



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96380 (13) C2

(51) МПК

C08K 3/34 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

C01B 33/142 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОСАДЖЕНИХ СИЛІКАТІВ

1

2

(21) а201009105

(22) 20.07.2010

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл. № 20, 2011 р.

(72) ЛЕВИЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР ЄВСТАХОВИЧ,
ГАНЧО АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, СУБЕРЛЯК
ОЛЕГ ВОЛОДИМИРОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА"

(56) GB 1221796, 10.02.1971

RU 2076066 C1, 27.03.1997

(57) Спосіб одержання осаджених силікатів, що
включає взаємодію розчину натрієвого рідкого
скла з осаджувачем - концентрованою мінераль-

ною кислотою, при безперервному перемішуванні з подальшим їх промиванням та висушуванням, який відрізняється тим, що як мінеральну кислоту використовують хлоридну кислоту, розчин натрієвого рідкого скла використовують концентрований з модулем n_{PC} - 1,6-3,5, в нього попередньо вводять модифікатор - полівінілпіролідон (ММ - 28000-360000 г/моль), при наступному співвідношенні компонентів (% мас.):

натрієве рідке скло 92,14-99,83

полівінілпіролідон 0,17-7,86,

при цьому хлоридну кислоту додають до рН не менше 6,0 за температури не більше 50 °С.

Вінахід належить до дрібнодисперсних композитів на основі полімеру та кремнієвмісних сполук і може бути використаний при створенні полімерних конструкційних матеріалів для виготовлення виробів загально-технічного та спеціального призначення з підвищеними фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками. Осаджені силікати можуть бути використані як наповнювачі для лакофарбових покриттів.

Відомий спосіб одержання осаджених силікатів, що включає взаємодію розчину натрієвого скла з осаджувачем - концентрованою мінеральною кислотою, при безперервному перемішуванні з подальшим їх промиванням та висушуванням. Осаджені силікати отримують у вигляді осадженої кремнієвої кислоти, яку подрібнюють та модифікують органосиланами. (Пат. 2076066 (RU) C01B 33/12, C08J3/24 Дегусса Аг [DE]; Хайнц Еш [DE]; Удо Герл [DE]; Роберт Кульмани [DE]; Ральф Рауш [DE]. № 94035656/26; Заявл. 06.10.1994; Опубл. 27.03.1997).

Проте ці осаджені силікати характеризуються значним розміром частинок та широким інтервалом їх розподілу (дисперсність складає $D=0,07 \cdot 10^{-2}-0,4 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$), що пов'язано з використанням як осаджувача сульфатної кислоти, яка призводить до стеричних перешкод при формуванні структури осаджених силікатів. До того ж, поступовий, довготривалий перехід впродовж 1-1,5 год. з лужної

області в кислу, при високій температурі, сприяє утворенню частинок, які значно відрізняються між собою за розміром. Крім того, осаджені силікати, модифіковані органосиланами, мають гідрофільну поверхню, високе водопоглинання ($W_{\text{пог}} = 8,0-12,5 \%$) і тому, як наслідок, малу спорідненість до термопластів, реактопластів та гум і низьку здатність до диспергування при переробці з ними.

В основу винаходу поставлено задачу розробити спосіб одержання осаджених силікатів, в якому використання нової мінеральної кислоти, концентрованого розчину натрієвого рідкого скла та попереднє введення модифікатора в розчин натрієвого рідкого скла забезпечило б зменшення часу і температури переходу з лужної області в кислу, зменшення стеричних перешкод при формуванні структури осаджених силікатів та гідрофільності їх поверхні, що дасть можливість отримати частинки з малим розміром та вузьким інтервалом їх розподілу, низьким водопоглинанням, і, як наслідок, значну спорідненість до термопластів, реактопластів та гум і високу здатність до диспергування при переробці з ними.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання осаджених силікатів, що включає взаємодію розчину натрієвого рідкого скла з осаджувачем - концентрованою мінеральною кислотою, при безперервному перемішуванні з подальшим їх промиванням та висушуванням згідно з

(13) C2

(11) 96380

(19) UA

винаходом як мінеральну кислоту використовують хлоридну кислоту, розчин натрієвого рідкого скла використовують концентрований з модулем $n_{p.c.}$ 1,6-3,5, в нього попередньо вводять модифікатор - полівінілпіролідон MM-28000-360000 г/моль, при наступному співвідношенні компонентів (% мас.):

натрієве рідке скло	92,14-99,83
полівінілпіролідон	0,17-7,86,

при цьому хлоридну кислоту додають до рН не менше 6,0 за температури не більше 50 °С.

Це забезпечує зміну в молекулярній структурі розчину натрієвого рідкого скла, перерозподіл міжмолекулярних зв'язків під час осадження та зменшення впливу стеричних перешкод при формуванні частинок осаджених силікатів, що в цілому сприяє зменшенню часу і температури переходу з лужної області в кислу, утворенню під час осадження частинок з малим розміром і вузьким інтервалом їх розподілу та з гідрофобною поверхнею, що зменшує водопоглинання, і як наслідок, підвищує спорідненість до термопластів, реактопластів та гум і збільшує здатність до диспергування при переробці з ними.

Для одержання осаджених силікатів були використані: натрієве рідке скло з модулем $n_{p.c.}$ 1,6 та 3,5 (згідно ГОСТ 13078-81); полівінілпіролідон (ПВП) з MM28000-360000 г/моль (ТУ 64-9-03-86); концентрована соляна кислота (згідно ДСТУ 2904-94); вода дистильована (згідно ГОСТ 6709).

Утворення осаджених силікатів підтверджено ІЧ-спектроскопією, їх дисперсність визначали методом фотонної кореляційної спектроскопії, водопоглинання - згідно ГОСТ 18847-84.

Приклад 1.

ПВП з молекулярною масою $M_{PVP} = 28000$ г/моль ввели в розчин натрієвого рідкого скла з модулем $n_{p.c.} = 1,6$ при 20 °С та інтенсивному перемішуванні до повного розчинення полімеру, рН = 13,5. Співвідношення компонентів: ПВП – $\omega_{PVP} = 0,17$ % мас., натрієве рідке скло - $\omega_{p.c.} = 99,83$ % мас. Після цього, до отриманого розчину, при дуже інтенсивному перемішуванні, додавали концентровану хлоридну кислоту до значення рН = 6,0. В результаті реакції утворився колоїдний розчин. При цьому, реакційна суміш саморозігрівалась, а тому охолодженням підтримували температуру до значення ≤ 50 °С.

Отриманий таким чином колоїдний розчин розбавляли водою в 2,0-2,5 рази та перемішували 15-20 хв. При цьому, вміст твердої фази - осаджених силікатів - 180 г/л. Далі колоїдний розчин фільтрували та багаторазово промивали водою. Після закінчення промивки порошок осаджених силікатів сушили при 60-70 °С та тиску 10^{-3} Па.

Дисперсність осаджених силікатів складає $D=0,25 \cdot 10^{-2}$ -1, $7 \cdot 10^{-2}$ нм⁻¹, водопоглинання – $W_{пор} = 2,5 \pm 0,5$ %.

Одержання осаджених силікатів підтверджено ІЧ-спектроскопічно (спостерігаються характерні піки для ПВП ($\gamma = 650$ см⁻¹, 1275 см⁻¹, 1415 см⁻¹, 1480 см⁻¹) і силанольних та силоксанових груп ($\gamma = 3745$ -3750 см⁻¹, 1600-1640 см⁻¹, 2344-2368 см⁻¹, 3440-3480 см⁻¹).

Приклад 2-12.

Процес одержання осаджених силікатів здійснювали аналогічно прикладу 1, див. табл.

Таблица

Умови одержання та характеристики осаджених силікатів

№ прикладу	MM _{PVP} , г/моль	$n_{p.c.}$	ω_{PVP} , % мас.	$\omega_{p.c.}$ % мас.	ΔpH	$D \cdot 10^2$, нм ⁻¹	$W_{пор}$, %
1.	28000	1,6	0,17	99,83	13,5-6,0	0,25-1,7	2,5±0,5
2.			2,01	97,99	12,5-6,3	0,3-2,0	3,5±0,5
3.			4,25	95,75	13,3-7,0	0,3-1,8	2,7±0,3
4.		3,5	0,30	99,70	12,1-7,1	0,5-2,0	2,8±0,2
5.			3,25	96,48	13,0-6,6	0,9-2,5	2,5±0,5
6.			7,86	92,14	11,5-7,1	0,8-2,5	2,5±0,5
7.	360000	1,6	0,15	99,85	12,4-6,2	0,25-1,0	3,7±0,6
8.			1,98	98,02	13,3-5,9	0,2-1,0	3,5±0,5
9.			4,19	95,81	13,1-7,5	0,3-1,8	3,8±0,7
10.		3,5	0,24	99,76	11,0-5,9	0,2-1,9	2,6±0,2
11.			3,48	96,52	11,2-6,0	0,4-2,5	3,5±0,5
12.			7,40	92,60	12,1-5,7	0,2-2,0	4,0±0,5

Зменшення рН нижче ніж 6,0 призводить до утворення частинок великого розміру, а збільшення температури вище 50 °С сприяє утворенню частинок, які значно відрізняються між собою за розміром та зменшує вихід продукту.

Збільшення значення $\omega_{PVP} > 7,86$ % мас. є недоцільним, в зв'язку із утворенням частинок осаджених силікатів великих розмірів та збільшенням їх водопоглинання.

