

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821736.8

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304468C

[22] 申请日 2003.8.19 [21] 申请号 03821736.8

[30] 优先权

[32] 2002.9.14 [33] DE [31] 10242798.4

[86] 国际申请 PCT/EP2003/009146 2003.8.19

[87] 国际公布 WO2004/033544 英 2004.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.14

[73] 专利权人 德古萨股份公司

地址 德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 马里奥·肖尔茨

赫尔穆特·曼戈尔德

[56] 参考文献

GB2284214A 1995.5.31

EP1216956A 2002.6.26

审查员 相欣

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

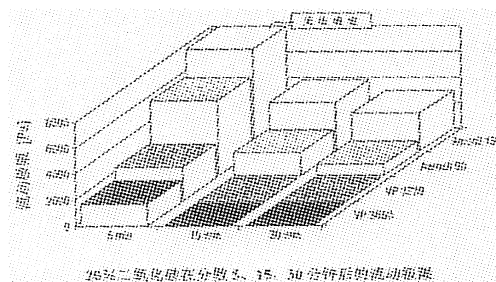
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 5 页

[54] 发明名称

硅橡胶

[57] 摘要

含有利用气溶胶掺杂钾的热解法二氧化硅的硅橡胶。



1、一种硅橡胶，其特征在于，其中含有利用气溶胶掺杂钾的热解法二氧化硅作为填料。

2、如权利要求 1 所述的硅橡胶，其特征在于，该填料为通过火焰氧化或火焰水解法火成制得的氧化物，且掺杂有 0.000001 至 40 重量%的掺杂物质，该经掺杂氧化物的 BET 表面积为 10 至 1000 m<sup>2</sup>/g，热解法氧化物的 DBP 吸收值无法检测到或低于该种热解法二氧化硅正常值的 85%。

3、如权利要求 1 或 2 所述的硅橡胶，其特征在于，该硅橡胶是 LSR 硅橡胶。

4、如权利要求 1 或 2 所述的硅橡胶，其特征在于，该硅橡胶是 HTV 硅橡胶。

## 硅 橡 胶

### 技术领域

本发明涉及硅橡胶、其制备方法和用途。

### 背景技术

使用疏水性热解法二氧化硅作为硅橡胶填料是已知的（DE 199 43 666 A1）。

US 6,331,588 描述了含有作为填料的热解法二氧化硅的 LSR 硅橡胶。为避免硅烷醇基团对硅橡胶机械性能的不良影响，根据 US 6,331,588 有必要对热解法二氧化硅表面实施疏水化处理。

根据前述技术，对于 LSR（液体硅橡胶），或者对亲水性二氧化硅实施原位疏水化处理，同时施加非常高的剪切力，从而可降低粘度和流动极限；或者基于相同原因对已实施疏水化处理的二氧化硅施加高剪切力。

### 发明内容

本发明提供一种硅橡胶，其特征在于含有通过气溶胶掺杂钾的热解法二氧化硅作为填料。

本发明的一个具体实施方案中，填料可为通过火焰氧化或优选火焰水解法火成制得的氧化物，而且掺杂有 0.000001 至 40 重量%的钾，该掺杂氧化物的 BET 表面积为 10 至 1000 m<sup>2</sup>/g，热解法氧化物的 DBP 吸收值无法测出或小于该热解法二氧化硅正常值的 85%。

在本发明的一个优选的具体实施方案中，钾掺杂的量在 1 至 20,000 ppm（千分之二十）的范围内。

DE 196 505 00 A1 中公开了通过气溶胶掺杂钾的热解法二氧化硅。

若将低结构的热解法二氧化硅掺入硅橡胶中，可使硅橡胶具有完全新颖的性能。

在本发明的一个优选的具体实施方案中，硅橡胶可为 LSR 硅橡胶。

本发明的另一个优选的具体实施方案中，硅橡胶可为高温硫化（HTV）硅橡胶。

填料可根据 DE 196 50 500 制得。由于所添加的钾，热解法二氧化硅的形态被改变，从而导致初级微粒的共存程度较低，并因此导致较低的结构。

弹性体的应用情况中使用了通过添加调节剂制得的具有相应端基的聚二甲基硅氧烷，其分子量为 400,000 至 600,000，其中调节剂的实例为六甲基二硅氧烷或二乙烯基四甲基二硅氧烷。为提高其硫化特性及撕裂强度，常常将乙烯基甲基二氯硅烷添加至反应混合物（VMQ）中，由此将少量乙烯基（<1%）作为取代基引入主链。

HTV 硅橡胶为无色透明、高粘度、自潮解的硅氧烷聚合物，其粘度为 15 至 30 kPa·s，链长度约为 10,000 个 SiO 单元。硅橡胶的其他成份为交联剂、填料、催化剂、着色颜料、抗粘剂、增塑剂、附着力促进剂。

在热硫化过程中，处理温度通常在约 140 至 230℃ 的范围内，而冷硫化过程则在 20 至 70℃ 进行。在硫化过程中，有过氧化物交联、加成交联和缩合交联之分。

过氧化物交联通过自由基反应机理进行。过氧化物在温度的作用下分解成自由基，自由基与聚硅氧烷的乙烯基或甲基相连，并产生与其他聚硅氧烷链键合的新自由基，从而发生立体交联。随着交联程度的提高，两个自由基的再结合或链可动性约束的增加导致交联反应的结束。

在过氧化物交联过程中，根据处理方法（如挤出成型、注射成型、模压成型）使用不同的过氧化物，以使交联率与工艺针对性的处理条件相匹配。例如，挤出成型要求非常高的交联率，而生产注射成型或模压成型的模制件则要求低交联率，从而防止在型腔装料的过程中就开始交联。

所用过氧化物的性质也影响硫化物的结构及物理性能。二芳酰基过氧化物（过氧化二-(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二苯甲酰）可与乙烯基和甲基发生交联反应。另一方面，二烷基过氧化物（过氧化二异丙苯、2,5-双-(过氧化叔丁基)-2,5-二甲基己烷）发生几乎专门针对乙烯基的交联反应。

由混合物中过氧化物的量可在一定程度上控制硫化物的肖氏硬度。由于交联位点的密度较高，肖氏硬度随过氧化物量的增加而增加。然而过氧化物的量过高将导致极限伸长、抗张强度和撕裂强度的下降。根据应用情况，过氧化物交联需要对硫化物进行后期回火，以减少永久变定物并消除过氧化物的分裂产物。除过氧化二异丙苯特别带有的典型芳香气味，裂解产物也会导致硫化物物理性能的下降（如酸裂解产物的硫化返原）。

对于填料，有增强型填料和非增强型填料之分。

非增强型填料的特征在于其与硅氧烷聚合物的相互作用极弱。该种填料包括白垩、石英粉、硅藻土、云母、高岭土、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。其粒径的数量级为 0.1 微米。其功能在于提高化合物在非硫化态的粘度，并提高硫化橡胶的肖氏硬度及弹性模量。表面处理填料还可提高撕裂强度。

增强型填料为特别高度分散的二氧化硅，其表面积大于  $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 。其增强作用是由于填料和硅氧烷聚合物之间的键。该键是由二氧化硅表面上的硅烷醇基（3 至 4.5 个  $\text{SiOH}$  基/ $\text{nm}^2$ ）和  $\alpha$ - $\omega$  二羟基聚二甲基硅氧烷的硅烷醇基之间通过氢桥键与硅氧烷链上的氧相连而形成。这些填料聚合物相互作用的结果是提高粘度并改变玻璃化温度和结晶特性。另一方面，聚合物-填料的键合可提高机械性能，但也会导致橡胶发生过早皱皮硬化。

滑石占据增强型填料和非增强型填料的中间位置。此外，填料还有特殊作用。这些填料包括氧化铁、氧化锆、锆酸钡，从而提高热稳定性。

硅橡胶可含有催化剂、交联剂、着色颜料、抗粘剂、增塑剂和附着力促进剂作为其他成份。

特别需要增塑剂以具有低弹性模量。主要成分为功能性硅烷的内部附着力促进剂，一方面可与基底反应，另一方面也可与交联硅氧烷聚合物反应（其主要用于 RTV-1 橡胶）。

低分子量或富含单体硅烷醇的化合物（如二苯基硅烷二醇、 $H_2O$ ）可防止橡胶过早皱皮硬化。这些化合物可与填料更迅速地反应，从而可防止硅氧烷聚合物与填料的硅烷醇基反应过于剧烈。利用甲基硅烷处理填料使其部分地具有三甲基甲硅烷基，也可实现相应的作用。

还可使硅氧烷聚合物化学改性（苯基聚合物、含硼聚合物），或将其与有机聚合物（丁二烯-苯乙烯共聚物）混合。

液体硅橡胶（LSR）实质上与 HTV 的分子结构相同，但其平均分子链长度低 6 倍，因此其粘度低 1000 倍，即为 20 - 40 Pa·s。处理装置中使用等量的两种成份（A 与 B），其已含填料、硫化剂和可选的其他添加剂。

使用与 HTV 混合物中相同的二氧化硅及添加剂作为填料。因为起始聚合物的粘度低，为均匀分布需要在专门改进的混合装置中特别集中的加料并混合。为促进填料的加料并防止皱皮硬化，通常在原位于混合操作中利用六甲基二硅氮烷（HMDS，也为 HMDZ）对二氧化硅实施完全疏水化处理。

液体硅橡胶混合物通过氢化硅烷化作用实施硫化，即在 ppm 量 Pt(O) 络合物的催化作用下，分子中具有至少 3 个 SiH 基的甲基氢硅氧烷对聚合物的乙烯基进行加成反应，其中交联剂及催化剂在加料时处于分离的成份中。特殊抑制剂，如 1-乙炔基-1-环己醇，在各成份混合后防止过早硫化的发生，并将室温下的滴落时间设置为约 3 天。反应条件可通过铂和抑制剂浓度在相当大的范围内调整。

液体硅橡胶混合物越来越多地用于制备导电硅橡胶物品，因为对比 HTV 中常规的过氧化物交联，加成交联不受炉黑干扰（在 HTV 混合物

中优选使用乙炔黑)。导电性炉黑还比石墨和优选为银的金属粉末更容易加料并分散。

本发明硅橡胶具有以下优点：

液体硅橡胶（LSR）中的测试表明，本发明实施例 1 至 4 中的经掺杂氧化物（VP 3739、3650、3740、3744）与具有相同或相似表面积的经掺杂的热解法二氧化硅相比，在液体硅树脂中的粘度和流动极限明显较低。因为处理液体硅橡胶时需要非常好的流动特性，所以明显较低的流动极限是特别有利的。

利用亲水性且掺杂钾的氧化物，本发明中使用的材料，由于其结构低已具有极低的粘度和流动极限，因此不必在生产过程中施加高剪切力。节约能量消耗和物料成本是对用户有利的。此外，本发明硅橡胶还具有改进的光学性能，如高透明度。

对于 HTV 硅橡胶，本发明中掺杂钾的氧化物在流变性质方面也是有利的。与具有相当表面积的未掺杂热解法二氧化硅相比，其 Williams 塑性，即一种粘度的计量，尤其在储存之后明显较低。较长时间储存时，该作用更为明显。在全部的 22 天测试期中，本发明的掺杂氧化物（VP 3740、VP 3744）的 Williams 塑性明显低于亲水性对比产品（A 200、A 300）。令人惊奇的是，当 VP 3740 与 R 104 比较时，Williams 塑性甚至达到相近的水平。对于 VP 3744，该值介于亲水性和疏水性 AEROSIL 之间。

储存时粘度的上升被称为皱皮硬化。对于处理装置，粘度的上升应尽可能小是很重要的，这会使硅氧烷化合物即使在储存或运输之后仍然具有可加工性，并且不需要通过碾压进行浪费的柔化处理。掺杂钾的氧化物与亲水性未掺杂的热解法二氧化硅相比在该方面具有突出的优点。

## 具体实施方式

低结构粉末的制备。

使用了 DE 196 50 500 中描述的燃烧装置。

### 实施例 1

利用由氯化钾溶液制备的气溶胶进行掺杂 (3739)

根据 DE 196 50 500, 将 4.44 kg/h 的  $\text{SiCl}_4$  于约  $130^\circ\text{C}$  汽化并转移至燃烧器的中心管中。此外, 3.25  $\text{Nm}^3/\text{h}$  的氢气和 5.25  $\text{Nm}^3/\text{h}$  的空气及 0.55  $\text{Nm}^3/\text{h}$  的氧气被通入该管中。气体混合物由内部燃烧器喷嘴流出, 并在水冷火焰管的燃烧室中燃烧。额外将 0.5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  的 (套管中) 氢气和 0.2  $\text{Nm}^3/\text{h}$  的氮气通入中央喷嘴周围的套管喷嘴中, 以防止结块。

火焰管内压力些微地降低, 额外从周围环境中将 40  $\text{Nm}^3/\text{h}$  的空气引入该火焰管。

第二种气体成份由用 2.5% KCl 盐的水溶液制成的气溶胶组成, 并将该气体成份引入轴流式管。使用可产生 247 g/h 气溶胶喷雾输出量的二元喷嘴作为气溶胶发生器。利用 3.5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  的运载空气, 使该盐的含水气溶胶由外部加热的管道中通过, 使内部喷嘴排气温度保留在  $153^\circ\text{C}$ 。将如此引入的含钾盐气溶胶通入火焰中, 并相应地改变所得热解法二氧化硅的性能。

火焰水解之后, 反应气体和所得掺杂钾 (氧化物) 的热解法二氧化硅实施减压并通过冷却系统, 从而使微粒气流冷却至  $100 - 160^\circ\text{C}$ 。在过滤器或旋风器中将固体物质从废气流中分离出来。

所得掺杂氧化钾的热解法二氧化硅为细的白色粉末。下一步骤中在  $400$  至  $700^\circ\text{C}$  下利用含水汽的空气进行处理, 将所有附着的盐酸残留物从经掺杂的二氧化硅中除去。

热解法二氧化硅的 BET 表面积为  $107 \text{ m}^2/\text{g}$ 。经分析确定的氧化钾含量为 0.18 重量%。

制备条件汇总于表 1，火焰参数列于表 2，所得二氧化硅的其他分析数据列于表 3。

## 实施例 2

利用由氯化钾溶液制备的气溶胶进行掺杂（3650）

其过程与实施例 1 所述相同：

根据 DE 196 50 500，将 4.44 kg/h 的  $\text{SiCl}_4$  于约  $130^\circ\text{C}$  汽化并转移至燃烧器的中心管中。此外， $4.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的氢气和  $5.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的空气及  $1.15 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的氧气被通入该管中。气体混合物由内部燃烧器喷嘴流出，并在水冷火焰管的燃烧室中燃烧。额外将  $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的（套管中）氢气和  $0.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的氮气通入中央喷嘴周围的套管喷嘴中，以防止结块。

火焰管内压力些微地降低，额外从周围环境中将  $25 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的空气引入该火焰管。

第二种气体成份由用 9%KCl 盐的水溶液制成的气溶胶组成，并将该气体成份引入轴流式管。使用可产生  $197 \text{ g/h}$  气溶胶喷雾输出量的二元喷嘴作为气溶胶发生器。利用  $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的运载空气，使该盐的含水气溶胶由外部加热的管道中通过，将内部喷嘴排气温度保留在  $123^\circ\text{C}$ 。如此引入的含钾盐气溶胶可相应地改变所得热解法二氧化硅的性能。

火焰水解之后，反应气体和所得经掺杂的热解法二氧化硅实施减压并通过冷却系统，从而使微粒气流冷却至  $100 - 160^\circ\text{C}$ 。在过滤器或旋风机中将固体物质从废气流中分离出来。

所得掺杂钾（氧化物）的热解法二氧化硅为细的白色粉末。下一步骤中在  $400$  至  $700^\circ\text{C}$  下利用含水汽的空气进行处理，将所有附着的盐酸残留物从二氧化硅中除去。

热解法二氧化硅的 BET 表面积为  $127 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

制备条件汇总于表 1，火焰参数列于表 2，所得二氧化硅的其他分析数据列于表 3。

### 实施例 3

利用由氯化钾溶液制备的气溶胶进行掺杂（3740）

根据 DE 196 50 500，将 4.44 kg/h 的  $\text{SiCl}_4$  于约  $130^\circ\text{C}$  汽化并转移至燃烧器的中心管中。此外， $2.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的氢气和  $7 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的氧气被通入该管中。气体混合物由内部燃烧器喷嘴流出，并在水冷火焰管的燃烧室中燃烧。额外将  $0.3 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的（套管中）氢气和  $0.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的氮气通入中央喷嘴周围的套管喷嘴中，以防止结块。

火焰管内压力些微地降低，额外从周围环境中将  $45 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的空气引入该火焰管。

第二种气体成份由用 2.48%KCl 盐的水溶液制成的气溶胶组成，并将该气体成份引入轴流式管。使用可产生  $204 \text{ g/h}$  气溶胶喷雾输出量的二元喷嘴作为气溶胶发生器。利用  $3.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的运载空气，使该盐的含水气溶胶由外部加热的管道中通过，将内部喷嘴排气温度保留在  $160^\circ\text{C}$ 。如此引入的含钾盐气溶胶可相应地改变所得热解法二氧化硅的性能。

火焰水解之后，反应气体和所得掺杂钾（氧化物）的热解法二氧化硅实施减压并通过冷却系统，从而使微粒气流冷却至  $100 - 160^\circ\text{C}$ 。在过滤器或旋风器中将固体物质从废气流中分离出来。

所得掺杂钾（氧化物）的热解法二氧化硅为细的白色粉末。下一步骤中在  $400$  至  $700^\circ\text{C}$  下利用含水汽的空气进行处理，将所有附着的盐酸残留物从二氧化硅中除去。

热解法二氧化硅的 BET 表面积为  $208 \text{ m}^2/\text{g}$ 。经分析确定的氧化钾含量为 0.18 重量%。

制备条件汇总于表 1，火焰参数列于表 2，所得二氧化硅的其他分析数据列于表 3。

### 实施例 4

利用由氯化钾溶液制备的气溶胶进行掺杂（VP 3744）

根据 DE 196 50 500, 将 4.44 kg/h 的  $\text{SiCl}_4$  于约  $130^\circ\text{C}$  汽化并转移至已知结构的燃烧器中心管中。此外,  $2.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的氢气和  $6.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的空气被通入该管中。气体混合物由内部燃烧器喷嘴流出, 并在水冷火焰管的燃烧室中燃烧。额外将  $0.3 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的 (套管中) 氢气和  $0.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的氮气通入中央喷嘴周围的套管喷嘴中, 以防止结块。

火焰管内压力些微地降低, 额外从周围环境中将  $35 \text{ m}^3/\text{h}$  的空气引入该火焰管。

第二种气体成份由用 2.48% KCl 盐的水溶液制成的气溶胶组成, 并将该气体成份引入轴流式管。使用可产生  $246 \text{ g/h}$  气溶胶喷雾输出量的二元喷嘴作为气溶胶发生器。利用  $3.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的运载空气, 使该盐的含水气溶胶由外部加热的管道中通过, 将内部喷嘴排气温度保留在  $160^\circ\text{C}$ 。将如此引入的含钾盐气溶胶通入火焰管, 可相应地改变所得热解法二氧化硅的性能。

火焰水解之后, 反应气体和所得掺杂钾 (氧化物) 的热解法二氧化硅实施减压并通过冷却系统, 从而使微粒气流冷却至  $100 - 160^\circ\text{C}$ 。在过滤器或旋风器中将固体物质从废气流中分离出来。

所得掺杂钾 (氧化物) 的热解法二氧化硅为细的白色粉末。下一步骤中在  $400$  至  $700^\circ\text{C}$  下利用含水汽的空气进行处理, 将所有附着的盐酸残留物从掺杂的二氧化硅中除去。

热解法二氧化硅的 BET 表面积为  $324 \text{ m}^2/\text{g}$ 。经分析确定的氧化钾含量为 0.18 重量%。

制备条件汇总于表 1, 火焰参数列于表 2, 所得二氧化硅的其他分析数据列于表 3。

表 1

制备经掺杂的热解法二氧化硅的实验条件

实施例	SiCl <sub>4</sub> kg/h	初级空气 Nm <sup>3</sup> /h	添加 O <sub>2</sub> Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> core Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> 套管 Nm <sup>3</sup> /h	N <sub>2</sub> 套管 Nm <sup>3</sup> /h	气体温度 °C	钾盐溶液 KCl 重量%	气溶胶流量 g/h	空气气溶胶 Nm <sup>3</sup> /h	BET m <sup>2</sup> /g
1	4.44	5.25	0.55	3.25	0.5	0.2	153	2.5	247	3.5	107
2	4.44	5.7	1.15	4.7	0.5	0.2	123	9	195	4	127
3	4.44	7	0	2.5	0.3	0.2	160	2.48	204	3.5	208
4	4.44	6.7	0	2.0	0.3	0.2	139	2.48	246	3.5	324

注:

初级空气 = 中心管中空气的流量; H<sub>2</sub> core = 中心管中氢气的流量; 气体温度 = 中心管喷嘴处的气体温度;

气溶胶流量 = 盐溶液转化成气溶胶形态的质量流量; 空气气溶胶 = 气溶胶运载气体(空气)的流量

表 2

制备经掺杂的热解法二氧化硅的火焰参数

实施例	Gamma core [-]	Lambda core [-]	$v_{k_{norm}}$ [m/sec]
1	2.77	1.01	20.8
2	4.00	1.00	25.9
3	2.13	1.17	21.6
4	1.71	1.40	20.0

注：Gamma core = 中心管中氢气的流率；

Lambda core = 中心管中氧气的流率；gamma 和 lambda 的精确计算和定义参见 EP 0 855 368；

 $v_{k_{norm}}$  = 标准状况（273 K, 1 atm）下的排出速度。

表 3

实施例 1 至 4 中所得样品的分析数据

实施例	BET [m <sup>2</sup> /g]	pH 值 4%水性分散值 [-]	钾含量 K <sub>2</sub> O 重量%	DBP 吸收值 16 g 净重 [g/100 g]	堆积密度 [g/l]	压实密度 [g/l]
1	107	7.07	0.18	n.e.-p.	24	32
2	127	7.71	0.316	n.e.-p.	31	42
3	208	6.66	0.15	234	19	25
4	324	6.35	0.18	305	17	22

注：pH 4% sus. = 4% 水性悬浮液的 pH 值；

DBP = 邻苯二甲酸二丁酯吸收值；

n.e.-p. = 设备无法检测到端点。

低结构:

热解法二氧化硅结构程度的计量为邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值。DBP 值越小, 说明二氧化硅初级微粒的结构越低, 即共存程度低。然而, 因为 DBP 吸收值本身极大地依赖于比表面积 (BET), DBP 必须总是与比表面积一同给出。

若测量设备无法检测到端点, 可以认为结构很低, 即 DBP 值明显低于 100 重量%。

正常值: “正常” 结构的热解二氧化硅的 DBP 和 BET 之间的关系如 Degussa 公司文件系列 Pigmente No. 11 第 30 页插图所示。该图定义了热解法二氧化硅的 “正常值”。

因此对于本发明的实施例 1 和 2, 依据该图给出的定义, DBP 吸收值预计应为约 270 重量%, 但设备无法检测到端点, 这表明 DBP 值很低, 即明显低于 100 重量%。

## 硅橡胶中钾掺杂热解法二氧化硅的测试

**表 4**

分析数据

实施例	批次编号	BET 表面积 [m <sup>2</sup> /g]	PH 值	K <sub>2</sub> O 含量 [重量%]	压实密度 [g/l]	DBP 吸收值 [重量%]	干燥损失 [%]
1	VP 3739	107	7.07	0.18	32	-	1.1
2	VP 3650	127	7.71	0.316	42	-	1.7
3	VP 3740	208	6.66	0.15	25	234	1.4
4	VP 3744	324	6.35	0.18	22	305	2.5

在不同的硅氧烷配制品（HTV、LSR）中测试表 4 中的产品。作为对比材料，使用具有可比表面积的标准类型的热解二氧化硅，其中可比表面积参见《乌尔曼化工词典（Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie）》第 21 卷（第 4 版）第 462 页以及以后等页（1982）。

### HTV 硅橡胶

依据标准组成在双辊滚轧机上制备包含 40 份二氧化硅和 6 份 VHM（加工助剂）的化合物。7 天后用过氧化二-(2,4-二氯苯甲酰)（DCLBP）使混合物交联。

实施例 3（VP 3740）和实施例 4（VP 3744）两种钾掺杂样品的机械性能略低于表 5 所列的对比样品。

表 5

硫化物的机械性能及化合物的流变能力

产品编号	抗张强度 [N/mm <sup>2</sup> ]	极限伸长 [%]	撕裂强度 [N/mm]	硬度 [肖氏 A]	回弹性 [%]	Williams 0 天/7 天
(VP 3740) 实施例 3	7.4	370	7.9	52	47	457/191
Aerosil 200	8.5	470	9.8	56	48	830/339
(VP 3744) 实施例 4	8.6	445	9.9	60	48	820/233
Aerosil 300	9.0	455	12.5	64	52	864/546

测得加料后以及储存 7 天后化合物的 Williams 塑性，列于表 5。由于二氧化硅在储存期间发生润湿作用，化合物变得更软。延长储存时间，化合物会发生皱皮硬化，其 Williams 塑性会再次上升。

对于正常亲水性火成制得的二氧化硅 (Aerosil 200)，其 Williams 塑性储存 7 天后明显下降，然后又急剧上升。作为对比，实施例 3 的产品 (VP 3740) 的起始塑性明显较低，而 7 天后进一步下降。随着储存过程的继续，其塑性再次上升，但与未掺杂的对比材料相比，其塑性上升的程度较低。实施例 3 的产品 (VP 3740) 塑性曲线的走势，至少在起始区域与未掺杂 Aerosil 200 不接近，而与疏水性 Aerosil R 104 接近，如图 1 所示。

对于实施例 4 的产品 (VP 3744)，其 Williams 塑性在 7 天后明显下降，然后又连续上升。作为对比，未掺杂的 Aerosil 300 的 Williams 塑性在整个储存过程中稳定地保持高水平。其在 7 天后的下降程度很小，如图 2 所示。

## LSR 硅橡胶

在行星式溶解器中，10%的二氧化硅以低速（50/500  $\text{min}^{-1}$  的行星式混合器 / 溶解器转盘）加料，然后以高速（100/2000  $\text{min}^{-1}$ ）分散30分钟。

加料后，混合物高度粘稠几乎为固态。分散30分钟后，其粘度和流动极限明显下降。实施例3的产品（VP 3740）和实施例4的产品（VP 3744）的流动极限仍然很高，而实施例1的产品（VP 3739）和实施例2的产品（VP 3650）却是可流动的。

未渗杂的对比二氧化硅具有明显较高的增稠作用和显著的流动极限（表6）。

**表 6**

10%二氧化硅的流变性质

二氧化硅	流动极限 [Pa]	粘度 $D = 10 \text{ s}^{-1}$ [Pa·s]
(VP 3739) 实施例 1	0	62
Aerosil 90	482	97
(VP 3650) 实施例 2	0	60
Aerosil 130	866	138.5
(VP 3740) 实施例 3	533	98
Aerosil 200	2176	260
(VP 3744) 实施例 4	1535	286
Aerosil 300	2370	291

将实施例 1 的产品 (VP 3739) 和实施例 2 的产品 (VP 3650) 以及对比样品 Aerosil 90 和 Aerosil 130 以同样方式进行重复测试。

当 30 分钟的分散结束时, 二氧化硅的含量在  $50/500 \text{ min}^{-1}$  的慢速时上升至 15%。为取出样品, 30 分钟速度为  $100/200 \text{ min}^{-1}$  的分散过程在 5 分钟和 15 分钟后暂时中断。测定这些样品以及在分散过程结束时的样品的流变性质。

实施例 2 的样品 (VP 3650)、实施例 1 的样品 (VP 3739) 以及对对比样品 Aerosil 90 中, 其粘度仅存在些微的区别, 均在分散过程中明显下降。作为对比, 样品 Aerosil 130 具有明显较高的粘度, 分散时间的影响也较小, 如图 3 所示。

流动极限的区别更加明显, 如图 4 所示。

实施例 2 的产品 (VP 3650) 虽然在 5 分钟后具有明显的流动极限 ( $= 753 \text{ Pa}$ ), 仅 15 分钟后即不能再检测到流动极限。

实施例 1 的产品 (VP 3739) 在 5 分钟后的流动极限为  $1763 \text{ Pa}$ , 15 分钟后下降至  $46 \text{ Pa}$ , 30 分钟后即不能再被检测到。

Aerosil 90 和 Aerosil 130 两种对比样品在分散 30 分钟之后的流动极限仍然分别为  $1975 \text{ Pa}$  和  $3196 \text{ Pa}$ 。

在  $50/500 \text{ min}^{-1}$  的慢速时, 二氧化硅的含量上升至 20%, 继续进行测试。如前一步骤, 为取出样品, 30 分钟速度为  $100/2000 \text{ min}^{-1}$  的分散过程在 5 分钟和 15 分钟后暂时中断。

表 7a

## 20%二氧化硅的流变性质

二氧化硅	流动极限 [Pa]	粘度 $D = 10 \text{ s}^{-1}$
(VP 3739) 实施例 1	0	192
Aerosil 90	1000	214
(VP 3650) 实施例 2	0	177
Aerosil 130	3068	615

分散过程结束时，不能检测到实施例 2 的样品（VP 3650）和实施例 1 的样品（VP 3739）的流动极限。样品 Aerosil 90 的粘度仅略高于钾掺杂的样品，其流动极限却十分显著。样品 Aerosil 130 的粘度和流动极限两项数值约为样品 Aerosil 90 的三倍。

如图 5 所示，流动极限的发展是清晰的。在 5 分钟后实施例 1 的产品（VP 3739）的流动极限明显高于实施例 2 的产品（VP 3650）；该两种样品在 15 分钟之后均检测不到流动极限。虽然对比样品 Aerosil 90 和 Aerosil 130 的流动极限以很高的起始值开始，然后明显下降（其中样品 Aerosil 130 的起始流动极限无法确定）流动极限在分散过程之后仍然很高。

然后使混合物进行交联。在交联过程中改变优选最大干燥损失为 0.3% 的疏水性填料的标准配比，因此随所用亲水性填料干燥损失的升高，增加交联剂的量，其中催化剂和抑制剂的量不变。

表 7b

含 20%二氧化硅的硫化物的机械性能及光学性能

二氧化硅	抗张强度 [N/mm <sup>2</sup> ]	极限伸长 [%]	撕裂强度 [N/mm]	硬度 [肖氏 A]	回弹性 [%]	Williams 0 天/7 天
(VP 3739) 实施例 1	3.4	220	2.5	41	62	17.8
Aerosil 90	4.1	380	2.8	50	60	13.8
(VP 3650) 实施例 2	2.4	290	2.0	34	57	21.7
Aerosil 130	3.9	190	4.0	52	60	16.4

两种钾掺杂的样品具有较低的抗张强度、撕裂强度和硬度。而该两种样品的透明度明显高于对比样品。

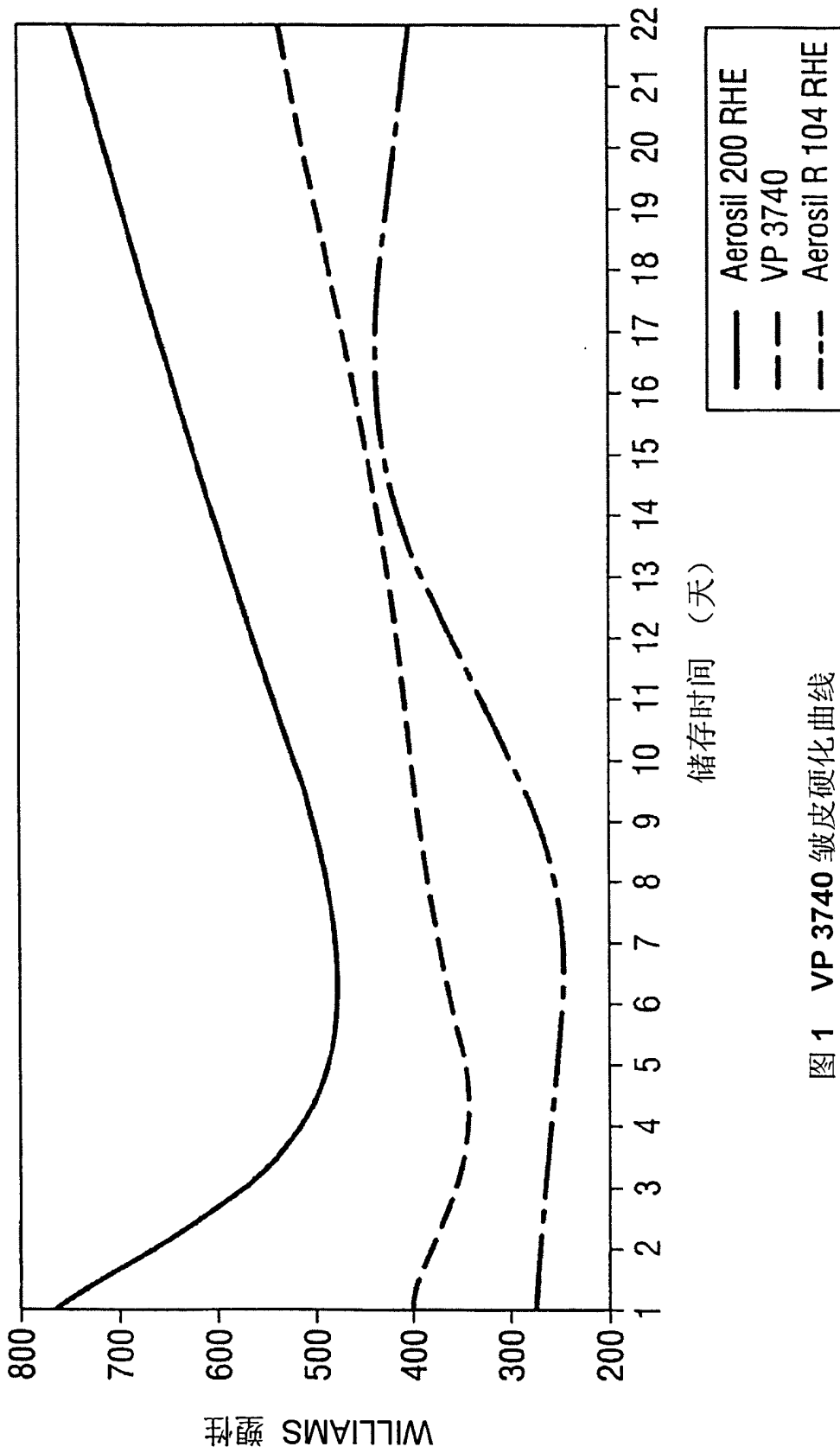


图1 VP 3740 皱皮硬化曲线

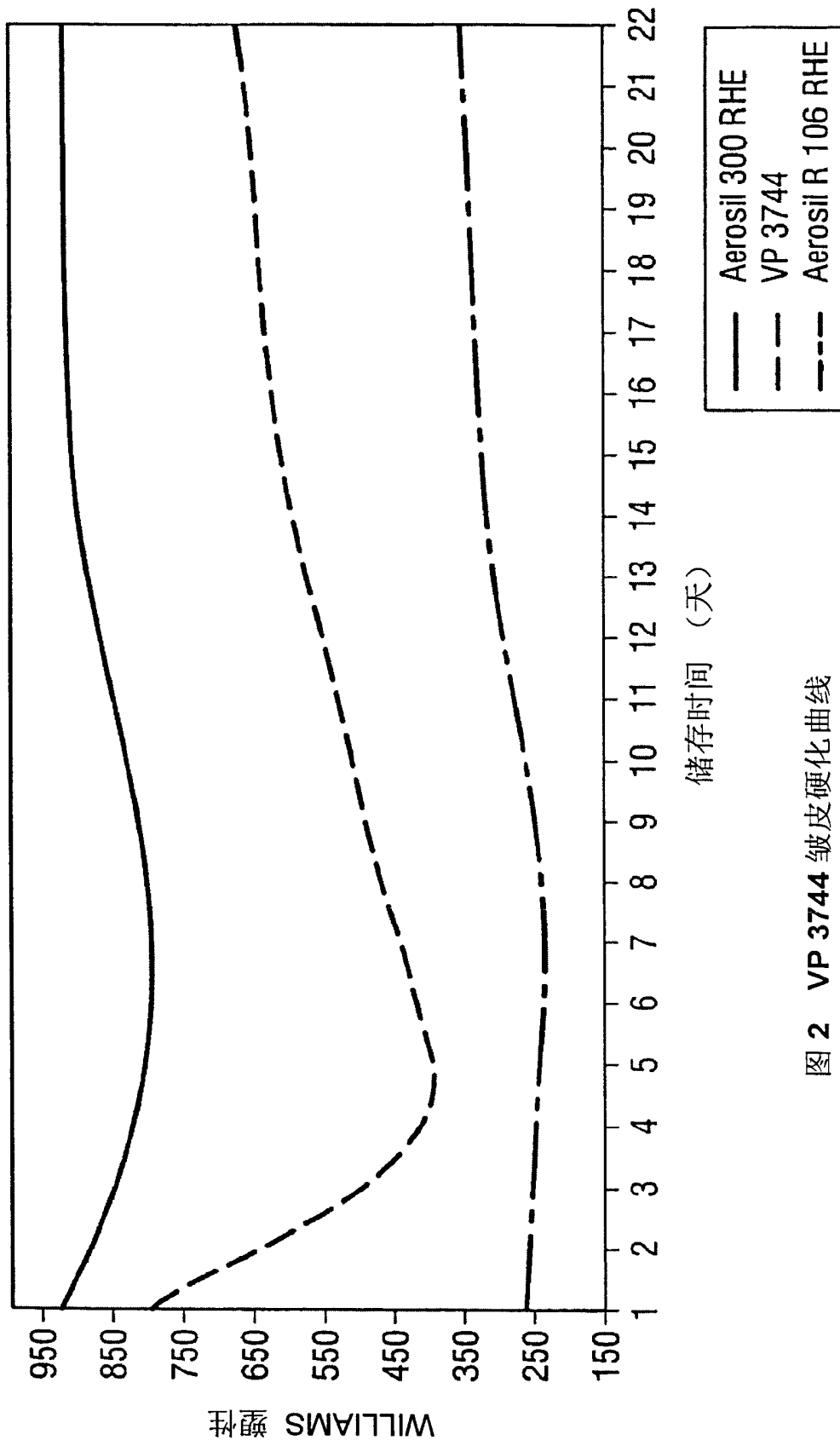


图 2 VP 3744 皱皮硬化曲线

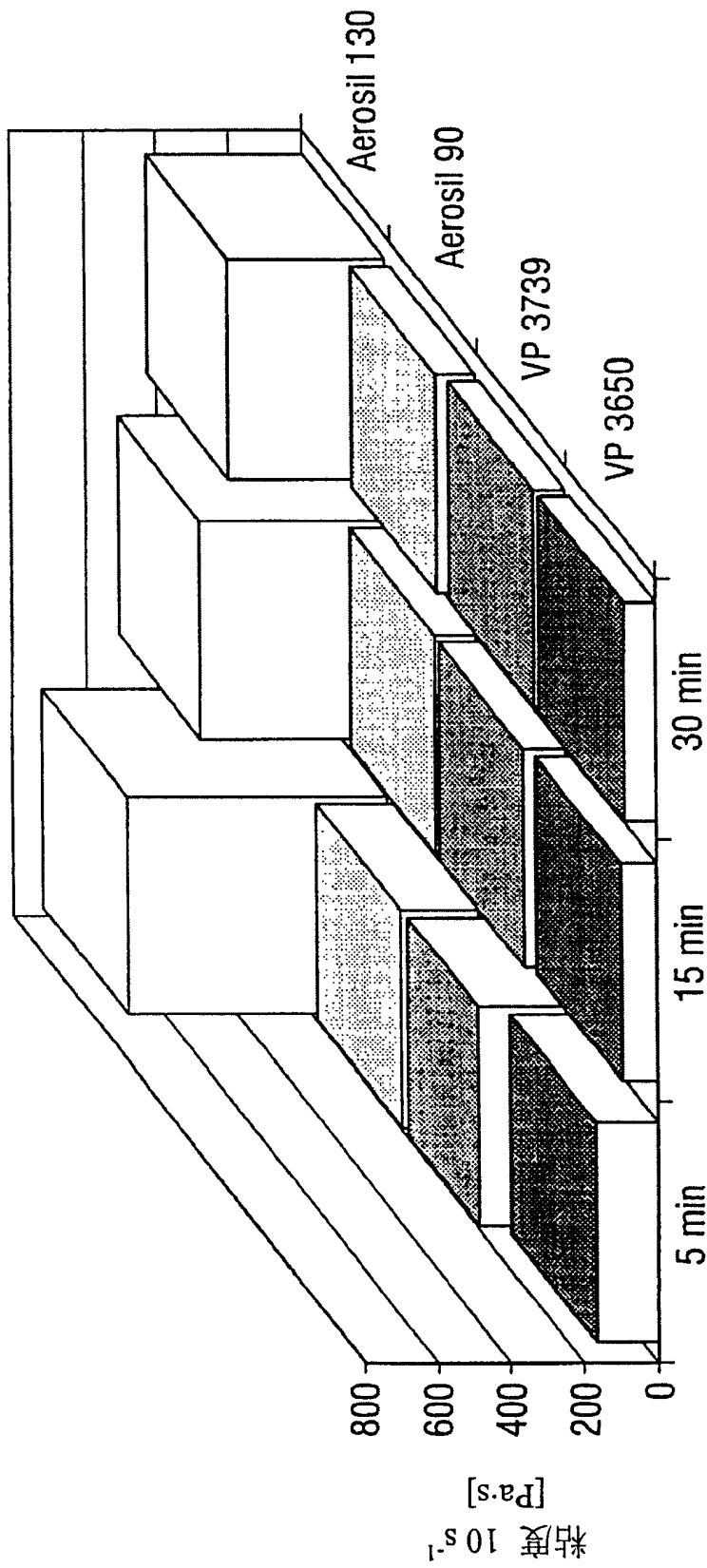


图 3 15% 二氧化硅在分散 5、15、30 分钟后的粘度

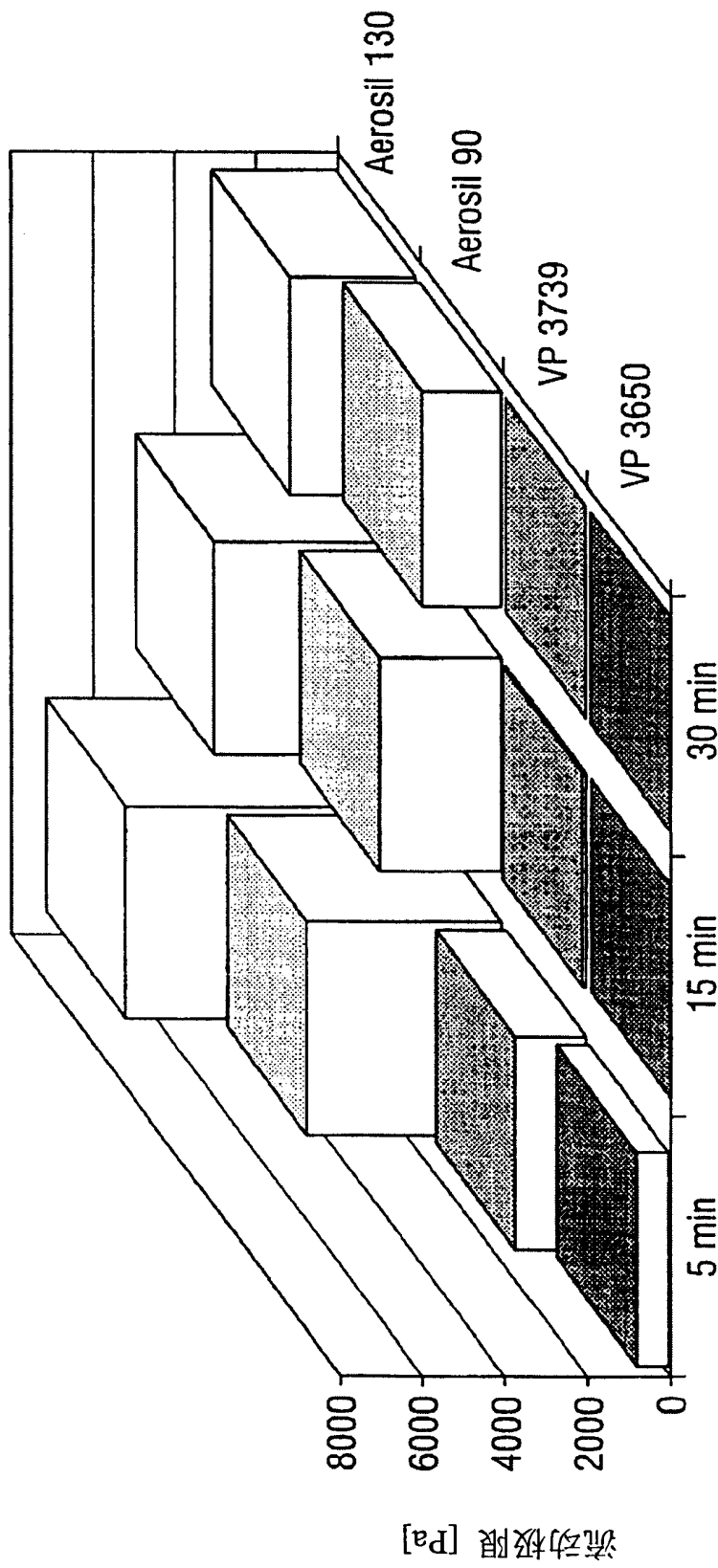


图 4 15% 二氧化硅在分散 5、15、30 分钟后的流动极限

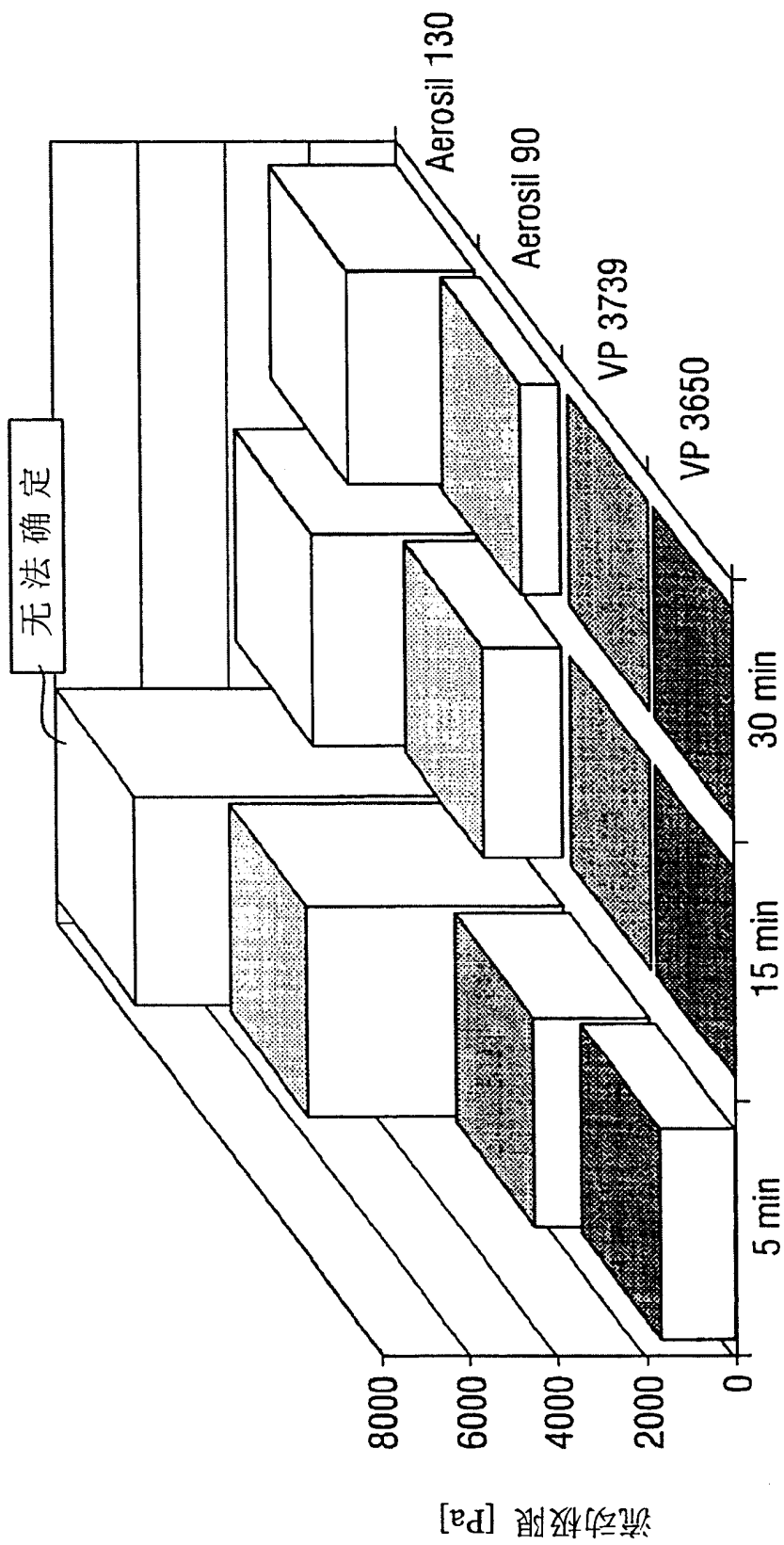


图 5 20% 二氧化硅在分散 5、15、30 分钟后的流动极限