

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 12865

(13) С1

(46) 2010.02.28

(51) МПК (2009)

С 01В 33/00

С 09С 1/28

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА

(21) Номер заявки: а 20080177

(22) 2008.02.19

(43) 2009.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Злотников Игорь Иванович; Хило Петр Анатольевич; Петрашенко Петр Дмитриевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) SU 444780, 1974.

SU 1366520 A1, 1988.

SU 688431, 1979.

SU 1636335 A1, 1991.

SU 1298213 A1, 1987.

RU 2293057 C2, 2007.

JP 57-7821 A, 1982.

(57)

1. Способ получения модифицированного кремнезема, включающий обработку кремнезема водным раствором соли поливалентного металла, обработку раствором органического реагента и последующую сушку, **отличающийся** тем, что используют водный раствор соли поливалентного металла с концентрацией 0,01-0,20 мас. %, после обработки в нем кремнезем сушат при температуре 105 ± 5 °С, а в качестве раствора органического реагента используют раствор полимера с концентрацией 0,1-0,8 мас. %.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что сушку кремнезема после обработки в растворе соли поливалентного металла осуществляют путем нагрева токами сверхвысокой частоты.

Изобретение относится к физической химии, а конкретно к способам получения высокодисперсных модифицированных кремнезёмов, применяемых главным образом в качестве наполнителей для полимерных материалов.

Известен ряд способов получения модифицированных органокремнезёмов с различной степенью гидрофильности поверхности путем обработки высокодисперсного диоксида кремния кремнийорганическими соединениями [1]. Недостатком получаемых органокремнезёмов является малая степень гидрофилизации и плохая совместимость с полимерами, что ограничивает их использование в качестве наполнителей полимерных материалов. Кроме того, недостатком известных способов является их длительность и высокая энергоёмкость технологического процесса.

Известен способ получения гидрофильного, олеофобного дисперсного материала на основе диоксида кремния, заключающийся в том, что высушенный диоксид кремния перемешивают с карбонатами щелочных металлов при температуре 100 °С и обрабатывают

ВУ 12865 С1 2010.02.28

5-20 мас. %-ным раствором этаноламина общей формулы $H_nM(C_2H_4OH)_{3-n}$, где $n = 0, 1, 2$, в спирте или хлороформе при 160-180 °С в течение 1,0-2,5 ч. [2]. Полученный модифицированный кремнезем обладает высокой гидрофильностью и используется для создания на металлических поверхностях защитных покрытий, препятствующих отложению парафина при контакте с водно-нефтяной эмульсией. Однако, полученный по данному способу модифицированный кремнезем не эффективен в качестве наполнителя полимерных материалов из-за олеофобности поверхности, а, следовательно, плохому взаимодействию со многими полимерами, например полиолефинами.

Известен способ получения модифицированного дисперсного кремнезема заключающийся в предварительном гидроксिलировании дисперсных кремнезёмов с удельной поверхностью 60-730 м²/г парами воды в присутствии каталитических количеств (не более 0,1 мас. %) кислоты при 105-110 °С в течение 1,5-2 ч, сушке до содержания остаточной влаги 0,6 мас. %, активации поверхности карбонатами щелочных металлов или щелочью и последующей химической модификации элементоорганическим соединением общей формулы R_nSiCl_{4-n} , где $n = 1-3$, $R = H$, метил, этил, Cl-метил, фенил в соотношении (16-100):1 соответственно и температуре 30-205 °С. При этом активацию и модифицирование поверхности кремнезёмов проводят при механическом перемешивании компонентов в течение 30-120 мин, а образующиеся газообразные продукты реакции удаляют продувкой инертным газом или воздухом через щелочной нейтрализатор [3]. Способ позволяет придавать поверхности дисперсного кремнезема гидрофильные (гидрофильно-лиофильные) свойства. Полученные кремнеземы могут использоваться в качестве твердых неионогенных ПАВ при создании водно-нефтяных эмульсий, смазочных масел, моющих средств, но не эффективны в качестве наполнителей полимеров. Кроме того, известный способ длителен и сложен в осуществлении.

Известен способ получения наполнителя полимерных композиций, включающий обработку аморфного кремнезема (аэросила или белой сажи) моноэтаноламином или триэтаноламином, с последующим смешением с эпоксидной диановой смолой, взятой в количестве 11-20 мас. % и термообработкой при 120-140 °С в течение 1-1,5 ч [4]. Способ позволяет получать наполнители для широкого круга полимеров (эпоксидных, фенольных и фурановых смол, полиэтилена, полипропилена и резины), однако применение наполнителя не всегда эффективно, так как эпоксидная смола на поверхности наполнителя находится в полностью отвержденном состоянии и не способна к химическому взаимодействию с полимером, в который вводится наполнитель.

Известен способ получения модифицированного органокремнезема, заключающийся в том, что органокремнезем осаждают из водного раствора силиката натрия, к которому добавлен мономер акрилового ряда в количестве 4-22 % от массы осаждаемого органокремнезема, а осажденный органокремнезем промывают водой и сушат при температуре 50-80 °С. Для повышения качества полученного органокремнезема сушку осуществляют путем нагрева токами сверхвысокой частоты [5]. Полученные по данному способу модифицированные органокремнеземы используются в качестве наполнителей для полиамидов и акриловых полимеров, однако они мало эффективны в качестве наполнителей тех полимеров, к которым привитые на поверхности кремнезема акриловые мономеры имеют плохое сродство, например для полиолефинов, эпоксидных, фенольных и некоторых других. Кроме того, по известному способу модифицированный кремнезем может быть получен только осаждением из раствора силиката натрия, что исключает возможность использования промышленно выпускаемых кремнезёмов различных марок.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения модифицированного кремнезема, включающий обработку кремнезема водным раствором гидроксида натрия, последующую обработку водным раствором солей двухвалентного железа, промывку дистиллированной водой и прививку к поверхности обработанного кремнезема мономера акрилового ряда путем обработки в 1-5 %-ном водном

Сушка при температуре менее 100 °С сильно удлиняет процесс удаления воды и замедляет процесс взаимодействия ионов поливалентного металла с поверхностью кремнезема, а сушка при температуре более 110 °С, хотя и ускоряет эти процессы, но приводит к дополнительному расходу энергии.

Особенно эффективна сушка, осуществляемая путем нагрева токами сверхвысокой частоты (СВЧ). При этом различная проводимость частиц влажного кремнезема приводит к неоднородности нагрева и образованию в частицах высыхающего кремнезема участков с большими термомеханическими напряжениями, что ведет к их растрескиванию и повышает дисперсность. Кроме того, сильное поглощение электромагнитной энергии водой, находящейся в микропорах кремнезема приводит к ее закипанию до того как температура всего материала достигнет 100 °С, что приводит к вспучиванию и разрыхлению частиц кремнезема, что также повышает его дисперсность.

Высушенный мелкодисперсный кремнезем погружают в раствор полимера в соответствующем растворителе, и после выдержки в течение нескольких минут выгружают на сито. Использование растворов полимеров с концентрацией менее 0,1 мас. % не приводит к заметному изменению свойств кремнезема, а применение растворов полимеров с концентрацией более 0,8 мас. % может сопровождаться слипанием частиц кремнезема без дополнительного улучшения его свойств.

После стенания жидкости обработанный кремнезем повторно сушат в тонком слое до полного удаления растворителя. Для ускорения процесса можно применять подогрев до температуры 60-70 °С и принудительную вентиляцию. При более высоких температурах могут начаться полимеризационные процессы (например, при использовании фенолоформальдегидных смол) или термоокисление.

Конкретные примеры осуществления способа приведены в табл. 1. Сравнительные свойства модифицированного диоксида кремния полученного по предлагаемому способу и по прототипу приведены в табл. 2.

Модифицированный кремнезем по прототипу получали следующим образом. Аэросил марки А-175 обрабатывали водным раствором NaOH для перевода его поверхности в Na⁺-форму, а затем помещали в 2 % раствор соли Мора (NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O. После обработки образец промывали дистиллированной водой, помещали в 3 % водный раствор акриламида и добавляли перекись водорода H₂O₂ из расчета пятикратного избытка по отношению к количеству введенного Fe²⁺. Полимеризацию проводили при температуре 60 °С в течение 2 часов. После завершения процесса полимеризации полученный модифицированный кремнезем промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, модифицированный кремнезем, полученный по предлагаемому способу, обладает более высокими показателями, чем полученный по способу-прототипу. Так, например, при практически одинаковой истинной плотности, модифицированный кремнезем, полученный по предлагаемому способу, обладает насыпной плотностью в среднем на 40 % меньшей, чем полученный по прототипу, а маслоемкостью (маслопоглощением) соответственно на 65 % большей. Это свидетельствует о большей адсорбционной способности у модифицированного кремнезема, полученного по предлагаемому способу, что расширяет области его применения в качестве наполнителя полимеров и загустителя для смазок. Сравнение примеров 5 и 6 показывает, что замена раствора соли Cu(COOH)₂ на CoCl₂·6H₂O для обработки исходного кремнезема при одинаковых остальных отличительных признаках не приводит к заметному изменению рыхлости и маслоемкости. Пример 7 показывает, что проведение сушки путем микроволнового нагрева позволяет повысить показатели получаемого модифицированного кремнезема. Контрольные примеры 10 и 11 показывают, что проведение обработки исходного кремнезема только в растворе соли (пример 10) или только в растворе полимера (пример 11) приводит к снижению показателей получаемого модифицированного кремнезема.

Таблица 1

Примеры осуществления способа

Реагенты и режимы обработки	Номера примеров										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 контр.	11 контр.
Кремнезем: белая сажа марки БС-50 аэросил марки А-175 силикагель по ГОСТ 3956-76	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+
Соль металла, ее концентрация, мас. % (в пересчете на безводное вещество): Cu(COOH) ₂ AlCl ₃ ·6H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O NiSO ₄ ·7H ₂ O CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,01	-	-	-	-	0,12	0,12	0,16	0,20	0,08	-
Режим сушки	100 °С	105 °С	110 °С	110 °С	105 °С	105 °С	110 °С*	105 °С	110 °С	105 °С	105 °С
Полимер, его концентрация, мас. %, растворитель: эпоксидная диановая смола марки ЭД-20 фенолоформальдегидная смола марки СФЖ-3027Б полистирол марки ПСС-501 поливиниловый спирт марки 17/1	0,1 этанол	-	-	-	0,5 этанол	0,5 этанол	0,5 этанол	-	0,8 этанол	-	0,5 этанол
		0,2 вода	-	-	-	-	-	0,6 вода	-	-	-
			0,3 ацетон	-	-	-	-	-	-	-	-
				0,4 вода	-	-	-	-	-	-	-

* Сушку проводили при нагреве в СВЧ-печи.

Таблица 2

Сравнительные свойства модифицированного диоксида кремния

Показатель	Номера примеров											Прототип а.с.444780
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 контр.	11 контр.	
Плотность, кг/м ³	2170	2160	2150	2160	2150	2150	2150	2150	2160	2150	2170	2160
Насыпная плотность, кг/м ³	130	135	135	125	125	130	118	125	130	155	175	195
Маслоемкость, г/100 г	166	168	175	180	168	170	190	174	170	142	155	105
pH водной вытяжки	8	8	7,5	7,5	7,5	7,5	7	8	7	8	7,5	8-8,5

ВУ 12865 С1 2010.02.28

Таким образом, только полное сочетание отличительных признаков приводит к достижению положительного результата.

Маслоемкость (маслопоглощение) модифицированного кремнезема определяли по ГОСТ 21119.8-75. При определении плотности измеряли массу модифицированного кремнезема и его истинный объем по объему воды, вытесненной порошком модифицированного кремнезема. При определении насыпной плотности измеряли объем, занимаемый навеской модифицированного кремнезема при свободной засыпке через воронку в мерный цилиндр.

Для изучения эффективности использования модифицированного кремнезема, полученного по предлагаемому способу, в качестве загустителя при изготовлении силикагелевых пластичных смазок его добавляли в нефтяное масло марка И-40А в количестве 8 мас. %. Для получения образца пластичной смазки модифицированный кремнезем растирали в фарфоровой ступке с частью масла до получения однородной пластичной массы, затем полученную массу вводили в разогретое до температуры 70-80 °С оставшееся масло и перемешивали с помощью лопастной мешалки. После остывания смазки проводили ее испытания. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, использование модифицированного кремнезема изготовленного по предлагаемому способу, позволяет получать силикагелевые смазки с более высокими показателями, чем при использовании модифицированного кремнезема изготовленного по способу-прототипу, что расширяет области его применения в качестве загустителя для смазок.

Температуру каплепадения определяли по ГОСТ 6793-74 при помощи термометра типа ТН-4. Предел прочности смазки определяли на приборе К-2 по ГОСТ 7143-73. Критическая нагрузка заедания была установлена путем испытания смазки на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75.

Для подтверждения эффективности использования модифицированного кремнезема, изготовленного по предлагаемому способу, в качестве наполнителя для полимеров, его вводили в полиамид 6 (ОСТ 6-06-С9-93) в количестве 6 мас. %. Свойства полиамида 6 исходного и наполненного модифицированным кремнеземом, полученным по предлагаемому способу и по способу-прототипу, приведены в табл. 4.

Образцы для исследования получали следующим образом. Модифицированные кремнеземы, полученные по примерам 1-11 и по прототипу с размером частиц не более 50 мкм, смешивали в лопастном смесителе с гранулами полиамида 6. Из полученной смеси получали образцы для исследования методом литья под давления на стандартном оборудовании (термопластавтомате).

Таблица 3

Свойства смазок загущенных модифицированным диоксидом кремния

Показатель	Номера примеров											Прототип а.с.444780
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 контр.	11 контр.	
Температура каплепадения, °С	145	140	140	145	140	145	155	145	145	125	130	135
Предел прочности при 20 °С, Па	330	335	330	330	335	330	350	335	340	300	320	310
Критическая нагрузка заедания, Н	655	650	650	655	650	655	685	660	655	610	615	615

Таблица 4

Свойства полиамида 6 наполненного модифицированным диоксидом кремния

Показатель	ПА6 исход- ный	Номера примеров											Прототип а.с.444780
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 контр.	11 контр.	
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	65-70	115	112	115	110	115	120	130	125	123	115	95	90
при сжатии, МПа	75-85	120	120	120	115	122	125	136	135	130	120	105	105
Теплостойкость по Вика, °С	190-200	210	215	212	215	220	218	220	215	215	205	205	205
Термостойкость, °С	360-365	385	385	385	385	385	385	385	390	385	380	380	380

BY 12854 C1 2010.02.28

Как следует из приведенных в табл. 4 данных, применение модифицированного кремнезема, полученного по предлагаемому способу, в качестве наполнителя позволяет в большей мере повысить свойства полиамида 6, чем применение с той же целью модифицированного кремнезема, полученного по способу-прототипу, что расширяет области его применения в качестве наполнителя полимеров.

Разрушающее напряжение при растяжении определяли по ГОСТ 11262-80, а при сжатии - по ГОСТ 4651-82, на разрывной машине. Теплостойкость по Вика определяли по ГОСТ 15065-89. Термостойкость определяли по данным термогравиметрии на дериватографе Q-1500D. За количественную характеристику термостойкости принимали температуру, при которой начиналась интенсивная потеря массы образца.

Предлагаемый способ прост в осуществлении, не требует сложного оборудования и может быть осуществлен как в условиях экспериментальной лаборатории, так и в условиях крупнотоннажного промышленного производства.

Разработанный модифицированный кремнезем был испытан на РУП СКТБ "Металлополимер" (г. Гомель) в качестве наполнителя полимерных композиционных материалов на основе полиамида 6 и полиэтилена низкого давления для изготовления партии труб, предназначенных для мелиорации и прокладки телефонных кабелей.

Источники информации:

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. - М.: Химия, 1986. - С. 37-57.
2. Патент РФ 2121968, С 01В 33/18, С 01G 1/02, 1998.
3. Патент РФ 2152903, С 01В 33/18, 2000.
4. А.с. СССР 1390231, С 08К 9/04, С 09С 1/28, 1988.
5. Патент РБ 9910, С 01В 33/00, 2007.
6. А.с. СССР 444780, С 08F 29/46, 1974 (прототип).