



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119529** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)
C08G 77/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2014 12489	(72) Винахідник(и): Толчєєв Юрій Захарович (UA)
(22) Дата подання заявки: 20.11.2014	(73) Власник(и): Толчєєв Юрій Захарович, Оболонська набережна, 65, м. Київ, 04210 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2019	(74) Представник: Кукшина Тетяна Архипівна, реєстр. №88
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.05.2016, Бюл.№ 10	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 23325 A, 31.08.1998 UA 82774 C2, 12.05.2008 UA 7472 A, 29.09.1995 GB 627500 A, 10.08.1949 RU 2234931 C2, 27.08.2004 EP 94256 A2, 16.11.1983 RU 2111979 C1, 27.05.1998 RU 2293744 C1, 20.02.2007
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2019, Бюл.№ 13	

(54) АДсорбент та спосіб його одержання

(57) Реферат:

Винахід стосується кремнійорганічного адсорбенту, який є продуктом нелінійної полімеризації-поліконденсації поліметилсилоксану полігідрату, а також способу його одержання, в якому розчин метилсіліконату натрію або калію попередньо обробляють акустичною енергією - ультразвуком (60 Гц, 100 Вт), причому реакцію проводять при температурі 0-10 °С протягом 20 с.

UA 119529 C2

Винахід стосується синтезу кремнійорганічного адсорбенту, який може бути використаний у різних галузях народного господарства, особливо в медицині як ентеросорбент для виведення з організму органічних і токсичних метаболітів, у тому числі і при різних видах патології шлунково-кишкового тракту для внутрішнього, а також і для зовнішнього застосування.

Інтерес до використання сорбентів в медичних цілях різко зріс з 80-х років минулого століття. Цьому передували дослідження грецьких учених, які засвідчили, що за допомогою активованого вугілля можна ефективно виводити з організму, шляхом очищення крові, токсичні продукти, які утворюються в організмі в результаті захворювань.

Отримані результати дали потужний поштовх до розвитку нових методик лікування і розробці нових типів сорбентів.

Загалом, сорбенти класифікують за формою, хімічною природою матеріалу, за текстурою, за типом взаємодії з сорбатом. Текстура пов'язана з компонуванням первинних частинок (глобул) матеріалу і утворенням при цьому пор визначеного розміру. Кожен сорбент характеризується розміром пор, об'ємом пор, питомою поверхнею, де і відбувається адсорбція - концентрування речовини адсорбату (токсину) в пористому просторі і на зовнішній геометричній поверхні сорбенту.

У процесах адсорбції простір пор сорбенту має вирішальну роль у процесах масопереносу. Пористі сорбенти можуть мати мікропори, мезопори і макропори. За загальноприйнятою класифікацією мікропори мають радіус менше 15 Å (1,5 нм), мезопори (перехідні пори) мають ефективні радіуси від 15 до 1000 Å (1,5-100 нм), макропори мають середні радіуси понад 1000 Å (100 нм).

Відомо, що сорбційна ємність пористих матеріалів багато в чому визначається розмірами поверхні, доступної для молекул адсорбатів, і залежить від ексклюзійного ефекту. З ростом питомої поверхні і, відповідно, зі зменшенням середнього розміру пор сорбенту ексклюзійний ефект посилюється, що призводить до появи максимуму на кривій залежності адсорбції (у розрахунку на одиницю ваги сорбенту) від розміру пор.

Класичний метод визначення цих показників базується на вимірюванні питомої поверхні (S), наприклад по адсорбції азоту, питомий об'єм пір V - за капілярною конденсацією бензолу, середній діаметр пор (D) розраховується за формулою $D=4V/S$.

Широке поширення як сорбент отримало активоване вугілля. (Activated charcoal) [Довідник Відаля. Лікарські препарати в Росії. - М.: ОУПЕЕ - Астра Фарм Сервіс, 2000 г. - С. 3-8]. Він зручний у застосуванні, оскільки випускається у формі таблеток, порошку і застосовується в хімічній, харчовій, фармацевтичній промисловості і в медицині.

Однак активоване вугілля володіє істотними недоліками: невеликою сорбційною активністю і низькою вибірковістю сорбційної дії, наприклад, до холестерину, білірубину, сечовини, сечової кислоти, які зазвичай видаляються з організму органами виділення.

При його застосуванні можливі запори, блювання, вдихання вугільного пилу в легені; при тривалому застосуванні - гіповітаміноз, порушення всмоктування з шлунково-кишкового тракту поживних речовин.

Активоване вугілля протипоказане при виразкових ураженнях шлунково-кишкового тракту, при шлункових кровотечах, у дітей.

Відомий так само ентеросорбент, що складається з мікрокристалічної целюлози (МКЦ) "Мікроцел" [реєстраційне посвідчення МОЗ РФ Р 97.128.5, Держ. Реєстр лікарських засобів, М., 2000, с. 102].

Недоліки: неприємний смак, дискомфорт шлунково-кишкового тракту (запори).

Певними сорбуючими властивостями володіє порошок діоксиду кремнію.

Відомий препарат полісорб, який являє собою неорганічний багатofункціональний ентеросорбент на основі вискодисперсного діоксиду кремнію.

Порошок служить для приготування суспензії для прийому всередину.

Однак застосування лікарських засобів або харчових добавок в порошкоподібній формі, як правило, пов'язано з великими незручностями, аніж застосування лікарських засобів і харчових добавок у формі таблеток.

З патенту RU 2234931 відомий ентеросорбент, що містить діоксид кремнію, виконаний у вигляді таблетки. Крім діоксиду кремнію цей ентеросорбент містить лігнін гідролізний і мікрокристалічну целюлозу, які також мають адсорбційну здатність, а також допоміжні речовини, які служать для отримання таблетки: пектин, крохмаль і стеарат кальцію або магнію.

Відомі способи отримання медичного лігніну [патенти РФ № 1290583, № 2131262, А.С. № 919186], основне призначення якого - застосування в якості сорбенту.

В даний час широке поширення має препарат "Поліфепан" (Polypheranum) - неспецифічний ентеросорбент (рег. № 80 / 1 211/3), який застосовується при гострих і хронічних захворюваннях шлунково-кишкового тракту і екзогенних отруєннях.

Відомий водорозчинний лігнін, описаний у заявці ЕР 94256 А2, 16.11.1983, обраний за прототип. Виділення лігніну здійснюється за допомогою культивування на лігноцелюлозному матеріалі мікроорганізмів роду *Streptomyces*, що володіють лігнінолітичною активністю, з подальшою екстракцією культурального середовища з біодеградованим лігніном водним розчинником. Потім проводиться осадження деградованого лігніну кислотою. Лігнін модифікується для надання йому антиоксидантних властивостей за рахунок збільшення кількості фенольних гідроксилів та зменшення числа функціональних груп, що знижують антиоксидантну активність.

Відомий також як ентеросорбент продукт нелінійної конденсації метилкремніевої кислоти (в хімічному сенсі - поліметилсилоксану полігидрат), відомий під торговою назвою "Ентеросгель".

У заявці РСТ /UA2010 /000030 розкривається спосіб отримання гідрогелю метилкремніевої кислоти з метилтриетоксисилану (МТЕС) і водного розчину етанолу з об'ємною часткою спирту етилового від 60 до 96,5 %, яку обробляють, гідролізується сумішшю з хлористоводневої кислоти і води очищеної.

Гідроліз МТЕС проводять у присутності кислотного каталізатора з подальшою лужною обробкою при температурі 16-30 °С, витримку реакційної маси (визрівання протягом не менше 7,5 год.), подрібненням отриманого алкогелю метилкремніевої кислоти і його подальше відмивання водою очищеною зі швидкістю 2-4 л на годину до отримання гідрогелю.

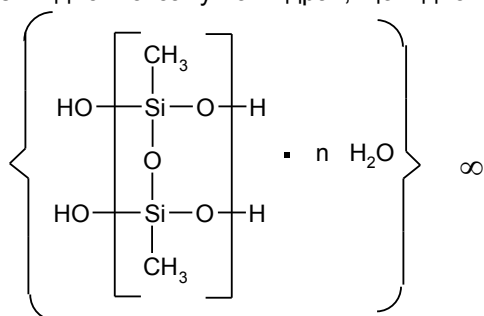
Однак такий спосіб синтезу не позбавлений недоліків. Для проведення гідролізу необхідні достатні обсяги спирту, тривалий процес "дозрівання" гелю, велика витрата води при відмиванні, а також можливість знаходження спирту в порах готового продукту, що обмежує медичне застосування сорбенту.

З патенту РФ 2111979 відомий так само спосіб синтезу полімерних сполук метилкремніевої кислоти, що мають хімічну формулу $\{(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n \text{H}_2\text{O}\}_n$, де $n=44-49$.

Як впливає з указанного патенту РФ гідрогель метилкремніевої кислоти (ГГМКК) синтезують шляхом поліконденсації розчину метилсиліконату натрію (або калію) в концентрації від 1,75 до 2,30 моль/л шляхом додавання до нього розчину сильної кислоти (наприклад, HCl або H_2SO_4) при температурі реакційної суміші від +10 до +35 °С до утворення гідрогелю, який після витримання протягом 30-90 хвилин (процес "дозрівання") подрібнюють і потім активують дією розведеного розчину сильної кислоти в концентрації від 0,04 до 0,15 г • екв/л з подальшим відмиванням водою до нейтральної реакції.

Недоліком описуваного способу отримання ГГМКК є те, що в ньому не відображено відмінна кількість метилсиліконату натрію (калію) і сильної кислоти, необхідних для вступу в реакцію, що робить цей спосіб маловідтворюваним.

У патенті РФ 2293744 описаний спосіб синтезу сполуки названого 1,1,3,3-тетрагідрокси-1,3-диметилдисилоксану полігидрат, що відповідає формулі



де n від 88 до 98

Суть способу його отримання полягає у взаємодії вихідної хімічної сировини - "... лужного розчину діоксиметилкремнієвокислого натрію щільністю 1,16-1,19 г/см³ (20 частин) з сірчаною кислотою (питомою ваги 1,195-1,205 г/см³) (6 частин), охолоджених до температури 0-5° С при перемішуванні протягом 90 хвилин".

По закінченні реакції і дозріванні цільового продукту отримана суміш відмивається водою для видалення з пор не прореагованого діоксиметилкремнієвокислого натрію, який витягується відмиванням при кімнатній температурі розчином сірчаної кислоти з питомою вагою 1,001 до рН промивної води, рівний 4,0, а далі водою, очищеної до рН промивних вод 5,0-7,0, та подрібнюється.

Дана суть винаходу підтверджується прикладами 1-3, і даними елементного складу.

Однак, широко відомо *op cit.*: Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. - М.: Госхимиздат, 1955, 385 с., Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства, применение. - Киев: Наукова думка, 1988. - 192 с.), що пористі поліорганосилоксани отримують шляхом реакції нелінійної поліконденсації трифункціональних сполук кремнію, так званих триолів. Органосилантріоли - нестійкі сполуки, у вільному стані їх виділити неможливо, тому утворюючись, вони негайно вступають в реакції поліконденсації і полімеризації з утворенням циклолінійних і циклорозгалужених низькомолекулярних полімерів-олігомерів.

Поліорганосилоксани не мають сталого мономера, який можна було б виділити у вигляді індивідуального з'єднання. Олігомером поліорганосилоксанів з найменшою молекулярною масою є циклічно шестичленний тример або восьмичленний тетрамер *op cit.*: [Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. - М.: Госхимиздат, 1955, 385 с., Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства, применение. - Киев: Наукова думка, 1988. - 192 с.]

Таким чином, на підставі класичних уявлень про конденсаційно-полімеризаційного механізмі отримання пористих поліорганосилоксанів, впливає висновок, що поява стійких димеризованих форм метилсилантріолу з чотирма (-ОН) групами практично неможливо.

Крім того, як показали наші експерименти таким способом взагалі неможливе отримання цільового продукту - гелю, оскільки перемішування протягом 90 хвилин не дозволяє йому утворитися - "осадитися", тобто перейти в гелевидний стан, а з'являється пастоподібна аморфна маса, вихід якої після подрібнення і декантації не може бути 96 %.

Крім того, недоліком описуваного способу отримання ГГМКК є дуже вузький діапазон щільності використовуваного для проходження реакції діоксиметилкремнієвокислого натрію і кислоти.

Обидва способи описані в патенті РФ 2111979 і патенті РФ 2293744 схожі між собою і являються найбільш близькими до описуваного винаходу по технічній суті і результату, що досягається.

Однак, при проведенні реакцій ми несподівано звернули увагу на можливість впливати на перебіг процесів полімеризації-поліконденсації застосуванням зовнішнього акустичного впливу, що призводить до отримання стійких полімерних структур з поліпшеними сорбційними характеристиками.

Крім того встановлена і залежність властивостей кінцевого продукту від температурного режиму проведення реакції. Тим більше, що в патенті РФ 2111979 вказується діапазон температури +10- +35 °С, а в патенті РФ 2293744 0 - +5 °С.

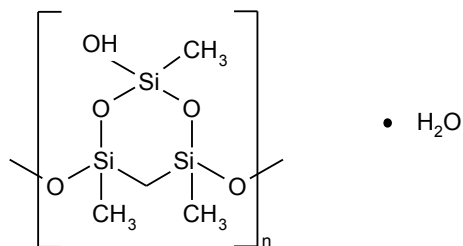
Однак, в патенті РФ 2111979 стверджується, що при температурі нижче +10 °С сильно сповільнюється процес гелеутворення і при цьому не досягається помітного збільшення активності одержуваних речовин, а при t° вище +35 °С - швидкість процесу зростає настільки, що практично нівелюється результат активації гідрогелів.

На противагу цьому, в патенті РФ 2293744 вказується, що температура 0 - +5 °С, є необхідною умовою, для проведення реакції, що істотно відрізняється від діапазону температур +10 - +35 °С.

Винахідником було встановлено, що реакція гелеутворення залежить як від температурного режиму, так і від використовуваного при цій температурі концентрації силіконату натрію (калію).

У зв'язку зі сказаним, існує необхідність отримання нових адсорбентів на основі метилкремнієвої кислоти, що дозволяють збільшити їх адсорбційну активність, знизити трудовитрати, збільшити вихід цільового продукту при виробництві, зменшити їх собівартість.

Зазначене досягається шляхом отримання сполуки загальної формули,



(емпірична формула $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_3\text{O}_{4.5})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, де переважно $n=44-49$) являє собою поліметилсилоксану полігідрат інакше поліметилкремнієвої кислоти полігідрат.

Як буде показано далі на прикладах, саме таке з'єднання забезпечує процес просторового нелінійного росту ланцюга і утворенню глобулярної будови, що забезпечує формування пор, і, відповідно, сорбційної активності сорбенту за заявленим способом.

Синтез таких з'єднань відрізняється тим, що проводять процес полімеризації-поліконденсації попередньо обробленого ультразвуком (60 Гц, 100 Вт протягом 20 с) розчину метилсиліконату натрію (або калію) концентрації від 1,75 до 2,30 моль/л при температурі реакційної суміші від 0 °С до +10 °С шляхом додавання при достатньому перемішуванні протягом 20-60 сек до нього розчину сильної кислоти (наприклад, HCl або H₂SO₄) в об'ємному співвідношенні компонентів 2,8-3,5 до 1. Після чого чекають утворення гідрогелю (полімеризація), який після витримування (поліконденсація) протягом 30-90 хв (дозрівання) подрібнюють і потім активують дією розведеного розчину сильної кислоти, що має температуру не вище 15 °С і концентрації від 0,04 до 0,15 г • екв/л з подальшим відмиванням водою до нейтральної реакції.

Як показують проведені експерименти, в результаті синтезу при заданому режимі температури реакційної суміші утворювався цільовий продукт з нижченаведеними фізико-хімічними властивостями, представленими в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив температури синтезу на зовнішній вигляд цільового продукту і його вихід

№№ експерименту	Значення температури проведення реакції синтезу цільового продукту	Вихід цільового продукту, %	Властивості цільового продукту
1	35	-	продукт не має форми
2	30	-	
3	25	30±5	аморфна маса
4	20	60±5	аморфна маса
5	15	70±5	аморфна маса
6	10	70±5	слабогелевидна маса
7	9,5	78±5	гелевидна маса
8	8	80±5	стійка гелевидна маса
9	7	80±5	стійка гелевидна маса
10	6	85±5	стійка гелевидна маса
11	5,5	80±5	стійка гелевидна маса
12	5	80±5	стійка гелевидна маса
13	0	80±5	стійка гелевидна маса

Як показують проведені експерименти попередня обробка ультразвуком (60 Гц, 100 Вт протягом 20 с) розчину метилсиліконату натрію (або калію) при заданому режимі температури реакційної суміші дозволяє отримати цільовий продукт по заявляється технічному рішенню до нижченаведених фізико-хімічними властивостями, представленими в табл. 2. в порівнянні з адсорбентами по найближчому аналогу.

Таблиця 2

Порівняльні експериментальні дані з вивчення властивостей прототипів і технічного рішення, що заявляється

№№ пп	Показники. Що порівнюються	Показник за прототипом	Показник за прототипом	Показник по технічному рішенню. Що заявляється
	Температура при отриманні цільового продукту, °С	від +10 °С до +35 °С	від 0 °С до +5 °С	від +5,5 °С до +9,5 °С
	Час перемішування	-	90 хв	20-60 сек
	Адсорбційна активність, мкмоль/г	3,3-4,6	Не визначалась	3,2-4,6
	Середній радіус пор	Не вказано	Не визначався	3,19 А
	Питома поверхня	Не вказано	Не вказано	Більше 800 м ³

	Вихід цільового продукту, %	36,7	96 %	70-85
	pH	5,0-7,0	5,0-7,0	5,0-7,0
	Співвідношення лужного розчину метилсиліконату з H_2SO_4	Не вказується	20:6	2,8-3,5:1

Зазначені синтезовані сполуки аналізували на вміст води, кремнію, вуглецю і водню. Адсорбційну активність одержаних препаратів (А) визначали за їх здатністю сорбувати барвники конго червоний і метиловий оранжевий з водного розчину.

- 5 Визначення сухого залишку здійснювали шляхом висушування 10 г препарату (точна маса) при постійній температурі від 120 до 125 °С

- 10 Кремній визначали за допомогою розміщення в попередньо прожарений тигель близько 0,1 г (точна маса) попередньо висушеної до постійної маси препарату. До нього додавали 0,5 мл 95 % етилового спирту і по краплях 1 мл кислоти сірчаної концентрованої. Суміш повільно нагрівали на киплячій "водяній бані", періодично перемішуючи до набуття темно-коричневого забарвлення.

- 15 Суміш охолоджували і по краплях обережно додавали кислоту азотну концентровану до виділення бурого газу і знебарвлення суміші. Потім суміш упарювали на "водяній бані" до отримання "мокрого" залишку. Якщо при упарюванні суміш знову темніла, то її охолоджували, додавали по краплях кислоту азотну концентровану і знову упарювали при тих же умовах.

Отриманий білий осад кількісно переносили за допомогою гарячої води на паперовий фільтр "синя стрічка". Фільтр з осадом промивали гарячою водою до негативної реакції на сульфати. Відмитий фільтр з осадом переносили в той же тигель, висушували і спалювали. Потім осад прожарювали в муфелі при температурі 1000 °С протягом 2 годин.

- 20 Вміст кремнію (X_1 , %) визначали за формулою:

$$X_1 = \frac{0,467 \cdot a \cdot m_1}{m},$$

m - наважка сухого залишку, взятого для аналізу, г;

m_1 - маса залишку після прожарювання, г;

a - вміст сухого залишку в препараті (%), визначене в розділі "сухий залишок";

- 25 0,467 - коефіцієнт перерахунку, чисельно рівний відношенню атомної маси кремнію до молекулярної маси двоокису кремнію.

Визначення адсорбційної активності проводили кожним з нижчеподаних методів:

- 30 1. Близько 1,0 г (точна наважка) розтертого в ступці препарату поміщали в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 100 мл і додавали 50,0 мл розчину конго червоного (розчин К). Суміш струшували протягом 1:00 на приладі для струшування, потім центрифугували протягом 30 хвилин з частотою обертання 6000 об/хв. 2 мл надосадової рідини поміщали в мірну колбу місткістю 50 мл, доводили обсяг 0,02 М розчином натрію хлориду до мітки і перемішували.

- 35 Вимірювали оптичну щільність отриманого розчину на спектрофотометрі в максимумі поглинання при довжині хвилі 489 нм в кюветі з товщиною шару 10 мм, використовуючи як розчин порівняння 0,02 М розчин натрію хлориду.

Паралельно вимірювали оптичну щільність вихідного розчину D0 конго червоного (розчин до 1).

Адсорбційну активність (А) препарату в мікромолях на грам розраховували за формулою:

$$A = \frac{(D_0 - D) \cdot m_0 \cdot 5 \cdot 50 \cdot 100 \cdot 1000000}{D_0 \cdot m \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 5 \cdot M} = \frac{(D_0 - D) \cdot m_0 \cdot 50000}{D_0 \cdot m \cdot M},$$

- 40 D_0 - оптична щільність вихідного розчину конго червоного (розчин K1);

D - оптична щільність розчину конго червоного після контактування з препаратом;

m_0 - маса наважки конго червоного, г;

m - маса наважки препарату, г;

1000, 50 - розведення, мл;

- 45 M - молекулярна маса конго червоного (696,7).

Розчин конго червоного виготовлювали за такою методикою:

1. Близько 0,381 г (точна маса) конго червоного по ТУ 6-09-07-634-76 поміщали в мірну колбу місткістю 1000 мл, розчиняли в 500 мл 0,02 М розчину натрію хлориду, доводили об'єм розчину в колбі до мітки цим же розчинником і примушували. 2 мл отриманого розчину

поміщали в мірну колбу місткістю 50 мл, доводили обсяг в колбі 0,02 М розчином натрію хлориду до мітки і перемішували.

2. Близько 1,0 г (точна наважка) розтертого в ступці препарату поміщали в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 100 мл, додавали 50,0 мл розчину метилового оранжевого (розчин М). Суміш енергійно струшували протягом 1:00 на приладі для струшування, потім центрифугували протягом 30 хвилин з частотою обертання 6000 об/хв. 5 мл надосадової рідини поміщали в мірну колбу місткістю 100 мл, доводили об'єм розчину 0,02 М розчином натрію хлориду до мітки і перемішували.

Вимірювали оптичну щільність отриманого розчину на спектрофотометрі в максимумі поглинання при довжині хвилі 464 нм в кюветі з товщиною шару 10 мм, використовуючи як розчин порівняння 0,02 М розчин натрію хлориду.

Паралельно вимірювали оптичну щільність вихідного розчину D₀ метилового оранжевого (розчин М 1).

Адсорбційну активність (А) препарату в мікромолях на грам розраховували за формулою:

$$A = \frac{(D_0 - D) \cdot m_0 \cdot 5 \cdot 50 \cdot 100 \cdot 1000000}{D_0 \cdot m \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 5 \cdot M} = \frac{(D_0 - D) \cdot m_0 \cdot 50000}{D_0 \cdot m \cdot M},$$

D₀ - оптична щільність вихідного розчину метилового оранжевого (розчин М 1);

D - оптична щільність розчину метилового оранжевого після контактування з препаратом;

m₀ - маса наважки метилового оранжевого, г;

m - маса наважки препарату, г;

1000, 50 - розведення, мл;

M - молекулярна маса метилового оранжевого (327,0).

Розчин метилового оранжевого наготовлювали за такою методикою:

Близько 0,180 г (точна маса) метилового оранжевого (ГОСТ 10816-64) поміщали в мірну колбу місткістю 1000 мл, розчиняли при нагріванні на водяній бані в 500 мл 0,02 М розчину натрію хлориду, доводили об'єм розчину цим же розчинником до мітки і перемішували. 5 мл отриманого розчину поміщали в мірну колбу місткістю 100 мл, доводили обсяг 0,02 М розчином натрію хлориду до мітки і перемішували.

0,02 М розчину натрію хлориду в обох випадках готували наступним чином. 1,170 г натрію хлориду (по ФС 42-2572-95) поміщали в мірну колбу місткістю 1000 мл, розчиняли в 50 мл води, доводили об'єм розчину водою до мітки і перемішували. Значення рН води, взятої для приготування розчину, повинно бути від 6,0 до 6,5. Його коректували 0,1 М розчином натрію гідроксиду або 0,1 М розчином кислоти хлористоводневої. Нижче наводяться приклади синтезу цільового продукту.

Приклад 1

До 234 г лужного розчину метилсиліконат натрію щільністю 1,17 г/см³ додавали 72 г сірчаної кислоти щільністю 1,200 г/см³ при температурі реакційної суміші +5 °С і перемішували протягом 90 хвилин. Після цього до отриманої суміші додавали 200 мл. Далі в реактор доливали воду до 500 мл, перемішували і відстоювали 30 хвилин. Надосадову рідину видаляли декантацією. Таке промивання повторювали не менше двох разів до отримання рН промивних вод від 5,0 до 7,0.

Вийшла аморфна пастоподібна маса, з виходом близько 50 %, сухий залишок, визначений ваговим способом, становив 9,7 %; адсорбційна активність не вище 1,5, вміст кремнію був одним 4,55 %

Приклад 2

До 46 г лужного розчину метилсиліконату натрію щільністю 1,19 г/см³ додавали 14 г сірчаної кислоти щільністю 1,19 г/см³ при температурі реакційної суміші +7 °С при перемішуванні протягом 30 сек. До отриманої суміші додавали 30 мл води і вручну подрібнювали свіжоосаджений гель. Далі в реактор доливали воду до 100 мл, перемішували і відстоювали 30 хвилин. Надосадову рідину видаляли декантацією. Таке промивання повторювали не менше двох разів до отримання рН промивних вод від 5,0 до 7,0.

Отриманий продукт являв собою гель білого кольору; був не розчинним у воді і органічних розчинниках; значення рН його було одне 6,6; сухий залишок становив 8,9 %; вміст кремнію був одним 3,56 %; адсорбційна активність - 3,2 мкмоль/г.

Приклад 3

До 46 г попередньо обробленого ультразвуком (60 Гц, 100 Вт протягом 20 с) лужного розчину метилсиліконату натрію щільністю 1,19 г/см³ додавали 14 г сірчаної кислоти щільністю 1,195 г/см³ при температурі реакційної суміші + 7 °С при перемішуванні протягом 30 сек. До отриманої суміші додавали 30 мл води і вручну подрібнювали свіжоосаджений гель. Далі в реактор доливали воду до 100 мл, перемішували і відстоювали 30 хвилин. Надосадову рідину

видаляли декантацією. Таке промивання повторювали не менше двох разів до отримання рН промивних вод від 5,0 до 7,0.

Отриманий продукт являв собою гель білого кольору; був не розчинним у воді і органічних розчинниках; значення рН його було одне 6,6; сухий залишок становив 9 %; вміст кремнію був одним 3, 6 %; адсорбційна активність - 3,9 мкмоль/г

Приклад 4

До 74 г лужного розчину метилсиліконату натрію щільністю 1,19 г/см³ додавали 22 г сірчаної кислоти щільністю 1,19 г/см³ при температурі реакційної суміші 10 °С при перемішуванні протягом 30 сек. Після цього до отриманої суміші додавали 40 мл води і вручну подрібнювали свіжоосадженого гель. Далі в реактор доливали воду до 150 мл, перемішували і відстоювали 30 хвилин. Надосадову рідину видаляли декантацією. Таке промивання повторювали не менше двох разів до отримання рН промивних вод від 5,0 до 7,0.

Отриманий продукт мав слабо гелеподібну форму майже білого кольору; був не розчинним у воді і органічних розчинниках; мав рН, рівний 6,3; сухий залишок становив 8,9 %; вміст кремнію був одним 3,90 %; при цьому адсорбційна активність його становила 2,8 мкмоль/г.

Хімічна будова отриманого з'єднання підтверджено його якісною реакцією на кремній, елементним аналізом, 14 спектрами, отриманими в області частоти від 400 до 1400 см⁻¹, наведені на рис. 1. на яких проявилися валентні коливання груп Si-O(Si).

Щоб експериментально проявити структуру глобулярної матриці продукту, видаляли сольватаційну воду нагріванням при 130 °С і записували їх ІЧ-спектри. ІЧ-спектри в області 400-1400⁻¹ реєстрували на спектрофотометрі Shimadzu.

На кресленні наведені експериментальні ІЧ-спектри дегідратованих гідрогелів в області частоти 400-1400⁻¹, де проявляються валентні коливання груп Si-O(Si). В експериментальному спектрі фіксуються три інтенсивні смуги поглинання при 1003 см⁻¹, 1132 см⁻¹ і 1274 см⁻¹. Частоти в області 2800-3750 см⁻¹ відносяться до валентних коливань Si-OH-груп. Наявність в спектрі гідроксильних груп свідчило про можливість утворення поряд зі хімічними зв'язками внутріглобулярних зв'язків. Відомо, що смуги поглинання зв'язків Si-O знаходяться в інтервалі 900-1000 см⁻¹; в тривимірних структурах поглинання Si-O-зв'язків спостерігається в діапазоні 1050-1200 см⁻¹.

Таким чином, підтверджується глобулярна будова заявленого з'єднання. Крім того, глобулярна будова підтверджується дослідженнями щодо визначення розмірів пор і питомої поверхні і сорбційної активності по бензолу (таблиця 3).

Таблиця 3

	Емність по бензолу, г/см ³
Зразок № 1 поліметилсилоксану полігідрат	0,73
Зразок № 2 поліметилсилоксану полігідрат	0,83
вугілля активоване (контроль, ГОСТ)	0,46

Хімічна будова речовини, що заявляється доведена і з використанням елементного аналізу методом лазерного аналізу елементного складу з використанням апарату LEA-S500, результати якого наведені в таблиці 4.

Як випливає з неї, частка кремнію, вуглецю і водню в заявляється адсорбенті збігається з розрахованими значеннями цих показників. Таким чином, з використанням елементного аналізу підтверджена хімічна структура адсорбенту, що заявляється

Таблиця 4

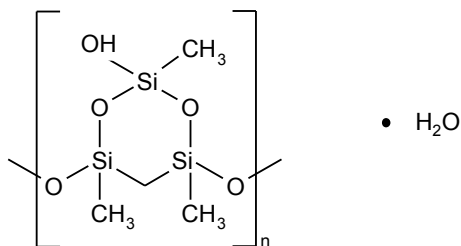
Елементний склад зразка поліметилсилоксану

Елемент	C	Si	H
Знайдено, %	20,0	40,5	5,0
Вираховано, %	18,0	41,8	4,5

Таким чином, співвідношення елементів: C 0,49: Si 1: H 0,12 відповідає заявленій емпіричній формулі (CH₃)₃Si₃O_{4,5})_n.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Адсорбент, що являє собою продукт нелінійної полімеризації-поліконденсації поліметилсилоксану полігідрат, загальної формули

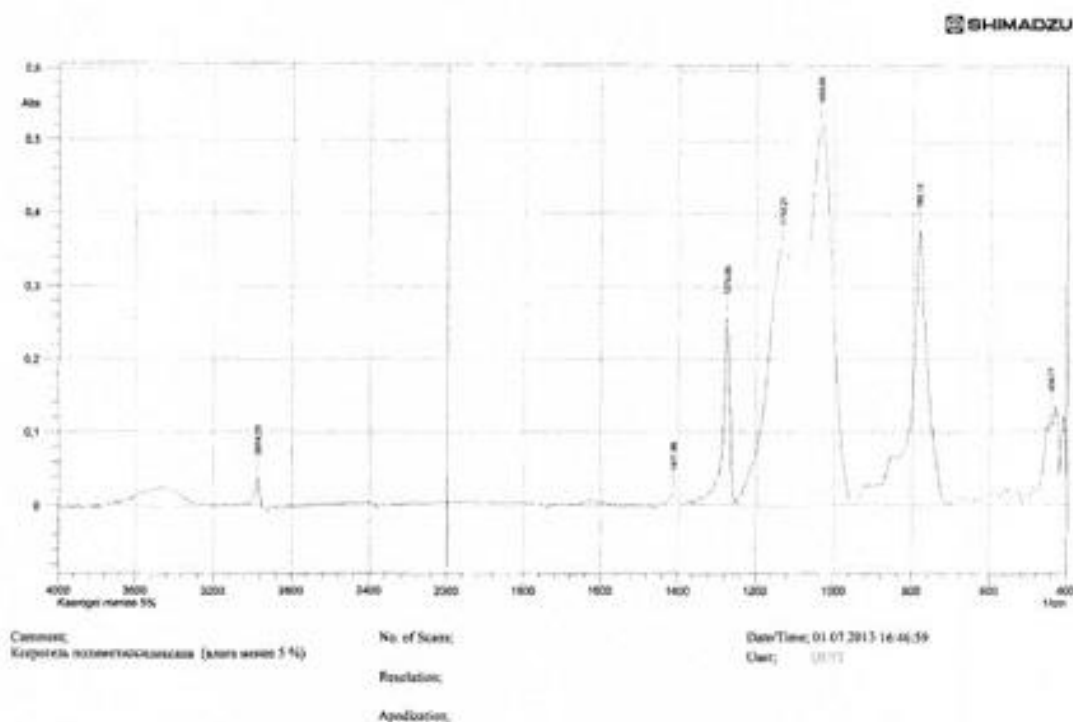


5

де n від 44 до 49.

2. Спосіб одержання адсорбенту за п. 1, який **відрізняється** тим, що розчин метилсілконату натрію або калію у концентрації від 1,75 до 2,3 моль/л попередньо обробляють акустичною енергією - ультразвуком (60 Гц, 100 Вт) протягом 20 с при температурі 0-10 °С, після чого додають розчин сильної кислоти в об'ємному співвідношенні компонентів 2,8-3,5 до 1, а після утворення гелю витримують для завершення процесу дозрівання, подрібнюють, активізують дією розведеного розчину сильної кислоти при температурі не вище 15 °С і концентрації від 0,04 до 0,15 г-екв/л і відмивають водою до нейтральної реакції.

10



15

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601