

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680048386.7

[51] Int. Cl.

C01B 33/18 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

[43] 公开日 2009年2月4日

[11] 公开号 CN 101360682A

[22] 申请日 2006.11.24

[21] 申请号 200680048386.7

[30] 优先权

[32] 2005.12.20 [33] EP [31] 05112533.4

[86] 国际申请 PCT/EP2006/068889 2006.11.24

[87] 国际公布 WO2007/071526 英 2007.6.28

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.20

[71] 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

[72] 发明人 J·迈克 M·肖尔茨

M·罗施尼亚

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书1页 说明书22页 附图4页

[54] 发明名称

热解法二氧化硅

[57] 摘要

通过研磨 BET 表面积为 $200 \pm 25\text{m}^2/\text{g}$ 的热解法二氧化硅制备 BET 表面积为 $200 \pm 15\text{m}^2/\text{g}$ 、细度值小于 $30 \mu\text{m}$ 和 PCS 中值为 $65 \sim 85\text{nm}$ 的热解法二氧化硅, 以及含有这种二氧化硅的硅橡胶。

1. 热解法二氧化硅，其特征在于，其具有以下物化数据：

BET 表面积	$200 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$
细度值	小于 $30 \mu\text{m}$
PCS 中值	65~85 nm

2. 制备权利要求 1 的热解法二氧化硅的方法，其特征在于，对 BET 表面为 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 的热解法二氧化硅进行研磨。

3. 热解法二氧化硅在硅橡胶中作为填料的用途。

4. 硅橡胶配混物，其含有 0.5%~60wt%的具有以下特征物化数据的热解法二氧化硅：

BET 表面积	$200 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$
细度值	小于 $30 \mu\text{m}$
PCS 中值	65~85 nm

和 40%~99.5wt%的式 $Z_n \text{Si R}_{3-n} -\text{O}-[\text{Si R}_2 \text{O}]_x -\text{Si R}_{3-n} -\text{Z}'_n$ 的有机聚硅氧烷，

其中 R = 具有 1~50 个碳原子、未取代或被 O、S、F、Cl、Br、I 取代、在各种情况下相同或不同的烯基、烷氧基、芳基、肟基、乙酰氧基、烷基，和/或具有 40-10000 个重复单元的聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯腈的基团，

Z = OH、Cl、Br、乙酰氧基、氨基、胺氧基、肟基、烷氧基酰氨基、烯氧基、丙烯酰氧基或磷酸酯基团，有机基团可以携带至多 20 个碳原子，并且在各种情况下相同或不同，

Z' = 肟基、烷氧基、乙酰氧基、氨基、酰氨基，

n = 1-3，

x = 100-15000。

热解法二氧化硅

技术领域

本发明涉及热解法二氧化硅、其制备方法以及其用途。

背景技术

热解法二氧化硅(热解制备的二氧化硅)从 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 第 21 卷 464 页(1982)中是已知的。

例如,可以通过在氢和氧的混合物中燃烧可蒸发的硅化合物如四氯化硅来进行制备。

通常并广泛使用的是粉碎用于形成粗粉末(50-500 μm)、细粉末(5-50 μm)和更大细度(小于 5 μm)的材料。为进行全部粉碎任务,需要提供并操作多种技术和工业设备,所有设备都用于特定任务的具体情况。Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 第三版第 1 卷 616~638 页中对粉碎问题和不同机器进行了完善的综述。对于热解法二氧化硅,其初级粒子的平均直径(5-50 nm)明显低于通过机械粉碎所能够得到的。

在电子显微镜可以看到表面积为 200 m^2/g 的热解法二氧化硅的初级粒子和聚集体。

热解法二氧化硅的初级粒子和聚集附聚成更大的集合体,该集合体的尺寸通常与初级粒子尺寸成反比,或与比表面积成正比。附聚体的尺寸也随热解法二氧化硅被压紧的程度增大。

将这些附聚体保持在一起的粘合力相对较弱。然而,为均匀分布初级粒子和聚集体,或者为了得到附聚度低的粒子,当将这些附聚体加入液体体系中并分散开时,需要一定的剪切能量。取决于具体的应用领域,可以使用多种混合装置中的任一种进行分散,决定选择的因素不仅在于体系的粘度和极性,而且也有附聚强度和所需的均匀性。

使用简单的搅拌器机构如桨式搅拌器，通常不能满足直接加入少量二氧化硅，特别是当所涉及的体系粘度低时。然而，油漆和清漆制造者以及进行加工的那些人所感兴趣的是借助于极低能量输入的极简单的装置，在极短的时间内得到具有最优性能分布的二氧化硅，这种二氧化硅主要用作增稠剂和触变剂。

在桨式-搅拌器分散的情况下，粗二氧化硅附聚体未充分粉碎，因此对提高粘度和触变性的作用较小。该数据涉及到用 UP 树脂(不和聚酯树脂)作为分散介质。

通过在液体体系外分散，换句话说实际中在空气中进行分散，或通过常规方式的研磨来减小附聚体尺寸仅在有限程度上可行，因为在使用倾向于附聚的材料时，粉碎后原来的附聚态立即再次建立。在不迟于因机械作用而高度松散，以及以这种形式不容易进行发送及贮存的材料再次被压实后发生了这种作用。贮存时间也具有使新的附聚体变大的作用。

取自可分散二氧化硅分布状态的尺寸大小和分析变量、以及分散体的最大附聚尺寸(粒度)的数值为所谓 DIN 53203 细度值。

已知的过程可用于使热解法二氧化硅具有疏水性，在针盘式磨机中研磨，然后分级(US 2004/0110077 A1)。这种已知的二氧化硅被用作调色剂混合物中的外部添加剂。

具有 BET 表面积的亲水性热解法二氧化硅根据 DIN 说明，在 UP 树脂(不饱 和聚酯树脂，BASF 的 Ludepal P6，2%的分散体)中测量的细度值为 50~60。

如果这种热解法二氧化硅也被相对高度地压实(100~120 g/l)，那么其细度值也显著更高，具体而言大于 100，从而使得作为增稠剂和触变剂时需要额外的相当大的能量。

已知的过程是在针盘式磨机中研磨表面积为约 300 m²/g 的高度分散的二氧化硅。

对于未压实的二氧化硅，其达到的原始细度值是 25。

如果这种二氧化硅压实到 50 g/l，其细度值升至 30，在进一步压实到 75 g/l 的情况下，细度值升至约 40。

研磨过但未改性的二氧化硅被压实到 50 g/l 时，在贮存三个月的情况下，其

细度值为 50~60。

如果亲水性二氧化硅与 3wt%的疏水性二氧化硅混合，并且如果借助于空气喷射研磨机或针盘式研磨机研磨这种混合物，那么仅能根据现有技术来防止再附聚(EP 0 076 377 B1)。

在这种情况下，对于 BET 表面积为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的热解法二氧化硅而言，即使在压实到 73 或 107 g/l 后，也可实现 35 的细度值。

对于 BET 表面积为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的热解法二氧化硅而言，通过在研磨之前加入疏水性二氧化硅，在夯实密度为 28.1 g/l 时产生细度值 10，在夯实密度为 50 g/l 时产生细度值 15~20。

已知的热解法二氧化硅的缺点在于它们含有不需要的疏水性二氧化硅部分。

发明内容

本发明提供了一种热解法二氧化硅，其特征在于，其具有下面的物化数据：

BET 表面积 $200 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$

细度值 小于 $30 \mu\text{m}$

PCS 中值 65~85 nm

本发明还提供了一种制备本发明的二氧化硅的方法，其特征在于，研磨 BET 表面积为 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 的热解法二氧化硅。

在本发明的一个优选实施方案中，借助针盘式磨机或空气喷射研磨机进行研磨。

所述热解法二氧化硅的平均初级粒子大小为 $12 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ ，优选 12 nm。

在本发明另一个实施方案中，可以使用夯实密度为约 $50 \pm 10 \text{ g/l}$ 、优选 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的热解法二氧化硅。

在本发明的一个具体实施方案中，可以使用具有以下物化数据的热解法二氧化硅：

		AEROSIL® 200
对水的态度		亲水性
表观		白色粉末
BET 表面积 ¹⁾	m ² /g	200 ± 25
平均初级粒子大小	nm	12
夯实密度 ²⁾	g/l	约 50
离开供应厂时的干燥失重 ³⁾ (在 105°C 下 2 h)	%	≤ 1.5
燃烧失重 ⁴⁾⁵⁾ (在 1000°C 下 2 h)	%	≤ 1
pH ⁶⁾ (在 4% 的水分散体中)		3.7-4.7
SiO ₂ ⁷⁾	%	≥ 99.8
Al ₂ O ₃ ⁷⁾	%	≤ 0.05
Fe ₂ O ₃ ⁷⁾	%	≤ 0.003
TiO ₂ ⁷⁾	%	≤ 0.03
HCl ⁷⁾⁸⁾	%	≤ 0.025

1) 根据 DIN ISO 9277

2) 根据 DIN EN ISO 787-11、JIS K 5101/20 (未过筛)

3) 根据 DIN EN ISO 787-2、ASTM D 280、JIS K 5101/23

4) 根据 DIN EN 3262-20、ASTM D 1208、JIS K 5101/24

5) 基于在 105°C 下干燥 2 小时的物质

6) 根据 DIN EN ISO 787-9、ASTM D 1208、JIS K 5101/26

7) 基于在 1000°C 下煅烧 2 小时的物质

8) 燃烧损失的成分中的 HCl 含量

本发明中所用 BET 表面积 of Aerosil® 200 二氧化硅不同于已知表面积为 300 m²/g 的 Aerosil® 300, 差别不仅在表面尺寸方面, 而且在于初级粒子的平均尺寸方面。Aerosil® 300 的初级粒子平均大小为 7 nm。基于这些差别, 这些二氧化硅具有不同的性能。

本发明的热解法二氧化硅不含有疏水性部分。虽然如此, 但本发明的二氧化硅没有再附聚的倾向。细度值低于 30。

本发明的热解法二氧化硅可用作硅橡胶配混物中的填料。

硅橡胶配混物及热解法二氧化硅(AEROSIL®)在硅橡胶配混物中的用途是已知的(Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 卷 A 23, Rubber, 1, 221 及其后; Rubber 3, 3, 6 及其后; 卷 A 24, Silicones 57 及其后, 1993)。

由于热解法二氧化硅在有机硅密封物中具有优异的增稠作用(触变),这种增稠作用在用作粘接化合物时是需要的。

然而, 如果将硅橡胶配混物用作涂布材料, 那么需要的是低水平的增稠作用(US 6,268,300)。

在这两种情况下, 起决定性作用的是硅橡胶硫化橡胶的表面光学质量。因此, 本发明的目的是提供硅橡胶配混物, 其通过使用热解法二氧化硅作为填料而在硫化后表现出高等级的光学表面。

本发明提供硅橡胶配混物, 其含有按总质量计 0.5%~60wt%的具有以下特征物化数据的本发明的热解法二氧化硅:

BET 表面积	200 ± 15 m ² /g
细度值	小于 30
PCS 中值	65~85 nm
和	

按总质量计, 40%~99.5wt%的下式的有机聚硅氧烷:



其中 R = 具有 1~50 个碳原子、未取代或被 O、S、F、Cl、Br、I 取代、并且在各种情况下相同或不同的烯基、烷氧基、芳基、肟基、乙酰氧基、烷基, 和/或具有 40-10000 个重复单元的聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯腈的基团。

Z = OH、Cl、Br、乙酰氧基、氨基、胺氧基、肟基、烷氧基酰氨基、烯氧基、丙烯酰氧基或磷酸酯基团, 有机基团可以带有至多 20 个碳原子, 并且在各种情况下相同或不同。

Z' = 肟基、烷氧基、乙酰氧基、氨基、酰氨基,

n = 1-3,

x = 100-15000。

作为有机聚硅氧烷, 可以使用到目前为止已经或能够用作室温-交联(室温-硫化) (RTV)组合物基础的所有聚硅氧烷。它们可以例如由以下通式表示:



其中 x 、 R 、 Z' 和 Z 具有以下定义：

其中 $R =$ 具有 1~50 个碳原子、未取代或被 O、S、F、Cl、Br、I 取代、并且在各种情况下相同或不同的烯基、烷氧基、芳基、肟基、乙酰氧基、烷基，和/或具有 40-10000 个重复单元的聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯腈的基团。

$Z =$ OH、Cl、Br、乙酰氧基、氨基、胺氧基、肟基、烷氧基酰氨基、烯氧基、丙烯酰氧基或磷酸酯基团，有机基团可以带有至多 20 个碳原子，并且在各种情况下相同或不同。

$Z' =$ 肟基、烷氧基、乙酰氧基、氨基、酰氨基，

$n = 1-3$

$x = 100-15000$ 。

在上式的硅氧烷链内和/或沿硅氧烷链还可以存在经常仅作为杂质的二有机硅氧烷单元形式的其他硅氧烷单元，例如式 $RSiO_{3/2}$ 、 $R_3O_{1/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 的那些， R 在各种情况下具有上述定义。这些其他硅氧烷单元的量应该不超过 10 mol%。

定义为烷基的 R 的实例例如是甲基、乙基、丙基、己基和辛基；可能的烯基是乙烯基、烯丙基、乙基烯丙基和丁二烯基；作为芳基，可以使用苯基和甲苯基。

取代的烃基 R 的实例具体是卤代烃基，如 3,3,3-三氟丙基、氯苯基和溴甲苯基；和氰基烷基，如 β -氰基乙基。

作为基团 R 的聚合物的实例是通过碳与硅连接的聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯腈的基团。

由于更易于接近，基团 R 的主要部分由甲基构成。其他基团 R 尤其是乙烯基和/或苯基。

特别是在无水下储存稳定、并在室温进入水后硫化成弹性体的配制物存在时， Z 和 Z' 是可水解的基团。这种基团的实例是乙酰氧基、氨基、胺氧基、烯氧基(例如 $H_2C = (CH_3CO-)$)、酰氧基和磷酸酯基团。主要由于更易于接近，优选的基团 Z 是酰氧基，具体是乙酰氧基。然而，使用例如肟基团如式 $-ON=C(CH_3)$ (C_2H_5)的那些作为 Z 也实现了优异的结果。可水解的原子 Z 的实例是卤和氢原

子；烯基 Z 的实例具体是乙烯基。

本发明中所使用的有机聚硅氧烷的粘度应 25°C 下应不超过 500000 cP，优选在 25°C 下为 150000 cP。相应地，值 x 优选应不超过 40000。

可以使用的有机聚硅氧烷的实例例如是从 GE Bayer Silicones 得到的有机硅聚合物 E50 (α,ω -羟基二甲基甲硅烷氧基聚二甲基硅氧烷)或 M50 (α,ω -羟基二甲基甲硅烷氧基聚二甲基硅氧烷)。

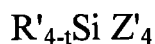
还可以使用不同有机聚硅氧烷的混合物。

可以利用任何所需的已知方法将这些有机聚硅氧烷与热解法二氧化硅以及本发明配制物需要时的其他成分混合，例如在机械混合装置中。不管其中加入各混合组分的顺序如何，都可以极快速和容易地完成混合。

优选地，按照能硫化成弹性体的配混物总重量计，本发明的热解法二氧化硅的用量为 0.5%~60wt%，优选 3%~30wt%。

如果在含有反应性末端单元的二有机聚硅氧烷中存在的唯一反应性末端单元是具有 Si-键合羟基的那些，那么就使这些二有机聚硅氧烷交联。交联可以借助于在空气中存在的水、在适合时再加入水和交联剂以常规方式完成。这里，例如可以任选在缩合催化剂的存在下，以已知的方式使用 GE Bayer Silicones 的硅橡胶 Silopren 交联剂 3034 乙基三乙酰氧基硅烷进行交联。用于本发明所有配制物的适宜催化剂例如同一个制造商的硅橡胶催化剂 DBTA，或 162 型的二乙酸二丁基锡或二月桂酸二丁基锡。

在本发明的硅橡胶配混物的一个特定变体中，还可以存在按配混物总重量计 0.5%~20 wt%、优选 2%~10wt%的以下交联剂：



其中 R = 具有 1~50 个碳原子，未取代或被 O、S、F、Cl、Br、I 取代、在各种情况下相同或不同的烷基、烷氧基、乙酰氧基、肟基、芳基、烯基，和/或具有 5-5000 个重复单元的聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯腈基团，

Z' = OH、Cl、Br、乙酰氧基、肟基、氨基、胺氧基、烯氧基或磷酸酯基团，有机基团可以带有至多 20 个碳原子，在各种情况下相同或不同，和

t = 3 或 4。

所有重量数据均基于硅橡胶配混物的总量。

上式硅烷的实例是乙基三乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、异丙基三乙酰氧基硅烷、异丙氧基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、甲基三(二乙基氨基氧基)硅烷、甲基三(环己基氨基)硅烷、甲基三(二乙基磷酸)硅烷和甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷。

当然，除了有机聚硅氧烷、疏水化的二氧化硅、交联剂和交联催化剂之外，本发明的配制物在需要时还可含有可被硫化成弹性体配混物中最常使用或经常使用的填料。这种物质的实例是表面积小于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的填料，如粗石英粉末、高岭土、层状硅酸盐、粘土矿物、硅藻土、另外的硅酸锆和碳酸钙、及未处理的热解生成的二氧化硅、有机树脂如聚氯乙烯粉末、有机聚硅氧烷树脂、纤维填料如石棉、玻璃纤维、以及有机颜料、可溶染料、芳香剂、腐蚀抑制剂、硫化延迟剂如苯并三唑，及增塑剂如用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷。

任选地，本发明的 RTV 1K [一种组分]硅橡胶配混物可以含有 0.1%-20wt%、优选 0.1%-15wt%、特别优选 0.1%-10wt% (按配制物总量计)的水粘合物质。适用于此目的的物质例如是羧酸酐，例如乙酸酐或马来酸酐，和/或碳酸酯，例如碳酸二乙酯、碳酸乙酯，和/或烯氧基化合物和/或缩酮，如二甲基二氧戊环(dimethyldioxolane)。可以使用这些物质中的一种或多种。

此外，所述硅橡胶配混物可以含有 0.01%~99.5wt%的未官能化的聚硅氧烷。这里可以使用已经列出过的聚硅氧烷，只要它们未被官能化即可。一种适合的未官能化的聚硅氧烷是例如 GE Bayer Silicones 的 Baysilone oil M1000 (聚二甲基硅氧烷)。

此外，硅橡胶配混物可以含有金属 Pt、Sn、Ti 和/或 Zn 的 0.01%~6wt%的有机或无机化合物作为催化剂、和/或 0.01%~6wt%的抑制剂、和/或 0.01%~6wt%的杀真菌剂和/或杀菌剂、和/或 0.01%~6wt%的粘合促进剂(例如，GE Bayer Silicones 的硅橡胶粘合促进剂 3001，其组成是：二叔丁氧基二乙酰氧基硅烷)。作为杀真菌剂/杀菌剂，例如可以使用异噻唑啉酮、Vincin 或苯并异噻唑啉酮。

本发明的硅橡胶配混物可用作选自室温硫化单组分(1K RTV)硅橡胶密封物

和自调平(self-levlling)室温-交联硅橡胶配混物(1K RTV)组群的硅橡胶体系。

该硅橡胶配混物可以用作连接配混物、窗口密封物、机动车辆、运动设备和家用器具的密封物、耐热密封物、防漏油和耐化学品密封物、耐水蒸汽密封物及电气和电子用具中的密封物。

该硅橡胶配混物可用作纺织品如鞋带(lace tape) (防滑)、以及织物材料如织造玻璃织物或织造尼龙织物的涂层材料。

本发明的硅橡胶配混物的硫化橡胶优选具有高等级表面。

具体实施方式

实施例:

1. 制备本发明的热解法二氧化硅

通过使用计量天平将市售 AEROSIL® 200 (装袋产品)定量放入所用研磨机中, 并进行研磨, 以制备本发明的实施例。Aerosil® 200 的物化性能列于以下表 1 中。

表 1

所采用的热解法二氧化硅

		AEROSIL® 200
对水的态度		亲水性
表观		白色粉末
BET 表面积 ¹⁾	m ² /g	200 ± 25
平均初级粒子大小	nm	12
夯实密度 ²⁾	g/l	约 50
离开供应厂时的干燥失重 ³⁾ (在 105°C 下 2 h)	%	≤ 1.5
燃烧失重 ⁴⁾⁵⁾ (在 1000°C 下 2 h)	%	≤ 1
pH ⁶⁾ (在 4% 的水分散体中)		3.7-4.7
SiO ₂ ⁷⁾	%	≥ 99.8
Al ₂ O ₃ ⁷⁾	%	≤ 0.05
Fe ₂ O ₃ ⁷⁾	%	≤ 0.003
TiO ₂ ⁷⁾	%	≤ 0.03
HCl ⁷⁾⁸⁾	%	≤ 0.025

- 1) 根据 DIN ISO 9277
- 2) 根据 DIN EN ISO 787-11、JIS K 5101/20 (未过筛)
- 3) 根据 DIN EN ISO 787-2、ASTM D 280、JIS K 5101/23
- 4) 根据 DIN EN 3262-20、ASTM D 1208、JIS K 5101/24
- 5) 基于在 105°C 下干燥 2 小时的物质
- 6) 根据 DIN EN ISO 787-9、ASTM D 1208、JIS K 5101/26
- 7) 基于在 1000°C 下煅烧 2 小时的物质
- 8) 燃烧损失的成分中的 HCl 含量

使用针盘式磨机(Alpine 160Z, 转子直径 160 mm)或空气喷射研磨机(研磨室直径: 240 mm, 研磨室高度: 35 mm)进行实验。制备用的各参数列于表 2。

用软管过滤器(过滤器面积: 3.6 m², 过滤器材料: 织造尼龙织物)分离研磨的产物。在进一步实验中, 使用市售装袋机将得到的研磨产物包装进市售袋中。

在进一步实验中, 在码垛堆集(palletization)之前, 使用适于此目的的工业常规方法将包装有研磨产物的袋子调平。

表 2:

本发明的二氧化硅的制备

名称	研磨机*	GA**量 [m ³]	GA**压力 [bar]	IA***量 [m ³]	IA***压力 [bar]	计量 [kg/h]	装袋	调平
实施例 1	AJ	11.8	1.0	6.8	1.2	10	否	否
实施例 2	AJ	11.8	1.0	6.8	1.2	10	是	否
实施例 3	AJ	11.8	1.0	6.8	1.2	10	是	是
实施例 4	AJ	27.3	3.5	15.8	3.7	10	否	否
实施例 5	AJ	27.3	3.5	15.8	3.7	10	是	否
实施例 6	AJ	27.3	3.5	15.8	3.7	10	是	是
实施例 7	PD	-	-	-	-	10	否	否
实施例 8	PD	-	-	-	-	10	是	否
实施例 9	PD	-	-	-	-	10	是	是
实施例 10	PD	-	-	-	-	20	否	否
实施例 11	PD	-	-	-	-	20	是	否

AJ* = 空气喷射研磨机

PD = 针盘式磨机

GA** = 研磨空气

IA*** = 注射机空气

表3

本发明制备的二氧化硅的物化数据

名称	BET 比表面积 [m ² /g]	pH	夯实密度 [g/l]	细度值 [μm]	PCS 中值 [nm]
比较例 1	197	4.1	46	40	86
实施例 1	197	4.1	24	25	74
实施例 2	198	4.1	48	25	65
实施例 3	199	4.1	62	30	72
实施例 4	200	4.1	22	23	68
实施例 5	200	4.1	41	<20	73
实施例 6	199	4.1	63	25	75
实施例 7	197	4.1	21	30	73
实施例 8	198	4.1	47	20	65
实施例 9	198	4.2	52	20	71
实施例 10	199	4.1	18	25	75
实施例 11	198	4.1	49	25	65

基于基本上相同的 195~202 m²/g、优选 198~200 m²/g 的比表面积和没有变化的 pH 值,本发明的二氧化硅表现出比原料二氧化硅更低的细度值和更小的中值。

令人惊讶的是,即使因为装袋或装袋/调平,通过夯实密度也证实,在压实情况下也保持了更低的细度值和更小的中值。

在一些情况下,夯实密度实际上比所用的氧化物高。这表明本发明的氧化物在相同或更高的压实下,表现出更低的细度值和更小的中值。

表4
用TEM显微照片分析测定粒径

名称	DN [nm]	DA [nm]	DV [nm]	D50 (N) [nm]	D50 (g) [nm]	总范围 [nm]
比较例	13.838	17.513	22.372	13.043	15.010	6.180-45.740
实施例 1	11.528	12.536	13.086	11.013	12.473	5.260-25.500
实施例 4	12.467	13.436	13.873	12.302	13.278	5.260-22.740
实施例 5	13.517	17.150	21.747	13.111	14.713	6.180-45.740
实施例 8	12.551	14.147	15.429	11.684	13.173	6.180-34.700
实施例 9	12.503	20.450	28.401	11.195	35.586	5.260-45.740
实施例 10	13.240	14.242	14.990	12.565	13.657	7.100-42.060

DN = 粒径, 算术平均值

DA = 粒径, 按表面积平均

DV = 粒径, 按体积平均

D50 (N) = 中值, 数量分布

D50 (g) = 中值, 重量分布

本发明的热解法二氧化硅的 D50 (g) (即中值, 重量分布) 可以为 12~14 nm, 优选 12.473~13.278 nm。粒子的总范围可以是 5.260~34.700 nm, 优选 5.260~22.740 nm。

图 1~4 表明当考虑重量分布时, 本发明的二氧化硅没有大于 40 nm 范围的粒子(参照图 4)。

本发明二氧化硅的粒径的算术平均值 DN 可以为 11.5~13.5 nm。

按表面积平均的粒径 DA 可以是 12.5~17.2 nm。

按体积平均的粒径 DV 可以是 13.0~21.7 nm。

中值 D50 (A) (数量分布) 可以是 11.0~11.7 nm。

特征物化数据的测定

BET 表面积

BET 表面积根据 DIN ISO 9277 测定。

夯实密度

夯实密度根据 DIN EN ISO 787-11 测定。

夯实密度测定原理:

夯实密度(之前夯实体积)等于在预定条件下在夯实体积计中夯实后, 粉末的质量与体积之比。根据 DIN EN ISO 787-11, 夯实密度记作 g/cm^3 。然而, 由于氧化物的夯实密度极低, 因此这里将该值记作 g/l 。此外, 省略了夯实过程的干燥和过筛以及重复。

夯实密度测定用的装置:

夯实体积计

测量圆筒

实验室天平(读数精确度 0.01 g)

夯实密度测定程序:

将 200 ± 10 ml 氧化物装到夯实体积计的测量圆筒中, 使得没有残余空间并且表面水平。

测量装入的样品的质量，精确到 0.01 g。将含有样品的测量圆筒插入夯实体积计的圆筒固持器中，并夯实 1250 次。

读出夯实氧化物的体积，精确到 1 ml。

夯实密度测定的分析：

$$\text{夯实密度 (g/l)} = \frac{\text{g原始质量} \times 1000}{\text{ml体积读数}}$$

pH

测定 4% 的水分散体中的 pH。

pH 测定用的试剂：

蒸馏水或去离子水，pH > 5.5

缓冲溶液 pH 7.00 pH 4.66

pH 测定用的装置：

实验室天平(读数精确度 0.1 g)

玻璃烧杯，250 ml

磁力搅拌器

磁力棒，长度 4 cm

复合 pH 电极

pH 计

移液管，100 ml

测定 pH 用的程序：

改进 DIN/ISO 787/IX 进行测定。

校准：在 pH 测量之前，使用缓冲溶液校准 pH 计。如果相继进两次或更多次测量，一次校准就足够。

在 250 ml 玻璃烧杯中使用移液管混合 4 g 氧化物和 96 g (96 ml) 水，并使用磁力搅拌器搅拌(速度约 1000 min^{-1})混合物 5 分钟，浸渍 pH 电极。

关闭搅拌器，静置 1 分钟后，读取 pH。结果记录到十分位。

细度值

原理:

分散度决定了用 Aerosil 增稠的液体的性能。测量细度值用于分析分散度。细度值指边界层厚度，低于这种厚度时，在涂布样品的表面上可以看到粒子或聚集体。

用刮刀在槽中涂布样品，槽一端的深度是最大 Aerosil 粒子直径的两倍，并在另一端稳定地减小到 0。在表明槽深度的标尺上，读出以微米计的深度值，由于粘合剂体系表面上小块或擦痕的原因，低于该值时可以看到相对大量的 Aerosil 粒子。读取的数值是体系的细度值。

装置和试剂:

Hegmann 细度计，深度为 100-0 微米。

含有 2% Aerosil 的聚酯树脂分散体，根据测试指示 0380 制备。

步骤:

将细度计台置于平坦防滑表面上，仅在测试之前擦拭清洁。Aerosil 分散体必须没有气泡，将其涂在槽的最深点，使得其在槽的边缘流动。然后用手控制刮刀，垂直于细度计台，与其纵向边缘成直角地，温和地施加压力以便将其放置在放有分散体的槽端部。然后通过上台而缓慢均匀地拉动刮刀，将分散体涂在槽中。涂布分散体后，在不迟于 3 秒内读取细度值。

从上方以 20-30°的倾斜角(对于表面)观察展开的分散体的表面(槽的横向)。将所述台置于光线下，使得展开的分散体的表面结构清晰可见。

在标尺上读取的细度值是由于表面上小块或擦痕的原因，低于该微米数值时可以看到相对大量的 Aerosil 粒子的值。在这里没有考虑到随机出现的个别小块或擦痕。

在各种情况下在新展开的分散体上至少分析两次粒度。

评价:

从测量的值算出算术平均值。

基于这种体系的微米级细度值及 FSPT 单元和 Hegmann 单元间的关系如下:

$$B = 8 - 0.079 A$$

$$C = 10 - 0.098 A = 1.25 B$$

在此关系中：

A = 微米的细度值

B = Hegmann 单元中的细度值

C = FSPT 单元中的细度值

借助 PCS 的粒径测定

目的：

以下描述的分析方法借助分散体中的分散相(大多数固体粒子)的光子相关光谱(PCS, 动态光散射)测定粒度分布。该方法特别适于测定尺寸为亚微米范围(10 nm~3 μm)的粒子和其聚集体。

一般说明, 理论：

借助 PCS 的粒径测定的基础是 Stokes-Einstein 方程, 其证实粒子的粒度(通过被称作流体力学直径的 $d(H)$ 表达)和扩散系数 D 间的关系：

$$d(H) = kT/3 \eta \cdot \Pi D$$

很显然, 通过粒子的布朗运动和相反的流动阻力间的平衡力可以推导出此方程。从此方程也很显然的是, 其参数必须是已知的或是常数: 分散介质的粘度 η 和温度 T 。如果保证了这一点, 则通过测定扩散系数就可计算出流体力学直径。以其他术语表达就是: 大粒子移动慢, 小粒子移动快。

通过激光束的散射光强度波动可以监测粒子在分散体中的移动。如果快速移动存在, 则强度波动较小; 移动越慢, 粒子产生的波动越大。通过数学计算, 如 Fourier 变换或自相关函数, 可以从平均恒定的散射光信号的波动图案推断粒子分布。

最简单情况假设是单分散分布。如果相对于相关时间绘制自相关函数的对数, 那么通过最佳拟合线的斜率可以得到平均扩散常数。这种评价形式称作"累积量分析"。实际上, 这种关系经常是非线性的, 因为存在的分布实际上不是单分散的。作为分布宽度的量度, 通过使用三次多项式而不是直线定义了多分散指数"PI"。"PI"为 $PI = 2c/b^2$, 其中 b 和 c 是二次项和三次项的系数。

然而，为了测定体积加权或质量加权平均值，必须考虑 Mie 理论(综合散射光理论)，其中假设知道粒子和分散介质的折光指数。为从强度波动得到更多信息，数学上可以采用例如一种(或多种)对数正态分布之外的分布。实现这种目的的已确立方法是所谓的"Contin"分析，其包括不对称分布和多峰分布。

由于对流体动力学直径的定义源于对粒子是球形的假设，因此在非球形粒子的情况下，得到的测量结果必须总是被理解成等效球形直径。这意味着所假设的直径是在测定时导致与非球形粒子有相同强度波动的球体的直径。因此，流体动力学直径只能与"实际尺寸"有间接关系。

测量的前提条件、限制:

不同仪器的散射光几何结构对测量造成了技术限制。常规的 PCS 仪器例如 Malvern Zetasizer 3000 仪器使用 90°角度的散射光。为了排除会曲解结果的多重散射，测量时的样品必须使这种几何结构高度稀释。指示值是 0.001%-0.01wt% 的浓度。显然，测量时分散体应该半透明，并必须仅有轻微混浊。其他几何结构也允许使用较高浓度。因此取决于粒子类型(粒子密度、形态)，可以在浓度即使为 0.5%~30wt% 时进行测量。为此，例如，Horiba LB 500 仪器使用背面散射光学系统，其中单重散射和多重散射的比基本上恒定，因而可以不予考虑。在选择性 3D 交互相关技术时，可以通过使用两个独立的激光束除去多重散射光部分。然而，如果使用高浓度，可以观察到进一步限制：扩散常数的测定假设粒子自由移动，在高浓度时不再是这种情况。为此，在采用允许使用较高浓度的仪器时，应该按常规来测量稀释的系列。

借助 PCS 测定粒度分布需要知道以下物理参数：

分散体的温度

在 Zetasizer 3000 情况下，用 Peltier 元件调节样品固持器的温度(25°C)，并在测量中保持温度不变。为排除单元中的对流移动这点很重要，而对流移动与粒子的自由移动叠加。用 Horiba LB500 测量单元内的温度，并用温度作为分析的量度。

分散介质的粘度

在高度稀释的体系时，这不是重要的，因为在这种情况下 25°C 时纯溶剂的粘度例如是众所周知的。然而，必须确保使用正确的粘度来进行计算。

粒子和分散介质的折光指数

这些数字仅对于体积加权评价是必须的。对于测定累积量分析(zave, PI)，这些细节并不重要。对于标准体系而言，存在列为表格的数值(参见仪器手册)；然而，在例如表面改性物质的情况下，如果不能精确地知道折光指数，应该注意到这种可能的误差源，并且在这种情况下应该仅使用累积量分析。

此外，必须满足以下的前提条件：

分散体必须稳定至不沉降。在单元中沉降不仅在粒子中产生额外的移动(见上)，而且也改变测量中的散射光强度。此外，其消耗在单元底部积累的较大粒子的分散体。为此，在测量中应监测散射光强度("计数率")。如果计数率不稳定，那么结果也不应该用来进行解释。这种限制是为何 PCS 的测量上限取代决于粒子和分散介质的密度差的原因。

为稀释分散体以测量浓度，需要使用极干净的无尘溶剂(通常水)。对于测量小粒子和在高度稀释的分散体中进行测量，这是特别重要的。

仪器：

Malvern Zetasizer 3000 HSa 仪器

对于水分散体，一次性单元 10 × 10 × 48 mm (例如 Sarstedt Ref. 67.754)，或对于含溶剂分散体，玻璃单元 10 × 10 × 48 mm。

玻璃烧杯

注射器(20 ml)

一次性过滤器 200 μm (例如 Macherey-Nagel Chromafil A-20/25, 纤维素混合酯)

一次性吸液管

软件，设置

使用计算机程序控制 Malvern Zetasizer 3000 HSa 仪器，并也用来评价测量

信号，以及保存和打印结果。参见手册操作程序。

在每一次测量之前，必须在软件内进行如下设置：

输入粒子和介质的折光指数(见上)

输入分散介质的粘度(见上)

样品的名称和说明

结果保存的路径和文件

此外，以下面的设置为标准，并且通常未变化：

进行 10 次测量，形成一个系列，其平均值作为结果。

每个样品进行 3 次测量。

在每次测量之间的等待时间为 1 分钟(恒温)。

衰减器"自动" (仪器自动将信号强度衰减 128 倍，从而不必制备精确样品)。

数据分析"Contin"

其他设置：膨胀 1.20；加权"二次"；尺寸范围"自动"；点选择"自动"，切断 0.01；光学性能 0.00，中心真实 1.6，中心图像 0；Mark-Houwink 参数 A 0.5 cm²/s，K 0.000138。

步骤：

样品制备：

使用注射器通过 200 μm 过滤器过滤 20 ml 纯溶剂(通常完全去除矿物质的水)，然后加入干净无尘的玻璃烧杯中。如果测量时的分散体为酸性或碱性，那么使用相应调节的去矿物质水，以防止稀释分散体时 pH 骤变。然后使用一次性吸液管将一滴分散体加到溶剂中，温和旋流玻璃烧杯一段时间，直到这滴分散体均匀分散，形成了略微混浊的溶液。使用第二个一次性吸液管将溶液加到单元中，密封单元并固定在仪器的单元固持器上。

仪器准备

打开仪器和相连的计算机，启动相关的测量程序。在打开仪器之后必须等一会，因为首先激光和 Peltier 元件必须到达操作温度。因此，通常仅在长时间停下来(几天)才关闭仪器。

测量和评价:

在测量开始时, 首先必须输入样品参数和样品名称, 并选择保存测量的文件。通过按"Go"钮开始实际测量。然后比较三次测量的结果。当匹配良好, 通过选择菜单项"View -> New plot -> Volume", 选择一次测量并表示成体积加权分布。选择"Copy -> Table as Text"通过剪贴板将结果转换成 Excel, 使用宏转换成报告文件(XLS)。按此方式产生的 Excel 文件保存在服务器中。

如果个别测量值不匹配, 那么进行重复测量。如果很明显在测量中计数率有突然波动, 那么不评价结果, 在适合时通过不同方法进行粒径测量。

II. 硅橡胶配混物

实施例 13~16

在快速混合器中测定有机硅硫化橡胶的表面性能的实验, 配方如下:

62%	聚合物 E 50	31.0 g	
25%	Oil M 1000	12.5 g	
1%	炭黑	0.5 g	
			15 s 2500 min ⁻¹
4%	交联剂	2.0 g	
			15 s 2500 min ⁻¹
8%	二氧化硅	4.0 g	
			2 × 30 s 500 min ⁻¹
1 滴	二月桂酸二丁基锡		2 × 60 s 2500 min ⁻¹

向用盖子拧紧密封聚乙烯烧杯中加入 31 g (62%) α,ω -羟基二甲基甲硅烷氧基聚二甲基硅氧烷(E 50, GE Bayer Silicones)。随后加入 12.5 g (25%) α,ω -三甲基甲硅烷氧基聚二甲基硅氧烷(M1000, GE Bayer Silicones)。加入 0.5 g (1%) 炭黑(Printex 3, Degussa AG)后, 混合物在快速混合器中在 2500 rpm 下混合 15 秒。

然后将 2.0 g (4%)乙基三乙酰氧基硅烷(AC 3034, GE Bayer Silicones)加入该混合物中, 在 2500 rpm 下在快速混合器中混合各组分 15 秒。随后在 2500 rpm 下在快速混合器中混合 4.0 g (8%)热解法二氧化硅 30 秒, 或分两步混合(2×15 秒)。剥下粘到内壁上的材料, 然后再在 2500 rpm 下混合配料 30 秒。加入 1 滴 (0.01%)二月桂酸二丁基锡, 然后在 2500 rpm 下在快速混合器中混合 120 秒。用涂布杆涂布由此得到的有机硅配制物, 并在环境空气中室温下硫化 24 小时。在学校级系统上检测并评价硫化橡胶的表面:

等级: 1 - 极好, 2 = 良好, 3 = 满意, 4 = 不满意, 5 = 有缺陷

当硫化橡胶没有缺陷或没有未分散的粒子时为等级 1。

对于等级 2, 仅看到极少的缺陷。

对于等级 3, 缺陷更多些。

对于等级 4, 可见缺陷的数量使得表面的表观在技术应用上不可接受。

等级 5 也同样, 只是更多而已。

当本发明的二氧化硅用于实施例 3、6 和 9, 令人惊讶的是, 与标准材料相比, 所述有机硅硫化橡胶具有良好的表面性能。

含有标准材料的有机硅硫化橡胶仅表现出不令人满意的表面, 这也在意料之中, 因为出于精确的原因, 具有高表面积的二氧化硅通常不能用于有机硅密封物中。

表 5: 实验 13-16

实验号	氧化物	屈服点[Pa]	粘度 $D = 10 \text{ s}^{-1}$ [$\text{Pa}^* \text{s}$]	表面 [等级]
13	比较例	521	158	4.0
14	实施例 3	475	141	2.0
15	实施例 6	411	120	2.0
16	实施例 9	438	146	2.5

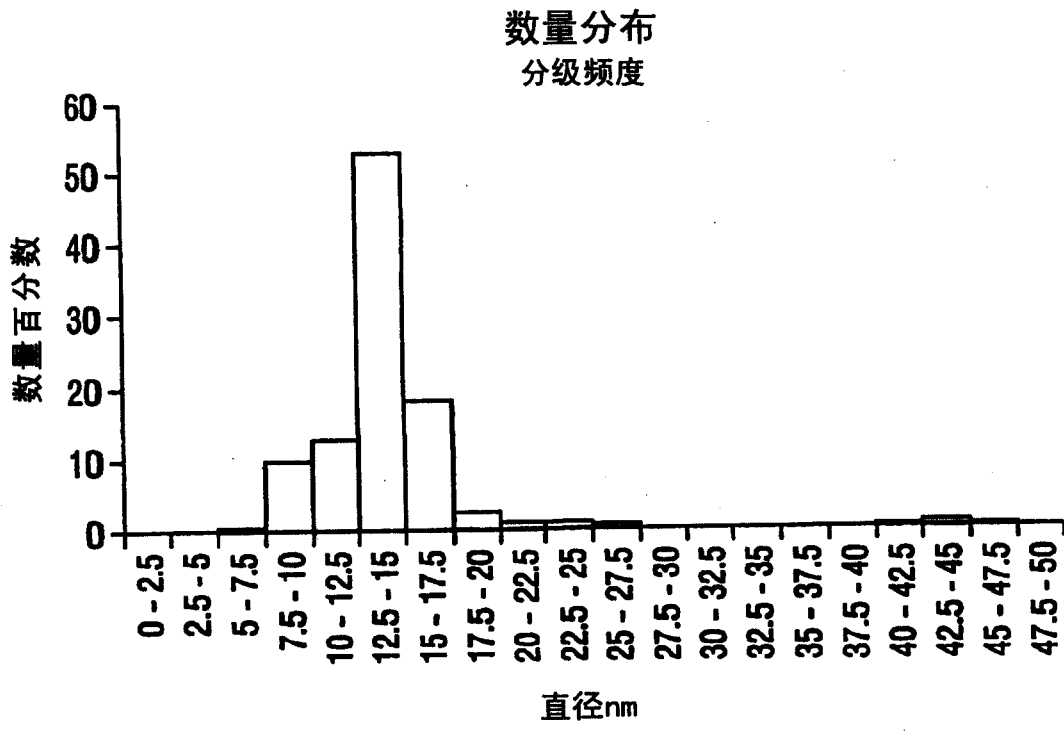


图1

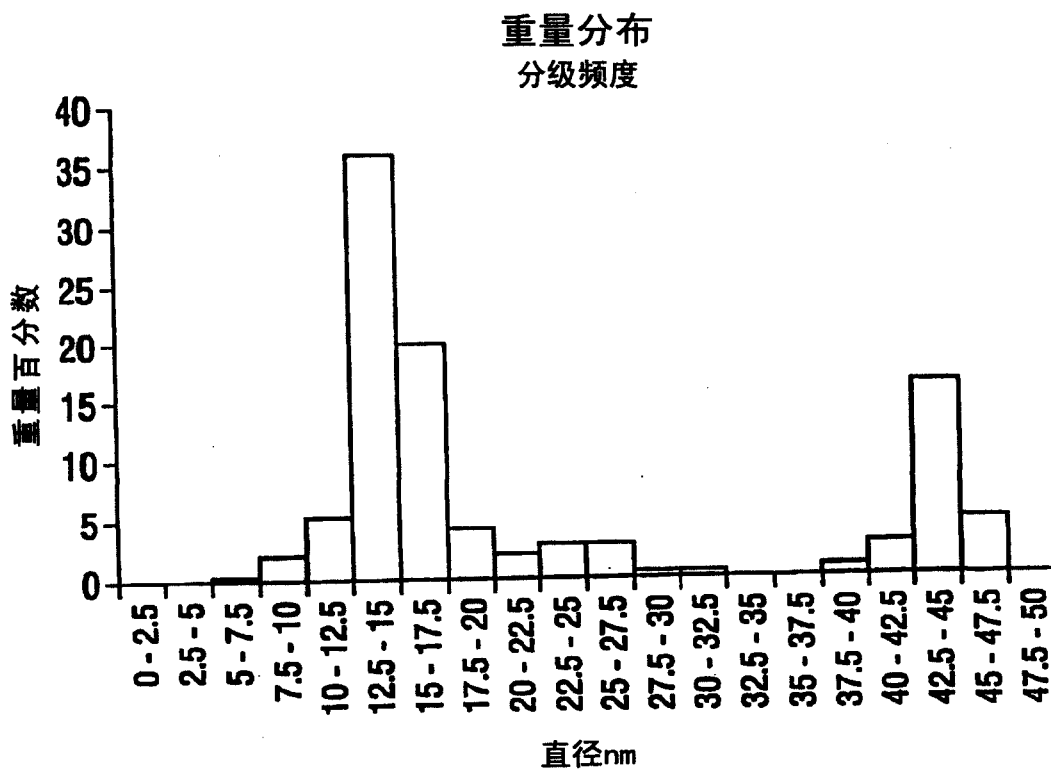


图2

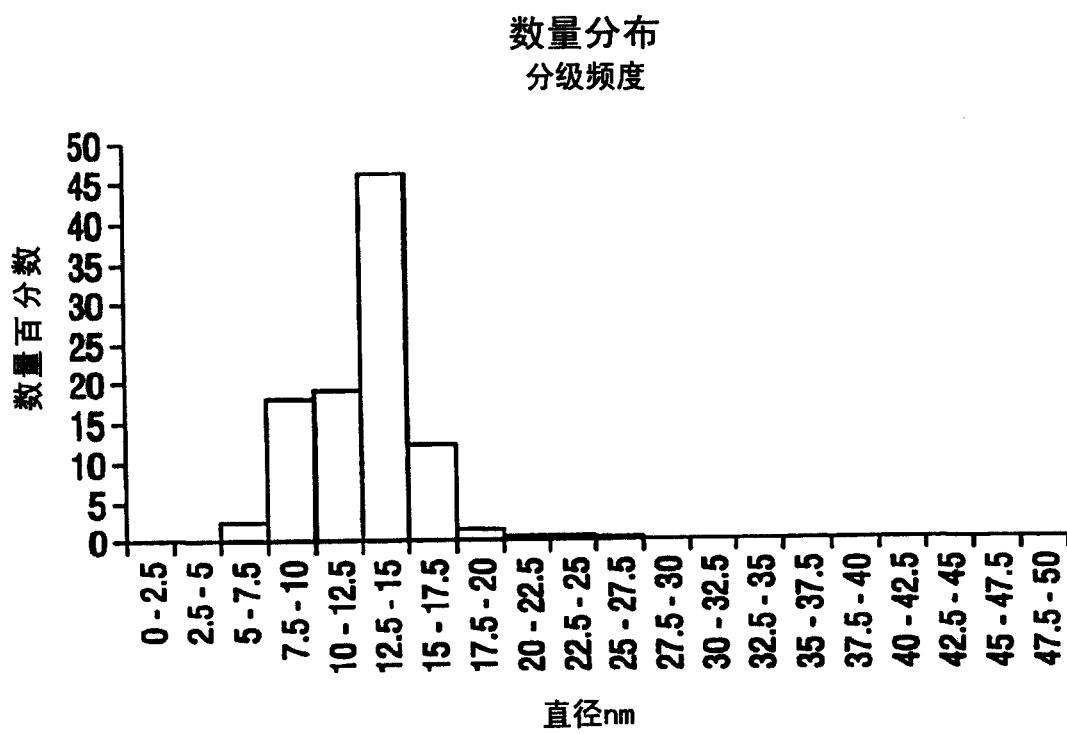


图3

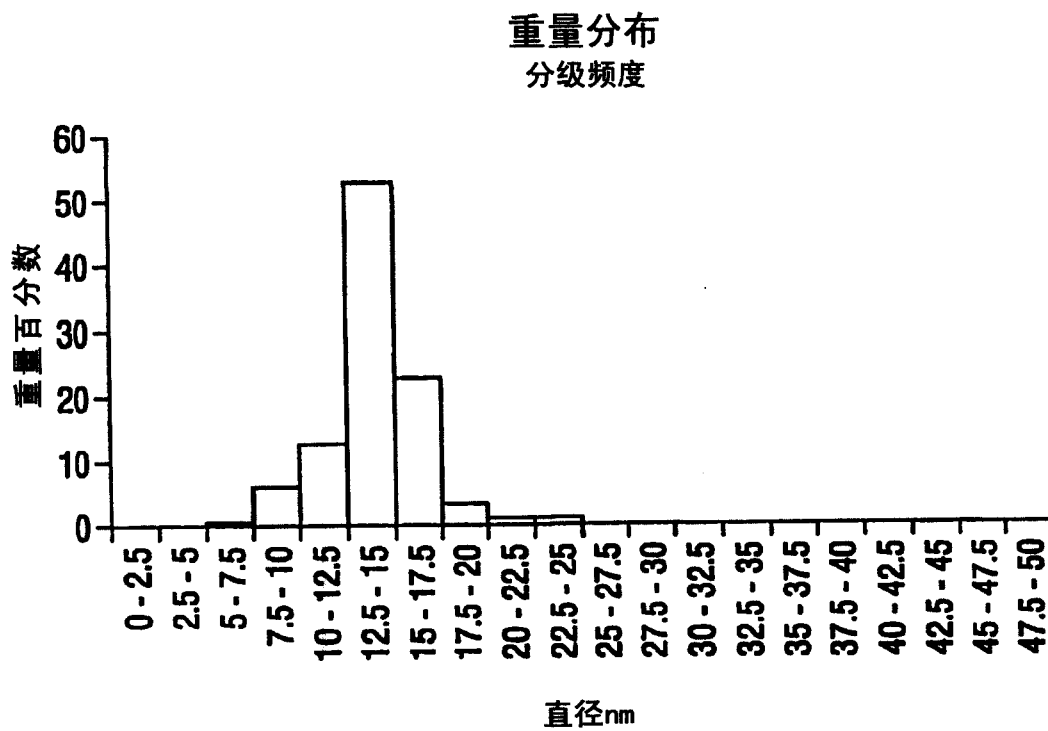


图4