



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77113 (13) C2
(51) МПК
C08L 83/04 (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СИЛІКОНОВИЙ КАУЧУК

1

(21) а200503370
(22) 19.08.2003
(24) 16.10.2006
(86) РСТ/ЕР2003/009146, 19.08.2003
(31) 102 42 798.4
(32) 14.09.2002
(33) DE
(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.
(72) Шольц Маріо, DE, Мангольд Хельмут, DE
(73) ДЕГУССА АГ, DE
(56) DE 44 42 158 A, 01.06.1995
US 6 328 944 B1, 11.12.2001
EP 0 890 602 A, 13.01.1999
(57) 1. Силіконовий каучук, який відрізняється тим, що містить як наповнювач пірогенний кремнезем, аерозольно легований калієм.

2

2. Силіконовий каучук за п. 1, який відрізняється тим, що наповнювач являє собою оксид, який може бути одержаний пірогенно шляхом полум'яного окислення або полум'яного гідролізу та який легований від 0,000001 до 40 мас. % легуючою речовиною, причому площа поверхні легovanого оксиду за методом БЕТ складає від 10 до 1000 м²/г та ДБФ-абсорбція пірогенного оксиду не виявляється або є меншою ніж 85% нормального значення для цього пірогенного кремнезему.
3. Силіконовий каучук за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що являє собою LSR силіконовий каучук.
4. Силіконовий каучук за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що являє собою HTV силіконовий каучук.

Винахід відноситься до силіконового каучуку, способу його одержання та його використання.

Відоме використання гідрофобного пірогенного кремнезему як наповнювача у силіконовому каучуку [DE 19943666 A1].

В документі [US 6,331,588] описаний LSR силіконовий каучук, який містить пірогенний кремнезем як наповнювач.

Для того, щоб уникнути небажаного впливу силанольних груп на механічні властивості силіконового каучуку, необхідно, відповідно до [US 6,331,588], надати поверхні пірогенного кремнезему гідрофобності.

Відповідно до прототипу, у випадку LSR (рідкого силіконового каучуку), будь-якому гідрофобному кремнезему надаються гідрофобні властивості in situ та одночасно з тим, його піддають впливу дуже високим зусиллям зсуву з тим, щоб в'язкість та границя текучості могли бути більш низькими, або кремнезем, якому вже були надані гідрофобні властивості, піддають впливу дуже високим зусиллям зсуву з тієї ж причини.

У винаході пропонується силіконовий каучук, який характеризується тим, що він містить як наповнювач пірогенний кремнезем, аерозольно легований калієм.

В одному з втілень винаходу, наповнювач являє собою оксид, який одержаний пірогенним шляхом за допомогою полум'яного окислення, краще - полум'яним гідролізом та який легований від 0,000001 до 40 мас.% калію, причому площа поверхні оксиду за методом БЕТ складає від 10 до 1000 м²/г, та ДБФ-абсорбція такого пірогенного оксиду не виявляється або є менша ніж 85% нормального значення для подібного пірогенного кремнезему.

У кращому варіанті здійснення винаходу, кількість калію, який використовується для легування, може знаходитися у діапазоні від 1 до 20000 (двадцять тисяч) міл. част.

Пірогенний діоксид кремнію (кремнезем) аерозольно легований калієм відомий з [DE 196 505 00 A1].

Якщо низько структурований пірогенний діоксид кремнію вводять в силіконовий каучук, то це у результаті надає йому зовсім нових властивостей.

У кращому втіленні винаходу, силіконовий каучук може являти собою LSR силіконовий каучук. Крім того, у бажаному варіанті здійснення винаходу, силіконовий каучук може являти собою HTV силіконовий каучук.

Наповнювач може бути одержаний відповідно

C2
(13)

77113
(11)

UA
(19)

до [DE 196 50 500]. Через добавки калію, структура пірогенного діоксиду кремнію змінюється, внаслідок чого ступінь зростання первинних частинок є менший, і, отже, досягається у результаті більш низьке структурування.

Придатними для використання еластомерами є полідиметилсилоксани, які мають молекулярну масу від 400,000 до 600,000 та які одержані з добавкою регулятора, такого як гексаметил- або дивінілтетраметилдисилоксан, та є носіями відповідних кінцевих груп. Для того, щоб покращити режим вулканізації, а також опір подальшому розриву, часто включають як замісники в основний ланцюг невелику кількість (<1%) вінільних груп шляхом додавання вінілметилдихлоросилану до реакційної суміші (VMQ).

HTV силіконовий каучук являє собою безбарвний, який має високу в'язкість, такий, що сам розплавляється силіконовий полімер, а саме, має в'язкість від 15 до 30кПа·с з довжиною ланцюга близько 10000 SiO ланок. Крім того, як складові силіконового полімеру, можна використовувати зшивальний агент, наповнювачі, каталізатори, фарбувальні пігменти, антиадгезиви, пластифікатори та промотори адгезії.

При гарячій вулканізації процес звичайно проводиться при температурі у діапазоні від 140 до 230°C, тоді як холодна вулканізація здійснюється при температурі від 20 до 70°C. Щодо вулканізації, відрізняють пероксидне зшивання, приєднувальне зшивання та конденсаційне зшивання.

Пероксидне зшивання відбувається за радикальним механізмом. Пероксид розкладається під впливом температури на радикали, які приєднуються до вінільних або метильних груп полісилоксанів та утворюють нові радикали, які потім приєднуються до інших полісилоксанових ланцюгів і, таким чином, це призводить у результаті до просторового зшивання. Рекомбінація двох радикалів або збільшення перешкод рухливості ланцюга, таких, як зростання ступені зшивання, приводить до закінчення реакції зшивання.

При здійсненні пероксидного зшивання, використовуються різні пероксиди у залежності від методу обробки (наприклад, екструзія, лиття під тиском, пресування) для того, щоб узгодити швидкість зшивання з специфікою умов конкретного методу обробки. Наприклад, дуже висока швидкість зшивання є необхідною при проведенні екструзії, та низька швидкість зшивання є потрібна і при одержанні пресових виробів литтям під тиском або пресуванням, для того щоб уникати виникнення зшивання під час заповнення порожнини.

Природа пероксиду, що використовується, також впливає на структуру, та отже, і на фізичні властивості продукту вулканізації. Діароїльні пероксиди (біс(2,4-дихлоробензоїл)пероксид, дибензоїлпероксид) зшивають як вінільні так і метильні групи. Діалкільні пероксиди (дикумілпероксид, 2,5-(дитретбутилперокси)-2,5-диметилгексан), діють по іншому, вініл-специфічне зшивання має місце майже виключно.

Твердість вулканізату, визначена за методом Шора, може контролюватися до відомої межі кількістю пероксиду у суміші. При збільшуванні кількості пероксиду твердість за Шором зростає внаслідок

збільшення густини зшитих місць. Проте, занадто велика кількість пероксиду призводить до падіння граничного подовження, границі міцності на розрив та опору подальшому розриву. У залежності від використання, при пероксидному зшиванні є потреба у наступній термообробці вулканізату, для того щоб зняти залишкову деформацію та вилучити продукти розкладу пероксиду. На додаток до ароматичних запахів, які звичайно є завдяки присутності дикумілпероксиду, продукти розщеплення можуть також приводити до погіршення фізичних властивостей вулканізату (наприклад, реверсія у випадку кислотних продуктів розкладу).

У випадку наповнювачів, розрізняють активні та неактивні наповнювачі.

Неактивний наповнювач характеризується дуже слабкою взаємодією з силіконовим полімером. Такими неактивними наповнювачами є крейда, кварцовий порошок, діатомова земля, слюда, каолін, $Al(OH)_3$ та Fe_2O_3 . Діаметр частинок наповнювача становить порядку 0,1мкм. Їх функція полягає у підвищенні в'язкості сполук у невулканізованому стані та підвищення твердості за Шором і модуля пружності вулканізованого каучуку. У випадку наповнювачів з обробленою поверхнею, може також досягатися підвищення міцності на розрив.

Активними наповнювачами є особливо вискодисперсні кремнеземи, що мають площу поверхні більш ніж $>125m^2/g$. Зміцнювальна дія може бути пояснена присутністю зв'язків між наповнювачем та силіконовим полімером. Такі зв'язки утворюються між силанольними групами на поверхні кремнезему (від 3 до 4,5 SiOH груп/нм²) та силанольними групами $\alpha-\omega$ дигідроксиполідиметилсилоксанів у вигляді водневих зв'язків до кисню силоксанового ланцюга. Результатом цієї взаємодії між наповнювачем та полімером є підвищення в'язкості та зміна температури склування та поведінки при кристалізації. З іншого боку, взаємодія між полімером та наповнювачем приводить до покращення механічних властивостей, але може також приводити до передчасного твердіння каучуку.

Тальк займає проміжне положення поміж активних та неактивних наповнювачів. Наповнювачі крім того використовуються для спеціальних ефектів. Вони включають оксид заліза, оксид цирконію або цирконат барію для підвищення теплостійкості.

Силіконовий каучук може містити також каталізатори, зшивальні агенти, фарбувальні пігменти, антиадгезиви, пластифікатори та промотори адгезії як додаткові складові.

Пластифікатори необхідні особливо для того, щоб встановити більш низький модуль пружності. Властивості промотору адгезії основані на функціональності силанів, які здатні до взаємодії з однієї сторони з субстратом та з іншої сторони з зшитим силіконовим полімером (використовується головним чином у RTV-1 каучуках).

Сполуки з низькою молекулярною масою або мономерні силанол-збагачені сполуки (наприклад, дифенілсиландіол, H_2O) протидіють передчасному твердінню крепу. Вони не дозволяють силіконовим полімерам занадто сильно взаємодіяти з силанольними групами наповнювача, відповідно, дуже

швидко реагувати з наповнювачем. Такий ефект може також бути досягнутий частковим введенням наповнювача з триметилсилільними групами (обробка наповнювача метилсиланами).

Також можна модифікувати силосанові полімери хімічно (фенільні полімери, борвмісні полімери) або змішувати їх з органічними полімерами (бутадієн-стирольні співполімери).

Рідкий силіконовий каучук (LSR) за своєю молекулярною будовою є практично ідентичний до HTV силіконовий каучук, але середня довжина його ланцюга молекули є нижчою в 6 разів, та його в'язкість є, відповідно, нижчою в 1000 разів (20-40 Па·с). Технологічний пристрій має два активних компоненти (А та Б) у рівних кількостях, які вже містять наповнювач, вулканізуючий агент та не-обов'язково інші добавки.

Як наповнювачі використовуються вищезгадані кремнеземи та добавки як в HTV сумішах. Внаслідок низької в'язкості вихідного полімеру, для гомогенного розподілу необхідно особливо інтенсивне додавання компонентів та змішування у спеціальному розробленому пристрої для змішування. Для того щоб полегшити введення наповнювачів та уникнути твердіння крепу, кремнезему надають повної гідрофобності - звичайно *in situ* під час операції змішування та за допомогою гексаметилдисилазану (ГМДС).

Вулканізація LSR сумішей відбувається внаслідок гідросилування, тобто приєднанням метилгідридсилосанів (які мають, щонайменше, 3 SiH групи у молекулі) до винільної групи полімеру при каталізі комплексами Pt(0) у кількостях порядку міл. част., причому зшивальний агент та каталізатор вводяться в окремих компонентах.

Спеціальні інгібітори, наприклад, 1-етеніл-1-циклогексанол, перешкоджають передчасному початку вулканізації після змішування компонентів та зберігають первинні властивості продукту біля 3 днів при кімнатній температурі. Умови можуть регулюватися в значних межах за допомогою регулювання концентрації платини та інгібітору.

LSR суміші все більше використовуються для виробництва виробів з силіконового каучуку, що мають електричну провідність, так як приєднувальне зшивання, на відміну від пероксидної вулканізації, яка стандартна у випадку HTV, не руйнує пічну сажу (у HTV суміші переважно використовуються ацетиленова сажа). Електропровідна пічна сажа також легше домішується та розподіляється ніж графіт чи металічні порошки, з яких краще срібло.

Силіконовий каучук відповідно до винаходу має нижченаведені переваги:

Досліди показують, що легований оксидами LSR (рідкий силіконовий каучук) відповідно до винаходу, приклади 1-4 (VP 3739, VP 3650, VP 3740, VP 3744) показує помітне зниження в'язкості та границі текучості у рідкого силікону порівняно з легованими аеросилами (пірогенні кремнеземи) з однаковою або подібною площею поверхні. Помітне зниження границі текучості є, зокрема, особливо сприятливе, тому що дуже добрі характеристики течії бажані у випадку переробки рідкого силіконового каучуку.

Використання гідрофільних оксидів легованих

калієм є можливим відповідно до винаходу тому, що використовуються матеріали, які внаслідок їх низької структурованості, вже мають низьку в'язкість та границю текучості і тому не потребують впливу високих зусиль зсуву під час виробництва. Збереження енергетичних та матеріальних витрат є вигідним для користувача. Крім того, силіконовий каучук відповідно до винаходу, проявляє кращі оптичні властивості, а саме, високу світлопроникність.

У випадку HTV силіконового каучуку, оксиди леговані калієм відповідно до винаходу, також демонструють переваги, що стосуються реологічних властивостей. Пластичність Вільямса, міра в'язкості, є помітно нижчою, особливо після зберігання, ніж у нелегованого пірогенного кремнезему порівнянної площі поверхні. Цей ефект однаково сильно виражений щодо тривалості зберігання. При повній тривалості дослідів 22 дні, пластичність Вільямса легованих оксидів (VP 3740, VP 3744), відповідно до винаходу, є помітно нижче ніж гідрофільних порівняльних продуктів (A 200, A 300). Також несподіваним є те, що навіть коли порівнювали VP 3740 з R 104, пластичність Вільямса досягала подібного рівня. Що стосується VP 3744, то ці величини лежать між гідрофільним та гідрофобним аеросилом.

Збільшення в'язкості під час зберігання вказує на твердіння крепу. Для технологічної установки, є дуже важливим, щоб це збільшення було як малим, так і таким, щоб силіконові сполуки залишалися однаково технологічними після зберігання або транспортування і не потребували дорогого пом'якшення прокатуванням. Оксиди, леговані калієм показують значні переваги у цьому відношенні у порівнянні з гідрофільним нелегованим кремнеземом.

Приклади

Одержання низькоструктурованих порошків.

Розпилюючий пристрій використовувався такий, як описано у [DE 196 50 500].

Приклад 1

Легування за допомогою аерозолі, приготовленого з розчину хлориду калію (3739)

4,44 кг/год. SiCl₄ випаровували при температурі біля 130°C та направляли у центральну трубку розпилювача відповідно до [DE 196 50 500]. Крім того, 3,25 м³/год. (н.у.) водню та 5,25 м³/год. (н.у.) х₁: повітря та 0,55 м³/год. (н.у.) кисню подавали у ту ж трубку. Газова суміш спрямовується з внутрішньої розпилювальної форсунки та горить у камері згоряння вогневої труби з водним охолодженням. 0,5 м³/год. (н.у.) (оболонка) водню та 0,2 м³/год. (н.у.) азоту додатково подавалося у оболонку форсунки, яка оточує центральний випускний отвір для того щоб запобігти спіканню.

40 м³/год. (н.у.) повітря додатково вводять у вогневу трубу, яка знаходиться під незначно зниженим тиском, із навколишнього середовища.

Другий газовий компонент, який вводився у аксіальну трубку, містить аерозоль, приготовлений з 2,5% водного розчину солі KCl. Подвійний випускний отвір, який здійснює розпилення продуктивністю 247 г/год. аерозолі, був використаний як аерозольний генератор. Водно-солевий аерозоль направляється за допомогою 3,5 м³/год. (н.у.) пові-

тря, як носія, через зовнішню трубку, що обігривається, та залишає внутрішню форсунку при температурі на виході 153°C. Аерозоль, що містить калієву сіль, введений таким чином у полум'я змінює, відповідно, властивості пірогенного кремнезему, що синтезується.

Після полум'яного гідролізу, реакційні гази та одержуваний пірогенний кремнезем легований калієм (оксид) проводять через систему охолодження з застосуванням зниженого тиску, та частку потоку газу тим самим охолоджують до приблизно 100-160°C. У фільтрі чи циклоні тверді частинки відділяються від відхідного газового потоку. У результаті пірогенний кремнезем, легований оксидом калію, одержується у формі тонкодиспергованого білого порошку. На наступному етапі будь-які залишки соляної кислоти видаляються з легovanого кремнію при температурі від 400 до 700°C обробкою повітрям, що містить водяний пар.

Площа поверхні пірогенного кремнезему за методом БЕТ складає 107м²/г. Вміст оксиду калію, що аналітично визначається, складає 0,18мас.%.

Умови одержання приведено у табл.1, параметри полум'я приведено у таблиці 2, та додаткові аналітичні данні кремнезему, одержаного таким чином, приведені у таблиці 3.

Приклад 2

Легування за допомогою аерозолі, який одержаний з розчину хлориду калію (3650).

Методика проведення досліду є такою, як і у прикладі 1:

4,44кг/год. SiCl₄ випаровували при температурі біля 130°C, направляли у центральну трубку розпилювача відповідно до [DE 196 50 500]. Крім того, 4,7м³/год. (н.у.) водню та 5,7м³/год. (н.у.) повітря та 1,15м³/год. (н.у.) кисню подавали у ту ж трубку. Газова суміш спрямовується з внутрішньої розпилювальної форсунки та горить у камері згоряння огневої труби з водяним охолодженням. 0,5м³/год. (н.у.) (оболонка) водню та 0,2м³/год. (н.у.) азоту додатково подавалося у оболонку форсунки, яка оточує центральний випускний отвір для того, щоб запобігти спіканню.

25м³/год. (н.у.) повітря додатково вводять у вогневу трубку, яка знаходиться під незначно зниженому тиску, із навколишнього середовища.

Другий газовий компонент, який вводився у аксіальну трубку, містить аерозоль, приготовлений з 9% водного розчину солі KCl. Подвійний випускний отвір, який здійснює розпилення продуктивністю 197г/год. аерозолі, був використаний як аерозольний генератор. Водно-солевий аерозоль направляється за допомогою 4м³/год. (н.у.) повітря, як носія, через зовнішню трубку, що обігривається, та залишає внутрішню форсунку при температурі на виході 123°C. Аерозоль, що містить калієву сіль, введений таким чином у полум'я змінює, відповідно, властивості пірогенного кремнезему, що синтезується.

Після полум'яного гідролізу, реакційні гази та одержуваний пірогенний кремнезем легований калієм проводять через систему охолодження з застосуванням зниженого тиску, та частку потоку газу тим самим охолоджують до приблизно 100-160°C. У фільтрі чи циклоні тверді частинки відді-

ляються від відхідного газового потоку. У результаті пірогенний кремнезем, легований калієм (оксидом), одержується у формі тонко диспергованого білого порошку. На наступному етапі будь-які залишки соляної кислоти видаляються з легovanого кремнію при температурі від 400 до 700°C обробкою повітрям, що містить водяний пар.

Площа поверхні пірогенного силікагелю за методом БЕТ складає 127м²/г.

Умови одержання приведено у табл.1, параметри полум'я приведено у таблиці 2, та додаткові аналітичні данні кремнезему, одержаного таким чином, приведені у таблиці 3.

Приклад 3

Легування за допомогою аерозолі, приготовленого з розчину хлориду калію (3740)

4,44кг/год. SiCl₄ випарювали при температурі біля 130°C та направляли у центральну трубку розпилювача відповідно до [DE 196 50 500]. Крім того, 2,5м³/год. (н.у.) водню та 7м³/год. (н.у.) кисню подавали у ту ж трубку. Газова суміш спрямовується з внутрішньої розпилювальної форсунки та горить у камері згоряння вогневої труби з водяним охолодженням. 0,3м³/год. (н.у.) (оболонка) водню та 0,2м³/год. (н.у.) азоту додатково подавалося у оболонку форсунки, яка оточує центральний випускний отвір для того щоб запобігти спіканню.

45м³/год. (н.у.) повітря додатково вводять у вогневу трубку, яка знаходиться під незначно зниженому тиску, із навколишнього середовища.

Другий газовий компонент, який вводився у аксіальну трубку, містить аерозоль, приготовлений з 2,48% водного розчину солі KCl. Подвійний випускний отвір, який здійснює розпилення продуктивністю 204г/год. аерозолі, був використаний як аерозольний генератор. Водно-солевий аерозоль направляється за допомогою 3,5м³/год. (н.у.) повітря, як носія, через зовнішню трубку, що обігривається, та залишає внутрішню форсунку при температурі на виході 160°C. Аерозоль, що містить калієву сіль, введений таким чином у полум'я змінює, відповідно, властивості пірогенного кремнезему, що синтезується.

Після полум'яного гідролізу, реакційні гази та одержуваний пірогенний кремнезем легований калієм (оксид) проводять через систему охолодження з застосуванням зниженого тиску, та частку потоку газу тим самим охолоджують до приблизно 100-160°C. У фільтрі чи циклоні тверді частинки відділяються від відхідного газового потоку. У результаті пірогенний кремнезем, легований калієм (оксид), одержується у формі тонко диспергованого білого порошку. На наступному етапі будь-які залишки соляної кислоти видаляються з легovanого кремнію при температурі від 400 до 700°C обробкою повітрям, що містить водяний пар.

Площа поверхні пірогенного силікагелю за методом БЕТ складає 208м²/г. Вміст оксиду калію, що аналітично визначається, складає 0,18мас.%.

Умови одержання приведено у табл.1, параметри полум'я приведено у таблиці 2, та додаткові аналітичні данні кремнезему, одержаного таким чином, приведені у таблиці 3.

Приклад 4

Легування за допомогою аерозолі, приготов-

леного з розчину хлориду калію (VP 3744)

4,44кг/год. SiCl_4 випарювали при температурі біля 130°C та направляли у центральну трубку розпилювача відомої конструкції, відповідно до [DE 196 50 500]. Крім того, $2,0\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$ водню та $6,7\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$ повітря подавали у ту ж трубку. Газова суміш спрямовується з внутрішньої розпилювальної форсунки та горить у камері згоряння вогневої труби з водяним охолодженням. $0,3\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$ (оболонка) водню та $0,2\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$ азоту додатково подавалося у оболонку форсунки, яка оточує центральний випускний отвір для того щоб запобігти спіканню.

$35\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$ повітря додатково вводять у вогневу трубу, яка знаходиться під незначно зниженому тиску, із навколишнього середовища.

Другий газовий компонент, який вводився у аксіальну трубку, містить аерозоль, приготований з 2,48% водного розчину солі KCl . Подвійний випускний отвір, який здійснює розпилення продуктивністю $246\text{г}/\text{год.}$ аерозолі, був використаний як аерозольний генератор. Водно-солевий аерозоль направляється за допомогою $3,5\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$ повітря, як носія, через зовнішню трубку, що обігрівается, та залишає внутрішню форсунку при темпе-

ратурі на виході 160°C . Аерозоль, що містить калієву сіль, введений таким чином у полум'я змінює, відповідно, властивості пірогенного кремнезему, що синтезується.

Після полум'яного гідролізу, реакційні гази та одержуваний пірогенний кремнезем легований калієм (оксид) проводять через систему охолодження з застосуванням зниженого тиску, та частку потоку газу тим самим охолоджують приблизно до $100-160^\circ\text{C}$. У фільтрі чи циклоні тверді частинки відділяються від відхідного газового потоку. У результаті пірогенний кремнезем, легований калієм (оксид), одержується у формі тонко диспергованого білого порошку. На наступному етапі будь-які залишки соляної кислоти видаляються з легovanого кремнію при температурі від 400 до 700°C обробкою повітрям, що містить водяний пар.

Площа поверхні пірогенного силікагелю за методом БЕТ складає $324\text{м}^2/\text{г}$. Вміст оксиду калію, що аналітично визначається, складає $0,18\text{мас.}\%$.

Умови одержання приведено у табл.1, параметри полум'я приведено у таблиці 2, та додаткові аналітичні данні кремнезему, таким чином одержаного, приведені у таблиці 3.

Таблиця 1

Експериментальні умови одержання пірогенного кремнезему

№	SiCl_4 кг/год.	Первинне повітря $\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$	O_2 дод. $\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$	H_2 основний $\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$	H_2 оболонка $\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$	N_2 оболонка $\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$	Темп. газу $^\circ\text{C}$	Розчин калієвої солі KCl -мас%	Кількість аерозолі, г/год	Повітря аероз. $\text{м}^3/\text{год. (н.у.)}$	БЕТ $\text{м}^2/\text{г}$
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

Примітки:

Первинне повітря = кількість повітря у центральній трубці; H_2 основний = водень у центральній трубці; Газ. темп. = температура газу в вихідному отворі центральної трубки; Кількість аерозолі = масова втрата розчину солі перетвореного у аерозольну форму;

Повітряний аерозоль = кількість газу - носія (повітря) аерозолі

Таблиця 2

Параметри полум'я при одержанні легovanого пірогенного кремнезему

№	Гамма ядро [-]	Лямбда ядро [-]	$v_{\text{Кнорм}}$ [м/сек]
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

Примітка: Гамма ядро = співвідношення водню у центральній трубці; Лямбда ядро: співвідношення кисню у центральній трубці; для точних розрахунків та визначення гамма та лямбда див. [EP 0 855 368]; $v_{\text{Кнорм}}$ = швидкість витікання при стандартних умовах (273 K , 1 атм).

Таблица 3

Аналітичні данні зразків одержаних відповідно до прикладів 1-4

№	БЕТ [м²/г]	РН 4% водної дисперсії [-]	Вміст калію у вигляді K₂O [мас%]	ДБФ в 16г зваженої кіль- кості у [г/100г]	Насипна гус- тина [г/л]	Густина при трам- буванні [г/л]
1	107	7,07	0,18	н.к.-т.	24	32
	127	7,71	0,316	н.к.-т.	31	42
3	208	6,66	0,15	234	19	25
4	324	6,35	0,18	305	17	22

Примітка: рН 4% сусп. = рН значення 4% водної суспензії; ДБФ = дибутилфталат абсорбція;
н.к.-т. =прилад не виявляє кінцевої точки.

Низьке структурування:

Критерієм ступеня структурування пірогенного кремнезему є абсорбція дибутилфталату (ДБФ). Менше значення ДБФ вказує на більш низьке структурування (тобто, ступінь зростання) кремнезему, тобто, первинних часточок.

Тим не менш, так як ДБФ абсорбція сама значно залежить від питомої поверхні (БЕТ), ДБФ повинна завжди визначатися у поєднанні з питомою поверхнею.

Якщо вимірювальний прилад не виявляє кінцевої точки, можна припускати, що структурування є дуже низьким (ДБФ значення помітно нижчі 100мас.%).

Нормальне значення: графік, що показує взаємозв'язок між ДБФ та БЕТ для аеросилу «нормальної» структури приведено у серії документів Pigmente №11, Degussa AG (сторінка 30). Даний графік був визначений як «нормальне значення» для пірогенного кремнезему.

Таким чином, для прикладів 1 та 2 даного винаходу, ДБФ абсорбція близько 270мас.% буде очікуваною відповідно до графіка наведеного там, однак кінцева точка не виявляється, що вказує на дуже низькі значення ДБФ (явно нижчі ніж 100мас.%).

Дослідження пірогенних кремнеземів легованих калієм у силіконовому каучуку.

Таблица 4

Аналітичні данні

	Серія №	Питома поверхня за методом БЕТ [м²/г]	РН значення	Вміст K₂O [мас.%]	Густина при трамбуванні [г/л]	ДБФ абсорбція [мас%]	Втрати при сушінні [%]
Пр.1	VP 3739	107	7,07	0,18	32	-	1,1
Пр.2	VP 3650	127	7,71	0,316	42	-	1,7
Пр.3	VP 3740	208	6,66	0,15	25	234	1,4
Пр.4	VP 3744	324	6,35	0,18	22	305	2,5

Продукти зазначені у таблиці 4 досліджували в різних силіконових складах (HTV, LSR). Як матеріал для порівняння при цьому використовувалися стандартні типи аеросилу, що мали порівнянну питому поверхню (відомі з Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Volume 21 (4th edition), page 462 et seq. (1982).

HTV силіконовий каучук

Склади, що містять 40 частин кремнезему та 6

частин VHM (технологічна добавка) були приготувані на подвійному вальці відповідно до стандартної методики. Через 7 днів суміші піддавали зшиванню за допомогою DCLBP пероксиду.

Механічні властивості двох легованих калієм зразків відповідно до прикладу 3 (VP 3740) та відповідно до прикладу 4 (VP 3744) є незначно гіршими ніж порівняльні зразки (Таблиця 5).

Таблиця 5

Механічні властивості вулканізаторів та реологія складів

Продукт	Границя міцності на розрив [Н/мм ²]	Граничне подовження [%]	Опір подальшому розриву [Н/мм]	Твердість [Шор А]	Пружне відновлення після деформації [%]	Вільямс Одн./7дн.
(VP 3740) Пр.3	7,4	370	7,9	52	47	457/191
Аеросил 200 (VP 3744) Пр.4	8,5	470	9,8	56	48	830/339
	8,6	445	9,9	60	48	820/233
Аеросил 300	9,0	455	12,5	64	52	864/546

Пластичність складів за Вільямсом визначалась після об'єднання складових та через 7 днів зберігання (таблиця 5).

Склади становляться м'якшими внаслідок зволоження кремнезему, яке має місце під час періоду зберігання. Під час тривалого зберігання відбувається твердіння складу та пластичність за Вільямсом знову зростає.

У випадку нормального гідрофільного діоксиду кремнію, який одержаний пірогенно (Аеросил 200), пластичність за Вільямсом значно знижується впродовж 7 днів зберігання і потім знову різко підвищується. Порівняння продукту відповідно до прикладу 3 (VP 3740) показує явно більш низьку початкову пластичність, що знижується у подальшому впродовж 7 днів. По мірі зберігання, пластичність підвищується знову досить сильно, але у меншому ступені, ніж у випадку нелегованої порівняльної речовини. Рух кривої пластичності продукту далі, відповідно до прикладу 3 (VP 3740), може порівнюватися - по меншій мірі в початковій області - з гідрофобним Аеросилом R 104, але разом з тим не може порівнюватися з нелегованим Аеросилом 200 (Фігура 1).

У випадку продукту відповідно до прикладу 4 (VP 3744), пластичність за Вільямсом явно знижу-

ється протягом 7 днів, і тоді знову постійно підвищується. На відміну від цього, у відношенні до нелегованого Аеросилу 300, пластичність за Вільямсом постійно зберігається на високому рівні протягом всього періоду зберігання. Зниження протягом 7 днів є дуже незначним (Фігура 2).

LSR силіконовий каучук

У планетарний апарат для розчинення вводять 10% кремнезему, об'єднують складові при малій швидкості (50/500хв⁻¹ диску планетарного змішувача/апарату для розчинення), та потім при високій швидкості (100/2000хв⁻¹) на протязі 30 хвилин.

Після об'єднання складових, суміш набуває високу в'язкість, утворюючи майже тверду масу. Через 30 хвилин диспергування в'язкість та границя текучості значно зменшуються. У той час, як продукт відповідно до прикладу 3 (VP 3740) та продукт відповідно до прикладу 4 (VP 3744), тим не менше, показує доволі високу границю текучості, продукт відповідно до прикладу 1 (VP 3739) та продукт відповідно до прикладу 2 (VP 3650) формує плинноздатний склад.

Порівняльні нелеговані кремнеземи показують значно вищу загущаючу дію та різко виражену границю текучості (таблиця 6).

Таблиця 6

Реологічні властивості зразків з 10% кремнезему

Кремнезем	Границя текучості [Па]	В'язкість D=10с ⁻¹ [Па·с]
(VP 3739) Приклад 1	0	62
Аеросил 90	482	97
(VP 3650) Приклад 2	0	60
Аеросил 130	866	138,5
(VP 3740) Приклад 3	533	98
Аеросил 200	2176	260
(VP 3744) Приклад 4	1535	286
Аеросил 300	2370	291

Дослід далі повторювали аналогічним чином, використовуючи продукт відповідно до прикладу 1 (VP 3739) та відповідно до прикладу 2 (VP 3650) та порівняльні зразки Аеросил 90 та Аеросил 130.

Через 30 хвилин диспергування вміст кремнезему був підвищений до 15% при низькій швидкості (50/500хв⁻¹). Наступне диспергування (100/200хв⁻¹) протягом 30 хвилин переривають через 5 хвилин та через 15 хвилин для того, щоб взяти зраз-

зок. Реологічні властивості цих зразків і зразку, взятого в кінці диспергування були визначені.

У зразках відповідно до прикладу 2 (VP 3650), відповідно до прикладу 1 (VP 3739) та порівняльному зразку Аеросил 90 спостерігаються тільки незначні відмінності у в'язкості, яка значно зменшується під час періоду диспергування. Зразок Аеросил 130, на відміну від цього, має значно вищу в'язкість, вплив часу диспергування є значно

меншим (Фігура 3).

Відмінності в значеннях границі текучості значно більш різко виражені (Фігура 4):

Не дивлячись на те, що продукт відповідно до прикладу 2 (VP 3650) демонструє різко виражену границю текучості ($\approx 753 \text{ Па}$) через 5 хвилин, границю текучості вже не можна визначити лише через 15 хвилин.

Продукт відповідно до Прикладу 1 (VP 3739) показує границю текучості 1763 Па через 5 хвилин, яка знижується до 46 Па через 15 хвилин, і через

30 хвилин границя текучості вже не визначається.

Два порівняльні зразки демонструють границю текучості 1975 Па (Аеросил 90) та 3196 Па (Аеросил 130) рівно через 30 хвилин диспергування.

Дослід потім було продовжено зі збільшеним до 20% вмістом кремнезему при низькій швидкості ($50/500 \text{ хв}^{-1}$). Як і у наведеному вище прикладі, диспергування ($100/2000 \text{ хв}^{-1}$) протягом 30 хвилин переривають через 5 хвилин та через 15 хвилин для того, щоб взяти зразок.

Таблиця 7а

Реологічні властивості зразків з 20% кремнезему

Кремнезем	Границя текучості [Па]	В'язкість $D=10 \text{ с}^{-1}$
(VP 3739) Приклад 1	0	192
Аеросил 90	1000	214
(VP 3650) Приклад 2	0	177
Аеросил 130	3068	615

Наприкінці періоду диспергування не може бути визначена границя текучості у випадку зразка відповідно до прикладу 2 (VP 3650) та відповідно до прикладу 1 (VP 3739). У той час, як в'язкість у випадку Аеросилу 90 є тільки незначно вище ніж у калій-легованих зразках, границя текучості є безсумнівно явно виражена. Аеросил 130 показує значення, які близько у три рази вище для обох величин.

На фігурі 5 показані явні зміни границі текучості. Продукт відповідно до прикладу 1 (VP 3739) показує значно вищу границю текучості через 5 хвилин, ніж показує продукт відповідно до прикладу 2 (VP 3650); не визначається границя текучості через 15 хвилин у двох зразків. Не дивлячись на

те, що у випадку порівняльних зразків, Аеросилу 90 та Аеросилу 130, початкова границя текучості значно знижується з дуже високих початкових значень (у Аеросилу 130 не може бути визначена), границя текучості є, до того ж дуже високою після диспергування.

Суміші після цього зшивають. При зшиванні, стандартний склад (оптимізований гідрофобний наповнювач з максимальною втратою при сушінні 0,3%) переробляється для того, щоб кількість зшивального агента (каталізатора та інгібітору залишається незмінною) була збільшена відповідно до більш високої втрати при сушінні використуваного гідрофобного наповнювача.

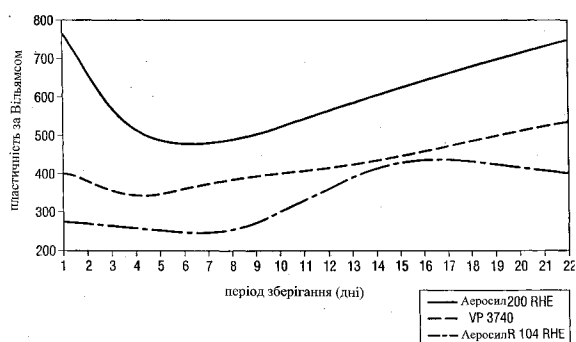
Таблиця 7б

Механічні та оптичні властивості вулканізаторів з 20% кремнезему

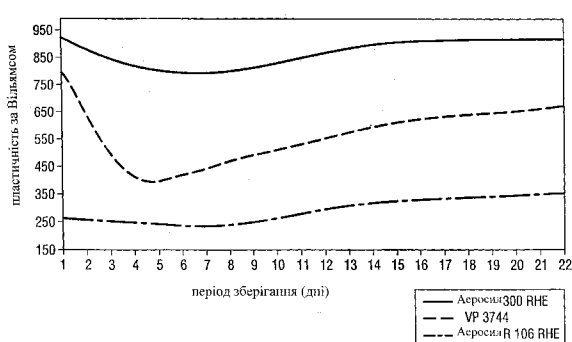
Кремнезем	Границя міцності на розрив [Н/мм ²]	Граничне подовження [%]	Опір подальшому розриву [Н/мм]	Твердість [Шор А]	Пружне відновлення після деформації [%]	Вільямс 0d/7d
(VP3739) Приклад 1	3,4	220	2,5	41	62	17,8
Аеросил 90	4,1	380	2,8	50	60	13,8
(VP3650) Приклад 2	2,4	290	2,0	34	57	21,7
Аеросил 130	3,9	190	4,0	52	60	16,4

Два легованих калієм зразки показують більш низькі значення для границі міцності на розрив, опору подальшому розриву та твердості. Не дивлячись на це, обидва зразки значно більш прозорі ніж порівняльні зразки.

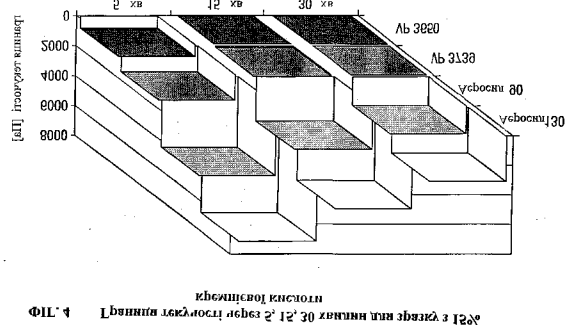
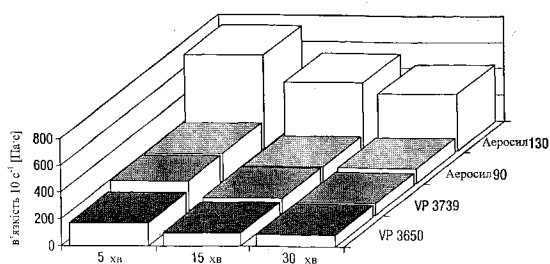
ФІГ. 1 Твердіння крепу VP 3740



ФІГ. 2 Твердіння крепу VP 3744



ФІГ. 3 В'язкість через 5, 15, 30 хвилин для зразку з 15% кремнієвої кислоти



ФІГ. 5 Границя текучості через 5, 15, 30 хвилин для зразку з 20% кремнієвої кислоти

