

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **9910**
(13) **С1**
(46) **2007.10.30**
(51) МПК (2006)
С 01В 33/00

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМА**

(21) Номер заявки: а 20050977
(22) 2005.10.12
(43) 2007.06.30
(71) Заявитель: Учреждение образования
"Гомельский государственный тех-
нический университет имени П.О.Су-
хого" (ВУ)
(72) Авторы: Петрашенко Петр Дмитри-
евич; Хило Петр Анатольевич; Злот-
ников Игорь Иванович; Злотников
Александр Игоревич; Кравченко
Александр Ильич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образо-
вания "Гомельский государственный тех-
нический университет имени П.О.Су-
хого" (ВУ)
(56) SU 444780, 1974.
SU 1710505 А1, 1992.
SU 373255, 1975.
WO 2004/014795 А1.
Тертых В.А. и др. Химические реакции
с участием поверхности кремнезема. -
Киев: Наукова думка, 1991. - С. 138-233.

(57)

1. 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, осажденный органокремнезем промывают водой и сушат при температуре 50-80 °С.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что сушку осуществляют путем нагрева токами сверхвысокой частоты.

Изобретение относится к химии поверхности твердых тел, а конкретно к способам получения высокодисперсных модифицированных органокремнеземов, применяемых главным образом в качестве наполнителей для полимерных материалов.

Известен способ получения модифицированного диоксида кремния, включающий осаждение кремнезема из раствора силиката натрия, смешение полученной водной суспензии с водорастворимым алкилсиликонатом натрия или алюмометилсилоксанолятом натрия, взятыми в количестве 10-40 мас. % по отношению к кремнезему, и сушку при 680-750 °С [1]. Способ позволяет получать высокодисперсный модифицированный диоксид кремния, обладающий высокой гидрофобностью, не склонный к слеживанию и эффективный при изготовлении огнетушащих порошков, для матирования лаков и в качестве наполнителей резинотехнических изделий. Однако он малоэффективен в качестве наполнителя полимерных материалов из-за плохой смачиваемости.

Известен ряд способов получения модифицированных кремнеземов с различной степенью гидрофильности поверхности путем обработки высокодисперсного диоксида кремния кремнийорганическими соединениями [2]. Недостатком получаемых модифицированных кремнеземов является малая степень гидрофилизации, плохая совместимость с полимерами, что не позволяет эффективно использовать их в качестве наполнителей полимерных материалов.

Известен способ получения модифицированного органокремнезема путем прививки к поверхности предварительно обработанного солями двухвалентного железа кремнезема мономера акрилового ряда с последующей промывкой водой и сушкой [3]. Полученные органокремнеземы хорошо смачиваются расплавом полимеров и эффективны в качестве наполнителей для полимерных материалов. Недостатком способа является трудоемкость и длительность, так как перед прививкой мономера кремнезем необходимо перевести в Na^+ -форму обработкой в растворе NaOH , затем обработать в растворе соли двухвалентного металла, промыть водой и только после этого начинать процесс прививки, который длится не менее 2 часов, путем помещения в водный раствор мономера. Кроме того, органокремнеземы, полученные по этому способу, недостаточно повышают физико-механические свойства полимеров, в которые их вводят в качестве наполнителей.

Поставленная задача решается за счет того, что способ получения модифицированного органокремнезема заключается в том, что органокремнезем осаждают из водного раствора силиката натрия, к которому добавлен мономер акрилового ряда в количестве 4-22 % от массы осаждаемого органокремнезема, осажженный органокремнезем промывают водой и сушат при температуре 50-80 °С, а также за счет того, что сушку осуществляют путем нагрева токами сверхвысокой частоты.

Способ осуществляют следующим образом. В 10-20 % раствор силиката натрия, в качестве которого удобно использовать разбавленные водой промышленно выпускаемые растворы натриевого жидкого стекла по ГОСТ 13078-81, вводят мономер акрилового ряда (акрилонитрил, акриламид, акриловую или метакриловую кислоту, эфиры акриловой кислоты) и интенсивно перемешивают. Из полученного раствора осаждают кремнезем любым известным способом - введением минеральной или органической кислот, солей аммония и др. При осаждении кремнезема (диоксида кремния) из водного раствора силиката натрия на начальной стадии процесса образуется гель кремниевой кислоты, который обладает очень развитой поверхностью, высокой химической активностью и адсорбирует практически все количество введенного мономера, который связывается с поверхностью кремнезема за счет хемоадсорбционного взаимодействия. При введении в раствор силиката натрия акрилового мономера в количестве менее 4 % от массы содержащегося в нем диоксида кремния существует возможность, что не вся поверхность кремнезема будет покрыта даже мономолекулярным слоем мономера, а при введении мономера более 22 % от массы диоксида кремния образуется толстый адсорбционный слой, который слабо связан с поверхностью кремнезема.

После завершения процесса осаждения осадок отделяют и промывают водой. При промывке удаляются натриевые соли, образовавшиеся при химическом осаждении, остатки щелочи, а также возможный избыток акрилового мономера, не адсорбированного кремнеземом.

Завершающей стадией процесса получения модифицированного органокремнезема является сушка, которую проводят при температуре 50-80 °С. При дегидратации и удалении из органокремнезема связанной воды происходит дальнейшее химическое взаимодействие между поверхностью кремнезема и модификатором, также частичная полимеризация акриловых мономеров. Сушка при температуре менее 50 °С значительно удлиняет процесс и не способствует химическим превращениям, а сушка при температуре более 80 °С может привести к нежелательной термоокислительной деструкции органической составляющей органокремнезема. Для ускорения сушки можно применять принудительную вентиляцию. Как показали проведенные исследования, особенно эффективна сушка, осуществляемая путем нагрева токами сверхвысокой частоты (СВЧ). В этом случае неоднородность нагрева, связанная с различной проводимостью отдельных частей влажного органокремнезема, вызывает его разрыхление, а высокочастотная дипольная переориентация в молекулах мономера активизирует полимеризационные процессы. Готовый продукт представляет собой легко рассыпающийся порошок, хорошо совмещающийся с полимерами при механическом смешении.

Примеры осуществления способа.

В 10 % водный раствор силиката натрия, полученный путем разбавления водой натриевого жидкого стекла марки А (ГОСТ 13078-81), вводили при интенсивном перемешивании один из акриловых мономеров: акриламид, акрилонитрил, акриловую кислоту или метилметакрилат. Конкретные процентные соотношения между силикатом натрия (в пересчете на SiO_2) и используемым акриловым мономером в различных примерах осуществления способа приведены в табл. 1. В полученную смесь добавляли 20 % водный раствор соляной кислоты в количестве, необходимом для получения раствора, близкого к нейтральному ($\text{pH} = 6,5-7,5$).

Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили. Температура сушки осадков, полученных по конкретным примерам, указана в табл. 1.

Таблица 1

Примеры осуществления способа

Компоненты, мас. % и параметры	I	Заявляемые примеры						VIII
		II	III	IV	V	VI	VII	
Силикат натрия (в пересчете на SiO_2)	97	96	93	90	87	83	78	77
Мономер:								
акриламид	3	4	-	-	13	-	22	23
акрилонитрил	-	-	7	-	-	-	-	-
акриловая кислота	-	-	-	10	-	-	-	-
метилметакрилат	-	-	-	-	-	17	-	-
Температура сушки, °C	40	50	60	*	*	70	80	90

*) Сушку проводили при нагреве в СВЧ-печи.

Для подтверждения эффективности использования органокремнезема, полученного по предлагаемому изобретению в качестве наполнителя для полимерных материалов, его вводили в полиамид 6 (ОСТ 6-06-С9-93). Свойства полиамида 6 исходного и наполненного органокремнеземом, полученным по предлагаемому способу и по известному способу, приведены в табл. 2. Образцы для исследования получали следующим образом. Готовые наполнители просеивали через сито с размером ячеек 50 мкм и смешивали с гранулами полиамида 6. Содержание наполнителя во всех образцах - 6 мас. %. Из полученной смеси получали образцы методом литья под давлением.

Таблица 2

Свойства модифицированного полиамида 6

Характеристика	ПА 6 исходный	ПА 6, наполненный органокремнеземом по примерам I-VIII и по известному способу (а.с. СССР 444780)								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	известный
Разрушающее напряжение, МПа, при растяжении сжатии	65-70	90	105	115	130	130	120	122	105	90
	75-85	115	122	125	140	138	124	126	110	105
Ударная вязкость, кДж/м ²	70-80	48	48	46	54	55	48	47	45	45
Теплостойкость по Вика, °C	190-200	205	212	215	220	218	215	215	210	205
Термостойкость, °C	360-365	385	390	390	395	395	390	390	385	380

ВУ 9910 С1 2007.10.30

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, применение органокремнезема, получаемого по предлагаемому способу в качестве наполнителя, позволяет значительно повысить свойства полиамида 6. Примеры IV и V показывают, что если сушку проводить при нагреве СВЧ-токами, то все характеристики материала улучшаются. Контрольные примеры I и VIII показывают, что выход за заявляемые режимы осуществления способа приводит к снижению всех показателей материала.

Разрушающее напряжение при растяжении определяли по ГОСТ 11262-80, а при сжатии - по ГОСТ 4651-82, на машине ZD-10. Ударную вязкость определяли на маятниковом копре по ГОСТ 4674-80. Теплостойкость по Вика определяли по ГОСТ 15065-89. Термостойкость определяли по данным термогравиметрии на дериватографе Q-1500D (Венгрия). За количественную характеристику термостойкости принимали температуру, при которой начиналась интенсивная потеря массы образца.

Разработанный модифицированный органокремнезем был испытан в качестве наполнителя полимерного композиционного материала на основе полиамида 6 для изготовления подшипников скольжения аксиально-поршневых насосов типа НАП 140-20.

Источники информации:

1. Патент РФ 2021203, МПК С 01В 33/18, 1994.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. - М.: Химия, 1986. - С. 37-57.
3. А.с. СССР 444780, МПК С 08F 29/46, 1974.