

[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 200910130284.5

[51] Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

A61B 8/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 30 日

[11] 公开号 CN 101544832A

[22] 申请日 2009.3.30

[21] 申请号 200910130284.5

[30] 优先权

[32] 2008. 3. 28 [33] US [31] 12/057733

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 S·鲁宾什塔恩 L·S·史密斯
C·E·鲍姆加特纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吕彩霞 韦欣华

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

包含氧化铋的硅橡胶组合物及其制品

[57] 摘要

本发明涉及包含氧化铋的硅橡胶组合物及其制品。本发明提供包含选自下列一组的纳米颗粒金属氧化物填料的新型填充硅氧烷组合物：纳米颗粒单斜 α -相氧化铋、纳米颗粒氧化铊及它们的混合物。该新型复合材料组合物在固化和未固化态都具有出色的特性。因此，未固化配方一般是能自流平的自由流动液体，它在真空下易脱气，加入颜料易着色并在约 60℃ 的温度下固化。固化组合物具有出色的声学特性，使它们理想地适用于医学成像和治疗用声透镜之类的应用。例如，本发明所提供的组合物的声阻抗与人体组织的声阻抗非常匹配。这就提高了超声探头中包含这类组合物的声透镜与病人之间的超声传输效率。

- 1.填充硅氧烷组合物，包含：
有机硅树脂和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋。
- 2.按照权利要求1的组合物，其是未固化配方。
- 3.按照权利要求1的组合物，其是已固化配方。
- 4.按照权利要求1的组合物，其中纳米颗粒单斜 α -相氧化铋的平均颗粒尺寸为约10 nm~约1 μ m。
- 5.按照权利要求1的组合物，其中纳米颗粒 α -相氧化铋占组合物总体积的约0.1 vol%~约15 vol%。
- 6.按照权利要求1的组合物，还包含纳米颗粒氧化铯。
- 7.按照权利要求1的组合物，还包含颜料。
- 8.按照权利要求7的组合物，其中颜料选自下列一组：炭黑、硫铝硅酸钠、铁酸锰和氧化铁。
- 9.按照权利要求1的组合物，还包含选自下列一组的固化剂：贵金属氢化硅烷化催化剂。
- 10.填充硅氧烷组合物，包含：
有机硅树脂和纳米颗粒氧化铯。

包含氧化铋的硅橡胶组合物及其制品

技术领域

本发明涉及适用于制造超声成像或治疗设备用声透镜(acoustic lens)的新型填充硅氧烷组合物。

背景技术

与典型值约 1.5 MRayl 的人体组织的声阻抗相比, 典型有机硅树脂的声阻抗较低, 约为 1 MRayl。为医学成像用超声探头中声透镜的目的, 超声设备中包含硅树脂的声透镜部件与病人组织之间声阻抗的不匹配导致超声探头与人体之间超声传输效率的降低。加入较高密度的无机填料能提高用作透镜材料的硅树脂的声阻抗并使之接近于人体组织的声阻抗。在努力提高适用于制造超声探头中声透镜的硅树脂的声阻抗中, 已采用过很多无机填料, 如热解法二氧化硅、石英、 TiO_2 和 Al_2O_3 。由于这些金属氧化物的密度较低(约 2.2 ~ 约 4.2 g/cm^3), 需要高填料含量(20 ~ 40 vol%)才能获得 1.5 MRayl 或更高的声阻抗。高填料含量会使填充硅氧烷组合物的性能不良, 例如, 高粘度、加工性差和高声衰减。最近, Yamashita 及其合作者报告了几种包含高密度填料的填充硅氧烷组合物的配方, 所述高密度填料如重金属和亚微观尺寸的颗粒重金属氧化物。Yamashita 所公开的填充硅氧烷组合物具有约 1.5 MRayls 的声阻抗值, 而且据报告, 包含纳米颗粒铂金属和氧化铋。尽管在适用于制造超声探头中声透镜的材料领域内有了新进展, 但进一步的改进仍是需要的且公开于本文。

发明内容

在一个实施方案中, 本发明提供包含有机硅树脂和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋的填充硅氧烷组合物。

在另一个实施方案中, 本发明提供包含有机硅树脂和纳米颗粒氧化铊的填充硅氧烷组合物。

在又一个实施方案中, 本发明提供包含有机硅树脂、纳米颗粒单斜 α -相氧化铋和纳米颗粒氧化铊的填充硅氧烷组合物, 其中, 纳米颗粒氧

化铋的平均颗粒尺寸为约 10 nm ~ 约 200 nm, 以及占该组合物总体积的约 0.1 vol% ~ 约 10 vol%, 而且其中, 纳米颗粒氧化铋占组合物总体积的约 0.1 vol% ~ 约 7 vol%。

在还有一个实施方案中, 本发明提供包含基材、压电换能器和声透镜的超声探头, 所述声透镜包含填充硅氧烷组合物, 后者包含有机硅树脂和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋。

在另一个实施方案中, 本发明提供包含基材、压电换能器和声透镜的超声探头, 所述声透镜包含填充硅氧烷组合物, 后者包含有机硅树脂和纳米颗粒氧化铋。

在另一个实施方案中, 本发明提供包含第一曲面和第二表面的声透镜, 其中该声透镜包含填充硅氧烷组合物, 后者包含有机硅树脂和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋。

在另一个实施方案中, 本发明提供超声诊断设备, 它包含(a)超声探头, 该探头包含(i)基材, (ii)压电换能器和(iii)声透镜, 该声透镜包含填充硅氧烷组合物, 后者包含有机硅树脂和纳米颗粒 α -相氧化铋; (b)信号处理单元; 和(c)图像显示器。

具体实施方式

如上所述, 在一个实施方案中, 本发明提供适用于制造医学成像和治疗用声透镜的填充硅氧烷组合物。该填充硅氧烷组合物包含有机硅树脂和纳米颗粒无机填料。纳米颗粒无机填料选自下列一组: 纳米颗粒单斜 α -相氧化铋、纳米颗粒氧化铋及它们的组合。如本文所公开, 一种或两种纳米颗粒无机填料的存在使填充硅氧烷组合物在固化和未固化态都具有出色的特性。

所谓纳米颗粒, 是指其平均颗粒尺寸约 10 nm ~ 约 1 μ m 的金属氧化物。在一个实施方案中, 选自纳米颗粒单斜 α -相氧化铋、纳米颗粒氧化铋及它们组合的纳米颗粒金属氧化物的平均颗粒尺寸在约 10 nm ~ 约 1 μ m 范围内。在另一个实施方案中, 选自纳米颗粒单斜 α -相氧化铋、纳米颗粒氧化铋及它们组合的纳米颗粒金属氧化物的平均颗粒尺寸在约 10 nm ~ 约 500 nm 范围内, 在另一个实施方案中, 约 10 nm ~ 约 200 nm, 以及在另一个实施方案中, 约 10 nm ~ 约 100 nm。

在一个实施方案中, 纳米颗粒金属氧化物包含平均颗粒尺寸约 10

nm ~ 约 1 μ m 的纳米颗粒单斜 α -相氧化铋，在另一个实施方案中，约 10 nm ~ 约 500 nm，在另一个实施方案中，约 10 nm ~ 约 200 nm，以及在另一个实施方案中，约 10 nm ~ 约 100 nm。

在一个实施方案中，纳米颗粒金属氧化物包含平均颗粒尺寸约 10 nm ~ 约 1 μ m 的纳米颗粒氧化铟，在另一个实施方案中，约 10 nm ~ 约 500 nm，在另一个实施方案中，约 10 nm ~ 约 200 nm，以及在另一个实施方案中，约 10 nm ~ 约 100 nm。

在一个实施方案中，本发明提供未固化填充硅氧烷组合物。在另一个实施方案中，本发明提供已固化填充硅氧烷组合物。本发明所提供的未固化填充硅氧烷组合物的理想性能包括较低粘度从而易于处理、脱气和充模，较低的固化温度及可着色性。固化填充硅氧烷组合物的理想性能包括优良的声学性能、耐磨性及柔和的颜色。

可以用多种方法使本发明所提供的未固化填充硅氧烷组合物转变为相应的固化填充硅氧烷组合物，但最方便的方法是使未固化填充组合物中的一种组分被未固化组合物中的另一种组分氢化硅烷化。因此，在一个实施方案中，存在于未固化填充硅氧烷组合物中的有机硅树脂包含乙烯基硅氧烷部分和硅烷部分，它们在氢化硅烷化催化剂存在下发生反应，形成固化填充硅氧烷组合物。适用的固化催化剂包括能起氢化硅烷化催化剂作用的贵金属，如铂、钯、铑及它们的混合物。在一个实施方案中，固化催化剂是 Karstedt's 催化剂。利用基于氢化硅烷化的固化化学的一项重要优点在于，可以在较低温度下，例如，在低于约 80°C 的温度下，达到适用的固化速率。在一个实施方案中，未固化填充硅氧烷组合物可以在低于约 60°C 的温度下固化。在另一个实施方案中，未固化填充硅氧烷组合物可以在低于约 50°C 的温度下固化。本发明所提供的未固化填充硅氧烷组合物中的有机硅树脂组分是本领域熟知的，而且在很多情况下都有商品销售。存在于本发明所提供的固化填充硅氧烷组合物中的有机硅树脂常称作硅橡胶。

纳米颗粒单斜 α -相氧化铋可通过在约 305°C ~ 约 600°C 之间的一个或多个温度下热处理纳米颗粒四方 β -相氧化铋而制成。在超过约 600°C 的温度下，纳米颗粒单斜 α -相氧化铋倾向于形成较大的聚集体，此后就不适用于医学成像用声透镜。纳米颗粒氧化铟有商品销售。

在一个实施方案中，本发明提供填充硅氧烷组合物，其中，纳米颗

粒无机填料选自下列一组：纳米颗粒单斜 α -相氧化铋、纳米颗粒氧化铟及它们的混合物，而且其存在量占组合物总体积的约 0.1 vol%~约 15 vol%，在另一个实施方案中，约 1 vol%~约 10 vol%，在另一个实施方案中，约 2 vol%~约 10 vol%，在另一个实施方案中，约 2 vol%~约 8 vol%，以及在又一个实施方案中，约 4 vol%~约 8 vol%。

在一个实施方案中，本发明提供填充硅氧烷组合物，其中，纳米颗粒无机填料是纳米颗粒单斜 α -相氧化铋，且其存在量占组合物总体积的约 0.1 vol%~约 15 vol%，在另一个实施方案中，约 1 vol%~约 10 vol%，在另一个实施方案中，约 2 vol%~约 10 vol%，在另一个实施方案中，约 2 vol%~约 8 vol%，以及在又一个实施方案中，约 4 vol%~约 8 vol%。

在另一个实施方案中，本发明提供填充硅氧烷组合物，其中，纳米颗粒无机填料是纳米颗粒氧化铟，且其存在量占组合物总体积的约 0.1 vol%~约 15 vol%，在另一个实施方案中，约 1 vol%~约 10 vol%，在另一个实施方案中，约 2 vol%~约 10 vol%，在另一个实施方案中，约 2 vol%~约 8 vol%，以及在又一个实施方案中，约 4 vol%~约 8 vol%。

在还有一个实施方案中，本发明提供填充硅氧烷组合物，其中，纳米颗粒无机填料是纳米颗粒单斜 α -相氧化铋和纳米颗粒氧化铟的组合，且其存在量占组合物总体积的约 0.1 vol%~约 15 vol%，在另一个实施方案中，约 1 vol%~约 10 vol%，在另一个实施方案中，约 2 vol%~约 10 vol%，在另一个实施方案中，约 2 vol%~约 8 vol%，以及在又一个实施方案中，约 4 vol%~约 8 vol%。在一个实施方案中，纳米颗粒氧化铟的存在量占组合物内无机填料总量的约 75 vol%以下。

本发明所提供的填充硅氧烷组合物，除包含纳米颗粒单斜 α -相氧化铋、纳米颗粒氧化铟，或纳米颗粒单斜 α -相氧化铋和纳米颗粒氧化铟的组合之外，还可包含其它无机填料。可存在的其它无机填料包括二氧化硅、石英、氧化钛、氧化铝、氧化锌和它们的组合。在一个实施方案中，本发明所提供的填充硅氧烷组合物包含热解法二氧化硅。在另一个实施方案中，本发明所提供的填充硅氧烷组合物包含石英。

在一个实施方案中，本发明所提供的填充硅氧烷组合物还包含颜料，如炭黑。在一个实施方案中，本发明所提供的填充硅氧烷组合物还包含选自下列一组的颜料：炭黑、硫铝硅酸钠、铁酸锰(manganese ferrite)和氧化铁。

在一个实施方案中，本发明提供超声探头，它包含(a)基材；(b)压电换能器；和(c)声透镜，其中，声透镜包含本发明所提供的填充硅氧烷组合物。因此，在一个实施方案中，声透镜包含填充硅氧烷组合物，该组合物包含有机硅树脂和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋。在一个实施方案中，纳米颗粒单斜 α -相氧化铋的平均颗粒尺寸为约10 nm~约200 nm。在另一个实施方案中，填充硅氧烷组合物还包含纳米颗粒氧化铟。在又一个实施方案中，填充硅氧烷组合物还包含颜料。在一个实施方案中，颜料选自下列一组：炭黑、硫铝硅酸钠、铁酸锰和氧化铁。在一个实施方案中，声透镜包含填充硅氧烷组合物，该组合物包含有机硅树脂和纳米颗粒氧化铟。

在一个实施方案中，本发明提供具有第一曲面和第二表面的声透镜，该声透镜包含本发明的填充硅氧烷组合物。在一个实施方案中，声透镜中的填充硅氧烷组合物包含有机硅树脂和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋。

在一个实施方案中，本发明提供超声诊断设备，该设备包含由本发明所提供的组合物所制成的声透镜。因此，在一个实施方案中，本发明提供包含下列部件的超声诊断设备：(a)超声探头，该探头包含(i)基材，(ii)压电换能器，和(iii)声透镜，该透镜包含填充硅氧烷组合物，该组合物包含有机硅树脂和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋；(b)信号处理单元；和(c)图像显示器。

在一个实施方案中，本发明提供包含声透镜的超声探头，该声透镜包含本发明的组合物，所述声透镜具有第一曲面和与声匹配膜层(acoustic matching film layer)的第一表面相接触的第二内表面。声匹配膜层的第二表面与包含压电层和一对电极的压电换能器相接触，压电层布置在基材(衬背)上，基材可包含填充环氧热固性材料或其它适用材料。压电传感器包含多个与声匹配层接触的这类压电层-电极组合。各电极都与地电极板或印刷电路板相连。

在一个实施方案中，本发明所提供的超声探头包含以一维阵列构成的压电元件和声匹配层。

在一个实施方案中，本发明提供包含超声探头、信号处理单元和图像显示器的超声诊断设备。信号处理单元可以是能导引导压电传感器的声输出并接收和处理来自压电传感器的输入的任何设备。信号处理单元

一般是如个人计算机中所用的中央处理单元(cpu)或数字信号处理芯片,如 Texas Instruments 生产的 TMS320 系列数字信号处理器。很多图像显示设备都有商品销售,而且包括传统的图像显示监控器在内。

本领域的普通技术人员将理解本发明所提供组合物的应用性以及它们作为超声探头、声透镜和超声诊断设备之类设备中部件的用途。因此,本公开提供新型组合物,该组合物可用来以标准透镜-形成法形成声透镜,且随后可以把声透镜装进更复杂的包含形成在基材上的压电传感器元件、信号处理单元和图像显示器之类传统部件的设备中。

实施例

纳米颗粒金属氧化物购自 3 个来源: Nanostructured and Amorphous Materials Inc.Huston TX, Sigma-Aldrich Corporation Milwaukee, WI 和 Nanophase Technologies Corporation Romeoville,IL。研究过的多种纳米颗粒金属氧化物的性能汇总在表 1 内。

表 1 所选纳米颗粒氧化物的物理性能

金属氧化物	分子式	供应者	密度 g/cm ³	颗粒尺寸 nm	比表面 m ² /g
氧化铁-磁铁矿	Fe ₃ O ₄	Aldrich	4.8 - 5.1	20-30	60
氧化镱	Yb ₂ O ₃	Aldrich	9.17	<50	---
氧化铁	Fe ₂ O ₃ , α	Nanoamor.com	5.24	20-50	50
氧化锌	ZnO	Nanoamor.com	5.6	20	50
氧化锌	ZnO	Nanoamor.com	5.6	90-210	4.9-6.8
氧化锆	ZrO ₂	Nanoamor.com	5.68	20-30	30-60
氧化锆	ZrO ₂	Nanoamor.com	5.68	29-38	15-35
氧化钨	WO ₃	Nanoamor.com	7.16	30-70	---
氧化钆	Gd ₂ O ₃	Nanoamor.com	7.41	20-80	10-40
氧化钐	Sm ₂ O ₃	Nanoamor.com	8.35	33-40	18-22
氧化铒	Er ₂ O ₃	Nanoamor.com	8.64	43	16
氧化铋	Bi ₂ O ₃ , β	Nanoamor.com	8.9	90-210	3.2-3.5
氧化铋	Bi ₂ O ₃ , β	Nanophase	8.9	38	18

硅氧烷 2-组分加成固化树脂 RTV615 和 SLE 5401 获自 Momentive Performance Materials Waterford, NY。硅氧烷组分,如有机硅树脂(88295)、硅氧烷乙烯基终止的聚二甲基硅氧烷(PDMS)(SL6000)和硅氧烷交联剂(88104)都获自 Momentive Performance Materials。四甲基四乙烯基环四硅氧烷(SIT7900.0)和铂-环乙烯基甲基硅氧烷配合物—2~2.5 wt% Pt(SIP6832.2)购自 Gelest Inc.Morrisville, PA。苯基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷都购自

Gelest. Silcopas Black 220(Fe_3O_4 在乙烯基终止聚二甲基硅氧烷流体内的分散体)获自 Gayson Specialty Dispersion Inc. Barberton, OH.

填料的筛选

液体配方: 制备金属氧化物纳米颗粒在低粘度硅氧烷配方中的分散体并筛选由这些配方所制成的固化样品的声学性能, 所述硅氧烷配方包含 RTV615、约 4.2 vol% 经良好处理的热解法二氧化硅 R8200 和为达到目标密度所需量的填料。所得固化复合材料组合物的目标密度是 $1.55 \text{ g/cm}^3 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 。在可获自 FlackTek Inc. Landrum, SC 的 Speedmixer DAC 400 上制造分散体。典型步骤示例如下: (a) 在 50 ml 塑料容器内装进 10 g 预填充有已处理热解法二氧化硅 R8200 的 RTV615, (b) 加进 7 ~ 9 g 纳米颗粒金属氧化物填料, (c) 在 Speedmixer 内在 2700 rpm 下混合 $4 \times 45\text{s}$, (注意: 在混合步骤期间, 材料会变热), (d) 冷却所得复合材料混合物至 20°C , (e) 加进 1 g RTV615B, (f) 用手混合, (g) 在 Speedmixer 内在 2700 rpm 下混合 $3 \times 10\text{s}$, (h) 在 1 mm Hg 真空干燥器内脱气 15 min, (i) 把已脱气分散体倒进 TEFLON[®]模内, (j) 在 1 mm Hg 真空干燥器内脱气 TEFLON[®]模内所含的分散体 5 min, (k) 除去模内过量的分散体, 和(l) 在模内于 60°C 下固化该分散体 4 h, 得到固化试样。

含 88295 硅树脂的配方: 用 Exakt 50 三辊研磨机制造纳米颗粒金属氧化物在有机硅树脂内的分散体。典型步骤如下: (a) 在 50 ml 塑料容器内装进 10 g 88295 有机硅树脂, (b) 加进所需量的纳米颗粒金属氧化物粉末(30 ~ 40g), (c) 在 Speedmixer 内在 2700 rpm 下混合 $3 \times 45\text{s}$, (注意: 在高速混合期间, 材料会变热), (d) 把所得糊料转移进三辊研磨机, (e) 以最小间隙设定研磨并在刮刀上收集分散体, (f) 把分散体返回三辊研磨机并重复研磨过程 3 ~ 10 次, (g) 把最终分散体转移进塑料容器, (h) 加进所需量的 88295 树脂, (i) 在 Speedmixer 内混合(在 2700rpm 下 $3 \times 45\text{s}$), (j) 加进 Pt 催化剂和四甲基四乙烯基环四硅氧烷阻聚剂, (k) 在 Speedmixer 内在 2700 rpm 下混合 $3 \times 30\text{s}$, (l) 冷却所得混合物到至少 20°C , (m) 加进所需量的 Silcopas Black 220 和氢化官能化硅氧烷交联剂(88104), (n) 用手充分混合, 直到混合物呈均匀的富灰色, (o) 在 Speedmixer 内在 2700rpm 下最终混合 $2 \times 15\text{s}$, (p) 在 1 mm Hg 真空干燥器内脱气该混合物 15 min, (q) 把混合物倒进 TEFLON[®]模内, (r) 在 1 mm Hg 真空干燥器内脱气模内混合物 5 min, (s) 除去模内过量的材料, 和(t) 在 60°C 固化 4 h。

模内固化条件:脱气未固化填充硅氧烷组合物并把它倒进 $5 \times 5 \times 0.3$ cm 的 TEFLON[®] 模内。把含有未固化填充硅氧烷组合物的模具放在真空干燥器内在 1 mm Hg 下保持 5 min。用刮刀除去所有过量的未固化填充硅氧烷组合物。把含有未固化填充硅氧烷组合物的模具放在实验室烘箱 (VWR 1330LM 型) 内并在 60°C 下保持 4 h, 以进行固化并得到固化填充硅氧烷组合物。

填料处理, 氧化铋: 把 250 g 商品纳米颗粒 β -相氧化铋粉末放在陶瓷盘上并插进 Lindberg Blue M 高温程序箱式炉内。在 450°C 加热该 β -相 Bi_2O_3 样品 2 h, 然后使之在 5 h 内冷却至室温, 以得到纳米颗粒 α -相氧化铋。把热处理过的 Bi_2O_3 贮存在封闭的玻璃罐内备用。

填料处理, 氧化铈: 在玻璃罐内装进 500 g 商品纳米颗粒氧化铈粉末和 12.5 g 苯基三甲氧基硅烷。在辊式混合机上于室温下混合粉末 3 h。把密闭罐放在 110°C 真空烘箱内 1 h。应小心, 因为在加热期间压力会升高。为此, 在整个加热步骤期间, 每隔 15 min 小心放气该罐。1 h 后, 除去罐盖并在真空烘箱内于 160°C 下加热已处理氧化铈至少 2 h 以除去挥发物。冷却已处理 Er_2O_3 至室温并贮存在密闭罐内备用。

试验方法

表征新透镜材料的声学性能。固化试样的制备方法是, 在尺寸为 $(5\text{cm}) \times (5\text{cm}) \times (0.2 \sim 0.5\text{cm})$ 的模具内浇注透镜材料。使样品脱气, 然后在模内固化。

测定固化试样的纵波声速、声阻抗和声衰减。测量在水浴内进行, 其上有 2 个彼此面对面安装的相同传感器。一个用作发射传感器, 将来自 Panametrics 5800 脉冲器/接收器的短脉冲通过水路送达接收传感器。薄试样可悬挂在传感器之间, 超声束路径内。记录有试样和无试样时的传输时间和回声振幅。

试样的声速 c_s 由下式给出

$$c_s = c_{H_2O} \left(\frac{1}{1 + c_{H_2O} \frac{(t_s - t_0)}{d}} \right)$$

其中 “ c_{H_2O} ” 是水中的声速, “ t_s ” 是声束内有试样时的延迟时间, “ t_0 ”

是参比水路束的延迟时间, 以及“ d ”是试样厚度。试样厚度“ d ”用微米测高仪在 5 点(正方形的四角和中心)上测量。测量在截获声束的区域内进行。在实验开始和结束时测量水浴温度是良好的实践, 因为水内声速对温度有较小依赖性。为了精确地测量时间延迟, 接收信号以放大时基(expanded time base)显示在示波器上。调节垂直位置, 使信号基线与称做“零线”的水平刻度线重合。使时间光标位于第一个明显的(即易识别的)零交叉附近。用波形上前期点来尽量减小分散效应。为试样测量, 要旋转样品位置, 以产生极值。对于速度慢于(或快于)水的材料, 样品的定位要使光标找到靠近接收波形尾端(或前端)的极值。然后调节光标使之与零线对齐并记录示波器上的时间延迟。

标准方法用示波器的波形分析特点来测量峰-峰信号电压。在记录结果前, 可以对约 10s 的信号取平均值, 为保证结果一致性, 振幅测量重复 2 次。单位长度的衰减, 即“ $attn$ ”, 由下式给出。

$$Attn = \frac{20}{d} \log \left(\frac{V_{pps}}{V_{pp}} \right)$$

其中 V_{pps} 和 V_{pp} 分别是来自试样和参比的峰-峰信号电压。

较薄试样的一个优点在于信号不会明显畸变。试样为 2~3 mm 厚, 观察 5 MHz 下超过 5 个波长的时间延迟和通常小于 15dB 的原信号衰减。试样和水的声阻抗之差也会导致反射损耗, 但通常发现, 对于声阻抗类似于人体的试样材料($1.25 \text{ MRayls} < Z_{\text{lens}} < 1.6 \text{ MRayls}$), 这种损耗不大。

用宽带脉冲技术记录测量台上固化试样在 3~10 MHz 的宽频率范围内的阻抗和衰减。测量台包括: 带有 3 组相对对齐的宽带传感器(传感器中心频率是 3, 7.5 和 10 MHz)的水浴、可以使样品旋转的样品支持台、波形发生器、数字示波器和驱动波形发生器和数字示波器的计算机。

固化填充组合物的磨损试验按 ASTM G09-095a(2000)在传统的针-盘式磨擦计上进行。

固化硅氧烷弹性体的力学性能用 INSTRON 试验设备在室温下评价。

耐化学性: 在 4 种不同化学药品内浸泡试样 24 h。试验化学药品包括对羟基苯甲酸酯皂(20%二氯苯在 80%乙醇中)、商品消毒剂 Cidex OPA、2%肉豆蔻酸异丙酯在 98%乙醇内的溶液和 100%异丙醇。对每一

种试验化学药品，在浸泡前后称重4个样品。计算增重百分比。本发明所提供的新透镜材料比标准透镜材料的化学吸收率更低。

未固化填充硅氧烷组合物的粘度用 CAP2000+Brookfield 粘度计测定。

填充硅氧烷组合物的热导率用 Thermetrix TCA-300 热导率分析仪对已固化 2-英寸直径的试样测定。试样的厚度用数字测微计测量。试样涂有 DOW Corning 340 热沉化合物，热导率测量在约 65℃ 进行。

固化填充硅氧烷组合物的邵氏 A 硬度值用 3805 号手动 Starrett 数字硬度计测定。

结果和讨论

在制造超声透镜所用的典型可流动硅氧烷配方中填充石英微米尺寸颗粒作为无机填料。虽然这类材料可用作可浇注透镜-成形材料，但存在很多缺点，包括低耐磨性，对超声法中所用的凝胶和清洁化学药品，如对羟基苯甲酸酯、异丙醇、肉豆蔻酸异丙酯和 Cidex OPA，具有较高的渗透率且具有较低的声阻抗。在本发明的研究开始时，确定了一系列所需性能的清单作为筛选适用作声透镜材料的新型填充硅氧烷组合物的基础。新透镜材料的目标性能清单示于表 2。

表 2 适用作声透镜材料的新型填充硅氧烷组合物的目标性能

未固化性能	值
稠度	可倾倒
颜色	蓝或灰或黑色
粘度	<120000cps
比重	1.55 ~ 1.85 g/ml
25℃ 下的操作时间	最少 3 h
固化条件	60℃ 4 h
固化性能	
硬度，邵氏 A	>50
拉伸强度	>4 MPa
伸长率	>200%
耐磨性	>石英填充硅氧烷
收缩率	<0.8%

声速	<1000 m/s
声阻抗	1.35 ~ 1.55 MRayls
衰减	<0.7 dB/mmMHz
剥离粘结性	=或>石英填充硅氧烷
热导率	=0.31 W/mK
毒性	无
耐化学性	=或>石英填充硅氧烷

把为达到最终密度约 1.55 ~ 约 1.65 g/cm³ 所需量的纳米颗粒金属氧化物粉末混进获自 Momentive Performance Materials 的已含有约 4 vol% R8200(来自 Degussa Corporation 的已处理热解法二氧化硅)的“加成可固化”有机硅树脂材料 RTV615 中。对包含纳米颗粒金属氧化物的填充硅氧烷组合物进行筛选,以证明固化前的低粘度和可流动性以及由未固化填充硅氧烷组合物制成的固化样品的低声衰减。筛选研究的结果概括在表 3 内。发现大多数筛选的填充硅氧烷组合物都不适合于制造声透镜,因为,例如,未固化填充硅氧烷组合物不流动,密度不合适或固化时声衰减太大。基于表 3 所示的初始筛选结果,有 2 种纳米颗粒金属氧化物填料似乎有前途:平均颗粒尺寸约 43 nm 的氧化铪(Er₂O₃)和平均颗粒尺寸约 30 nm ~ 约 210 nm 的 β -相氧化铋。包含氧化铪或四方 β -相氧化铋填料的未固化填充硅氧烷组合物显示出纳米颗粒金属氧化物在 RTV615 有机硅树脂中优良分散性。未固化填充硅氧烷组合物可流动并具有较低的粘度。含纳米颗粒氧化铪或 β -相氧化铋的未固化填充硅氧烷组合物在模内于 60℃ 下固化,得到具有良好声学性能和邵氏 A 硬度为 50 ~ 61 的固化试样。但是,包含 β -相氧化铋的固化填充硅氧烷组合物呈亮黄色。相反,包含 Er₂O₃ 的固化填充硅氧烷组合物呈粉色。正如本领域技术人员所理解,自身亮色彩材料在试图调节包含该自身亮色彩材料的制品的颜色时会发生困难。对于固有亮黄色而又要用于要求较柔和颜色,如淡蓝色或灰色的应用中的填充硅氧烷组合物来说,尤其如此。虽然亮黄色声透镜作为超声探头的一个部件其本身未必不合适,但无法把透镜颜色调节成其它颜色可以被看成是严重的设计限制。

表 3. 填料筛选实验结果

金属氧化物	粘度 cPs	密度 g/cm ³	硬度, 邵氏 A	声速 m/s	声阻抗 MRayls	5MHz 下的 衰减 dB/mm
氧化铁 (20 ~ 50 nm)	37500, 流体	1.561	57	1021	1.60	-9.37
氧化锌 (20 nm)	>100000, 糊料	1.578	ND	ND	ND	ND*
氧化锌 (90 ~ 210 nm)	>100000, 糊料	1.578	ND	ND	ND	ND
氧化锆 (20 ~ 30 nm)	>50000, 糊料	1.562	60	900	1.406	-4.6
氧化锆 (29 ~ 38 nm)	>50000, 糊料	1.534	70	960	1.47	-8.4
氧化钨 (30 ~ 70 nm)	12700, 流体	1.672	50	850	1.42	-8.1
氧化钆 (20 ~ 80 nm)	>50000, 糊料	1.672	ND	ND	ND	ND
氧化钪 (33 ~ 40nm)	40000, 糊料	1.592	62	890	1.42	-3.9
氧化铕 (43 nm)	17300, 流体	1.66	61	872	1.387	-2.5
氧化铕 (41 ~ 53 nm)	>100000, 糊料	1.6	ND	ND	ND	ND
氧化铈 (90 ~ 210 nm)	10200, 流体	1.564	50	880	1.376	-3.6

*ND=未测

当以较大规模制造未固化填充硅氧烷组合物时,发现纳米颗粒四方 β -相氧化铈对固化反应具有明显的抑制作用。例如,在 60℃下加热含有纳米颗粒 β -相氧化铈的未固化填充硅氧烷组合物 6 h 后,固化样品的硬度(约 35 邵氏 A)比先前观察到的低得多,该较低的硬度可归因于不完

全的固化。从第二供应商(Nanophase Technologies Corp.)获得的不同批次的 β -相氧化铋对固化的抑制作用更强,并且固化样品摸上去是发粘的。一开始曾怀疑,含纳米颗粒 β -相氧化铋的未固化填充硅氧烷组合物的固化抑制作用是因为存在抑制引起固化过程的氢化硅烷化反应的杂质,或因为纳米颗粒 β -相氧化铋颗粒与存在于可固化有机硅树脂中的交联剂或与氢化硅烷化(Pt)催化剂之间特别强的相互作用。

对来自不同供应厂的三批单独纳米颗粒四方 β -相氧化铋的元素分析并未发现存在明显的污染物或已知会抑制氢化硅烷化反应的物质。各种纳米颗粒 β -相氧化铋样品似乎都是含一些过量氧的高纯 Bi_2O_3 。X射线衍射(XRD)分析证实,所有这3种纳米颗粒氧化铋实际上都是四方 β -相 Bi_2O_3 。还用热重分析(TGA)对 β -相氧化铋样品进行了分析。

商品 β -相氧化铋样品的TGA分析表明,在第一加热周期(在约80 min内从室温至 500°C)内失重约0.25重量%。有趣的是,在室温条件下暴露16 h后,在第二加热周期内仅失重0.07重量%。该结果说明,观察到有2种不同的失重源,因为,也许可预期,在第一加热周期内和在试样再暴露在大气湿度后的第二加热周期内,单由表面脱水所造成的失重是相同的。研究从第一加热周期得到的TGA曲线,发现有2类独立的失重事件。第一类较小的失重出现在室温~约 200°C 的温度范围内,并可归因于纳米颗粒 β -相氧化铋颗粒表面吸附水的失去。第二类较大的失重发生在约 200°C ~约 500°C 的温度范围内,且可归因于从纳米颗粒 β -相氧化铋失去了过量氧和从亚稳定的四方 β -相氧化铋向更稳定的单斜 α -相氧化铋的转变。XRD证实了 β -相氧化铋向单斜 α -相氧化铋晶体的转变并证明是定量或接近于定量的。将热处理过的 Bi_2O_3 (单斜 α -相纳米颗粒氧化铋)与RTV 615相混,以测定热处理对未固化填充硅氧烷组合物的粘度和固化行为的影响。RTV615与来自多个供应厂的热处理 Bi_2O_3 的共混物的粘度接近于未处理 β -相氧化铋的共混物,且能良好地固化成邵氏A硬度值为49~50的固化填充硅氧烷组合物(本文有时称之为“硅氧烷复合材料”)。 β -相 Bi_2O_3 抑制填充未固化硅氧烷组合物固化的机理尚未充分理解,但是可重现的,而且对于从包含 β -相氧化铋的未固化填充硅氧烷组合物制成试验品存在明显障碍。值得指出的是,纳米颗粒 β -相氧化铋在高于 600°C 的温度下的热处理导致形成 α -相氧化铋的大晶体。正如本领域的普通技术人员将理解,在所用的未固化填充硅氧烷

组合物中存在氧化铋大晶体将使硅氧烷复合材料具有很高的声衰减。

有趣的是，在纳米颗粒氧化铋从 β -相热转化为 α -相时，观察到自亮橙-黄色-浅黄色的明显色变。从设计的观点看，这种色变的重要含义在于，浅黄色 α -相氧化铋使填充硅氧烷组合物比包含亮黄色 β -相氧化铋的相应填充硅氧烷组合物更易着色。超声探头一般以蓝色或灰色声透镜为特点。未处理 β -相 Bi_2O_3 具有很强的黄色，以致它难以通过加入炭黑或黑色氧化铁颗粒来使填充硅氧烷组合物的颜色变为灰色。包含 α -相 Bi_2O_3 的填充硅氧烷组合物的浅黄色则很容易通过在组合物内加入少量氧化铁或炭黑而从浅黄色变成灰色。

在本研究过程中，发现 Er_2O_3 (氧化铒)与RTV615的共混物比RTV615与 Bi_2O_3 的共混物有更高的粘度，而且，包含纳米颗粒氧化铒的填充未固化硅氧烷组合物在脱气期间常表现为性能不良，且需要更长时间的脱气步骤。脱气步骤期间的不良性能被认为与纳米颗粒氧化铒的表面特性相关。为确定是否能改进含纳米颗粒氧化铒配方的脱气性能，作了一系列填料处理实验。研究了用不同有机烷氧基硅烷对填料的处理对包含已处理纳米颗粒氧化铒的填充硅氧烷组合物脱气性能的影响，结果示于表4。包含已处理纳米颗粒氧化铒的填充硅氧烷组合物按本文概述制成。在表4内，All-Si(OMe)₃代表烯丙基三甲氧基硅烷，Vi-Si(OMe)₃代表乙烯基三甲氧基硅烷，ph-Si(OMe)₃代表苯基三甲氧基硅烷，以及Oct-Si(OMe)₃代表辛基三甲氧基硅烷。

表4 用有机烷氧基硅烷对填料的处理对包含RTV615基础树脂的填充硅氧烷组合物的脱气和固化步骤的影响

实施例号	2.5wt% 烷氧基硅烷	粘度 cPs	脱气过程/min	硬度邵氏A
F108-071	无	18500	30	61
F108-071A	All- Si(OMe) ₃	16600	12	61
F108-071B	Vi- Si(OMe) ₃	15700	15	未固化
F108-071C	Ph- Si(OMe) ₃	17000	10	63
F108-071D	Oct- Si(OMe) ₃	17200	45	61

包含氧化铒的具有最短脱气时间、最佳粘度并提供最高固化后硬度值的填充硅氧烷组合物包含用苯基三甲氧基硅烷处理过的氧化铒填料。因此，在一方面，本发明提供包含 α -相氧化铋的改进填充硅氧烷组合物，而在另一个实施方案中，本发明提供包含烷氧基硅烷处理过的纳米颗粒氧化铒的填充硅氧烷组合物。

填料在有机硅树脂中的分散性

已知复合材料组合物的声衰减正比于存在填料的 vol%、填料密度和填料颗粒的尺寸。曾经希望，纳米颗粒填料含量占整个组合物较小 vol% 的固化填充硅氧烷组合物也许具有优良的声衰减性能。商品纳米颗粒一般按纳米尺寸聚集体提供。这些聚集体难以分散在有机硅树脂内形成包含纳米颗粒填料的填充硅氧烷组合物，尤其当使用标准实验室设备时。曾对几种分散 Bi_2O_3 纳米颗粒的方法作过评价。分散程度用扫描电镜 (“SEM”) 和通过测量从未固化填充硅氧烷组合物制成的固化样品的声衰减进行评价。结果概括在表 5 内。

表 5. 对分散纳米颗粒的工艺设备的评价

工艺	在 5 MHz 下的衰减 dB/mm	注
高速混合机	-3.6	便于使用和扩大规模。不能破碎纳米聚集体
高能振荡机	-11.6	设备昂贵，难以扩大规模。因难以回收材料而产率低
超声均化机	-11.7	扩大规模需要昂贵的设备。破碎纳米聚集体的效率低
研杵和研钵	-1.8	易于使用和扩大规模。劳动强度大
三辊研磨机	-2.1	易于使用和扩大规模。研磨效率高。产率高
高剪切均化器	NA	对于高粘度流体需要特殊设备。所需体积大
旋转研磨机	-3.9	需要昂贵的设备，难以回收材料

当用三辊研磨机进行填料分散时， Bi_2O_3 填充硅氧烷复合材料的 SEM 图像揭示了填料的高度分散。三辊研磨机具有几个优点，如能混合较高粘度的共混物，混合效率高，样品尺寸灵活，易扩大规模，而且是商品混合机中的普通设备。此外，通过在三辊研磨机上把纳米颗粒氧化铋分散在有机硅树脂内所制成的未固化填充硅氧烷组合物使固化样品具有一致的低声衰减。

树脂选择

一开始，研究了 2 种商品未填充 2-组分有机硅树脂，RTV615 和

SLE5401。这两种材料的性能概括在表 6 内。

表 6. 所选硅氧烷加成固化组合物的主要性能

树脂	石英填充 2-组分 有机硅树脂(标准)	RTV615	SLE5401
未固化性能:			
稠度	可倾倒	可倾倒	可倾倒
颜色	蓝色	透明	透明
粘度/cPs	120000	4000	25000
固化条件	60℃下 4 h	60℃下 4 h	120℃下 1 h
固化性能:			
硬度, 邵氏 A	60	44	54
拉伸强度, MPa	5.65	6.34	5.52
伸长率, %	250	120	200
粘结性	需要底漆	需要底漆	底漆-较少

这两种商品材料 RTV615 和 SLE5401 都是低粘度树脂, 而且在固化时产生高强度硅橡胶。SLE5401 的潜在优点是其底漆-较少的粘结特性。相信表现出底漆-较少的粘结特性的有机硅树脂可提供制造工艺优点并提高超声探头声透镜的可靠性。遗憾的是, 本文所研究的包含 SLE5401 的组合物在标准条件(室温下 12 h 和 50℃下 2 h)下勉强发生固化。RTV615 在标准条件下能固化, 但固化树脂的伸长率较石英填充 2-组分有机硅树脂标准物的低。在未固化树脂中加进少量来自 Degussa 的已处理热解法二氧化硅 R8200 大大提高了断裂伸长率, 同时又保持了 RTV615 的低粘度特性。填充了约 4 vol% R8200 热解法二氧化硅的 RTV615 被选为评价金属氧化物纳米颗粒填料的基础树脂。

在三辊研磨机上混合含有 4 vol% R8200 热解法二氧化硅的 RTV615 与约 9.5 vol% 纳米颗粒氧化铋(或氧化钾)。该配方(表 7)具有较低的粘度, 一般在约 13000 ~ 约 20000 cPs 范围内。含多达 11 vol% α -相氧化铋的配方流动良好, 且发现是自流平的。含有类似体积百分比纳米颗粒氧化钾的相应含氧化钾配方是触变的, 而且在室温条件下不会自流平。但包含纳米颗粒氧化钾的配方确实具有更好的力学性能, 如硬度和拉伸强度。

表 7. 包含纳米颗粒 α -相氧化铋或氧化铟纳米颗粒的 RTV615 的力学和声学性能

填料	自流平	拉伸强度/ Mpa	伸长率 /%	硬度 / 邵氏A	声速 / m/s	声阻抗 / MRayls	在 5MHz 下的 衰减 / dB/mm
无	是	2.27	172	49	1028	1.05	-1
5vol% R8200	是	2.28	233	49	1010	1.09	-1.65
4.5vol% R8200, 9.4vol%Bi ₂ O ₃	是	3.25	247	49	810	1.47	-3.7
2vol% R8200, 9.1vol%Er ₂ O ₃	不明确 (borderline)	4.2	260	61	830	1.45	-3.3

比较从包含有机硅树脂 RTV615、热解法二氧化硅和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋或纳米颗粒氧化铟的未固化填充硅氧烷组合物所制成的固化样品和用标准石英填充 2-组分有机硅树脂的配方的耐磨性。耐磨性试验表明, 石英填充 2-组分有机硅树脂使固化试样具有优良的耐磨性。

在一个实施方案中, 本发明提供包含有机硅树脂的填充硅氧烷组合物, 所述有机硅树脂可以加成固化并包含乙烯基-官能化有机硅树脂, 如来自 Momentive Performance Materials 的 88295。含乙烯基的有机硅树脂提供良好的增强作用而不影响流体的流变性能。对包含 88295 树脂的填充硅氧烷组合物也作了评价。包含 88295 和纳米颗粒单斜 α -相氧化铋或纳米颗粒氧化铟的填充硅氧烷组合物具有出色的物理和声学性能(表 8)以及良好的耐磨性。

表 8 填充了 α -相氧化铋或氧化铟纳米颗粒的 88295 树脂的力学和声学性能

所用有机硅树脂	石英填充 2-组分 有机硅树脂	88295	88295
vol%金属氧化物填料	---	10.7%Bi ₂ O ₃ *	10.1%Er ₂ O ₃
是否可能单组分	是	是	是
颜色	蓝色	黄色	灰色
粘度/cPs	150000	35000	100000
25℃的贮存期/h	4	3	3
密度/g/cm ³	1.28	1.86	1.84
固化化学	加成	加成	加成
60℃的固化时间/h	<6	<6	<6

推荐固化条件	60℃ 4 小时	60℃ 4 小时	60℃ 4 小时
硬度/邵氏 A	60	45	50
伸长率/%	220	249	459
拉伸强度/Mpa	5.65	4.01	4.54
声速/m/s	995	770	820
声阻抗/MRayls	1.28	1.43	1.47
5MHz 下的衰减 dB/mm	-2.9	-5.6	-4.1

*纳米颗粒 α -相氧化铋

对包含平均颗粒尺寸约 90 nm ~ 约 210 nm 的纳米颗粒 α -相氧化铋的填充硅氧烷组合物进行了评价, 并断定, 由于其高填料密度、对未固化共混物流变性能的影响较小以及固化复合材料组合物的声衰减特性优良, 适用于超声透镜。纳米颗粒 α -相氧化铋对声速的影响很大。加入少至 10 vol% 纳米颗粒 α -相氧化铋就会使通过由本发明的组合物所制成的固化试样的声速减小约 20%。在本发明所提供的固化填充硅氧烷组合物中所观察到的较低声速为超声探头用声透镜的设计提供了额外的灵活性, 因为这就允许用比标准透镜更薄的透镜而不会改变透镜焦点, 这是一项导致减小透镜衰减的作用。但伴随该作用, 需要较高的填料含量才能达到所需的声阻抗。

表 9: 固化硅氧烷复合材料中 Bi_2O_3 纳米颗粒对声速的影响

序号	Vol% Bi_2O_3	硬度 (邵氏A)	密度 (g/cm ³)	声速 (mm/us)	声阻抗 (MRayls)	衰减 (dB/mm)	加工条件
1	4.8	67	1.643	0.903	1.48	-3.7	三辊研磨机/ 高速混合机
2	4.8	67	1.643	0.913	1.5	-5.1	三辊研磨机/ 高速混合机
3	7.3	51	1.632	0.857	1.398	-3.5	三辊研磨机, 3次
4	7.8	49	1.666	0.833	1.388	-2.1	三辊研磨机, 2次
5	9.4	49	1.836	0.811	1.489	-4.7	三辊研磨机, 3次
6	9.4	49	1.81	0.812	1.47	-3.3	三辊研磨机, 3次
7	9.4	49.4	1.81	0.82	1.485	-5.3	三辊研磨机, 3次
8	9.4	49.2	1.81	0.812	1.469	-2.9	三辊研磨机, 3次
9	9.4	49.4	1.81	0.813	1.472	-3.3	三辊研磨机, 3次
10	9.4	50.4	1.796	0.817	1.467	-4.6	三辊研磨机, 3次
11	9.4	50	1.796	0.809	1.453	-3.1	三辊研磨机, 3次
12	9.7	49	1.85	0.795	1.47	-3.7	三辊研磨机, 3次
13	9.8	49.7	1.823	0.803	1.46	-3.9	行星式 研磨机
14	9.8	49.7	1.8	0.806	1.45	-4	行星式 研磨机
15	9.8	49.7	1.816	0.802	1.46	-4.2	行星式 研磨机
16	9.8	46	1.847	0.799	1.48	-3.2	高速混合器
17	9.9	49.6	1.79	0.806	1.44	-4.1	仅高速混合 18 h 固化
18	9.9	50.4	1.82	0.816	1.485	-4.3	仅高速混合 18 h 固化
19	9.9	50.2	1.82	0.819	1.49	-4.6	仅高速混合 18 h 固化
20	10.7	45	1.862	0.771	1.44	-5.8	行星式 研磨机

21	10.7	50	1.861	0.775	1.44	-4.9	三辊研磨机/ 高速混合机
22	10.7	50	1.861	0.775	1.44	-4.6	三辊研磨机/ 高速混合机
23	10.7	50	1.861	0.782	1.46	-5.2	三辊研磨机/ 高速混合机
24	10.7	50	1.861	0.779	1.45	-5.2	三辊研磨机/ 高速混合机

表9内所给出各结果的佳度(FOM)可通过把复合材料的衰减乘以其声速求出。所求的FOM可用来对实验材料的声学性能划分等级。原则上,具有最低FOM的材料应具有适用于声透镜应用的最佳声学性能。但实际上,会观察到声衰减值较大的变化。相信样品的变化与加工条件的变化有关,它转而又产生样品均匀性的差异并经常存在较大的微米尺寸的纳米颗粒氧化铋聚集体。

包含氧化铋和氧化铈的组合物

表10和11给出了同时包含纳米颗粒单斜 α -相氧化铋和纳米颗粒氧化铈的填充硅氧烷组合物的数据。这些数据进一步说明本发明所提供的填充硅氧烷组合物的特性。

表10. 包含纳米颗粒 α -相 Bi_2O_3 和 Er_2O_3 的填充硅氧烷组合物的耐磨性

序号	实验材料	填料组成	填料vol% ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3$)	磨耗/ μm
1	石英充填2-组分有机硅树脂	Minusil	~30	45
2	F108-074	50% Bi_2O_3 + 50% Er_2O_3	10.2	7
3	F108-080	28% Bi_2O_3 + 72%Minusil	23.2	42.5
4	F108-084	50% Bi_2O_3 + 50% Er_2O_3	10.2	12.5
5	F108-088	100% Bi_2O_3	10.2	21.75
6	F108-090	25% Bi_2O_3 + 75% Er_2O_3	10.1	16.25
7	F108-091	62.5% Bi_2O_3 + 37.5% Er_2O_3	9.9	8.5

8	F108-092	37.5%Bi ₂ O ₃ + 62.5%Er ₂ O ₃	10	11
9	F108-093	75%Bi ₂ O ₃ + 25%Er ₂ O ₃	9.9	10
10	F108-095	50%Bi ₂ O ₃ + 50%Er ₂ O ₃	10	16.5
11	F108-096	50%Bi ₂ O ₃ + 50%Er ₂ O ₃	10 (纳米相)	16
12	F108-099	50%Bi ₂ O ₃ + 50%Er ₂ O ₃	10	---
13	F108-103	25%Bi ₂ O ₃ + 75%Er ₂ O ₃	10.1	9
14	F108-104	75%Bi ₂ O ₃ + 25%Er ₂ O ₃	9.9	13.5
15	F108-106A	50%Bi ₂ O ₃ + 50%Er ₂ O ₃	8.2	10.5
16	F108-106B	50%Bi ₂ O ₃ + 50%Er ₂ O ₃	7.3	14.5
17	F108-106C	50%Bi ₂ O ₃ + 50%Er ₂ O ₃	6.5	6

表 11. 包含纳米颗粒 α -相 Bi₂O₃ 和 Er₂O₃ 的填充硅氧烷组合物的物理和声学性能

序号	材料符号	伸长率 %	拉伸强度 Mpa	声速 m/s	声阻抗 MRayls	衰减 dB/mm
1	石英填充2-组分 有机硅树脂	218	5.63	1.000	1.278	-3.104
2	F108-074	352	4.14	0.791	1.468	-3.984
3	F108-080	195	4.39	---	---	---
4	F108-084	344	4.81	0.805	1.493	-3.568
5	F108-088	275	4.32	0.786	1.462	-3.625
6	F108-090	326	5.13	0.815	1.502	-3.566
7	F108-091	289	4.72	0.807	1.489	-4.600
8	F108-092	366	5.5	0.809	1.492	-4.476
9	F108-093	295	4.74	0.796	1.470	-3.832
10	F108-095	321	4.55	0.813	1.502	-2.678
11	F108-096	300	4.64	0.811	1.498	-3.504
12	F108-099	307	4.55	0.806	1.488	-3.541
13	F108-103	298	4.59	0.806	1.485	-4.010
14	F108-104	258	4.35	0.778	1.440	-3.600
15	F108-106A	300	---	0.805	1.375	-4.040
16	F108-106B	289	4.16	0.818	1.328	-3.764
17	F108-106C	294	4.07	0.828	1.289	-2.621

上述实施例仅是示例性的，仅用来说明本发明的一些特点。所附权利要求旨在要求本发明如已表达宽范围的权利，以及本文所给出的实施例是从众多所有可能的实施方案中选出来的实施方案的示例。因此，申请者的意向是：所附权利要求不限于用来说明本发明特点的所选实施例。如权利要求中所用，“包含”一词及其语法变格在逻辑上也针对并包括不同程度的短语，例如，但不限于“主要由...组成”和“由...组成”。必要时，已给出范围；这些范围包括其间的所有次范围。可以预期：这些范围的变化对本领域普通技术人员是不言自明的，而且在尚未公布时，只要可能，应认为这些变化已包括在所附权利要求中。还可预期，

科技的进展将使那些因语言不精确而目前尚未考虑在内的等代体和替代物成为可能，而且只要可能，也应认为这些变化已包括在所附权利要求中。

专利名称(译)	包含氧化铋的硅橡胶组合物及其制品		
公开(公告)号	CN101544832A	公开(公告)日	2009-09-30
申请号	CN200910130284.5	申请日	2009-03-30
[标]申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
[标]发明人	S鲁宾什塔恩 LS史密斯 CE鲍姆加特纳		
发明人	S·鲁宾什塔恩 L·S·史密斯 C·E·鲍姆加特纳		
IPC分类号	C08L83/04 C08K3/22 A61B8/00		
CPC分类号	G10K11/30 C08G77/04 C08L83/04		
代理人(译)	吕彩霞		
优先权	12/057733 2008-03-28 US		
其他公开文献	CN101544832B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包含氧化铋的硅橡胶组合物及其制品。本发明提供包含选自下列一组的纳米颗粒金属氧化物填料的新型填充硅氧烷组合物：纳米颗粒单斜 α -相氧化铋、纳米颗粒氧化铟及它们的混合物。该新型复合材料组合物在固化和未固化态都具有出色的特性。因此，未固化配方一般是能自流平的自由流动液体，它在真空下易脱气，加入颜料易着色并在约60°C的温度下固化。固化组合物具有出色的声学特性，使它们理想地适用于医学成像和治疗用声透镜之类的应用。例如，本发明所提供的组合物的声阻抗与人体组织的声阻抗非常匹配。这就提高了超声探头中包含这类组合物的声透镜与病人之间的超声传输效率。

$$C_s = C_{H_2O} \left(\frac{1}{1 + C_{H_2O} \frac{(l_s - l_0)}{d}} \right)$$