



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 06208 A

[43] 公开日 1988 年 6 月 15 日

[21] 申请号 87 1 06208

[22] 申请日 87.7.28

[30] 优先权

[32] 86.7.28 [33] US [31] 889,667

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 约斯·波尔奇亚 达莫德·里迪

朱安·M·加赛斯 爱德华·E·蒂姆

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 樊卫民

[54] 发明名称 制造粒度均一的多孔二氧化硅球的工
艺方法

[57] 摘要

制备具有颗粒和孔径均匀分布的球形二氧化硅聚合物粒珠。通过振动一股反应混合物的层状喷流所形成的均匀尺寸的反应混合物液滴在一连续液体介质中进行聚合。

权 利 要 求 书

1. 一种制备多孔球状二氧化硅聚合物粒珠的工艺，它包括下列步骤：

(a) . 将含有一种可聚合的硅氧化物和一种凝胶剂的反应混合物在一液体介质中分散成许多液滴，在该液体介质中，可聚合的反应物的混合物是不混溶的，所述的分散体系所处的条件是不促进已分散的反应混合物液滴的聚合或显著聚结；

(b) . 将反应混合物液滴的悬浮液置于能促进反应混合物的聚合，但没有液滴的大量聚结或进一步分散的条件下。

2. 根据权利要求1的方法，其中液体介质由能有效防止被分散的反应混合物液滴聚结的一定量的悬浮剂以及一种与反应物和由它制得的聚合物不混溶的悬浮液体组成。

3. 根据权利要求1的方法，其中步骤(a)中反应混合物通过一个收缩喷嘴而形成一股具有层流特点的物料喷流，所说的喷流被引入一液体介质中，同时剧烈振荡喷流以形成许多悬浮于上述液体介质中的可聚合的反应混合物液滴。

4. 根据权利要求3的方法，收缩喷嘴的直径在0.05—6毫米的范围之内。

5. 根据权利要求4的方法，其中所说的喷流由雷诺数1至2000所限定，振动激荡由Strouhal数0.5至5所限定。

6. 根据权利要求3的方法，其中由步骤(b)得到的液滴的密度与液体介质的密度不同，由于密度的不同，反应混合物液滴通过液体介质的方向大体上是向传递液滴的方向，所说的液体介质是静止的，或与液滴呈并流，通过这种运动，液滴被送到聚合反应器内。

7. 根据权利要求2的方法, 其中悬浮剂的有效量为液体介质重量的0.1%到0.2%范围之内。

8. 根据权利要求1的方法, 其中可聚合的硅氧化物是可聚合的硅酸盐与胶体二氧化硅的混合物。

9. 根据权利要求1的方法, 其中凝胶剂是选自下列一组试剂, 包括: 甲醛、多聚甲醛、甲酰胺、乙二醛、甲酸甲酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯和它们的混合物。

10. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(a)中的液体介质, 其温度维持在 5° — 40°C , 其pH值要大于10。

11. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(b)中的反应混合物液体的悬浮液的温度要置于大于 50°C 的聚合条件下。

12. 根据权利要求1的方法, 还包括将已聚合的反应产物在液体介质中老化一段时间, 足以增加聚合物产品的孔隙率。

13. 根据权利要求1的方法而所制得的产品, 其中经聚合的反应混合物的平均颗粒直径在0.01 mm至5 mm的范围内。

14. 根据权利要求1的方法所制得的产品, 其中经聚合的反应混合物的平均孔径在 $100\text{ \AA}$ 到 $5000\text{ \AA}$ 的范围内。

15. 根据权利要求14的产品, 其中经聚合的反应混合物具有30%到90%空体积的孔隙率。

制造粒度均一的多孔二氧化硅球的工艺方法

本发明是关于具有均匀孔径大小的球形二氧化硅聚合物粒珠和制备这种球形二氧化硅聚合物粒珠的工艺方法。

品种繁多的聚合物可通过悬浮聚合的技术制备成球形的颗粒，如《聚合物的工艺》（作者 Trommsdorff 和 Schildknecht，于 1956 年由 Inter-Science 出版公司出版）中所讨论的。悬浮聚合是把单体分散成液滴于某一介质中，在这种介质中，单体和生成的聚合物是基本上不溶的。随后被分散的单体液滴在连续搅拌下进行聚合。

美国专利 3,678,144 公开了含金属氧化物的多孔和无孔的含二氧化硅物质的制备方法，在制备过程中，其所含的金属氧化物不可避免地结合于二氧化硅的网状组织之中。这种方法使用一种 pH 为 10—14，每升含有 1—12 摩尔 SiO_2 的由各种硅酸盐组份而得的水溶液，如碱金属硅酸盐，硅酸季铵盐，胶体硅酸盐以及它们的混合物。然后向上述溶液中加入一种金属氧化物，它能溶于上述溶液，其加入量不得使溶液的 pH 值减少到 10 以下。从一组有机试剂中：甲醛、多聚甲醛、乙二醛、甲酸甲酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯以及它们的混合物中选配一种与上述溶液混合引起二氧化硅的胶凝作用得到粘结的多孔物质，同时金属氧化物也成为二氧化硅网状组织的一部分。

上述专利所制取的多孔二氧化硅物质，通常得到的孔径分布很宽，

另外，也不是球形的。这些特点限制了上述技术的多孔结构的应用。

美国专利 4, 112, 032 公布了一个方法，用例如甲酰胺的一种有机胶凝剂与胶状二氧化硅和硅酸钾均匀混合物的溶液进行胶凝反应而获得具有均匀孔径分布的多孔二氧化硅颗粒材料，应用这项专利的方法，能生成在 $100 - 10000 \text{ \AA}$ 范围内的窄孔径分布的二氧化硅物质。其粒度和形状由发生胶凝作用所用的容器的尺寸和大小决定。因此，由这项专利的方法制备的二氧化硅物质不是小的，粒度均匀的球体。

欧州专利局专利申请 0067459 号公开了一个制备具有窄孔径分布的二氧化硅颗粒的方法。这种颗粒是通过一种溶胶—凝胶技术制备的。它先制备出一种二氧化硅水溶胶，然后使之凝胶以获得二氧化硅颗粒。如该申请所示，通过上述工艺能制得球形颗粒。然而，这种颗粒没有显示出均匀的粒径，并且孔的孔径比较小，一般孔径 $\leq 700 \text{ \AA}$ 。

在该技术领域，长期以来人们一直在寻找具有更好颗粒尺寸和孔径均匀分布的球形二氧化硅聚合物，这种球形二氧化硅聚合物具有所需的均匀粒径和孔隙，很有实用价值，它的应用范围也很广泛。

一方面，本发明是制备多孔球形二氧化硅聚合物粒珠的工艺。这项工艺包括：第一，将含有一种可聚合的硅氧化物与一种凝胶剂的反应混合物分散在一种液体介质中，在这种液体介质中，反应物的混合物是不混溶的，其所处的条件是不促使已被分散的反应混合物的液滴发生聚合或显著聚结；第二，将得到的反应混合物液滴的悬浮液置于能促进反应混合物的聚合而又不显著聚结或使液滴进一步分散的条件下。

在此发明上述方面的第一步中，将反应混合物通过一个收缩喷嘴以形成具有层流特点的物料喷流，上述喷流被引入一液体介质中，同时剧烈振动物料喷流以形成许多可聚合的反应混合物的液滴悬浮于上述流体介质中，通过对此发明这一方面的实施，聚合物粒珠具有足够均匀的颗粒大小，其中 90%（体积百分比）的粒珠的颗粒直径为平均颗粒直径的 0.9—1.1 倍。

另一方面，本发明是用本发明的工艺来制备多孔球形二氧化硅聚合物粒珠。此二氧化硅粒珠是一种可聚合硅氧化物反应物与一种凝胶剂的聚合产物。这种二氧化硅球的粒度和孔径的均匀性可控制在很宽的范围内。颗粒直径的范围可以从 0.01 毫米到 5.0 毫米，孔径范围大约从 100 Å 到 5000 Å，这可以采用 Micromeritics 9305 型汞孔率计，用汞渗透法来测量。很为有利的是，所呈现的孔径分布为：至少 80% 的孔比较好的是 90% 的孔的孔径不超过平均孔径的 $\pm 20\%$ 。

通过这项发明的实施，能够形成具有特别均匀性质的反应相液滴。虽然液滴很容易在形成时就会发生碰撞，但具有最少的聚结，且均匀颗粒大小的聚合物粒珠仍能制得。通过本发明的实施可以制备出具有均匀的孔径与粒度分布的球形二氧化硅粒珠，其部分原因是因为有良好的传热条件和反应混合物的聚合比较快。

因此，本发明对制备具有均匀孔径分布的均匀粒度二氧化硅聚合物粒珠是十分有用的，这项发明对于由碱金属硅酸盐和胶体二氧化硅制备聚合物粒珠特别有用。由此发明的方法制备的聚合物粒珠应用范围很广，例如：催化剂载体，色谱柱填充物，固定酶的基低物，绝热器，用于控制释放的药物和其他化学药品的载体，吸附剂、填充材料，

卷烟过滤材料以及其它分离和过滤方面的应用。

用于制备多孔球形二氧化硅聚合物粒珠的反应物主要是能形成一种均相的含水反应混合物的可聚合的硅氧化物反应物。这里所用的“硅氧化物”这个词既是指含二氧化硅的反应物，也是指可聚合的硅酸盐。这些反应物在该技术领域是很熟悉的，有许多例子可以在 Iler . R . K . 所著的《二氧化硅化学》中找到。(John Wiley and Sons 1979) 在这里这本书被引用作为参考文献。适用于聚合的硅酸盐包括：碱金属硅酸盐、硅酸季铵盐和聚硅酸锂盐。理想的硅酸盐必须是在混合时就能形成均匀溶液或者能与含二氧化硅的反应物结合的硅酸盐。一种比较好的可聚合硅酸盐是硅酸钾。理想的含二氧化硅反应物包括胶体二氧化硅。特别有利的是硅酸钾和胶体二氧化硅的混合物，优选的胶体二氧化硅是被铵盐所稳定的胶体二氧化硅。

具有均匀孔径的多孔球状二氧化硅聚合物粒珠最好是用上文提到的硅酸盐和胶体二氧化硅的混合物与下文提到的有机凝胶剂来制备。虽然多孔体可以通过可聚合的硅酸盐与凝胶剂或胶体二氧化硅与凝胶剂的反应来制备，但其最终产品一般不如那些由二氧化硅和硅酸盐的混合物与凝胶剂制得的产品理想。当可聚合的硅酸盐与二氧化硅的反应物相结合的工艺使用后，就能制出具有优良机械强度和其它理想物理性质的具有均匀粒度的多孔球状二氧化硅聚合物粒珠。

通常所用可聚合硅酸盐的是可聚合硅酸盐与胶体二氧化硅总体积的 5 % ~ 95 % (体积百分比)，最好是 10 % ~ 65 % (体积百分比)，所用胶体二氧化硅的量是可聚合硅酸盐与胶体二氧化硅总体积的 90 % ~ 35 % (体积百分比)，可聚合硅酸盐与胶体二氧化硅的

比例取决于所希望得到的二氧化硅粒珠的孔径和总孔隙率。

反应物的数量，比率，一致性对二氧化硅粒珠的孔径是有一定影响的。例如：当硅酸钾单独与凝胶剂反应时，能形成比较大的孔，并且几乎不能控制孔径的大小，同样，当胶体二氧化硅单独与凝胶体反应时，得到的粒珠的孔径比较小，并且与平均孔径有较大的偏差。当硅酸钾与胶状二氧化硅的混合物与凝胶剂反应时，就能得到多孔的二氧化硅物体，物体上孔径的大小决定于反应物的比率。变化可聚合硅酸盐的数量，由可聚合硅酸盐与胶体二氧化硅总体积的百分之五到百分之九十五，可以制得平均孔径在 $100 \text{ \AA}$ 到 $5000 \text{ \AA}$ 范围内的二氧化硅粒珠。

由上述反应混合物来制备的二氧化硅聚合物粒珠具有比较均匀的孔径分布，“均匀”的含意是：基本上所有孔径都在平均孔径的 $\pm 20\%$ 以内。这种孔径可以用 9305 号 Micromeritics 汞孔隙率计通过汞渗透法来测定，方法简便。孔径分布可以通过对粒珠的水热处理得到进一步限制，这在 Iler . R . K . 著的《二氧化硅化学》(John Wiley and Sons , 1979) 一书中 539—544 页已加以讨论。这种处理一般是在一炉中加热多孔的二氧化硅粒珠，同时通入在室温下用水饱和的氮气，使其通过二氧化硅粒珠的时间是二小时或更长一些。加热粒珠的温度范围在 $600^{\circ} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 之间，最好是 850°C 。用水处理法处理，不仅能得到窄的孔径分布，而且能增加平均孔径。

凝胶剂是一种能均匀分散在反应相中的化合物，它能引起反应混合物的聚合。聚合一般会导致二氧化硅溶液的 pH 值从 12 降到 10。适宜的凝胶剂有甲醛、多聚甲醛、甲酰胺、乙二醛、甲酸甲酯、乙酸

甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯以及它们的混合物。比较好的是使用甲酰胺。用一定量的凝胶剂是以引发聚合反应并能获得所需要的孔隙率。这一用量由于许多因素的不同而变化。诸如：反应物的量，反应物的一致性，聚合温度及老化时间的长短。通常，凝胶剂的使用数量在所有反应混合物体积的 $0.5 \sim 20\%$ 以内，比较好的是总体积的 $3 \sim 15\%$ ，最好的是在 $3 \sim 10\%$ （体积百分比），正如上文所述，决定二氧化硅粒珠孔隙率（空隙体积百分数）的一个因素是使用的凝胶剂的数量，例如：硅酸钾与胶体二氧化硅以 $1:1$ 的比率组成的反应混合物与 0.5% （体积）的凝胶剂甲酰胺反应，得到 30% 孔隙率的粒珠。当甲酰胺的浓度增加到 25% 体积百分比时，得到 70% 孔隙率的粒珠。其它参数象混合温度和聚合物粒珠在悬浮介质中得以老化的时间长短都对聚合物粒珠的孔隙率有影响，这在下文将予以讨论。

反应物液滴所悬浮的连续液相是带有反应混合物和从其中制得的聚合物的不混溶的液体，并含有任选的一稳定数量的悬浮剂。悬浮介质是实用的任何惰性液体，它与可聚合的反应混合物以及已聚合的反应混合物不混溶，并且液体反应混合物在其中能被分散成液滴。“惰性”这个词意味着这种液体不阻碍单体液滴的聚合也不促使液滴聚结或进一步分散，“不混溶”这个词意味着小于 10% （重量）的反应混合物或已聚合的反应混合物溶解于悬浮液体，也就是说，在聚合条件下，悬浮介质溶解的反应混合物或已聚合的反应混合物不超过 10% （重量）。比较好的是不超过 1% ，最好是不超过 0.1% （重量）的反应混合物溶解于悬浮介质。悬浮介质最好是比反应混合物的密度大而比已聚合的反应混合物的密度小以便于促进悬浮，并使可聚合的液滴在悬浮介质中上升。很为有利的是，悬浮介质的密度大

于反应混合物液滴的密度 1.02 倍, 更好的是大于 1.1 倍。换句话说, 希望反应混合物液滴在悬浮介质中下降, 那么悬浮介质的密度要小于单体液滴的密度, 较优的是悬浮介质的密度小于反应混合液滴的密度 0.98 倍, 更好是小于 0.9 倍。

此外, 悬浮介质应在 5—95℃ 的温度范围内, pH 值在 9—13 的范围内具有化学稳定性。同样要求悬浮介质应该有热稳定性, 并且在温度到至少 100℃ 时具有良好的传热性质。适宜于悬浮介质的例子有邻二氯苯, 四氯化碳和氯仿, 其中邻二氯苯比较好。

在悬浮介质中最好使用悬浮剂。常用的悬浮剂是具有下述性质的材料: 它能使反应混合物形成理想粒度的球状液滴, 能阻止凝结, 能帮助在反应混合物聚合之前或在聚合过程中所形成的液滴的分散。悬浮剂的选择要受到以下几方面的影响: 反应混合物和连续相成份的特性, 这些成分的比率, 所要求的球的粒度和机械强度。悬浮剂的效率和它的最佳浓度可由该技术领域中的一般技术人员根据实验来测定。作为例证的悬浮剂包括被分得很细的二氧化硅, 如 AEROSIL® R-974, 可从 Degussa 公司买到, 像 ARAQUAD® 2C-75 的正离子型, 从 AKZO 化学公司美国分公司买到, 或其他类似的悬浮剂。悬浮剂的浓度影响球体尺寸的大小和获得稳定悬浮液所需要的时间。在这项发明的实施中, 如果希望得到聚合物粒珠的直径小于 50 μm, 比较好的悬浮剂是 ARAQUAD® 2C-75, 若要聚合物粒珠的直径大于 50 μm, 那么, 悬浮剂 AEROSIL® R-974 比较好。

所用悬浮剂的有效量, 以维持随着液滴的形成直到后聚合期间, 反应混合物液滴在液体介质中基本均匀的悬浮体系, 同时也防止过多的聚结或进一步的分散。一般说来, 悬浮剂的用量在所有液体介质重

量的 0.01%—2.0% (重量百分比) 之内。较好的悬浮剂用量是所有液体介质重量的 0.1%—1.0% (重量百分比)。

用于制备球形二氧化硅粒珠的反应混合物是一种包括上文所讨论的可聚合硅酸单体、胶体二氧化硅和凝胶剂的均匀混合物。不带有任

何胶凝的均匀混合物可以通过仔细控制反应混合物形成的条件而获得。已找到了有助于消除反应混合物中凝胶形成的几个混合条件。比较好的混合参数包括：(a) 混合过程中的良好搅拌；(b) 在混合溶液时，各组分的缓慢加入；(c) 维持温度在 40℃ 以下，25℃ 以下比较好；也就是说，保持低于反应混合物的胶凝反应的温度；

(d) 在混合时，反应混合物的声处理；(e) 在形成悬浮液前过滤反应混合物。基本没有形成凝胶的反应混合物是呈透明的溶液。然后，用现有技术中熟知的常规的悬浮聚合技术悬浮所得的反应混合物，这项技术在 Schildknecht 著的，Interscience 出版公司

1956 年出版的《聚合物工艺》的 69—111 页得以描述。总的来说，这项常规技术包括通过搅拌作用将处于含有悬浮剂的液体介质中的反应混合物分散成液滴。可以通过搅拌器的搅拌或其它普通方法达到搅拌的目的。然后将液滴悬浮液悬置于可以促进反应混合物液滴聚合的条件下。在聚合过程中，搅拌既维持了液滴的分散态，也提供了充足的传热作用。在含二氧化硅反应混合物的悬浮聚合中，要求要有足够量的液体介质以提供充足的散热（条件），同时，液体介质中要含有有效量的悬浮剂以防止液滴的聚结。

反应混合物液滴的粒度大小可以通过不同的搅拌作用得以控制。当介质中的搅拌作用增强时，反应混合物液滴的直径比较小。在同一体系中，搅拌速度从 50 rpm 变化到 500 rpm 时，二氧化硅聚合

物珠的直径从5毫米减小到0.2 mm。剧烈搅拌介质，可以得到直径为0.01毫米的聚合物珠。用这种方法制得的聚合物粒珠具有一个典型的粒度分布，在这里，80%的球粒尺寸分布在具有美制的三个紧挨着的筛子那样窄的范围内。

更可取地，反应混合物液滴可以通过一项能产生液滴以及由此所需具有高度均匀直径大小的聚合物粒珠的工艺而制得。美国专利4,444,961号公布了一项比较好的工艺（下称Timm）。Timm工艺一般包括使反应混合物通过一个收缩喷嘴或几个喷嘴以形成具有层流特点的物料喷流。将此喷流引入一液体介质中，此液体介质包含任选的一种悬浮剂，可聚合的反应物的混合物与其是不混溶的。此喷流通过剧烈的振动形成许多悬浮于液体介质中的可聚合反应物。然后将悬浮液滴置于能促使聚合反应且没有物质聚结或液滴进一步分散的条件下。将悬浮介质的温度升高到至少50℃，使聚合反应得以进行，较佳温度范围在60℃—80℃。大体上悬浮介质中含30%—60%（体积百分比）的悬浮着的反应相液滴。

Timm工艺可以用来制造（形成）具有均匀尺寸分布的液滴。比较均匀的尺寸分布意味着所形成的液滴直径存在一小于0.1的偏离系数，〔偏离系数就是标准偏差的2倍被算术平均值除〕比较好的是存在一小于0.05，最好的是存在一0.01的偏离系数。用这种液滴聚合而成的聚合物珠（可以）用普通的干筛法进行筛分。应用这项技术，会发现这些粒珠具有相似的均匀性，即：至少80%（数量百分比）的粒珠的颗粒在构成这80%部分粒珠的平均颗粒尺寸的0.95倍至1.05倍范围之内，其中包括0.95倍和1.05倍，这是比较好的情况，更好的是0.97倍到1.03倍之间，包

括 0.97 倍和 1.03 倍。更佳的是至少 90% 的粒珠，最好的是 95% (数量百分比) 的珠粒与构成相应的 90% 或 95% 部分的粒珠的平均颗粒尺寸相比，具有均匀的颗粒尺寸。

除了在液体介质中存在悬浮剂以外，其它几项参数有助于反应混合物液滴形成稳定的悬浮液。在形成稳定悬浮液的过程中，悬浮介质的温度和 pH 值要调到没有聚合反应发生的值，没有聚合反应发生的温度范围是 0℃ 到 40℃，最好是在 10℃ 到 20℃。维持液体介质的 pH 在 10 以下也是有利的。为了生产出具有球体形状和颗粒大小均匀分布的粒珠，很重要的是要形成一个稳定的悬浮体系。

一个稳定的悬浮体系表现为反应混合物相在悬浮介质中完全分散，并且没有反应混合物液滴的聚结。这种稳定的悬浮体系一旦形成，就可以通过将悬浮液的温度升高到至少 50℃ 来引发液滴进行聚合。温度最好在 60℃ 到 80℃ 的范围内。聚合反应的引发可以在反应混合物液滴形成的同一容器中进行，或者更为有利的是在一个单独的聚合容器中引发。无论是进行连续聚合还是间歇聚合，都需要用搅拌来维持液滴的分散和/或提供良好的散热条件。将悬浮液体在升高了的温度下维持一段时间，以便使分散了的液滴充分完成聚合反应。聚合时间随着反应混合物的组成，温度，孔径和其它因素的不同而不同。一般说来，聚合反应在悬浮液的温度被升高后 0.5 分钟到 2 小时内可以完成。

聚合反应一旦完成以后，聚合物粒珠可立即分离或任其在液体介质中老化。“老化”这个词意味着在聚合反应完成后，聚合得到的聚合物粒珠允许继续留在悬浮介质中。让聚合物粒珠在液体介质中进行老化，对聚合物粒珠孔隙率的增长是有影响的。例如，(聚合完成后)

立即从液体介质中分离出来的聚合物一般具有30%（空体积的）孔隙率。在液体介质中老化2小时的聚合物粒珠具有90%的孔隙率。因此，由于凝胶剂浓度和老化时间不同，能得到从30%到90%孔隙率的二氧化硅聚合物粒珠。聚合反应和/或老化一旦完成后，可用普通方法分离得到的聚合物粒珠。方法包括：离心过滤或倾析，更为有利的是在分离后，可用一种极性溶剂和水洗涤聚合物粒珠，以除去存在于二氧化硅球体中的反应副产物。洗涤完后，聚合物粒珠要在防止球体破裂的条件下干燥。更有利的是依次用水，HCl水溶液，水和类似于丙酮的极性溶剂接触经分离的粒珠，以清除掉副产品。这种清除是十分必需的，因为发生聚合反应时，在二氧化硅相和水相之间发生相分离。水相中含有反应副产物，它占据了在球体中所形成固态二氧化硅相中的孔。

为了防止球体的破裂，很重要一点是谨慎地干燥二氧化硅球体。当湿的二氧化硅球体进行干燥时，如果迅速将它们加热到很高的温度，或向球体吹热风，那么就会看到球体破裂。这种破裂是在干燥过程中所受到的毛细力的结果。这些毛细力随着孔径的减少而增加，并且孔径越小，就会观察到越多的破裂球体。当孔中存有水而不是象丙酮，甲醇或异丙醇之类的极性溶剂时，也会有许多球体发生破裂。有利的是将丙酮或异丙醇作为干燥前的最终清洗剂，最好干燥过程在100℃到400℃的温度范围内缓慢进行，并且要有一定时间足以消除残存的液体。

用本发明的工艺制备的二氧化硅聚合物粒珠，具有球体形状，均匀的颗粒大小和孔径，以及可控制的孔隙率。可以制备外径在0.01mm到5.0mm范围内的聚合物粒珠。同样可以生产出或

者具有外径分布，或者具有均匀外径的聚合物粒珠。粒珠含有直径在 $100 \text{ \AA}$ 到 $5000 \text{ \AA}$ 范围内的孔。聚合物粒珠的孔隙率可以在 30% 到 90% 空体积的范围内。这些粒珠可以进一步加工，在许多方面有很大用途，其中包括：催化剂载体，色谱柱填充物，热绝缘材料，干燥剂，具有反应活性的化学物质吸附剂用于固定酶，生物分离，香烟过滤，以及其它的过滤和分离应用。

下面是用来说明本项发明的几个实施例子

实施例一

将 100 克可从 P Q 公司得到的 KASIL 硅酸钾滴入 100 克胶状二氧化硅 [LUDOX[®] A S-40 可从 E. I. 杜帮 de Nemours 公司得到] 中，同时维持此溶液在 22°C 下，在超声搅拌器内进行剧烈搅拌，这样形成了反应混合物溶液。向此溶液中滴加 5.6 g 甲酰胺（应用级，可从 Baker 化学公司得到），得到一可见透明的溶液，将此混合物用一个 $400 \text{ \mu m}$ 孔的过滤装置进行过滤，过滤后得到的混合物称为溶液 A。

在室温和剧烈的搅拌下，向 300 ml 邻二氯苯中分散 3.9 克 AEROSIL[®] R-974（从 Degussa 公司购得）制成溶液 B，在一玻璃烧瓶中将溶液 A 加入到溶液 B 中（将溶液 A 加入到盛有溶液 B 的玻璃烧瓶中）。会看到两个性质不同的分散相，将此混合物用一不锈钢的成直角的搅拌叶进行搅拌，搅拌叶搅拌速度用电子仪器控制在 200 rpm 。在搅拌下，两相开始分散，彼此进入另一相，当 A 溶液相被分散入 B 溶液相反应混合物时，不同尺寸的液滴就形成了，搅拌 10 分钟后，就会形成尺寸大小几乎均匀的液滴，再进行搅拌也不再影响液滴的大小，体系的分散都是在室温下进行的。

将在邻二氯苯中的反应混合物液滴的稳定悬浮液浸入 80°C 的水浴中，调节搅拌以维持悬浮液的稳定。十分钟后，当悬浮液的温度上升到 60°C 时，聚合的水溶液相液滴产生固状球粒，它仍然悬浮，并且分散在邻二氯苯相中并不凝聚。聚合反应使球粒发生由透明到白的颜色转变。看到颜色变化后，即停止搅拌，用过滤的方法将球粒分离。

将分离出来的球粒浸入丙酮中，用 1 M 氯化氢水溶液洗涤，然后再用水和丙酮清洗，然后在 120°C 下干燥 24 小时，将干燥的球粒进行筛选，这时可以看到平均粒径为 800 微米， 80% 的粒珠落入从 20 目到 30 目范围的筛子中。用汞渗透法，使用 Micromeritics 9305 型仪器来测定，至少有 80% 的孔径在平均孔径 $262\text{ \AA}$ 的 $\pm 20\%$ 之间，球体的孔隙率为 65% 空体积。

实施例二

使用垂直安装的 Teflon[®] 聚四氟乙烯柱来制备总体均匀尺寸的球状多孔二氧化硅聚合物粒珠。该柱长 4 米，在形成喷流的部件处（本实施例中为一针状物）直径为 0.25 inch (0.64 厘米)，在将经聚合的液滴转移到一骤冷器处的直径为 0.5 inch (1.27 厘米)，在柱的底部是一个标称外径为 0.066 inch (0.168 厘米)，内径为 0.042 inch (0.107 厘米) 的纯粹的 18 号 Teflon[®] 聚四氟乙烯针状物。在针状物的下方是一个与反应相源相连的反应物相储槽。在针状物上方 5 厘米处有一个管道接口，它将柱子与一室温下 (25°C) 悬浮介质源相连接。在冷单体源上方 4 inch (10 厘米) 处是一个管道接口，它将柱子与 -110°C 的悬浮介质源相连接。对热的和冷的悬浮介质流进行调节，使整个柱中悬浮介质的温度是 80°C 。

在反应物相储槽内有一活塞，它由一杆与一可变频率的声控振荡 (exciter) 器相连接。这种振荡器的商品由 Yibration Test Systems 命名为 Y G-10 型，在市场上可以买到。将反应物相储槽的壁当作汽缸壁，并且由活塞将振荡器产生的往复运动传送给反应混合物和层流反应物喷流。

密度为 1.29 g/cm^3 ，含有邻二氯苯的悬浮介质填充在柱子和骤冷器里。柱中的悬浮介质的温度为 80°C ，骤冷器中的悬浮介质的温度基本上维持在室温。

根据实施例一的工艺，制得由 500 克胶状二氧化硅，500 g 硅酸钾和 77 毫升甲酰胺组成的反应混合物 (溶液 A)。这种混合物通过柱子的时间经过测量是恒定的 7.7 毫升/分。这种混合物从上述针状物的开口处喷出形成具有层流特点的喷流。层流的特点是雷诺数小于 2000。为了将反应相喷流打散成为具有均匀尺寸的液滴，以 170 周/秒的恒定振动频率剧烈振荡激发此喷流。所得到的具有均匀大小的液滴由于其密度比悬浮介质低，故它们沿柱上升。平均的停留时间是 180 秒。液滴从柱的上端流入骤冷器，在那里由于已聚合的液滴与室温下的悬浮介质相接触，聚合反应骤然停止，通过球的颜色由透明变化到白色，证明聚合反应已经完成。在此阶段结束之前，用普通的过滤技术将得到的聚合物粒珠与悬浮剂分离开来。湿的粒珠用实施例一的工艺进行洗涤和干燥。干燥后的粒珠用普通的干筛法进行筛分，发现这些粒珠具有很窄的颗粒大小分布。也就是说，90% (体积百分比) 的粒珠的颗粒直径是平均颗粒直径 1 毫米的 0.9 到 1.1 倍。

同样使用 9305 型 Micromeritics 汞孔率计用汞渗透法对

孔径分布进行分析。发现分离出来的粒珠有一个孔径分布，至少 80 % 的孔的直径在平均孔径 $295 \text{ \AA}$ 的 $\pm 20 \%$ 之内。