

[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 200880005966.7

[51] Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

B32B 25/20 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

[43] 公开日 2010年1月20日

[11] 公开号 CN 101631833A

[22] 申请日 2008.1.31

[21] 申请号 200880005966.7

[30] 优先权

[32] 2007.2.22 [33] US [31] 60/902,805

[86] 国际申请 PCT/US2008/001317 2008.1.31

[87] 国际公布 WO2008/103229 英 2008.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.24

[71] 申请人 道康宁公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 马克·费舍尔 朱毕忠

[74] 专利代理机构 北京中原华和知识产权代理有限公司

代理人 寿宁

权利要求书2页 说明书16页 附图2页

[54] 发明名称

增强硅树脂薄膜及其制备方法

[57] 摘要

一种制备增强硅树脂薄膜的方法，包括：将纤维增强物浸渍入纳米材料填充的硅酮组合物中，其中该纳米材料填充的硅酮组合物包括可缩合固化的硅酮组合物和碳纳米材料；以及对纤维增强物所浸渍的硅树脂进行固化；和一种根据上述方法制备的增强硅树脂薄膜。



1. 一种制备增强硅树脂薄膜的方法, 其特征在于该方法包括以下步骤:

将纤维增强物浸渍入纳米材料填充的硅酮组合物中, 其中该纳米材料填充的硅酮组合物包括:

可缩合固化的硅酮组合物, 其中包括每个分子中平均具有至少两个与硅连接的氢原子、羟基、或可水解基团的硅树脂, 和

碳纳米材料; 以及

对纤维增强物所浸渍的硅树脂进行固化。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于其中所述可缩合固化的硅酮组合物包括通式为  $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (I) 的硅树脂, 其中  $R^1$  是  $C_1$  到  $C_{10}$  的烷基或  $C_1$  到  $C_{10}$  的卤代烷基,  $R^2$  是  $R^1$ 、 $-H$ 、 $-OH$  或可水解基团,  $w$  为  $0-0.95$ ,  $x$  为  $0-0.95$ ,  $y$  为  $0-1$ ,  $z$  为  $0-0.95$ ,  $w+x+y+z=1$ ,  $y+z$  为  $0.05-1$ , 并且  $w+x$  是  $0$  到  $0.95$ , 且硅树脂的每个分子中平均具有至少两个与硅相连的氢原子、羟基、或可水解基团。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于其中所述可缩合固化的硅酮组合物包括 (A) 橡胶改性的硅树脂和 (B) 缩合催化剂, 其中所述的 (A) 橡胶改性的硅树脂是通过在水、缩合催化剂、和有机溶剂的存在下, 使有机硅化合物与硅橡胶反应形成可溶性产物来制得的, 其中所述的有机硅化合物选自: (i) 通式为  $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (II) 的硅树脂, 和 (ii) (i) 的可水解前体; 而硅橡胶的通式为  $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5_3$  (III); 且其中  $R^1$  是  $C_1$  到  $C_{10}$  的烷基或  $C_1$  到  $C_{10}$  的卤代烷基,  $R^4$  是  $R^1$ 、 $-OH$  或可水解基团,  $R^5$  是  $R^1$  或可水解基团,  $m$  为  $2-1000$ ,  $w$  为  $0-0.95$ ,  $x$  为  $0-0.95$ ,  $y$  为  $0-1$ ,  $z$  为  $0-0.95$ ,  $w+x+y+z=1$ ,  $y+z$  为  $0.05-1$ , 并且  $w+x$  为  $0-0.95$ , 且硅树脂 (II) 的每个分子中平均具有至少两个与硅相连的羟基或可水解基团, 硅橡胶 (III) 的每个分子中平均具有至少两个与硅相连可水解基团, 且硅橡胶 (III) 中与硅相连的可水解基团与硅树脂 (II) 中与硅相连的羟基或可水解基团的摩尔比率为  $0.01-1.5$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于其中所述碳纳米材料选自碳纳米粒子、纤维状碳纳米材料、和层状碳纳米材料。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于其中所述纤维增强物包括玻璃纤维或石英纤维。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于其中所述碳纳米纤维在纳米材料填充的硅酮组合物中的浓度为该纳米材料填充的硅酮组合物总重量的  $0.001-50\%$  (w/w)。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于其进一步包括在增强的硅

---

树脂薄膜的至少一部分上形成涂层。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其特征在于其中涂层是固化的硅树脂。
9. 根据权利要求1或7的方法制备的增强硅树脂薄膜。

## 增强硅树脂薄膜及其制备方法

相关申请的交叉引用

无

### 技术领域

本发明涉及一种制备增强硅树脂薄膜的方法，特别是涉及一种方法，包括将纤维增强物浸入纳米材料填充的硅酮组合物中，和使纤维增强物上浸渍的硅树脂固化，其中所述硅酮组合物包括可缩合固化的硅酮组合物（condensation-curable silicone composition）和碳纳米材料。本发明还涉及根据上述方法制得的增强硅树脂薄膜。

### 背景技术

硅树脂的用途十分广泛，这是由于其具有独特的综合性能，包括高的热稳定性、良好的抗湿性、优异的柔性、强的抗氧化性、低介电常数、和高透明性。例如，硅树脂被广泛的用作汽车、电子、工程、器具、和航天工业中的保护性或绝缘性涂层。

虽然硅树脂涂层可以用于保护、绝缘、或粘接多种基底，但是独立的硅树脂薄膜由于撕裂强度低、脆性高、玻璃化转变温度低、和热膨胀系数高，因而其应用受到很大限制。因此，业界需要一种具有改善的机械和热性能的独立的撑薄膜。

### 发明内容

本发明致力于一种制备增强硅树脂薄膜的方法，该方法包括以下步骤：

将纤维增强物浸入纳米材料填充的硅酮组合物中，其中该纳米材料填充的硅酮组合物包括：

可缩合固化的硅酮组合物，其中包括每个分子中平均具有至少两个与硅连接的氢原子、羟基、或可水解基团的硅树脂，和

碳纳米材料；以及

对纤维增强物上浸渍的硅树脂进行固化。

本发明还致力于一种根据上述方法制备的增强硅树脂薄膜。

与由相同硅酮组合物制备的、但不存在碳纳米材料的硅树脂薄膜相比，本发明的增强硅树脂薄膜的热膨胀系数低、拉伸强度高、模量高、抗热裂解性能好。

在很多需要具有高热稳定性、柔性、机械强度、和透明性薄膜的应用领域中，都可以使用本发明的增强硅树脂薄膜。例如，硅树脂薄膜可以作为柔性显示器、太阳能电池、柔性电路板、触摸屏、耐火壁纸、和抗冲击

窗的组成元件。该薄膜还是一种合适的基底，可以用于透明或不透明的电极中。

### 附图说明

图 1A 和 1B 分别是实施例 2 中的增强硅树脂薄膜在热处理前、后的平面显微照片（即顶视图）。

图 2 是实施例 3 的增强硅树脂薄膜在热处理之后的平面显微照片。

图 3 是实施例 4 的增强硅树脂薄膜在热处理之后的平面显微照片。

图 4A 和 4B 分别是实施例 1 中的增强硅树脂薄膜在热处理前、后的平面显微照片。

只有在附图中，符号“um”代表微米。

### 具体实施方式

用于本文时，术语“硅树脂中 mol% 的基团 R<sup>2</sup> 是氢、羟基、或可水解基团”被解释为硅树脂中与硅原子相连的氢、羟基、和可水解基团的摩尔数与树脂中 R<sup>2</sup> 基团的总摩尔数的比值，再乘以 100。此外，所说的“mol% 的硅树脂中的 R<sup>4</sup> 基团为羟基和可水解基团”的定义为硅树脂中与硅原子相连的羟基和可水解基团的摩尔数与树脂中 R<sup>4</sup> 基团的总摩尔数的比值，再乘以 100。

根据本发明，制备增强硅树脂薄膜的方法包括以下步骤：

将纤维增强物浸入纳米材料填充的硅酮组合物中，其中该纳米材料填充的硅酮组合物包括：

可缩合固化的硅酮组合物，其中包括每个分子中平均具有至少两个与硅连接的氢原子、羟基、或可水解基团的硅树脂，和

碳纳米材料；以及

对纤维增强物所浸渍的硅树脂进行固化。

在该制备增强硅树脂薄膜方法的第一步中，将纤维增强物浸入纳米材料填充的硅酮组合物中，其中该纳米材料填充的硅酮组合物包括：可缩合固化的硅酮组合物，其中包括平均每个分子中具有至少两个与硅接的氢原子、羟基、或可水解基团的硅树脂；和碳纳米材料。

可缩合固化的硅酮组合物可以是任何的可缩合固化硅酮组合物，只要其中所含硅树脂的平均每个分子中，具有至少两个与硅相连的氢原子、羟基、或可水解基团即可。典型的，可缩合固化的硅酮组合物包括上文所述的硅树脂，任选的，还可以含有交联剂和/或缩合催化剂，所述交联剂具有与硅键合的可水解基团。

可缩合固化的硅酮组合物中的硅树脂，典型的是一种共聚物，其中含

有 T 单元和 Q 硅氧烷单元，或者是 T 和/或 Q 硅氧烷单元，并与 M 和/或 D 硅氧烷单元相组合。此外，硅树脂可以是橡胶改性的硅树脂，这在下文中可缩合固化硅酮组合物的第一种实施方式中将进行说明。

根据第一种实施方式，可缩合固化的硅酮组合物包括通式为  $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_2)_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (I) 的硅树脂，其中  $R^1$  是  $C_1$  到  $C_{10}$  的烷基或  $C_1$  到  $C_{10}$  的卤代烷基， $R^2$  是  $R^1$ 、 $-H$ 、 $-OH$  或可水解基团， $w$  为  $0-0.95$ ， $x$  为  $0-0.95$ ， $y$  为  $0-1$ ， $z$  为  $0-0.95$ ， $w+x+y+z=1$ ， $y+z$  为  $0.05-1$ ，并且  $w+x$  是  $0$  到  $0.95$ ，且硅树脂的每个分子中平均具有至少两个与硅相连的氢原子、羟基、或可水解基团。

由  $R^1$  表示的烷基或卤代烷基，典型的具有  $1-10$  个碳原子，或者是  $1-6$  个碳原子，或者是  $1-4$  个碳原子。含至少  $3$  个碳原子的脂肪族烷基和卤代烷基，可以是分枝的或不分枝的结构。由  $R^1$  表示的烷基的实例包括但不限于：烷基，例如甲基、乙基、丙基、 $1$ -甲基乙基、丁基、 $1$ -甲基丙基、 $2$ -甲基丙基、 $1,1$ -二甲基乙基、戊基、 $1$ -甲基丁基、 $1$ -乙基丙基、 $2$ -甲基丁基、 $3$ -甲基丁基、 $1,2$ -二甲基丙基、 $2,2$ -二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基、和癸基；环烷基，例如环戊基、环己基、和甲基环己基；芳基，例如苯基和萘基；烷芳基，例如甲苯基和二甲苯基；芳烷基，例如苯甲基和苯乙基；烯基，例如乙烯基、烯丙基、和丙烯基；芳烯基，例如苯乙烯基和苯丙烯基；和炔基，例如乙炔基和丙炔基。由  $R^1$  表示的卤代烷基包括但不限于： $3,3,3$ -三氟丙基、 $3$ -氟丙基、氟苯基、二氟苯基、 $2,2,2$ -三氟乙基、 $2,2,3,3$ -四氟丙基、和  $2,2,3,3,4,4,5,5$ -八氟代戊基。

用于本文时，术语“可水解基团”指的是与硅连接的基团，且该基团在从室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 到  $100^\circ\text{C}$  的任意温度下，在若干分钟、例如  $30$  分钟内，在有或没有催化剂的存在下，可以与水反应形成硅烷醇基 ( $\text{Si-OH}$ )。由  $R^2$  表示的可水解基团包括但不限于  $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{Et}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、和  $-\text{ONH}_2$ ，其中  $R^3$  是  $C_1$  到  $C_8$  的烷基或  $C_1$  到  $C_8$  的卤代烷基。

由  $R^3$  表示的烷基和卤代烷基，典型的具有  $1-8$  个碳原子，或者是  $3-6$  个碳原子。含至少  $3$  个碳原子的脂肪族烷基和卤代烷基，可以是分枝的和不分枝的结构。由  $R^3$  表示的烷基的实例包括但不限于：支链和无支链的烷基，例如甲基、乙基、丙基、 $1$ -甲基乙基、丁基、 $1$ -甲基丙基、 $2$ -甲基丙基、 $1,1$ -二甲基乙基、戊基、 $1$ -甲基丁基、 $1$ -乙基丙基、 $2$ -甲基丁基、 $3$ -甲基丁基、 $1,2$ -二甲基丙基、 $2,2$ -二甲基丙基、己基、庚基、和辛基；环烷基，例如环戊基、环己基、和甲基环己基；苯基；烷芳基，例如甲苯基和二甲苯基；芳烷基，例如苯甲基和苯乙基；烯基，例如乙烯基、烯丙基、和丙烯基；芳烯基，例如苯乙烯基；和炔基，例如乙炔基和丙炔基。

由  $R^3$  表示的卤代烃基包括但不限于：3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、氯苯基、二氯苯基。

在硅树脂的通式(I)中，下标  $w$ 、 $x$ 、 $y$  和  $z$  是摩尔分数。下标  $w$  的值典型的为 0-0.95，或者 0.02-0.75，或者 0.05-0.3；下标  $x$  的值典型的为 0-0.95，或者 0-0.7，或者 0-0.25；下标  $y$  的值典型的为 0-1，或者 0.25-0.8，或者 0.5-0.8；下标  $z$  的值典型的为 0-0.95，或者为 0-0.7，或者为 0-0.15。同时， $y+z$  的和典型为 0.05-1，或者为 0.5-0.95，或者为 0.65-0.9。此外，和  $w+x$  典型的为 0-0.95，或者为 0.05-0.5，或者为 0.1-0.35。

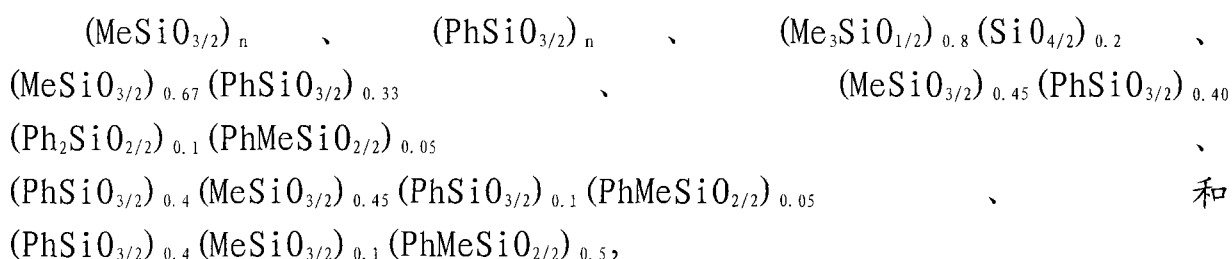
典型的，硅树脂中至少 10 mol%、或至少 50 mol%、或至少 80 mol% 的基团  $R^2$  是氢、羟基、或可水解基团。

硅树脂的数均分子量 ( $M_n$ ) 典型的为 500-50000，或者为 500-10000，或者为 1000-3000，其中分子量是利用小俯冲角的激光散射监测器或折射率检测器和硅树脂 (MQ) 标准，由凝胶渗透色谱法测定的。

在 25 °C 下，硅树脂的粘度典型为 0.01-100,000 Pa.s，或者为 0.1-10,000 Pa.s，或者是 1-100 Pa.s。

硅树脂中含有  $R^2SiO_{3/2}$  单元 (即 T 单元)、或者含有  $R^2SiO_{3/2}$  单元 (即 T 单元) 和  $SiO_{4/2}$  单元 (即 Q 单元)、或者含有  $R^2SiO_{3/2}$  单元 (即 T 单元) 和/或  $SiO_{4/2}$  单元 (即 Q 单元)，上述单元与  $R^1R^2_2SiO_{1/2}$  单元 (即 M 单元) 和/或  $R^2_2SiO_{2/2}$  单元 (即 D 单元) 相结合，其中对  $R^1$  和  $R^2$  的解释和示例上文所述相同。例如，硅树脂可以是 T 树脂、TQ 树脂、DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、MQ 树脂、DQ 树脂、MDQ 树脂、MTQ 树脂、DTQ 树脂或者 MDTQ 树脂。

硅树脂的实例包括但不限于具有下列通式的树脂：



其中，Me 是甲基，Ph 是苯基，括号外的下标表示摩尔分数，且下标  $n$  的值满足：使得硅树脂的数均分子量为 500-50,000。同时，在前述通式中，单元的顺序是不定的。

可缩合固化的硅酮组合物的第一种实施方式，可以只包括一种硅树脂，也可以包括含两种或两种以上如上文所述的不同硅树脂的混合物。

含与硅键和的氢原子、羟基、或可水解基团的硅树脂，其制备方法是本领域公知的；大多数这类树脂都可以通过商业购得。硅树脂典型的是通过将硅树脂前体在有机溶剂、例如甲苯中的适当混合物进行共水解 (cohydrolyzing) 制备的。例如，硅树脂可以通过对通式为  $R^1R^2_2SiX$  的硅

烷和通式为  $R^2SiX_3$  的硅烷在甲苯中进行共水解制备，其中  $R^1$  是  $C_1$  到  $C_{10}$  的烷基或  $C_1$  到  $C_{10}$  的卤代烷基， $R^2$  是  $R^1$ 、 $-H$ 、或可水解基团，而  $X$  是可水解基团；且当  $R^2$  是可水解基团时， $X$  在水解反应中活性大于  $R^2$ 。将氢氟酸的水溶液和硅酮水解产物进行分离，并用水清洗水解产物以除去残留的酸，在温和的缩合催化剂的存在下进行加热，使树脂“成形”（即缩合）以达到必要的粘度。如果期望，可以进一步在有机溶剂中用缩合催化剂处理树脂，以减少与硅相连的羟基的含量。

可缩合固化的硅酮组合物的第一种实施方式中，可以包括额外的成分，只要该成分满足以下条件即可：不会妨碍硅树脂固化形成如下文所述的低热膨胀系数、高拉伸强度、高模量的固化硅树脂。额外成分的实例包括但不限于：增粘剂、染料、颜料、抗氧化剂、热稳定剂、UV 稳定剂、阻燃剂、流动调节剂、有机溶剂、交联剂、和缩合催化剂。

例如，硅酮组合物可以进一步包括交联剂和/或缩合催化剂。交联剂的通式可以为  $R^3SiX_{4-q}$ ，其中  $R^3$  是  $C_1$  到  $C_8$  的卤代烷基， $X$  是可水解基团，而  $q$  是 0 或 1。由  $R^3$  表示的烷基和卤代烷基、以及由  $X$  表示的可水解基团，其含义和示例与上文相同。

交联剂的实例包括但不限于：烷氧基硅烷，例如  $MeSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、和  $Si(OC_3H_7)_4$ ；有机乙酰氧基硅烷，例如  $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCOCH_3)_3$ 、和  $CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$ ；有机亚胺氧基硅烷，例如  $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 、 $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$ 、和  $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ ；有机乙酰胺基硅烷，例如  $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$  和  $C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$ ；氨基硅烷，例如  $CH_3Si[NH(s-C_4H_9)]_3$  和  $CH_3Si(NHC_6H_{11})_3$ ；以及有机氨氧基硅烷。

交联剂可以是单独一种硅烷或者是两种或多种上述不同硅烷的混合物。同时，制备三-或四-官能硅烷的方法是本领域公知的，大多数这类硅烷都可以由商业购得。

当交联剂存在时，其在硅酮组合物中的浓度为足以固化（交联）硅树脂。交联剂的精确量依赖于所希望的固化程度，固化程度增加通常靠增加交联剂中与硅相连的可水解基团的摩尔数与硅树脂中与硅相连的氢原子、羟基、或可水解基团的摩尔数的比值来达到。典型的，交联剂的浓度为：相对硅树脂中每摩尔与硅相连的氢原子、羟基、或可水解基团，足以提供 0.2-4 摩尔的与硅相连的可水解基团。交联剂的最佳量可以通过例行实验很



容易的测得。

如上文所述，可缩合固化的硅酮组合物的第一种实施方式，可以进一步包括至少一种缩合催化剂。该缩合催化剂可以是任意的、用于促进与硅相连的羟基缩合形成 Si-O-Si 键的缩合催化剂。缩合催化剂的实例包括但不限于：胺，以及铅、锌、和铁与羧酸的配合物 (complex)。特别的，缩合催化剂可以选自锡 (II) 和锡 (IV) 化合物，例如二月桂酸锡、二辛酸锡、和四丁基锡；以及钛化合物，例如四丁氧基钛。

当存在缩合催化剂时，缩合催化剂的浓度典型的为硅树脂总重量的 0.1-10% (w/w)，或者是 0.5-5% (w/w)，或者是 1-3% (w/w)。

根据第二种实施方式，可缩合固化的硅酮组合物包括 (A) 橡胶改性的硅树脂和 (B) 缩合催化剂，其中所述的 (A) 橡胶改性的硅树脂是通过在水、缩合催化剂、和有机溶剂的存在下，使有机硅化合物与硅橡胶反应形成可溶性产物来制得的，其中所述的有机硅化合物选自：(i) 通式为  $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (II) 的硅树脂，和 (ii) (i) 的可水解前体；而硅橡胶的通式为  $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5_3$  (III)；且其中  $R^1$  是  $C_1$  到  $C_{10}$  的烷基或  $C_1$  到  $C_{10}$  的卤代烷基， $R^4$  是  $R^1$ 、-OH 或可水解基团， $R^5$  是  $R^1$  或可水解基团， $m$  为 2-1000， $w$  为 0-0.95， $x$  为 0-0.95， $y$  为 0-1， $z$  为 0-0.95， $w+x+y+z=1$ ， $y+z$  为 0.05-1，并且  $w+x$  为 0-0.95，且硅树脂 (II) 的每个分子中平均具有至少两个与硅相连的羟基或可水解基团，硅橡胶 (III) 的每个分子中平均具有至少两个与硅相连可水解基团，且硅橡胶 (III) 中与硅相连的可水解基团与硅树脂 (II) 中与硅相连的羟基或可水解基团的摩尔比率为 0.01-1.5。

成分 (A) 是橡胶改性的硅树脂，其是通过使有机硅化合物与至少一种硅橡胶在水、缩合催化剂和有机溶剂的存在下反应，形成可溶性反应产物来制备的，其中所述的有机硅化合物选自：(i) 至少一种通式为  $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (II) 的硅树脂，和 (ii) (i) 的可水解前体；而硅橡胶的通式为  $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5_3$  (III)；且其中  $R^1$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $y+z$ 、和  $w+z$  的解释和示例与上文通式 (I) 中相同，由  $R^4$  和  $R^5$  表示的可水解基团与  $R^2$  的解释和示例相同， $m$  的值为 2-1,000，且满足硅树脂 (II) 的每个分子中平均至少具有两个与硅相连的羟基或可水解基团，硅树脂 (III) 的每个分子中平均至少具有两个与硅相连的可水解基团，且硅橡胶 (III) 中与硅相连的可水解基团与硅树脂 (II) 中与硅相连的羟基或可水解基团的摩尔比率为 0.01-1.5。用于本文时，术语“可溶性反应产物”的意思是，制备成分 (A) 时的反应产物，其易溶于有机溶剂中并且不会形成沉淀物或悬浮液。

典型的，在硅树脂 (i) 中，至少有 10 mol%、或至少 50 mol%、或至少

80 mol%的 R<sup>4</sup> 基团是羟基或可水解基团。

硅树脂 (i) 的数均分子量 (Mn) 典型的为 500-50,000、或 500-10,000、或 1,000-3,000, 其中分子量是利用小俯冲角的激光散射监测器或折射率检测器和硅树脂 (MQ) 标准, 由凝胶渗透色谱法测定的。

在 25°C 下, 硅树脂 (i) 的粘度典型为 0.01-100,000 Pa. s, 或者为 0.1-10,000 Pa. s, 或者是 1-100 Pa. s。

硅树脂 (i) 中含有 R<sup>4</sup>SiO<sub>3/2</sub> 单元 (即 T 单元)、R<sup>4</sup>SiO<sub>3/2</sub> 单元 (即 T 单元) 和 SiO<sub>4/2</sub> 单元 (即 Q 单元)、或者含有 R<sup>4</sup>SiO<sub>3/2</sub> 单元 (即 T 单元) 和/或 SiO<sub>4/2</sub> 单元 (即 Q 单元), 上述单元与 R<sup>1</sup>R<sup>4</sup>SiO<sub>1/2</sub> 单元 (即 M 单元) 和/或 R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> 单元 (即 D 单元) 相结合, 其中对 R<sup>1</sup> 和 R<sup>4</sup> 的解释和示例上文所述相同。例如, 硅树脂可以是 T 树脂、TQ 树脂、DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、MQ 树脂、DQ 树脂、MDQ 树脂、MTQ 树脂、DTQ 树脂或者 MDTQ 树脂。

适于作为硅树脂 (i) 的硅树脂实例包括但不限于具有下列通式的树脂 : (MeSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub> 、 (PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub> 、 (PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.4</sub>(MeSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.45</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.1</sub>(PhMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.05</sub> 和 (PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.3</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>0.1</sub>(Me<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.2</sub>(Ph<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.4</sub>, 其中, Me 是甲基, Ph 是苯基, 括号外的下标表示摩尔分数, 且下标 n 的值满足: 使得硅树脂的数均分子量为 500-50,000。同时, 在前述通式中, 单元的顺序是不定的。

硅树脂 (i) 可以是单独一种硅树脂, 也可以是具有通式 (II) 的两种或多种不同硅树脂的混合物。

适于作为硅树脂 (i) 的硅树脂。其制备方法是本领域公知的; 大多数这类树脂都可以通过商业购得。例如, 硅树脂典型的是通过将硅树脂前体在有机溶剂、例如甲苯中的适当混合物进行共水解 (cohydrolyzing) 制备的, 如上文对于通式 (I) 中硅树脂的描述。

有机硅化合物还可以是 (ii) 通式 (II) 的硅树脂的可水解前体。用于从本文时, 术语“可水解前体”指的是, 具有可水解基团的硅烷, 并且其适于用作制备具有通式 (II) 的硅树脂的起始材料 (前体)。可水解前体可以由以下通式表示: R<sup>1</sup>R<sub>2</sub>SiX、R<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>、R<sup>4</sup>SiX<sub>3</sub>、和 SiX<sub>4</sub>, 其中 R<sup>1</sup> 是 C<sub>1</sub> 到 C<sub>10</sub> 的烷基或 C<sub>1</sub> 到 C<sub>10</sub> 的卤代烷基, R<sup>4</sup> 是 R<sup>1</sup> 或可水解基团, X 是可水解基团。可水解前体的实例包括但不限于具有以下通式的硅烷: Me<sub>2</sub>ViSiCl、Me<sub>3</sub>SiCl、MeSi(OEt)<sub>3</sub>、PhSiCl<sub>3</sub>、MeSiCl<sub>3</sub>、Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、PhMeSiCl<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、PhSi(OMe)<sub>3</sub>、MeSi(OMe)<sub>3</sub>、PhMeSi(OMe)<sub>2</sub>、和 Si(OEt)<sub>4</sub>, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, Ph 是苯基。

制备具有可水解基团的方法是本领域公知的, 大多数这类化合物都可以通过商业购得。

在通式 (III) 的硅橡胶中, R<sup>1</sup> 和 R<sup>5</sup> 的解释和示例与上文相同, 下标 m 的

值典型的为 2-1000, 或 4-500, 或 8-400。

通式为 (III) 的硅橡胶的示例包括但不限于具有下列通式的硅橡胶： $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{55}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{16}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{386}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、和  $(\text{EtO})_2\text{MeSiO}(\text{PhMeSiO})_{10}\text{SiMe}(\text{OEt})_2$ ，其中 Me 是甲基，Et 是乙基。

通式为 (III) 的硅橡胶可以是单独一种硅橡胶或两种或多种具有通式 (III) 的硅橡胶的混合物。硅橡胶的示例包括第一硅橡胶和第二硅橡胶，其中第一硅橡胶的 dp (聚合度) 约为 15 而第二硅橡胶的 dp 约为 350，dp 在通式 (III) 中用 m 的值表示。

含与硅相连的可水解基团的硅橡胶，其制备方法是本领域公知的；大多数这类化合物都可以由商业购得。

用于制备成分 (A) 的橡胶改性的硅树脂的缩合催化剂，与第一实施方式中可缩合固化的硅酮组合物的解释和示例相同。特别的，钛化合物是用于制备成分 (A) 的合适的缩合催化剂。

有机溶剂是至少一种有机溶剂。有机溶剂可以是任何非质子或偶极非质子溶剂，但是其需要满足：在制备成分 (A) 的条件下，不与有机硅化合物、硅橡胶、或橡胶改性硅树脂起反应，并且容易与上述成分混合，下文将对有机溶剂进行说明。

有机溶剂的实例包括但不限于：饱和脂肪族烃，例如 n-戊烷、己烷、n-庚烷、异辛烷和十二烷；脂环族烃，例如环戊烷和环己烷；芳香族烃，例如苯、甲苯、二甲苯和三甲苯；环醚，例如四氢呋喃 (THF) 和二氧六环；酮，例如甲基异丁基酮 (MIBK)；卤代烷烃，例如三氯乙烷；和卤代芳香烃，例如溴苯和氯苯。有机溶剂可以是单独一种有机溶剂或包括两种或多种上述有机溶剂的混合物。

有机硅化合物、硅橡胶、缩合催化剂、和有机溶剂可以以任何的顺序进行混合。典型的，先混合有机硅化合物、硅橡胶、和有机溶剂，然后再引入缩合催化剂。

在硅橡胶中与硅连接的可水解基团与在通式 (II) 的硅树脂中与硅相连的羟基或可水解基团，二者之间的摩尔比是 0.01-1.5，或 0.05-0.8，或 0.2-0.5。

在反应混合物中。水的浓度依赖于有机硅化合物中基团  $\text{R}^1$  的性质和硅橡胶中与硅相连的可水解基团的性质。当有机硅化合物含可水解基团时，水的浓度为：足以影响有机硅化合物和硅橡胶中可水解基团的水解。例如，水的浓度典型的为：相对于每摩尔有机硅化合物和硅橡胶中的可水解基团，水的量为 0.01-3 摩尔，或 0.05-1 摩尔。当有机硅化合物不含可水解基团时，在反应混合物中只需要微量的水，例如 100 ppm。这些微量的水，

通常存在于反应物和/或溶剂中。

缩合催化剂的浓度为：足以催化有机硅化合物与硅橡胶之间的缩合反应。典型的，基于有机硅化合物的总重量，缩合催化剂的浓度为 0.01-2% (w/w)，或 0.01-1% (w/w)，或 0.05-0.2% (w/w)。

基于反应混合物的总重量，有机溶剂的浓度典型的为 10-95% (w/w)，或 20-85% (w/w)，或 50-80% (w/w)。

反应典型的在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 到  $180^\circ\text{C}$  的温度下进行，或在室温到  $100^\circ\text{C}$  的温度下进行。

反应时间取决于几个因素，包括：有机硅化合物和硅橡胶的结构、和温度。典型的，使各成分反应充分的时间，以完成缩合反应。这意味着，当最初存在于硅橡胶中的与硅相连的可水解基团中至少 95 mol%、或至少 98 mol%、或至少 99 mol% 已经在缩合反应中消耗掉时，才停止反应；该消耗量通过  $^{29}\text{Si}$  核磁共振谱术测得。在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 到  $100^\circ\text{C}$  的温度下，反应时间典型的为 1-30 小时。最佳反应时间可以通过例行试验、利用下文实施例部分所列方法进行测定。

在可缩合固化硅酮组合物的第二实施方式中，橡胶改性的硅树脂可以在不经过分离和提纯的情况下直接使用，或者还可以利用常规的蒸发法将树脂从溶剂中分离出来。例如，可以在减压下加热反应混合物。

在可缩合固化硅酮组合物的第二实施方式中，成分 (B) 是至少一种缩合催化剂，其中该催化剂的解释和示例与上文中硅酮组合物的第一种实施方式相同。特别的，将锌化合物和胺作为成分 (B) 存在于硅酮组合物中，是十分合适的。

基于成分 (A) 的重量，成分 (B) 的含量典型的为 0.1-10% (w/w)，或 0.5-5% (w/w)，或 1-3% (w/w)。

在可缩合固化硅酮组合物的第二实施方式中，可以包括额外的成分，如下文所述，只要该成分满足以下条件即可：不会妨碍硅树脂固化形成如下文所述的低热膨胀系数、高拉伸强度、高模量的固化硅树脂。额外成分的实例包括但不限于：增粘剂、染料、颜料、抗氧化剂、热稳定剂、UV 稳定剂、阻燃剂、流动调节剂、交联剂、和有机溶剂。

例如，硅酮组合物的第二中实施方式中，可以进一步包括交联剂，交联剂的通式可以为  $\text{R}^3_q\text{SiX}_{4-q}$ ，其中  $\text{R}^3$ 、 $\text{X}$  和  $q$  的解释和示例与第一种实施方式种的交联剂相同。交联剂可以是单独一种硅烷或两种或多种上述不同硅烷的混合物。

在可缩合固化的硅酮组合物的第二种实施方式中，如果存在交联剂，则交联剂的浓度为：足以使成分 (A) 的橡胶改性的硅树脂固化（交联）。交联剂的精确量取决于所期望的固化程度，固化程度增加通常靠增加交联剂

中与硅相连的可水解基团的摩尔数与橡胶改性的硅树脂中与硅相连的羟基或可水解基团的摩尔数的比值来达到。典型的，交联剂的浓度为：相对橡胶改性的硅树脂中每摩尔与硅相连的羟基或可水解基团，足以提供 0.2-4 摩尔的与硅相连的可水解基团。交联剂的最佳量可以通过例行实验很容易的测得。

纳米材料填充的硅酮组合物中，碳纳米材料可以是任何的碳纳米材料，只要其至少一个外形尺寸（例如粒径、纤维直径、层厚度）小于约 200nm 即可。纳米材料的实例包括但不限于：三维尺寸小于约 200nm 的碳纳米颗粒，例如量子点、空心球体、和球壳状碳分子；二维尺寸小于约 200nm 的纤维状碳纳米材料，例如纳米管（例如单层纳米管和多层纳米管）和纳米纤维（例如轴向校直的、板形的、和人字形的或鱼骨形的纳米纤维）；以及一维尺寸小于约 200nm 的层状碳纳米材料，例如碳纳米板（例如片状剥落石墨和石墨片）。碳纳米材料可以导体或半导体。

碳纳米材料还可以是被氧化的碳纳米材料，其通过用氧化酸或酸混合物，在高温下对处理上述碳纳米材料来制备。例如，可以通过在 40-150°C 的温度下，加热浓硝酸和浓硫酸（1:3 v/v, 25 mL/g 碳）与碳纳米材料的混合物 1-3 小时，来氧化碳纳米材料。

碳纳米材料可以是单独一种碳纳米材料或者是至少两种上述不同碳纳米材料的混合物。

基于纳米材料填充的硅酮组合物，碳纳米材料的浓度典型的为 0.0001-99% (w/w)，或 0.001-50% (w/w)，或 0.01-25% (w/w)，或 0.1-10% (w/w)，或 1-5% (w/w)。

制备碳纳米材料的方法是本领域公知的。例如，碳纳米粒子（例如球壳状碳分子）和纤维状碳纳米材料（例如纳米管和纳米纤维）可以通过以下方法中的至少一种来制备：电弧放电、激光消融、和催化化学气相沉积。在电弧放电过程中，根据气氛，在两个石墨电极之间的电弧放电可以产生单层纳米管、多层纳米管、和球壳状碳分子。在激光消融方法中，在管状炉中，使装载着金属催化剂的石墨靶接受激光辐照，产生单层或多层的纳米管。在催化化学气相沉积法中，将含碳的气体或气体混合物引入含金属催化剂的管状炉中，管状炉中的温度为 500-1000°C（压力不同），产生碳纳米管和纳米纤维。碳纳米板可以通过石墨的插层和剥落来制备。

纳米材料填充的硅酮组合物可以是单成分组合物，其中含单一成分的硅树脂和碳纳米材料；也可以是多成分组合物，其中含有两种或更多种这些成分。当硅酮组合物中含缩合催化剂时，该组合物典型的是二成分组合物，其中硅树脂和缩合催化剂都具有不同成分。

纤维增强物可以是任何含纤维的增强物，只要该增强物具有高模量和

高拉伸强度即可。在 25°C 下，纤维增强物的杨氏模量至少为 3 GPa。例如，在 25°C 下，纤维增强物的杨氏模量典型的为 3-1000 GPa，或 3-200 GPa，或 10-100 GPa。此外，在 25°C 下，增强物的拉伸强度典型的至少为 50 MPa。例如在 25°C 下，增强物的拉伸强度典型的为 50-10000 MPa，或 50-1000 MPa，或 50-500 MPa。

纤维增强物可以是：织物纤维，例如布；无纺纤维，例如毡或粗纱；或稀松（个体）纤维。在增强物中的纤维，典型的是圆柱形的，并且其直径为 1-100  $\mu\text{m}$ 、或 1-20  $\mu\text{m}$ ，或 1-10 微米。稀松纤维可以是连续的，也就是说纤维通常以不中断的方式延伸穿过增强的硅树脂薄膜，当然稀松纤维也可以是中断的。

在用于除去有机污染物之前，典型的先对纤维增强物进行热处理。例如，典型的在例如 575°C 的高温空气中对纤维增强物进行加热一段合适的时间，例如 2 小时。

纤维增强物的实例包括但不限于含以下纤维的增强物：玻璃纤维；石英纤维；石墨纤维；尼龙纤维；聚酯纤维；芳纶纤维，例如 Kevlar® 和 Nomex®；聚乙烯纤维；聚丙烯纤维；和碳化硅纤维。

利用很多方法，将纤维增强物浸入纳米材料填充的硅酮组合中。例如，根据第一种方法，通过以下方法浸渍纤维增强物：(i) 向隔离膜上提供纳米材料填充的硅酮组合，以形成硅树脂薄膜；(ii) 将纤维增强物埋入薄膜中，和 (iii) 向埋入的纤维增强物提供纳米材料填充的硅酮组合，以形成浸渍的纤维增强物。

在步骤 (i) 中，如上文所述，将纳米材料填充的硅酮组合，提供到隔离膜中，形成硅树脂薄膜。隔离膜可以是任意的刚性或柔性材料，只要其表面满足以下条件即可：如下文所述，当硅树脂固化之后，增强的硅树脂薄膜可以从该表面上移除而不会发生分层破坏。隔离膜的实例包括但不限于：尼龙、聚乙二醇对苯二甲酸酯、和聚酰亚胺。

可以利用常规的涂覆技术，将纳米材料填充的硅酮组合施加到隔离膜上，例如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂、挤出、或丝网印刷等方法。硅酮组合物的用量是：足以在步骤 (ii) 中将纤维增强物埋在下面。

在步骤 (ii) 中，纤维增强物被埋入硅树脂薄膜中。可以简单的通过将增强物置于薄膜上并使薄膜的硅酮组合浸透增强物的方法，来将增强物埋入硅树脂薄膜中。

在步骤 (iii) 中，将纳米粒子填充的硅酮组合提供到被包埋纤维增强物上，形成浸渍的纤维增强物。硅酮组合可以利用常规的方法提供到被包埋的纤维增强物上，如上文步骤 (i) 所述。

第一种方法可以进一步包括步骤 (iv) 将第二隔离膜提供到浸渍的纤维

增强物上, 形成组件; 和 (v) 压缩该组件。同时, 第一种方法可以在步骤 (ii) 和 (iii) 之间进一步包括对包埋的纤维增强物脱气, 和/或在步骤 (iv) 之前, 对浸渍的纤维增强物脱气。

压缩组件, 可以除去过量的硅酮组合物和/或内部气泡, 并减小浸渍的纤维增强物的厚度。可以利用常规的设备压缩组件, 例如不锈钢辊、水压机、橡胶辊、或层压辊。典型在 1000 Pa-10M Pa 的压力下、室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 到  $50^\circ\text{C}$  的温度下, 压缩组件。

可以通过在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 到  $60^\circ\text{C}$  的温度下, 将包埋的纤维增强区或浸渍的纤维增强物置于真空中, 并在真空中保持一段足以除去包埋增强物种内部气泡的时间, 来进行脱气。

或者, 根据第二种方法将纤维增强物浸入耐材料填充的硅酮组合物中: (i) 将纤维增强物置于隔离膜上; (ii) 将纤维增强物埋入纳米材料填充的硅酮组合物中; 和 (iii) 将纳米材料填充的硅酮组合物提供到包埋的纤维增强物上, 形成浸渍的纤维增强物。第二种方法还进一步包括步骤 (iv) 将第二隔离膜提供到浸渍的纤维增强物上, 形成组件; 和 (v) 压缩该组件。在第二种方法中, 如上文所述第一种方法, 步骤 (iii) 到 (v) 中将纤维增强物浸入纳米材料填充的硅酮组合物种。同时, 第二种方法可以在步骤 (ii) 和 (iii) 之间进一步包括对包埋的纤维增强物脱气, 和/或在步骤 (iv) 之前, 对浸渍的纤维增强物脱气。

在步骤 (ii) 中, 纤维增强物被埋入硅酮组合物中。可以简单的通过用组合物覆盖增强物并使组合物浸透增强物的方法, 来将增强物埋入硅树脂薄膜中。

此外, 当纤维增强物是织物或无纺布时, 可以通过使增强物穿过组合物的方法来使其浸入纳米材料填充的硅酮组合物种。典型的, 在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 下, 使织物以 1000 cm/s 的速度穿过纳米材料填充的组合物。

在制备增强硅树脂薄膜的方法的第二步中, 对纤维增强物所浸渍的硅树脂进行固化。硅树脂的固化条件取决于树脂中与硅相连的基团的性质。例如, 当硅树脂中含与硅相连的羟基并且用这种硅树脂浸渍纤维增强材料时, 可以利用加热浸渍的纤维增强物的方法, 来使硅树脂固化 (即交联)。例如, 可以典型的通过在  $50-250^\circ\text{C}$  的温度下加热浸渍的纤维增强物 1-50 小时, 来使硅树脂固化。当硅酮组合物中包括缩合催化剂时, 典型的可以较低的温度、例如在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 到  $200^\circ\text{C}$  的温度下固化硅树脂。

同时, 当硅树脂中含与硅相连的氢原子 (例如硅酮组合物的第一种实施方式) 并且用这种硅树脂浸渍纤维增强材料时, 可以通过在  $100-450^\circ\text{C}$  的温度下, 将浸渍的纤维增强物置于湿气或氧气中, 保持 0.1-20 小时, 来使硅树脂固化。当硅酮组合物中含缩合催化剂时, 硅树脂典型可以在较低的

温度下固化，，例如室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) -400 $^\circ\text{C}$ 。

此外，当硅树脂中含与硅相连的可水解基团并且用这种硅树脂浸渍纤维增强材料时，可以在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) -250 $^\circ\text{C}$ 、或 100-200 $^\circ\text{C}$  的温度下，将浸渍的纤维增强物置于湿气中，保持 1-100 小时，来使硅树脂固化。例如，典型的，可以将浸渍的纤维增强物置于约为室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) -150 $^\circ\text{C}$  的温度和 30% 的湿度下，保持 0.5-72 小时，使硅树脂固化。可以通过加热、置于高湿度中、和/或向组合物中加入缩合催化剂的方法，来加速固化。

根据上文所述的将纤维增强物浸入可缩合固化的硅酮组合物的方法，纤维增强物所浸渍的硅树脂可以在大气压或负压下固化。例如，当浸渍的纤维增强物没有封闭在第一和第二隔离膜之间时，硅树脂典型的在空气中、大气压下固化。任选的，当浸渍的纤维增强物被封闭在第一和第二隔离膜之间时，硅树脂典型的在负压下固化。例如，可以在 1,000-20,000 Pa、或者是在 1,000-5,000 Pa 的压力下加热硅树脂。可以利用常规的真空袋法，在负压下固化硅树脂。在典型的方法中，在浸渍的纤维增强物上设置分压器（例如聚酯），在分压器上设置通气孔（例如尼龙），将带有真空嘴的真空袋膜（例如尼龙）设置在通气孔上，用带子密封组件，对密封的组件施加真空（例如 1,000 Pa），并且如果必要，如上文所述，对抽真空的组件进行加热。

制备增强的硅树脂薄膜的方法，可以进一步包括将固化的硅树脂薄膜从隔离膜上分离的步骤。可以通过将膜从隔离膜上剥离，来分离固化的硅树脂薄膜。

本发明的方法可以进一步包括重复浸渍和固化的步骤，来提高硅树脂薄膜的厚度，此时，每次浸渍使用的纳米材料填充硅酮组合物都是相同的。

本发明的方法可以进一步包括在增强硅树脂薄膜的至少一部分上形成涂层，此时，薄膜上的该涂层和固化的硅树脂至少在几个物理和化学性能上存在差异，包括厚度、聚合物组成、交联密度、和碳纳米材料或纤维增强物的浓度。涂层的实例包括但不限于：通过使氢化硅烷化固化的硅树脂或和可缩合固化的硅树脂固化，制备出来的硅树脂；无机氧化物，例如氧化铟锡、二氧化硅、和二氧化钛；无机氮化物，例如氮化硅、和氮化镓；金属，例如铜、银、金、镍、和铬；和硅，例如非晶硅、微晶硅、和多晶硅。

本发明中，增强的硅树脂薄膜典型的包括 10-99% (w/w)、或 30-95% (w/w)、或 60-95% (w/w)、或 80-95% (w/w) 的固化硅树脂。同时，增强的硅树脂薄膜典型的厚度为 15-500  $\mu\text{m}$ 、或 15-300  $\mu\text{m}$ 、或 20-150  $\mu\text{m}$ 、或 30-125  $\mu\text{m}$ 。

典型的，增强的硅树脂薄膜的柔性满足：该膜可以弯曲卷绕在直径小



于或等于 3.2mm 的圆柱形钢轴上, 而不会开裂, 其中所述柔性的测试方法遵循 ASTM 标准 D522-93a, 方法 B。

与由相同硅酮组合物制备的不含碳纳米材料的硅树脂薄膜相比, 增强的硅树脂薄膜具有低线性热膨胀系数 (CTE)、高拉伸强度、高模量、和高抗热裂解性。例如, 在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )- $200^\circ\text{C}$  下, 薄膜的 CTE 典型的为  $0-80 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ , 或者  $0-20 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ , 或者  $2-10 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。同时, 在  $25^\circ\text{C}$  下, 薄膜的拉伸强度典型的为  $50-200 \text{Mpa}$ , 或者  $80-200 \text{Mpa}$ , 或者是  $100-200 \text{Mpa}$ 。进一步的, 在  $25^\circ\text{C}$  下, 增强硅树脂薄膜的杨氏模量典型的为  $2-10 \text{Gpa}$ , 或  $2-6 \text{Gpa}$ , 或  $3-5 \text{Gpa}$ 。

增强的硅树脂薄膜的透明性取决于几个因素, 例如固化硅树脂的组成、薄膜的厚度、和纤维增强物的折射率。在电磁波谱的可见光区域, 增强的硅树脂薄膜的透明度 (% 透射率) 典型的至少为 5%, 或至少为 10%, 或至少为 25%, 或至少为 45%。

在各种需要高热稳定性、柔性、机械强度、和透明性薄膜的应用中, 都可以使用本发明的增强硅树脂薄膜。例如, 硅树脂薄膜可以作为柔性显示器、太阳能电池、柔性电路板、触摸屏、耐火壁纸、和抗冲窗的组成元件。该薄膜还是透明或不透明电极中合适的基底。

#### 实施例

下列实施例的存在, 是为了更好的对本发明的增强硅树脂薄膜进行示例性说明, 而不应当被理解为对本发明的限制, 本发明的范围将在所附权利要求中进行限定。除非另有说明, 否则实施例中所有的百分比都是基于重量的。实施例中将用到下列材料:

Pyrograf®-III 级 HHT-19 碳纳米纤维, 其由 Pyrograf Products, Inc. (Cedarville, Ohio) 出售, 其是一种热处理 (高达  $3000^\circ\text{C}$ ) 后的碳纳米纤维, 直径为  $100-200\text{nm}$ , 长度为  $30,000-100,000 \text{nm}$ 。

SDC MP101 结晶涂覆树脂, 其由 SDC Technologies, Inc. (Anaheim, CA) 出售, 其是硅树脂在甲醇、2-丙醇、水、和醋酸 ( $\sim 1-2\%$ ) 混合物中的溶液, 其中硅树脂的浓度为 31% (w/w), 且所述硅树脂基本上由  $\text{MeSiO}_{3/2}$  单元和  $\text{SiO}_{4/2}$  单元构成。

玻璃纤维织物, 其是热处理后的玻璃纤维织物, 是通过对 106 式电工业用玻璃纤维织物在  $575^\circ\text{C}$  下热处理 6 小时制备的, 所述的玻璃纤维织物是平织的, 厚度为  $37.5 \mu\text{m}$ 。未处理的玻璃纤维织物可由 JPS Glass (Slater, SC) 处得到。

#### 实施例 1

该实施例示出了制备化学氧化碳纳米纤维的过程。将 Pyrograf®-III 碳纳米纤维 (2.0 g)、12.5ml 浓硝酸、和 37.5ml 浓硫酸顺序放入 500ml 的

三口烧瓶中，所述的三口烧瓶上装有冷凝器、温度计、涂覆了聚四氟乙烯的磁力搅拌棒、和温度控制器。将混合物加热到 80℃，并在此温度下保持 3 小时。随后，通过将烧瓶置于一加仑提桶中的干冰层上，来混冷却合物。将混合物倒入含尼龙薄膜（0.8 μm）的布氏漏斗中，并用真空过滤收集碳纳米纤维。将留在薄膜上的碳纳米纤维用去离子水清洗几遍，直到滤液的 pH 等于清洗水的 pH 停止。在最后一次清洗之后，将碳纳米纤维留在漏斗中保持 15 分钟，并连续的应用真空。随后，将薄膜上的纳米纤维置于 100℃ 的烘箱中保持 1 小时。将碳纳米纤维从滤膜上移走，保存在干燥密封的玻璃罐内。

### 实施例 2

将实施例 1 中氧化的碳纳米纤维 (0.0031 g) 和 50.0g SDC MP101 结晶涂覆树脂在玻璃瓶中混合。将玻璃瓶置于超声波浴中 30 分钟。随后，使混合物进行 30 分钟的转速为 2000 rpm 的离心分离。上层清液组合物用于制备硅树脂薄膜。

用上文所述的组合物浸渍玻璃纤维织物 (38.1 cm x 8.9 cm)，浸渍的方法是使织物以约 5 cm/s 的速度穿过组合物。随后将浸渍后的织物在室温下垂直挂在通风橱中进行干燥，并随后在空气循环烘箱中、根据以下循环进行固化：以 1℃/分钟的速度从室温升高到 75℃，并在 75℃ 下保持 1 小时；以 1℃/分钟的速度从 75℃ 升高到 100℃，并在 100℃ 下保持 1 小时；以 1℃/分钟的速度从 100℃ 升高到 125℃，并在 125℃ 下保持 1 小时。关闭烘箱，使硅树脂薄膜冷却到室温。重复进行浸渍、干燥、和固化步骤，来增加薄膜的厚度。

随后，在空气循环烘箱中对增强硅树脂薄膜进行热处理，热处理的条件如下：以 5℃/分钟的速度从室温升温到 400℃，并在 400℃ 下保持 1 小时。将烘箱关闭，使薄膜冷却到室温。在热处理前、后的增强硅树脂薄膜的显微镜照片分别示于图 1A 和 1B 中。两个薄膜都没有裂纹。

### 实施例 3

将 Pyrograf®-III 碳纳米纤维 (0.0031 g) 和 50.0g SDC MP101 结晶涂覆树脂在玻璃瓶中混合。将玻璃瓶置于超声波浴中 30 分钟。随后，使混合物进行 30 分钟的转速为 2000 rpm 的离心分离。上层清液组合物用于根据实施例 2 的方法制备硅树脂薄膜。

固化后，在空气循环烘箱中对增强硅树脂薄膜进行热处理，热处理的条件如下：以 5℃/分钟的速度从室温升温到 400℃，并在 400℃ 下保持 1 小时。将烘箱关闭，使薄膜冷却到室温。在热处理后的增强硅树脂薄膜的显微镜照片示于图 2 中。两个薄膜都没有裂纹。

### 实施例 4

将实施例 1 中氧化的碳纳米纤维 (0.155g) 和 50.0g SDC MP101 结晶涂覆树脂在玻璃瓶中混合。将玻璃瓶置于超声波浴中 30 分钟。随后, 使混合物进行 30 分钟的转速为 2000 rpm 的离心分离。上层清液组合物用于根据实施例 2 的方法制备硅树脂薄膜。

固化后, 在氮气氛烘箱中对增强硅树脂薄膜进行热处理, 热处理的条件如下: 以 5°C/分钟的速度从室温升温到 575°C, 并在 575°C 下保持 1 小时。将烘箱关闭, 使薄膜冷却到室温。在热处理后的增强硅树脂薄膜的显微镜照片示于图 3 中。两个薄膜都没有裂纹。

#### 比较例 1

用 SDC 耐磨涂层 MP101 浸渍玻璃纤维织物 (38.1 cm x 8.9 cm), 浸渍的方法是使织物以约 5 cm/s 的速度穿过组合物。随后将浸渍后的织物在室温下垂直挂在通风橱中进行干燥, 并随后在 50°C 的空气循环烘箱中加热 10 分钟。重复进行浸渍和干燥的步骤, 来增加薄膜的厚度。

随后, 根据以下循环加热浸渍后的玻璃纤维织物: 以 1°C/分钟的速度从室温升高到 75°C, 并在 75°C 下保持 1 小时; 以 1°C/分钟的速度从 75°C 升高到 100°C, 并在 100°C 下保持 1 小时; 以 1°C/分钟的速度从 100°C 升高到 125°C, 并在 125°C 下保持 1 小时。关闭烘箱, 使硅树脂薄膜冷却到室温。

随后, 在空气循环烘箱中对未增强硅树脂薄膜进行热处理, 热处理的条件如下: 以 5°C/分钟的速度从室温升温到 400°C, 并在 400°C 下保持 1 小时。将烘箱关闭, 使薄膜冷却到室温。在热处理前、后的未增强硅树脂薄膜的显微镜照片分别示于图 4A 和 4B 中。热处理后的薄膜出现很多裂纹。



图 1A



图 1B

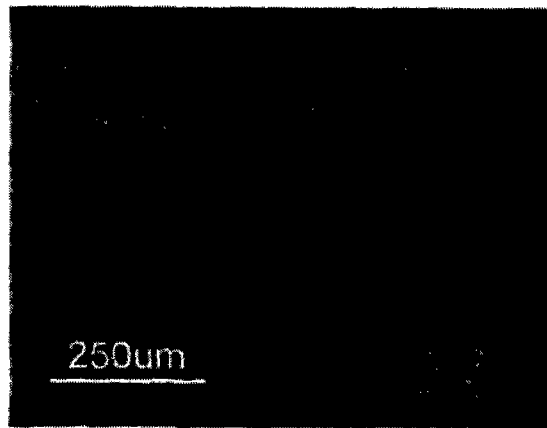


图 2

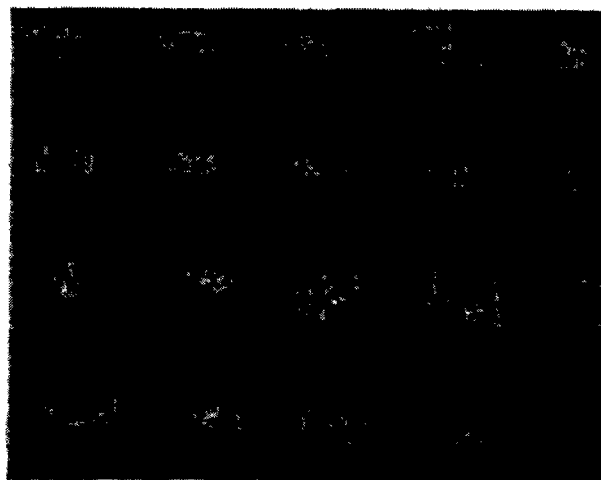


图 3

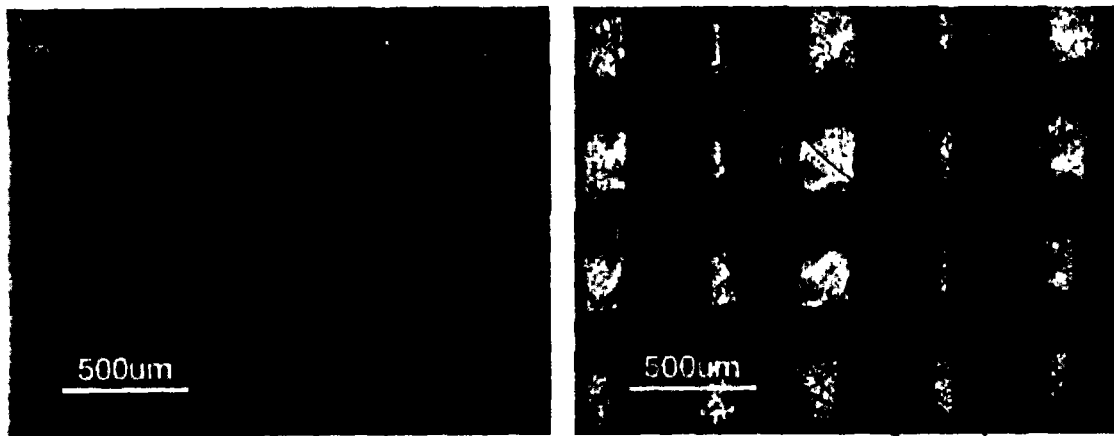


图 4A

图 4B  
cracks  
(撕裂痕迹)