2,7 моля). Затем вводили в смесь 80 г раствора ГМТА и фторида аммония в воде (3,2 ГМТА и 0,06 г фторида аммония на 100 г воды, соответственно 0,02 моля ГМТА и 0,002 моля фторида аммония; 4,6 моля воды). Смесь перемешивали 1,5 суток. Осадок отсутствовал. В результате исследования золя определили размер частиц золя, которые составили от 10 до 100 нм.

**Пример 14.** 154 г (1 моль) ТЭОСа смешивали с 200 г ацетона (3,2 моля). Растворяли в 150 г воды 3 г ГМТА и 3,7 г фторида аммония (соответственно 0,02 моля ГМТА и 0,1 моля фторида аммония на 8,33 моля воды). Вливали раствор в смесь ТЭОСа и ацетона и перемешивали 3 часа. Осадок отсутствовал. В результате исследований золя определили размер частиц золя, которые составили от 10 до 100 нм.

# ВУ 1600 С1

| №№<br>примеров | Содержание компонент, моль |      |        |        |      |                | Свойства конечного продукта |                                   |                                   |
|----------------|----------------------------|------|--------|--------|------|----------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                | ТЭОС                       | Вода | Ацетон | Этанол | ГМТА | Фторид аммония | Диаметры частиц, мкм        | % частиц с диаметрами 200-400 мкм | Содержание ГМТА в порошке, % мас. |
| 1              | 2                          | 3    | 4      | 5      | 6    | 7              | 8                           | 9                                 | 10                                |
| 1              | 1                          | 8,3  | 3,2    |        | 0,08 | 0,02           | 100÷500                     | 93                                | 8                                 |
| 2              | 1                          | 8,33 | 3,2    |        | 0,06 | 0,008          | 100÷500                     | 97                                | 8                                 |
| 3              | 1                          | 8,33 | 3,2    |        | 0,1  | 0,05           | 100÷500                     | 93                                | 15                                |
| 4              | 1                          | 8,33 |        | 3,2    | 0,1  | 0,05           | 100÷500                     | 95                                | 16                                |
| 5              | 1                          | 21,6 | 10,2   |        | 0,4  | 1              | 100÷500                     | 94                                | 19                                |
| 6              | 1                          | 21,6 |        | 10,2   | 0,4  | 1              | 100÷500                     | 94                                | 21                                |
| 7              | 1                          | 4,8  | 2,8    |        | 0,06 | 0,008          | 100÷500                     | 89                                | 8                                 |
| 8              | 1                          | 4,8  |        | 2,8    | 0,06 | 0,008          | 100÷500                     | 90                                | 9                                 |
| 9*             | 1                          | 8,33 | 3,2    |        | 0,1  | 0,05           | 100÷500                     | 93                                | 7                                 |
| 10**           | 1                          | 8,33 | 3,2    |        | 0,4  | 1              | 100÷500                     | 95                                | 25                                |
| 11*            | 1                          | 8,33 | 3,2    |        | 0,4  | 1              | 100÷500                     | 93                                | 9                                 |

Примечания: \* Дополнительно проводили промывку

\*\* Осуществляли выпаривание

Составитель А.И. Сорокин  
Редактор В.Н. Позняк  
Корректор С.А. Тикач

Заказ 9574 Тираж 20 экз.  
Государственный патентный комитет Республики Беларусь.  
220072, г. Минск, проспект Ф. Скорины, 66.