



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94117058.6

[45]授权公告日 1998 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1036990C

[22]申请日 94.10.5 [24]颁证日 97.11.15

[21]申请号 94117058.6

[30]优先权

[32]93.10.7 [33]DE[31]P4334201.9

[32]94.7.30 [33]DE[31]P4427137.9

[73]专利权人 底古萨股份公司

地址 联邦德国哈瑙

[72]发明人 H·埃施 U·戈尔 R·库尔曼

R·劳施

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 任宗华

[56]参考文献

EP0031271A1 1981. 7. 1 C01B33/193

EP0157703A1 1985.10. 9 C01B33/193

EP0308165A1 1989. 3.22 C01B33/12

EP0341383A2 1989.11.15 C01B33/193

EP0407262A1 1991. 1. 9 C01B33/193

审查员 菅兴成

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 沉淀二氧化硅

[57]摘要

用碱金属硅酸盐与无机酸在 60—95℃ 温度下反应制备的沉淀二氧化硅, 在反应期间保持 pH 为 7.5—10.5 并连续搅拌反应持续到在有沉淀的悬浮液中固体浓度达到 90—120g/1 调整 pH 到小于或等于 5, 滤出沉淀、洗涤、干燥和必要时研磨或料化该沉淀二氧化硅。其各参数为: BET 表面积 35—350m²/g; BET/CTAB 比 0.8—1.1; 孔体积 1.6—3.4ml/g; 硅烷醇基团密度 6—20ml(NaOH 消耗); 平均聚集体大小 250—1500nm; CTAB 表面积 30—350m²/g。

权 利 要 求 书

1. 由下列物理化学参数为特征的沉淀二氧化硅:

BET 表面积比	35—350m ² /g
BET/CTAB 表面积比	0. 8—1. 1
孔体积, PV	1. 6—3. 4ml/g
硅烷醇基团密度 ($V_2 =$ NaoH 消耗量)	6—20ml

平均聚集体大小	250—1500nm
CTAB 表面积	30—350m ² /g
DBP 值	150—300ml/100g
V_2/V_1 , 压汞法测定孔隙体积	0. 19—0. 46
DBP/CTAB	1. 2—2. 4

2. 制造具有下列物理化学参数沉淀二氧化硅的方法:

BET 表面积	35—350m ² /g
BET/CTAB 表面积比	0. 8—1. 1
孔体积, PV	1. 6—3. 4ml/g
硅烷醇基团密度 ($V_2 =$ NaoH 消耗量)	6—20ml

平均聚集体大小	250—1500nm
---------	------------

CTAB 表面积	30—350m ² /g
DBP 值	150—300ml/100g
V ₂ /V ₁ , 压汞法测定孔隙体积	0. 19—0. 46
DBP/CTAB	1. 2—2. 4

方法的特征在于将碱金属硅酸盐与无机酸在 60—95℃ 温度下反应, 反应过程保持 PH 为 7. 5—10. 5 并连续搅拌, 反应持续到有沉淀的悬浮液中固体浓度达到 90—120g/l, 将 PH 值调整到小于或等于 5, 滤出沉淀的二氧化硅, 洗涤、干燥和必要时研磨或粒化。

3. 权利要求 1 所述具有下列物理化学参数的沉淀二氧化硅在可硫化的橡胶胶料和硫化橡胶中的应用:

BET 表面积	35—350m ² /g
BET/CTAB 表面积比	0. 8—1. 1
孔体积, PV	1. 6—3. 4ml/g
硅烷醇基团密度 (V ₂ = NaOH 消耗量)	6—20ml
平均聚集体大小	250—1500nm
CTAB 表面积	30—350m ² /g
DBP 值	150—300ml/100g
V ₂ /V ₁ , 用压汞法测定孔隙体积	0. 19—0. 46
DBP/CTAB	1. 2—2. 4

说明书

沉淀二氧化硅

本发明涉及沉淀二氧化硅、制造沉淀二氧化硅的方法及其在橡胶胶料中的应用。

沉淀二氧化硅可掺混到橡胶胶料中 (S. Wolff, Kautschuk und Gummikunstst. 7 (1988), P. 674)。已知的二氧化硅是很难在橡胶胶料中分散的, 特别在高填充率橡胶胶料中。这种不良分散性就是为什么在轮胎胶料中极少使用高二氧化硅填充率的一个原因。引起不良分散性的一个原因可能在于沉淀二氧化硅的制造方面。干燥的、不易研磨的或过于难粒化可导致形成不易被分散的二氧化硅颗粒 (填料微粒), 这些填料微粒是可用肉眼看见的。

此外, 二氧化硅是高级性的, 由此带来的只是与橡胶胶料中的非极性聚合物不良的相相容性。这种分散体形态的形成基于二氧化硅聚集体, 该聚集体只可能用光学显微镜对其作出评价并通常称为微粒分散体。

EP-A0520862 公开了在轮胎橡胶胶料中可用作填料的沉淀二氧化硅。

EP—A015703 公开了沉淀二氧化硅, 根据 EP—A0501227, 该二氧化硅可在轮胎橡胶胶料中用作填料。

已知的沉淀二氧化硅显示出不能形成良好微粒分散体的缺点。

本发明的目的是提供与橡胶、聚合物具有最佳相相容性及良好的微粒分散体的沉淀二氧化硅。

本发明提供了由下述物理化学参数为特征的沉淀二氧化硅:

BET 表面积	35—350m ² /g
BET/CTAB 表面积比	0. 8—1. 1
孔体积, PV	1. 6—3. 4ml/g
硅烷醇基团密度	6—20ml

V_2 = 消耗的 NaOH 体积)

平均聚集体大小	250—1500nm
CTAB 表面积	30—350m ² /g
DBP 值	150—300ml/100g
V_2/V_1 压汞法测定孔隙体积	0. 19—0. 46
优选	0. 20—0. 23
DBP/CTAB	1. 2—2. 4

物理化学参数是用下列测量方法测定的:

BET 表面积	面积计, Ströhlein, ISO5794/AnnexD
孔体积	压汞法测定孔体积 DIN 66 133
硅烷醇基团密度	

Sears 值, 根据 G. W. Sears, Analyt. Chemistry 12, 1982—83
(1956)

平均聚集体大小

光电子相关光谱

CTAB 表面积

在 PH 为 9, 根据 Jay, Janzen 和 Kraus, Rubber Chemistry and Technology 44 (1971), 1287

DBP 值

ASTM D 2414—88

压汞法测定孔隙体积

DIN 66 133

本发明的沉淀二氧化硅尤其具有下述物理化学参数:

BET 表面积 (m^2/g)	压汞法测定的孔体积 (ml/g)	Sears 值 V_2 NaOH (ml)	平均聚集体大小 (nm)
35 - 100	2.5 - 3.4	6 - 12	900 - 1500
100 - 150	2.4 - 3.2	8 - 15	400 - 850
150 - 200	1.6 - 2.4	11 - 19	300 - 550
200 - 350	1.6 - 2.3	12 - 20	250 - 520

附图是根据本明的沉淀二氧化硅与那些已知的沉淀二氧化硅的基本物理化学参数的比较，附图有：

图 1—CTB 与 DBP 之比，图 2 至图 4—CTAB 与 DBP 之比，

图 5—CTAB 与 V_2/V_1 之比，图 6—CTAB 与 DBP/CTAB 之比。

在优选的具体实施方案中，根据本发明的沉淀二氧化硅具有良好的可研磨性。该特征是以 Malvern 激光衍射法 (D (4.3)) 测定的平均粒子大小来表示，在 Alpine Kolloplex 针形震动磨 (Z160) 中研磨后测定粒子大小为 ≤ 11 微米，尤其是 ≤ 10 微米，生产率 6kg/h。

本发明也提供制造具有下述物理化学参数的沉淀二氧化硅的方法。

BET 表面积	35—350m ² /g
BET/CTAB 表面积比	0. 8—1. 1
孔体积, PV	1. 6—3. 4ml/g
硅烷醇基团密度 ($V_2=$ 消耗的 NaOH 体积)	6—20ml
平均聚集体大小	250—1500nm
CTAB 表面积	30—350m ² /g
DBP 值	150—300ml/100g
V_2/V_1 用压汞法测定孔隙体积	0. 19—0. 46
优选	0. 20—0. 23

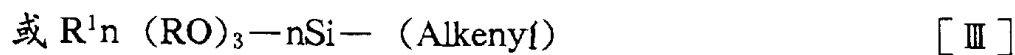
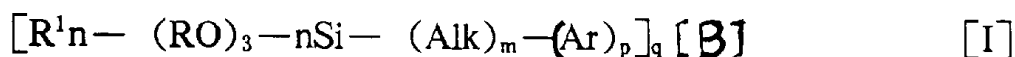
该方法的特征是将碱金属硅酸盐与无机酸在 60—95℃ 温度下反应，反应过程保持 PH 为 7.5—10.5 并连续搅拌，反应持续到有沉淀的悬浮液中固体浓度达到 90—120g/l，将 PH 值调整到小于或等于 5，过滤沉淀的二氧化硅、洗涤、干燥和必要时研磨或粒化。

在优选的具体实施方案中，通常将工业钠水玻璃用水稀释至 PH 为 8—9，将浓硫酸和相同的水玻璃溶液同时加到稀释过的 SiO_2 含量为 $\leq 4.9\text{g/l}$ 的水玻璃溶液中，反应时保持 PH 为 8—9。

同时加入水玻璃溶液和硫酸可以在直到 160 分钟的时间内完成（沉淀持续时间），优选大于 90 分钟，尤其是在 30—90 分钟内。

根据沉淀的持续时间可以使沉淀二氧化硅获得不同的 BET 表面积，于是，沉淀持续时间大于 90 分钟可得到表面积为 35—150 m^2/g ，持续时间为 30—90 分钟可得到表面积为 150—350 m^2/g 。

本发明的沉淀二氧化硅可用式 I—III 的有机硅烷改性：



式中

B 是 —SCN、—SH、—Cl、—NH₂（如果 $q=1$ ）或 —SX—（如果 $q=2$ ）

R 和 R¹ 是具有 1—4 个碳原子的烷基、苯残基，其中所有 R 和

R^1 残基可分别相同或不相同，

以 R 是 C_1-C_4 烷基、 $-C_1-C_4$ 烷氧基基团，

n 是 0、1 或 2，

Alk 是二价直链或支链的 1—6 个碳原子烃残基，

m 是 0 或 1，

Ar 是 6—12 碳原子的亚芳基残基，优选为 6 个碳原子，

p 是 0 或 1，条件是 p 和 n 不能同时为 0，

x 是 2—8 的数，

$Alkyl$ 是一价直链或支链的 1—20 个碳原子不饱和烃残基，优选 2—8 个碳原子，

$Alkenyl$ 是一价直链或支链的 2—20 个碳原子、不饱和烃残基，优选 2—8 个碳原子。

可在每 100 份沉淀二氧化硅中混合 0.5—50 份有机硅烷进行改性，尤其是每 100 份沉淀二氧化硅混合 2—15 份有机硅烷，其中沉淀二氧化硅与硅烷之间的反应可在配料阶段（原位）完成或在配料工艺前完成（预改性）

在本发明的优选实施方案中，双（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷可作为硅烷使用。

根据本发明的沉淀二氧化硅可以粉末、微珠或颗粒用硅烷改性和未用硅烷改性的形态掺混到可硫化的橡胶胶料中作增强填料，其用量为每 100 份橡胶 5—200 份。

一种或多种上述硅烷可与根据本发明的二氧化硅一起加到橡胶胶料中，其中填料与硅烷之间的反应在高温配料工艺阶段进行（原位改性），或以预先改性的方式（如德国专利 DE4004781）即两反应剂在实际配料工艺前进行反应。

胶料中除了仅含根据本发明的并经和未经根据式 I—III 的有机硅烷改性的二氧化硅外，该橡胶胶料还可使用一种或多种具有较大或较小增强作用的填料来增强。在这方面首先常用的是炭黑（如炉黑、气黑、灯黑、乙炔黑）与根据本发明的经硅烷或未经硅烷改性的二氧化硅的混和物，也可用天然填料（如白土、含硅白垩）、其它工业二氧化硅及根据本发明的二氧化硅。

混和比，正如与添加有机硅烷量的情况一样，这方面决定于橡胶胶料成品所要达到的性能范围。根据本发明的二氧化硅与上述其它填料之间的比率为 5—95% 是可能的并且也是本文所要达到的。

除了根据本发明的二氧化硅、有机硅烷和其它填料外，弹性体是构成橡胶共混物的另一重要成分。根据本发明的二氧化硅可用于任何类型的可用促进剂/硫磺化的橡胶中或者可用于用过氧化物硫化的橡胶中。这方面可列举的橡胶是天然或合成的弹性体、填充油的或未填充油的，以单一聚合物或与其它橡胶如天然橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯/苯乙烯橡胶、尤其是用溶液聚合法制造的 SBR、丁二烯/丙烯腈橡胶、丁基橡胶、乙烯、丙烯与非共轭二烯的三元共聚物等的混合物。下列其它的橡胶也可考虑与所述的

橡胶一起用于橡胶胶料中：

羧基橡胶、环氧橡胶、反式聚戊烯橡胶、卤化丁基橡胶、2-氯丁二烯橡胶、乙烯/醋酸乙烯共聚物、乙烯/丙烯共聚物、以及必要时天然橡胶的化学衍生物和改性的天然橡胶。

通常，另外一些都以常用量加入的成分如增塑剂、稳定剂、活化剂、颜料、抗氧化剂及加工助剂，也是已知的。

根据本发明的二氧化硅，用硅烷或不用硅烷改性的可用在任何橡胶制品如轮胎、输送带、密封材料、V-型带、胶管、鞋底中等。

分散即物质（填料）在聚合物胶料中的分布，对含这种物质的制品的性能是有重要意义的。撕裂强度值，具体说（抗拉强度、断裂伸长、耐撕裂扩展）以及滞后变形和磨耗都是高度地依赖于分散程度（C. W. Schweitzer, W. M. Hess, J. E. callun, Rubber World, 138, n°6, 809 (1958) and 139, n°1, 74 (1958)), (W. M. Hess, F. P. Ford, Rubber Chem. Tech. 36, n°5, 1191 (1963))。

这一参数对橡胶性能是十分重要的，但由于缺乏严格测量该参数可选择的方法，以至多数最常用的方法只是对分散程度作主观的检验和评价。

测量分散程度应用最广泛的方法是 ASTM D 2663—88 并已被发展成为测量橡胶中碳黑的分散程度，然而也可用来测量充填二氧化硅的胶料的分散程度，但必须该胶料只含这种填料而不是多种填料的混合物如碳黑和二氧化硅。

在上面提到的标准方法中所描述的三种方法之一是涉及用肉眼目视检验或者在显微镜下稍加放大并用照相方法记录硫化橡胶试样，其结果与编号 1—5 的 5 个标准照片进行对比作出评价。

另一方法是对聚集成 ≥ 5 微米的填料聚集体进行计数。为此，制备硫化橡胶切片并用透射光显微镜测定这些聚集体所占面积的百分比。这里分散程度也是分级的。

第三个可选的方法是用探针扫描硫化橡胶的表面粗糙度，在该方法中测量的是表面粗糙的个数和平均高度。与第二个方法类似，将粗糙因子转换成从很好至很差的分散指数。

显微镜方法（如放大 30 倍）是目前最常用的方法，该法是将硫化橡胶的分散程度与编号为 1—10 的 10 个标准照片进行对比作出评价的，虽然是主观性的，但是快速、有意义，最适宜于实验室操作。

上述分散程度和它的评价构成了聚合物胶料中二氧化硅的特征。为了能够在配料前预测二氧化硅在聚合物胶料（如与橡胶配合）中的分散行为，本领域技术熟练人员可利用二氧化硅的可研磨性。换言之，二氧化硅可研磨性与它的分散度（如在橡胶中分散）是密切相关的。

该研磨性可用达到特定的微粒细度所需的能量来表征，或相反，当研磨机在相同功率下和相同的产品生产量下运行所能达到的微粒细度来表征。所采用的研磨机是 Alpine—Kolloplex 针形振动磨

(Z160)，在 6kg/h 恒定的生产量下运行。

微粒的细度是用激光衍射法 (Malvern Instruments, model 2600 c) 测量体积—加权微粒直径 MTG (DL(4. 3)) 的平均值来表征的。

根据本发明的二氧化硅，其细度达到 $\leq 11\mu\text{m}$ ，尤其是 $\leq 10\mu\text{m}$ ，高于一般的二氧化硅 ($\geq 12\mu\text{m}$)。业已发现，归因于本制造方法，根据本发明的二氧化硅已经是如此之细，以致与通常的产品不同，它们不需进一步研磨就可用于许多工业用途中，因此具有经济的优点。

本发明也提供含根据本发明沉淀二氧化硅的可硫化橡胶胶料，其用量为 100 份橡胶含二氧化硅 5—200 份。以橡胶工业中常用的方法在密炼机或辊磨机中进行二氧化硅的掺混和含二氧化硅的胶料的制造。所使用的二氧化硅可以是粉末、微珠或颗粒状，在这方面，根据本发明的二氧化硅与已知的轻质硅酸盐填料并无差别。

由于上述差别，根据本发明的沉淀二氧化硅与标准的二氧化硅相比在一定的表面积下可改进分散特性。

根据本发明的二氧化硅也具有与某些技术上重要的橡胶参数有关的较好的性能。下列性能是可提及的：较高的模量、较低的作为轮胎滚动阻力度量的损耗角正切 δ 、较好的耐磨耗、较低的 T—50 值、较好的湿滑抵抗力、较好的回弹性、较好的生热特性及较好的粘度。

实施例

在实施例中使用下列物质：

一级胶乳绉片

(First Latex crepe) —天然橡胶

Ultrasil VN2	—沉淀二氧化硅 (Degussa AG) N ₂ 测定的表面积为 125m ² /g
Ultrasil VN3	—沉淀二氧化硅 (Degussa AG) 用 N ₂ 测定的表面积为 175m ² /g
CBS	—苯并噻唑基—2—环己基亚磺酰胺
TMTM	—单硫化四甲基秋兰姆
Si 69	—双 (3—三乙氧基甲硅烷基丙基) —四硅烷 (Degussa AG)
DEG	—二甘醇
VSL 1955 S 25	—聚合的苯乙烯/丁二烯橡胶溶液, 苯乙烯含量 25%、乙烯基含量 55% (Bayer AG)
DPG	—二苯基胍
Vulkanox 4020	—N— (1, 3—二甲基丁基) —N—苯基—P—亚苯基二胺 (Bayer AG)
Protector G 35	—臭氧防护蜡
ZBED	—二苄基硫代氨基甲酸锌
Buna CB 24	—Bunawerke Hüls 公司的丁二烯橡胶
Naftolene ZD	—芳族矿物油增塑剂

- Hisil 210 —PPG 公司的二氧化硅，用 N_2
测定的表面积约为 $130m^2/g$
- Hisil 255 —PPG 公司的二氧化硅，用 N_2
测定的表面积约为 $170m^2/g$
- KS 300 —AKZO 公司的二氧化硅，用
 N_2 测定的表面积约为 $125m^2/g$
- KS404 —AKZO 公司的二氧化硅，用
 N_2 测定的表面积约为 $175m^2/g$ 。

采用以下试验标准：

试验项目	单位	标准
拉伸应力	MPa	DIN 53 504
压缩永久变形 B	%	ASTM D 395
损耗角正切 δ	—	DIN 53 513
D I N 磨耗	mm^3	DIN 53 516
Firestone 落球回弹率	%	AD 20 405
Mooney 粘度	%	DIN 53 523/524
Goodrich 挠曲试验机		ASTM D 623 A

实施例 1

制备本发明的二氧化硅，用 N_2 测定的表面积范围为 $\leq 100m^2/g$

将 $43.5m^3$ 热水导入容器中并搅拌加入工业钠水玻璃(重量模数为 3.42, 密度为 1.348)使其 PH 达到 8.5, 保持沉淀温度 $88^\circ C$ 和 PH 为 8.5, 在 150 分钟内以两相对方向同时加入 $16.8m^3$ 相同的水玻璃和硫酸(96%)。产生的固体含量为 100g/l。然后加入另外一些硫酸直至 PH 达到 <5 。用压榨方法分离固体、洗涤并将经压榨过的糊状固体用喷雾干燥方法或在旋转窑内干燥, 以及必要时研磨。

所得的沉淀二氧化硅用 N_2 测定的表面积为 $80m^2/g$, 聚集体大小为 1320nm, 研磨性为 10 μm 。Sears 值 (V_2) 为 9.0ml、压汞法测定的孔体积为 2.7ml/g、CTAB 表面积为 $75m^2/g$ 、DBP 值为 236ml/100g、 V_2/V_1 比是……、DBP/CTAB 比是……。

实施例 2

制备本发明的二氧化硅，用 N_2 测定的表面积范围为 100— $150m^2/g$

所用的步骤除了起始的沉淀配料中和沉淀期间保持 PH 值为 9 外其余都与实施例 1 相同。135 分钟后, 在沉淀悬浮液中固体含量达到 98g/l。

所制得的沉淀二氧化硅用 N_2 测定的表面积为 $120m^2/g$, 研磨性 8.8 μm , Sears 值为 9.1 ml。聚集体大小为 490nm 及用压汞法测定的孔体积为 2.85ml/g, DBP 值 270ml/100g, CTAB 表面积为 $115m^2/g$

g, V_2/V_1 比是……DBP/CTAB 比是 2.34。

实施例 3

制备本发明的二氧化硅, 用 N_2 测定的表面积范围为 150—200 m^2/g

所用的步骤与实施例 2 相同, 其差别在于沉淀时间缩短到 76 分钟、沉淀温度降至 80°C。经这一沉淀时间后, 沉淀的悬浮液中固体含量达到 100g/l。所得的沉淀二氧化硅具有下列物理化学参数:

BET 表面积	184 m^2/g
研磨性	8. 7 μm
Sears 值	15. 7ml

聚集体大小 381nm、压汞法测定的孔体积 2. 26ml/g、CTAB 表面积 165 m^2/g 、DBP 值为 255ml/100g, V_2/V_1 比为 0. 2080—0. 2299, DBP/CTAB 比为 1. 545。

实施例 4

用压汞法测定根据本发明二氧化硅的孔体积与目前已知的工业标准二氧化硅的孔体积相比较

方法: 压汞法测定孔隙体积 DIN66 133

注入压力 7—500 巴

用 N_2 测定的表面积 (m^2/g): 100—150

产品名	N ₂ 表面积 (m ² /g)	孔 体积 (ml/g)
Hisil 210	130	1.54
KS 300	125	1.98
Ultrasil VN 2	125	1.82
根据本发明的二氧化 硅 (实施例 2)	120	2.85

用 N₂ 测定的表面积 (m²/g): 150 - 200

产品名	N ₂ 表面积 (m ² /g)	孔 体积 (ml/g)
Hisil 255	170	1.13
KS 404	175	1.66
Ultrasil VN 3	175	1.46
根据本发明的二氧化 硅 (实施例 3)	184	2.26

根据本发明的二氧化硅明显地具有较高的孔体积。

实施例 5

作为量度本发明二氧化硅的 OH 基团密度的 Sears 值 (V_2) 与标准工业二氧化硅的 Sears 值进行比较

用 N_2 测定表面积 (m^2/g): 100—150

产品名	N_2 表面积 (m^2/g)	V_2 (ml) = NaOH 消耗量 (ml/g)
Hisil 210	130	16.8
KS 300	125	16.1
Ultrasil VN 2	125	15.0
根据本发明的二氧化硅 (实施例 2)	120	9.1

用 N_2 测定表面积 (m^2/g): 150 - 200

产品名	N_2 表面积 (m^2/g)	V_2 (ml) = NaOH 消耗量 (ml/g)
Hisil 255	170	16.9
KS 404	175	16.9
Ultrasil VN 3	175	20.7
根据本发明的二氧 化硅 (实施例 3)	184	15.7

$V_2 = \text{NaOH}$ 消耗量越低, OH 基团密度越低。上述比较显示根据本发明的二氧化硅具有的硅烷醇基团密度低于已知的沉淀二氧化硅达 40%。

实施例 6

用光电子相关光谱测定平均聚集体大小

参数:

超声时间: 15'

悬浮剂: 异丙醇/戊醇 10:1

重量: 每 10ml 悬浮剂 30mg 二氧化硅

用 N_2 测定的表面积 (m^2/g): 100—150

产品名	N ₂ 表面积 (m ² /g)	平均聚集体大小 (nm)
Hisil 210	130	254
KS 300	125	197
Ultrasil VN 2	125	191
根据本发明的二氧化硅 实施例 2	120	490

用 N₂ 测定的表面积 (m²/g): 150 - 200

产品名	N ₂ 表面积 (m ² /g)	平均聚集体大小 (nm)
Hisil 255	170	152
KS 404	175	218
Ultrasil VN 3	175	167
根据本发明的二氧化硅 (实施例 3)	184	381

根据本发明二氧化硅的平均聚集体大小显著地大于已知的沉淀二氧化硅。

实施例 7

根据本发明实施例 2 的二氧化硅与 Vltrasil VN2 分别在天然橡胶（含 Si69）的配方中相比较

	1	2
一级胶乳结片	100	100
Ultrasil VN 2	50	-
根据本发明实施例 2 的二氧化硅	-	50
ZnO RS	4	4
硬脂酸	2	2
DEG	1	1
Si 69	3.2	3.2
CBS	1.6	1.6
TMTM	0.3	0.3
硫	0.8	0.8
Mooney 粘度 (MU)	77	69

硫化橡胶数据: 150°C/t_{95%}

300% 模量 (MPa)	8.1	9.0
落球回弹率 (%)	56.8	58.6
DIN 磨耗 (mm ³)	125	114
Goodrich 挠曲试验机 : (0.175", 108 N, RT, 18 h)		
T - 50 值 (°C)	81.2	70.8
MTS (DIN 53 513)		
tan δ/60°C		

与 Ultrasil VN2 相比较(其表面积是相似的),根据本发明实施例 2 的二氧化硅产生较低的粘度、较高的模量和回弹值、改善了磨耗、较低的生热性和损耗角正切 $\tan\delta$ (60℃) 以及较低的滚动阻力。

实施例 8

根据本发明(实施例 3)的二氧化硅与 UltrasilVN3 在 SBR/BR 轮胎胎面胶浆(含 Si 69)的配方中相比较

	1	2
VSL 1955 S 25	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil VN 3	80	-
根据本发明的二氧化硅 (实施例 3)	-	80
ZnO RS	3	3
硬脂酸	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5
防护剂 G 35	1	1
Si 69	6.4	6.4
CBS	1.5	1.5
DPG	2	2
ZBED	0.2	0.2
硫	1.5	1.5
门尼粘度 (MU)	72	68

硫化橡胶数据: 150°C/t_{95%}

300% 模量	(MPa)	8.9	9.3
洛球回弹率	(%)	52.6	54.7
MTS (DIN 53 513)			
tan δ/0°C		0.480	0.501
tan δ/60°C		0.152	0.144

与 VN3 比较, 根据本发明的二氧化硅具有较低的粘度、较高的模量、较高的弹性以及特别重要的较高的湿滑阻力和低的滚动阻力。

实施例 9

根据本发明的二氧化硅 (实施例 2) 就其分散性与 VN2 相比较 (用 N_2 测定的表面积相同, 约为 $120m^2/g$) (采用 Philipps 方法, 见技术资料简介 102A)。

用 Vibracut 装置 (FTB—Feinwerktechnik 制造) 从根据实施例 8 以每 100 份橡胶充填 80 份 Ultrasil VN2 或根据本发明实施例 2 的二氧化硅配方的 6mm 硫化橡胶片材中切割一片厚约 20—30 μm (面积约 $5 \times 5mm$) 的橡胶样。该橡胶试样转移到玻璃载片上, 其上复盖第二块玻璃载片, 将这制好的试样置于显微镜下用反射光附件显出放大 55 倍负的影像, 所需要的最后放大的正影像是由该负影像制备的。

根据 Philipps 法采用 10 个标准照片来评价的分散程度如下所示:

编号	分散度
1 - 2	很差
3 - 4	差
5 - 6	较好
7 - 8	好
9 - 10	极好

Ultrasil VN2 的分散度由编号 5 评定，其分散度为较好，根据本发明的二氧化硅（实施例 2）由编号 9 评定，其分散度为极即。

实施例 10

根据本发明实施例 3 的二氧化硅就其分散性与 Ultrasil VN3 比较（用 N_2 测定的表面积相同，约为 $175m^2/g$ ）

配方、操作步骤和评价方法与实施例 9 类似。

Ultrasil VN3 分散度的评定编号为 2，其分散度很差，根据本发明实施例 3 的二氧化硅的评定编号为 8，其分散度是好。

实施例 11

采用 Federal Dispersion Analysis EM D—4000—W7 仪器通过粗糙度测量来测定分散度。以比较 Ultrasil VN2 与根据本发明实施例 2 的二氧化硅。

也用上面所述的设备制造商提供的切割装置从根据实施例 8 以每 100 份橡胶充填 80 份 Ultrasil VN2 或根据本发明实施例 2 的二氧化硅配方的 2mm 硫化橡胶片材上切割一片橡胶（ $20 \times 2mm$ ）并固定在由设备制造商提供的试样支座上，硫化橡胶的表面用金刚石针扫描并以此测定由于分散度而引起的表面粗糙度。该方法使分散度定量地表示为由该装置测量的 F^2H 值，这里 F 是峰的个数、 H 是它们的平均高度。因此该参数的值越低，在硫化橡胶试样中填料的分散度越高。

对上述填料得到的参数 F^2H 值如下：

	Ultrasil VN2	本发明二氧化硅 (实施例 2)
F2H	82366	32556

根据本发明的二氧化硅显著地具有更好的分散度。该方法证实了实施例 9 的结果。

实施例 12

采用实施例 11 粗糙度测量的方法, 比较 Ultrasil VN3 与根据本发明实施例 3 的二氧化硅的分散度。

填充比例和步骤与实施例 11 类似

	Utrasil VN3	本发明二氧化硅 (实施例 3)
F2H	55601	22602

根据本发明的二氧化硅其分散度特征显著地好于 VN3。该方法证实了实施例 10 中所得到的结果。

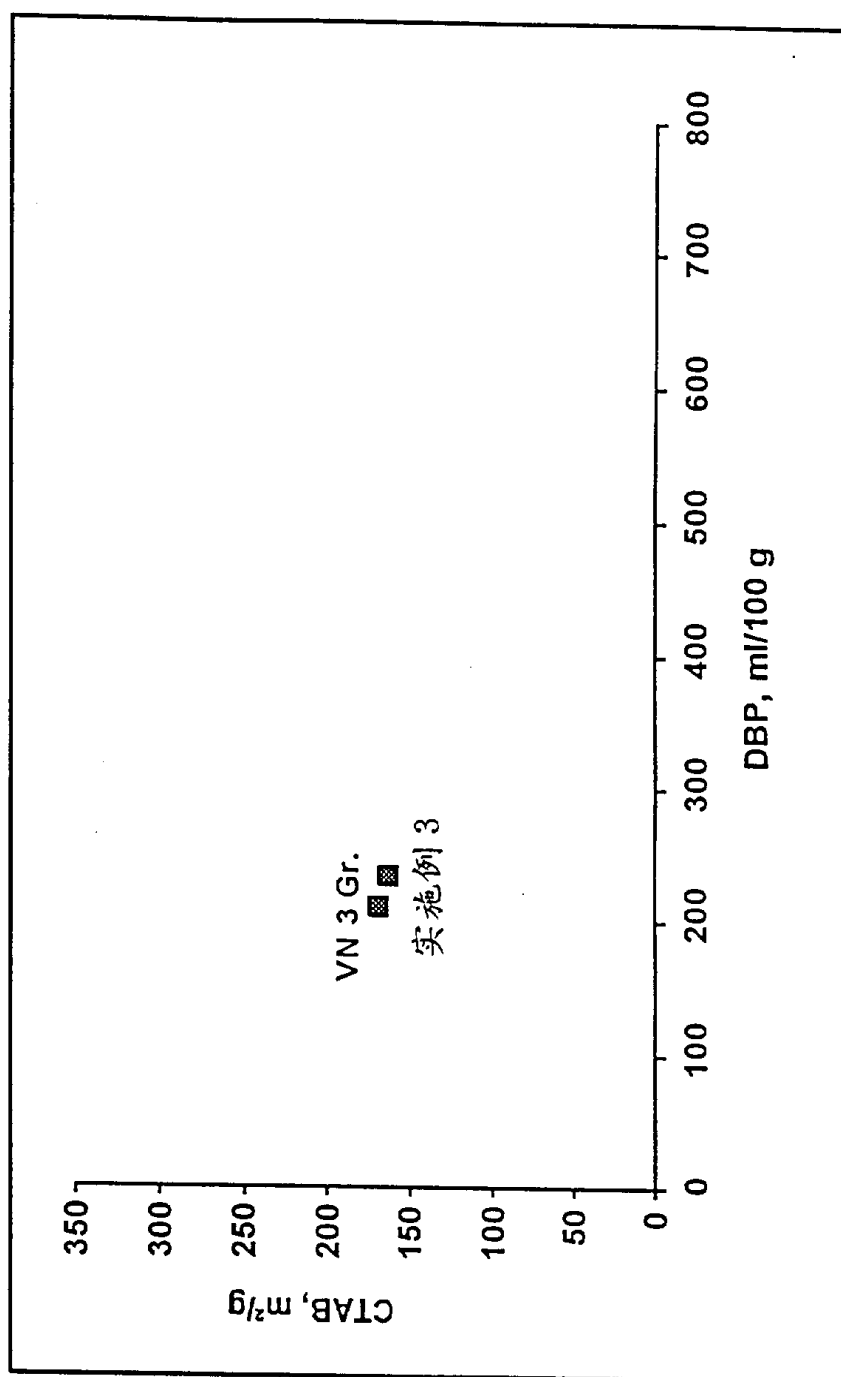


图 1

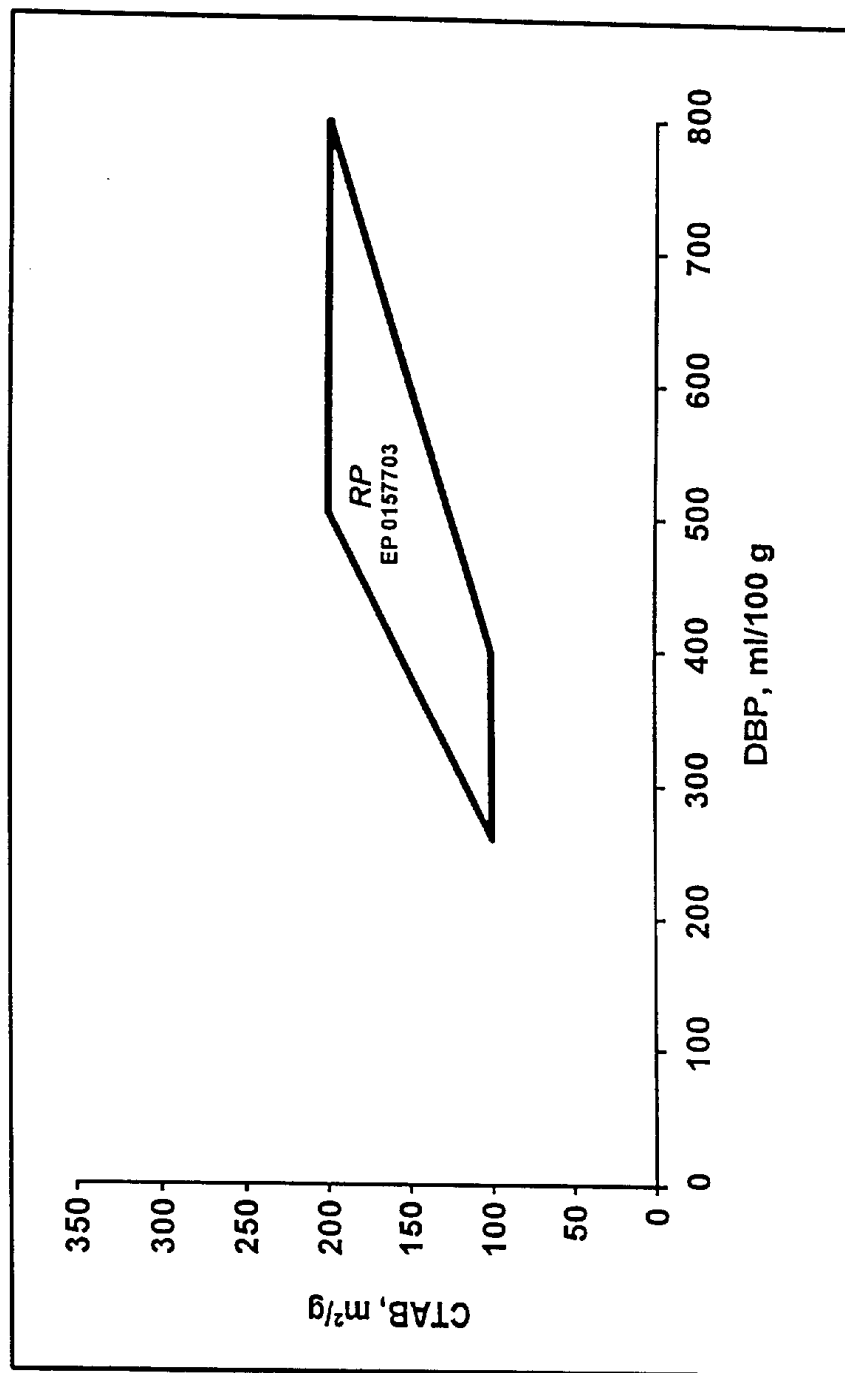


图 2

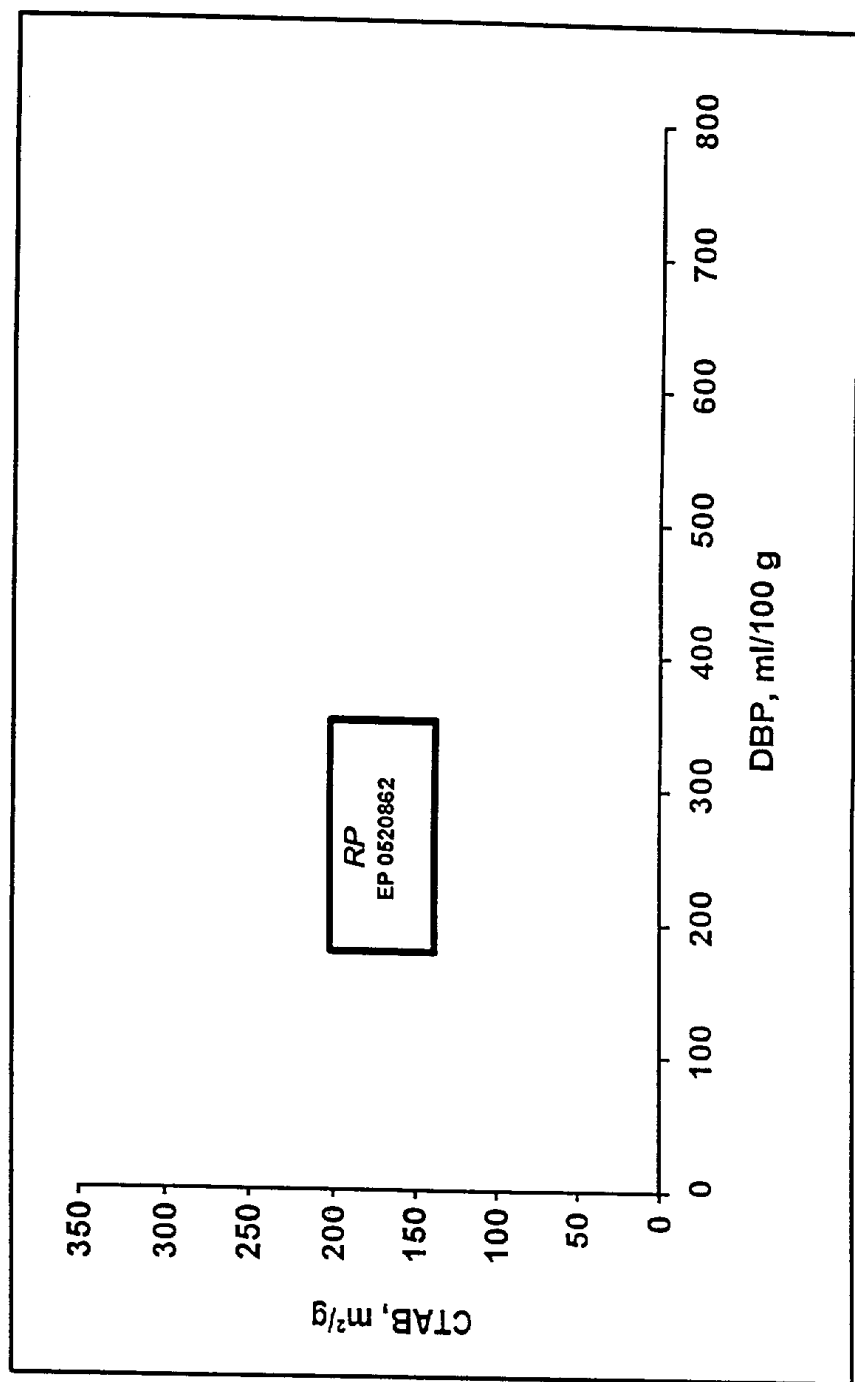


图 3

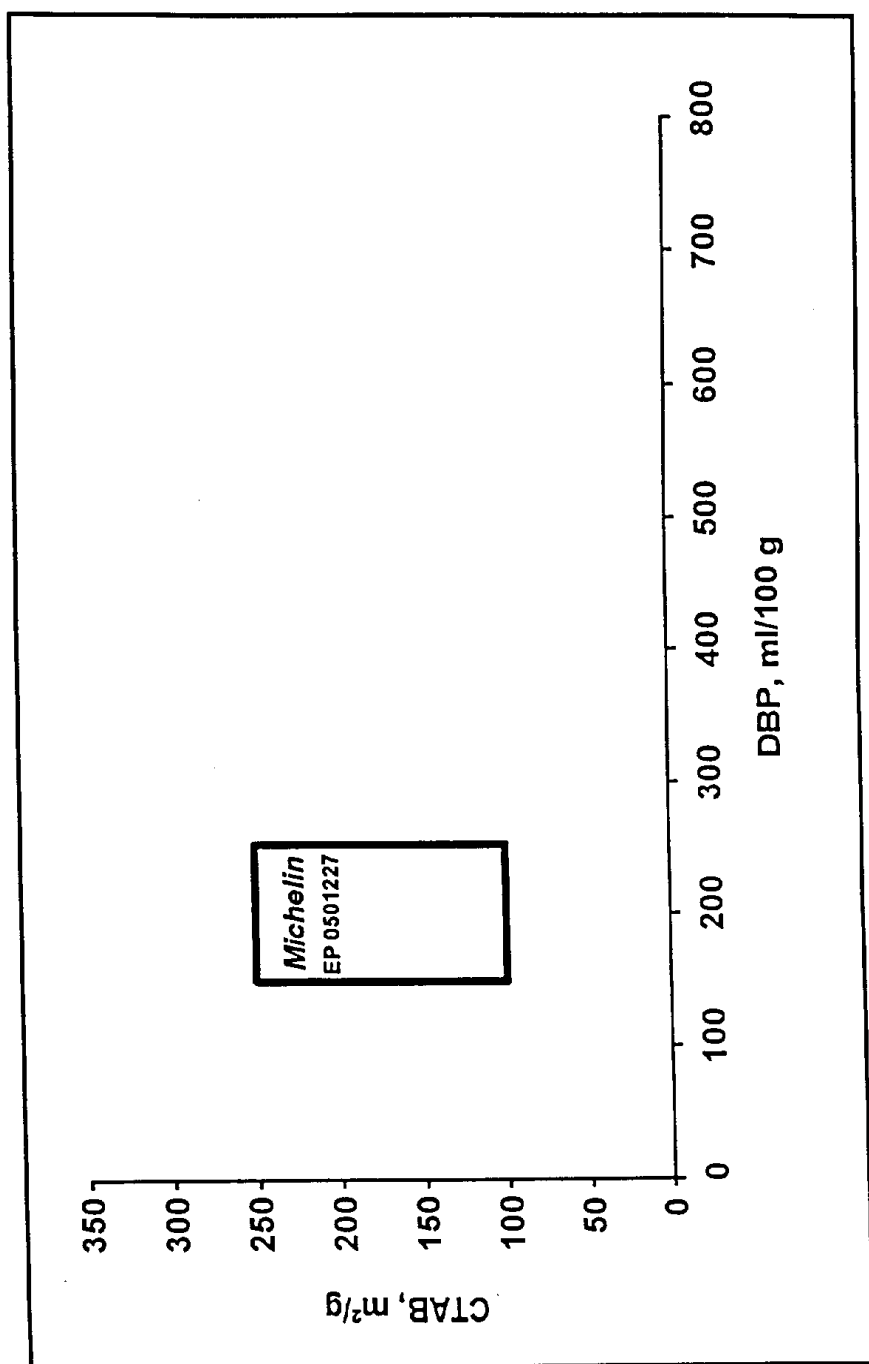


图 4

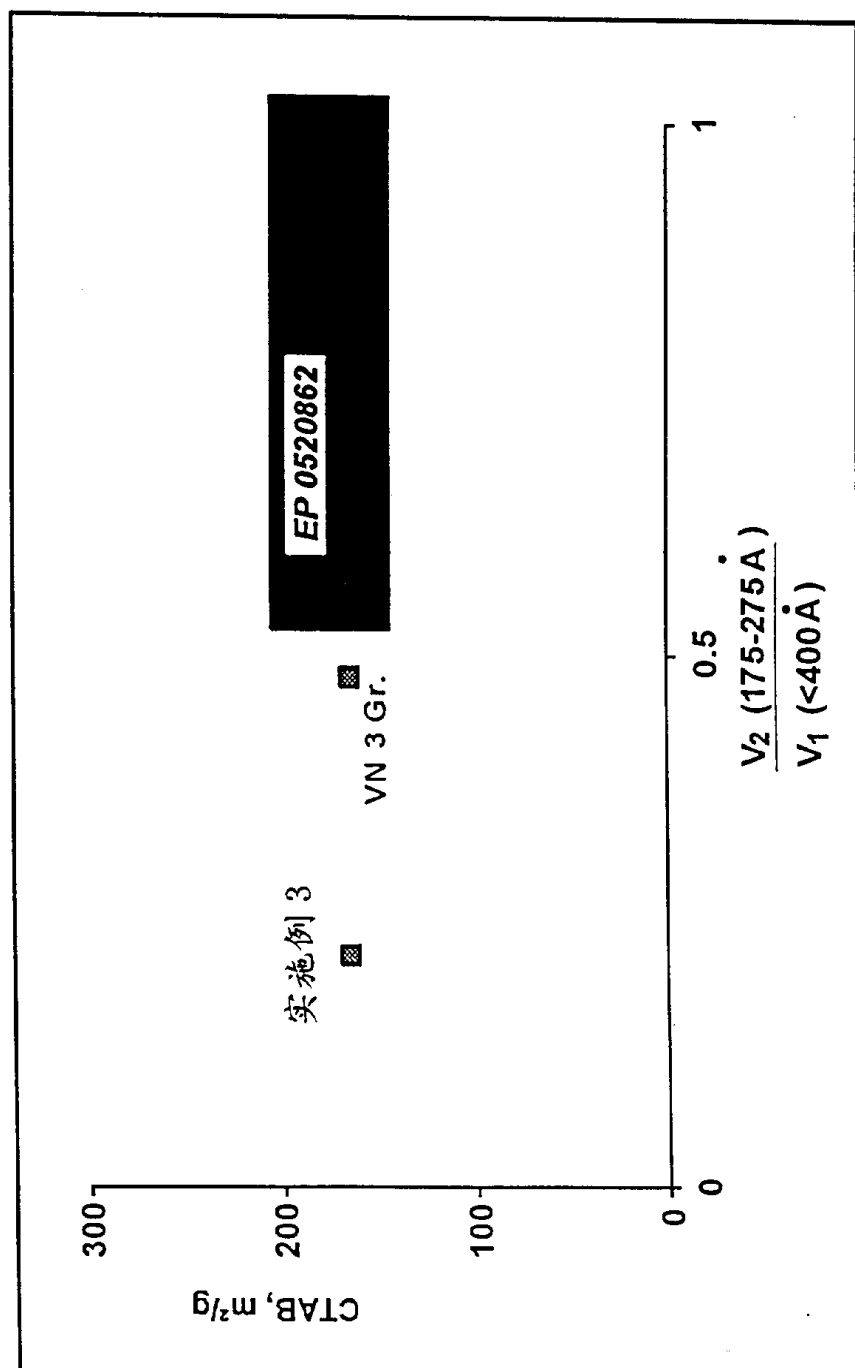


图 5

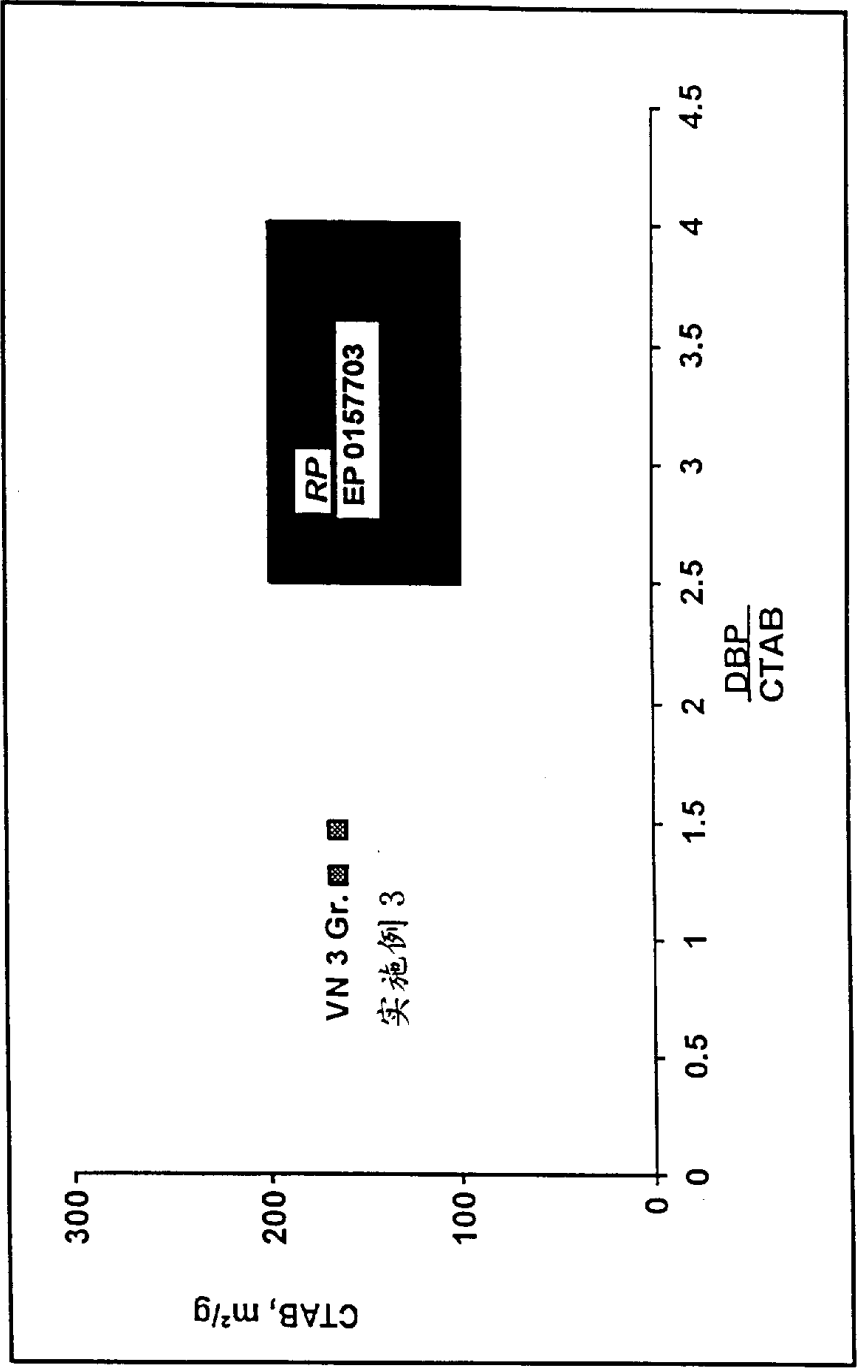


图 6