



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101675096 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200880014218. 5

(22) 申请日 2008. 04. 16

(30) 优先权数据

60/915, 129 2007. 05. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/060422 2008. 04. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02008/134241 EN 2008. 11. 06

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 朱弼忠

(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 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08G 77/58 (2006. 01)

C08K 7/26 (2006. 01)

C09D 183/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2004339427 A, 2004. 12. 02,

US 4618666 A, 1986. 10. 21,

US 4952658 A, 1990. 08. 28,

审查员 尹巍巍

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

纳米材料填充的有机硅组合物和增强的有机硅树脂膜

(57) 摘要

包含含二甲硅氧烷单元的有机硅树脂、碳纳米材料和有机溶剂的纳米材料填充的有机硅组合物;和包含所述有机硅树脂的固化产物和分散在该固化产物中的碳纳米材料的增强的有机硅树脂膜。

1. 一种纳米材料填充的有机硅组合物,其包含:

(A) 包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的单元的有机硅树脂,其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, a 是 0、1 或 2, 和 b 是 0、1、2 或 3;

(B) 碳纳米材料;和

(C) 有机溶剂。

2. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,其中所述有机硅树脂包含至少 1 摩尔%的具有式 (I) 的单元。

3. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,其中所述有机硅树脂除了含有式 (I) 的单元外还含有其它硅氧烷单元。

4. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,其中所述有机硅树脂具有式: $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II), 其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基; a 是 0、1 或 2; b 是 0、1、2 或 3; v 是 0.01-1; w 是 0-0.84; x 是 0-0.99; y 是 0-0.99; z 是 0-0.95; 和 $v+w+x+y+z = 1$ 。

5. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,其中所述有机硅树脂包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的单元和得自硅氧烷颗粒的硅氧烷单元,其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基; a 是 0、1 或 2; 和 b 是 0、1、2 或 3。

6. 根据权利要求 5 的有机硅组合物,其中所述有机硅树脂包含 10-70 摩尔%的式 (I) 的单元。

7. 根据权利要求 5 的有机硅组合物,其中所述有机硅树脂除了包含式 (I) 的单元和得自硅氧烷颗粒的硅氧烷单元外还包含其它硅氧烷单元。

8. 根据权利要求 5 的有机硅组合物,其中所述有机硅树脂包含 1-80 摩尔%的得自硅氧烷颗粒的硅氧烷单元。

9. 根据权利要求 5 的有机硅组合物,其中所述颗粒具有 0.001-500 微米的中值粒度。

10. 根据权利要求 5 的有机硅组合物,其中所述颗粒选自二氧化硅颗粒、有机硅树脂颗粒、有机硅弹性体颗粒和金属聚硅酸盐颗粒。

11. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,进一步包含交联剂和缩合催化剂中的至少一种。

12. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,其中碳纳米材料选自碳纳米颗粒、纤维碳纳米材料和层状碳纳米材料中的至少一种。

13. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,其中碳纳米材料包含碳纳米纤维。

14. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,其中碳纳米材料是氧化的碳纳米材料。

15. 根据权利要求 1 的有机硅组合物,其中组分 (B) 的浓度为 0.001-50% (w/w)。

16. 一种增强的有机硅树脂膜,其包含:

至少一种包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的单元的有机硅树脂的固化产物,其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, a 是 0、1 或 2, 和 b 是 0、1、2 或 3; 和

分散在该固化产物中的碳纳米材料。

17. 根据权利要求 16 的增强的有机硅树脂膜,其中所述有机硅树脂具有式: $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II), 其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基; a 是 0、1 或 2; b 是 0、1、2 或 3; v 是 0.01-1; w 是 0-0.84; x 是 0-0.99; y 是 0-0.99; z 是 0-0.95; 和 $v+w+x+y+z = 1$ 。

18. 根据权利要求 16 的增强的有机硅树脂膜,其中所述有机硅树脂包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的单元和得自硅氧烷颗粒的硅氧烷单元,其中各 R^1 独立地为 -H、羟基或取代的烃基;a 是 0、1 或 2;和 b 是 0、1、2 或 3。

19. 根据权利要求 16 的增强的有机硅树脂膜,其中碳纳米材料选自碳纳米颗粒、纤维碳纳米材料和层状碳纳米材料中的至少一种。

20. 根据权利要求 16 的增强的有机硅树脂膜,其中碳纳米材料是碳纳米纤维。

21. 根据权利要求 16 的增强的有机硅树脂膜,其中碳纳米材料的浓度为 0.001-50% (w/w)。

22. 根据权利要求 16 的增强的有机硅树脂膜,进一步包含包埋在所述膜中的纤维增强材料。

23. 根据权利要求 22 的增强的有机硅树脂膜,其中纤维增强材料包括玻璃纤维。

24. 根据权利要求 16 的增强的有机硅树脂膜,其中所述膜具有 5-500 微米的厚度。

纳米材料填充的有机硅组合物和增强的有机硅树脂膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求 2007 年 5 月 1 日提交的美国临时专利申请序列号 No. 60/915, 129 的权益。美国临时专利申请序列号 No. 60/915, 129 通过参考并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及纳米材料填充的有机硅组合物, 更特别涉及包含含二甲硅氧烷单元的有机硅树脂、碳纳米材料和有机溶剂的有机硅组合物。本发明还涉及包含前述有机硅树脂的固化产物和分散在该固化产物中的碳纳米材料的增强的有机硅树脂膜。

背景技术

[0004] 有机硅树脂因其独特的性能组合而可用于多种用途, 其中包括高的热稳定性、良好耐湿性、优异的挠性、高耐氧性、低介电常数和高透明度。例如, 有机硅树脂在机动车、电子、建筑、器具和航空工业中广泛用作保护涂层或介电涂层。

[0005] 尽管有机硅树脂涂料可用于保护、隔绝或粘合各种基底, 但自立式有机硅树脂膜由于低撕裂强度、高脆度、低玻璃化转变温度和高热膨胀系数而具有有限用途。因此, 需要具有改进的机械和热性质的自立式有机硅树脂膜。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明涉及纳米材料填充的有机硅组合物, 其包含:

[0008] (A) 包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂, 其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, a 是 0、1 或 2, 且 b 是 0、1、2 或 3;

[0009] (B) 碳纳米材料; 和

[0010] (C) 有机溶剂。

[0011] 本发明还涉及增强的有机硅树脂膜, 其包含:

[0012] 至少一种包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固化产物, 其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, a 是 0、1 或 2, 且 b 是 0、1、2 或 3; 和

[0013] 分散在该固化产物中的碳纳米材料。

[0014] 本发明的增强的有机硅树脂膜与由相同有机硅组合物制成的未增强的有机硅树脂膜相比具有低热膨胀系数、高拉伸强度和高模量。此外, 尽管增强的和未增强的有机硅树脂膜具有相当的玻璃化转变温度, 但增强的薄膜在与玻璃化转变对应的温度范围内表现出小得多的模量变化。

[0015] 本发明的增强的有机硅树脂膜可用在需要具有高的热稳定性、挠性、机械强度和透明度的薄膜的用途中。例如, 所述有机硅树脂膜可用作柔性显示器、太阳能电池、柔性电子板、触摸屏、耐火壁纸和耐冲击窗的组成部件。该薄膜也是透明或不透明电极的合适基底。

[0016] 发明详述

[0017] 本文所用的术语“二甲硅氧烷单元”是指式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的有机硅单元,其中 R^1 、 a 和 b 如下定义。此外,术语“式 (I) 的二甲硅氧烷单元的摩尔%”是指所述有机硅树脂中式 (I) 的二甲硅氧烷单元的摩尔数与该树脂中硅氧烷单元和二甲硅氧烷单元的摩尔数总和的比率乘以 100。此外,术语“颗粒形式的硅氧烷单元的摩尔%”是指该树脂中颗粒形式的硅氧烷单元的摩尔数与该树脂中硅氧烷单元和二甲硅氧烷单元的摩尔数总和的比率乘以 100。

[0018] 本发明的纳米材料填充的有机硅组合物包含:

[0019] (A) 包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂,其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, a 是 0、1 或 2,且 b 是 0、1、2 或 3;

[0020] (B) 碳纳米材料;和

[0021] (C) 有机溶剂。

[0022] 组分 (A) 是至少一种包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂,其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, a 是 0、1 或 2,且 b 是 0、1、2 或 3。

[0023] R^1 表示的烷基通常具有 1-10 个碳原子,或 1-6 个碳原子,或 1-4 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烷基可具有支化或未支化结构。烷基的实例包括但不限于:烷基,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,如环戊基、环己基和甲基环己基;芳基,如苯基和萘基;烷芳基,如甲苯基和二甲苯基;芳烷基,如苄基和苯乙基;链烯基,如乙烯基、烯丙基和丙烯基;芳烯基,如苯乙烯基和肉桂酰基;和炔基,如乙炔基和丙炔基。

[0024] R^1 表示的取代的烷基可以含有一个或多个相同或不同的取代基,只要该取代基不妨碍醇解产物、水解产物或有机硅树脂的形成。取代基的实例包括但不限于 -F、-Cl、-Br、-I、-OH、-OR²、-OCH₂CH₂OR³、-CO₂R³、-OC(=O)R²、-C(=O)NR³,其中 R^2 是 C₁-C₈ 烷基且 R^3 是 R² 或 -H。

[0025] R^2 表示的烷基通常具有 1-8 个碳原子,或 3-6 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烷基可以具有支化或未支化结构。烷基的实例包括但不限于未支化和支化的烷基,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,如环戊基、环己基和甲基环己基;苯基;烷芳基,如甲苯基和二甲苯基;芳烷基,如苄基和苯乙基;链烯基,如乙烯基、烯丙基和丙烯基;芳烯基,如苯乙烯基;和炔基,如乙炔基和丙炔基。

[0026] 所述有机硅树脂通常包含至少 1 摩尔%的式 (I) 的二甲硅氧烷单元。例如,所述有机硅树脂通常包含 1-100 摩尔%,或 5-75 摩尔%,或 10-50 摩尔%的式 (I) 的二甲硅氧烷单元。

[0027] 除了式 (I) 的二甲硅氧烷单元外,所述有机硅树脂还可以含有最多 99 摩尔%的其它硅氧烷单元。其它硅氧烷单元的实例包括但不限于具有选自 $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 、 $R^1SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 的式的硅氧烷单元,其中 R^1 如上文所述和例举。

[0028] 所述有机硅树脂通常具有 200-500,000,或 500-150,000,或 1,000-75,000,或 2,000-12,000 的数均分子量,其中使用折光指数检测仪和聚苯乙烯标样通过凝胶渗透色谱

法测定分子量。

[0029] 所述有机硅树脂通常含有通过 ^{29}Si NMR 测得的占树脂总重量的 1-50% (w/w) 或 5-50% (w/w) 或 5-35% (w/w) 或 10-35% (w/w) 或 10-20% (w/w) 的与硅键合的羟基。

[0030] 根据第一个实施方案,所述有机硅树脂具有式: $[\text{O}_{(3-a)/2}\text{R}^1_a\text{Si}-\text{SiR}^1_b\text{O}_{(3-b)/2}]_v(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (II), 其中各 R^1 独立地为 -H、羟基或取代的烷基; a 是 0、1 或 2; b 是 0、1、2 或 3; v 是 0.01-1; w 是 0-0.84; x 是 0-0.99; y 是 0-0.99; z 是 0-0.95; 且 $v+w+x+y+z = 1$ 。

[0031] R^1 表示的烷基和取代的烷基如上文所述和例举。

[0032] 在所述有机硅树脂的式 (II) 中,下标 v 、 w 、 x 、 y 和 z 是摩尔分数。下标 v 通常具有 0.01-1 或 0.2-0.8 或 0.3-0.6 的数值;下标 w 通常具有 0-0.84 或 0.1-0.6 或 0.2-0.4 的数值;下标 x 通常具有 0-0.99 或 0.1-0.8 或 0.2-0.6 的数值;下标 y 通常具有 0-0.99 或 0.2-0.8 或 0.4-0.6 的数值;且下标 z 通常具有 0-0.95 或 0.1-0.7 或 0.2-0.5 的数值。

[0033] 具有式 (II) 的有机硅树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂:

[0034] $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.9}$,

[0035] $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.2}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.7}$,

[0036] $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.15}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.65}$,

[0037] $(\text{O}_{1/2}\text{Me}_2\text{SiSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{SiO}_{4/2})_{0.5}(\text{MePhSiO}_{2/2})_{0.25}$,

[0038] $(\text{O}_{2/2}\text{EtSiSiEtO}_{1/2})_{0.1}(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.15}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.05}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.5}(\text{SiO}_{4/2})_{0.2}$,

[0039] $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.7}$, $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.6}$,

[0040] $(\text{O}_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.5}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.5}$, $(\text{O}_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.6}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}$,

[0041] $(\text{O}_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.7}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3}$, $(\text{O}_{3/2}\text{SiSiMeO}_{1/2})_{0.75}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.25}$,

[0042] $(\text{O}_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.25}$, $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{1/2})_{0.5}(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.3}$

[0043] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.2}$, $(\text{O}_{2/2}\text{EtSiSiMeO}_{2/2})_{0.8}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.05}(\text{SiO}_{4/2})_{0.15}$, $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.8}$

[0044] $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.05}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{SiO}_{4/2})_{0.5}$, $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiEtO}_{2/2})_{0.25}$

[0045] $(\text{O}_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.6}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{SiO}_{4/2})_{0.05}$, $(\text{O}_{1/2}\text{Me}_2\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.75}$

[0046] $(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.25}$, $(\text{O}_{1/2}\text{Et}_2\text{SiSiEtO}_{2/2})_{0.5}(\text{O}_{2/2}\text{EtSiSiEtO}_{2/2})_{0.5}$,

[0047] $(\text{O}_{1/2}\text{Et}_2\text{SiSiEtO}_{2/2})_{0.2}(\text{O}_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.8}$, and $(\text{O}_{1/2}\text{Me}_2\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.6}$

[0048] $(\text{O}_{2/2}\text{EtSiSiEtO}_{2/2})_{0.4}$,

[0049] 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, Ph 是苯基, 所述树脂含有颗粒形式的硅氧烷单元, 且括号外的下标数值是指摩尔分数。此外, 在前式中, 不规定单元的序列。

[0050] 第一个实施方案的有机硅树脂可以如下制备: (i) 使至少一种式 $\text{Z}_{3-a}\text{R}^1_a\text{Si}-\text{SiR}^1_b\text{Z}_{3-b}$ 的卤代二硅烷和任选至少一种式 $\text{R}^1_b\text{SiZ}_{4-b}$ 的卤代硅烷与至少一种式 R^4OH 的醇在有机溶剂存在下反应以产生醇解产物, 其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, R^4 是烷基或环烷基, Z 是卤素, $a = 0, 1$ 或 2 , $b = 0, 1, 2$ 或 3 ; (ii) 使该醇解产物与水在 $0-40^\circ\text{C}$ 的温度下反应以产生水解产物; 和 (iii) 加热该水解产物以产生树脂。

[0051] 在制备所述有机硅树脂的方法的步骤 (i) 中, 使至少一种式 $\text{Z}_{3-a}\text{R}^1_a\text{Si}-\text{SiR}^1_b\text{Z}_{3-b}$ 的卤代二硅烷和任选至少一种式 $\text{R}^1_b\text{SiZ}_{4-b}$ 的卤代硅烷与至少一种式 R^4OH 的醇在有机溶剂存在下反应以产生醇解产物, 其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, R^4 是烷基或环烷基, Z 是卤素, $a = 0, 1$ 或 2 , 且 $b = 0, 1, 2$ 或 3 。本文所用的术语“醇解产物”是指通过用基团 $-\text{OR}^4$

替代卤代二硅烷和卤代硅烷（如果存在的话）中的与硅键合的卤素原子而形成的产物，其中 R^4 如下文所述和列举。

[0052] 卤代二硅烷是至少一种式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ 的卤代二硅烷，其中 R^1 如上文所述和列举， Z 是卤素， $a = 0, 1$ 或 2 ， $b = 0, 1, 2$ 或 3 。 Z 表示的卤素原子的实例包括 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 和 $-I$ 。

[0053] 卤代二硅烷的实例包括但不限于具有下式的二硅烷： $Cl_2MeSiSiMeCl_2$ 、 $Cl_2MeSiSiMe_2Cl$ 、 $Cl_3SiSiMeCl_2$ 、 $Cl_2EtSiSiEtCl_2$ 、 $Cl_2EtSiSiEt_2Cl$ 、 $Cl_3SiSiEtCl_2$ 、 $Cl_3SiSiCl_3$ 、 $Br_2MeSiSiMeBr_2$ 、 $Br_2MeSiSiMe_2Br$ 、 $Br_3SiSiMeBr_2$ 、 $Br_2EtSiSiEtBr_2$ 、 $Br_2EtSiSiEt_2Br$ 、 $Br_3SiSiEtBr_2$ 、 $Br_3SiSiBr_3$ 、 $I_2MeSiSiMeI_2$ 、 $I_2MeSiSiMe_2I$ 、 $I_3SiSiMeI_2$ 、 $I_2EtSiSiEtI_2$ 、 $I_2EtSiSiEt_2I$ 、 $I_3SiSiEtI_2$ 和 I_3SiSiI_3 ，其中 Me 是甲基和 Et 是乙基。

[0054] 所述卤代二硅烷可以是单一卤代二硅烷或包含两种或多种不同卤代二硅烷的混合物，这些卤代二硅烷各自具有式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ ，其中 R^1 、 Z 、 a 和 b 如上文所述和列举。

[0055] 制备卤代二硅烷的方法是本领域公知的；许多这些化合物可商购。此外，该卤代二硅烷可以如 WO 03/099828 中教导的那样由生产甲基氯硅烷的直接法中产生的沸点高于 $70^\circ C$ 的残留物获得。分馏所述直接法残留物产生含有氯二硅烷混合物的甲基氯二硅烷物流。

[0056] 任选的卤代硅烷是至少一种式 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 的卤代硅烷，其中 R^1 、 Z 和 b 如上文所述和列举。

[0057] 卤代硅烷的实例包括但不限于具有下式的硅烷： $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 $HSiCl_3$ 、 $HSiBr_3$ 、 $MeSiCl_3$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $MeSiBr_3$ 、 $EtSiBr_3$ 、 Me_2SiCl_2 、 Et_2SiCl_2 、 Me_2SiBr_2 、 Et_2SiBr_2 、 Me_3SiCl 、 Et_3SiCl 和 Me_3SiBr 、 Et_3SiBr ，其中 Me 是甲基和 Et 是乙基。

[0058] 所述卤代硅烷可以是单一卤代硅烷或包含两种或多种不同卤代硅烷的混合物，这些卤代硅烷各自具有式 $R^1_bSiZ_{4-b}$ ，其中 R^1 、 Z 和 b 如上文所述和列举。此外，制备卤代硅烷的方法是本领域中公知的；许多这些化合物可商购。

[0059] 所述醇是至少一种式 R^4OH 的醇，其中 R^4 是烷基或环烷基。该醇的结构可以是直链或支链的。此外，醇中的羟基可以连接到伯碳、仲碳或叔碳原子上。

[0060] R^4 表示的烷基通常具有 1-8 个碳原子，或 1-6 个碳原子，或 1-4 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的烷基可以具有支化或未支化结构。烷基的实例包括但不限于甲基、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。

[0061] R^4 表示的环烷基通常具有 3-12 个碳原子，或 4-10 个碳原子，或 5-8 个碳原子。环烷基的实例包括但不限于环戊基、环己基和甲基环己基。

[0062] 醇的实例包括但不限于甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1,1-二甲基-1-乙醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇和辛醇。醇可以是单一醇或包含两种或多种各自如上文所述和列举的不同醇的混合物。

[0063] 所述有机溶剂可以是在本方法的条件下不与卤代二硅烷、卤代硅烷或有机硅树脂产物反应并且与卤代二硅烷、卤代硅烷和有机硅树脂混溶的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。有机溶剂可以与水不混溶或混溶。本文所用的术语“不混溶”是指水在该溶剂中的

溶解度在 25℃ 下小于约 0.1g/100g 溶剂。有机溶剂也可以是与卤代二硅烷和任选卤代硅烷反应的式 R^4OH 的醇,其中 R^4 如上文所述和例举。

[0064] 有机溶剂的实例包括但不限于饱和脂族烃,如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷;脂环族烃,如环戊烷和环己烷;芳烃,如苯、甲苯、二甲苯和均三甲基苯;环醚,如四氢呋喃 (THF) 和二氧杂环己烷;酮,如甲基异丁基酮 (MIBK);卤代链烷,如三氯乙烷;卤代芳烃,如溴苯和氯苯;和醇,如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1,1-二甲基-1-乙醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇和辛醇。

[0065] 所述有机溶剂可以是单一有机溶剂或包含两种或多种各自如上文所述和例举的不同有机溶剂的混合物。

[0066] 可以在适合使例如卤代硅烷与醇接触的任何标准反应器中进行卤代二硅烷和任选的卤代硅烷与醇的反应以产生醇解产物。合适的反应器包括玻璃反应器和 Teflon 衬里的玻璃反应器。该反应器优选配有搅动如搅拌装置。

[0067] 所述卤代二硅烷、任选的卤代硅烷、醇和有机溶剂可以任何次序结合。通常,通过将醇添加到卤代二硅烷、任选的卤代硅烷和有机溶剂的混合物中,而将卤代二硅烷和任选的卤代硅烷与醇在有机溶剂存在下结合。也可以反向添加,即将硅烷添加到醇中。通常使该反应中作为副产物生成的卤化氢气体 (例如 HCl) 从该反应器通入酸中和阱。

[0068] 对配有有效搅拌装置的 1000 毫升反应器而言,醇添加到卤代二硅烷和任选的卤代硅烷中的添加速率通常为 5-50 毫升/分钟。当该添加速率太慢时,反应时间不必要地延长。当该添加速率太快时,卤化氢气体的剧烈释放可能是危险的。

[0069] 卤代二硅烷和任选的卤代硅烷与醇的反应通常在室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 下进行。但是,该反应可以在更低或更高温度下进行。例如,该反应可以在 $10-60^\circ\text{C}$ 下进行。

[0070] 反应时间取决于几个因素,其中包括卤代二硅烷和任选的卤代硅烷的结构以及温度。该反应通常进行足以完成醇解卤代二硅烷和任选的卤代硅烷的时间量。本文所用的术语“完成醇解”是指卤代二硅烷和卤代硅烷中最初存在的与硅键合的卤素原子总量的至少 85 摩尔%被基团 $-OR^4$ 替代。例如,在 $10-60^\circ\text{C}$ 下的反应时间通常为 5-180 分钟,或 10-60 分钟,或 15-25 分钟。可以使用下列实施例部分中所述的方法通过常规实验确定最佳反应时间。

[0071] 反应混合物中卤代二硅烷的浓度通常为反应混合物总重量的 5-95% (w/w),或 20-70% (w/w),或 40-60% (w/w)。

[0072] 卤代硅烷与卤代二硅烷的摩尔比通常为 0-99,或 0.5-80,或 0.5-60,或 0.5-40,或 0.5-20,或 0.5-2。

[0073] 醇与卤代二硅烷和卤代硅烷中的与硅键合的卤素原子总量的摩尔比通常为 0.5-10,或 1-5,或 1-2。

[0074] 有机溶剂的浓度通常为反应混合物总重量的 0-95% (w/w),或 5-88% (w/w),或 30-82% (w/w)。

[0075] 在所述方法的步骤 (ii) 中,使醇解产物与水在 $0-40^\circ\text{C}$ 下反应,产生水解产物。

[0076] 通常,通过将醇解产物添加到水中来将醇解产物与水结合。也可以反向添加,即将水添加到该醇解产物中。但是,反向添加可能导致主要形成凝胶。

[0077] 对配有有效搅拌装置的 1000 毫升反应器而言,醇解产物添加到水中的添加速率

通常为 2-100 毫升 / 分钟。当该添加速率太慢时,反应时间不必要地延长。当该添加速率太快时,反应混合物可能形成凝胶。

[0078] 步骤 (ii) 的反应通常在 0-40°C 或 0-20°C 或 0-5°C 的温度下进行。当该温度低于 0°C 时,反应速率通常极慢。当该温度高于 40°C 时,反应混合物可能形成凝胶。

[0079] 反应时间取决于几个因素,其中包括醇解产物的结构以及温度。该反应通常进行足以完成水解所述醇解产物的时间量。本文所用的术语“完成水解”是指醇解产物中最初存在的与硅键合的基团 $-OR^4$ 的至少 85 摩尔%被羟基替代。例如,在 0-40°C 下的反应时间通常为 0.5 分钟-5 小时,或 1 分钟-3 小时,或 5 分钟-1 小时。可以使用下列实施例部分中所述的方法通过常规实验确定最佳反应时间。

[0080] 反应混合物中水的浓度通常足以实现醇解产物的水解。例如,对于醇解产物中的每摩尔与硅键合的基团 $-OR^4$,水的浓度通常为 1-50 摩尔,或 5-20 摩尔,或 8-15 摩尔。

[0081] 在制备所述有机硅树脂的方法的步骤 (iii) 中,加热水解产物以产生有机硅树脂。通常在 40-100°C 或 50-85°C 或 55-70°C 的温度下加热水解产物。通常加热水解产物足以产生具有 200-500,000 的数均分子量的有机硅树脂的时间。例如,通常在 55-70°C 下加热水解产物 1-2 小时。

[0082] 所述方法可以进一步包括回收所述有机硅树脂。当步骤 (iii) 的混合物含有水不混溶有机溶剂如四氢呋喃时,可以通过将含树脂的有机相与水相分离来从反应混合物中回收有机硅树脂。分离可以通过停止混合物的搅拌、使该混合物分成两层并除去水相或有机相来进行。通常用水洗涤该有机相。水可以进一步包含中性无机盐,如氯化钠,以尽量减少在洗涤过程中在水与有机相之间形成乳液。水中中性无机盐的浓度可以高达饱和。可以通过将有机相与水混合、使该混合物分成两层并除去水层来洗涤该有机相。有机相通常用独立的几份水洗涤 1-5 次。每次洗涤的水体积通常为有机相体积的 0.5-2 倍。混合可以通过传统方法如搅拌或摇动进行。所述有机硅树脂不经进一步分离或提纯即可使用,或树脂可以通过传统蒸发法与大部分溶剂分离。

[0083] 当步骤 (iii) 的混合物含有水混溶性有机溶剂(例如甲醇)时,可以通过使树脂与水溶液分离来从反应混合物中回收有机硅树脂。例如,可以通过在大气压或亚大气压下蒸馏该混合物来进行分离。蒸馏通常在 0.5kPa 的压力下在 40-60°C 或 60-80°C 的温度下进行。

[0084] 或者,可以通过用水不混溶的有机溶剂如甲基异丁基酮提取含树脂的混合物,使有机硅树脂与水溶液分离。所述有机硅树脂不经进一步分离或提纯即可使用,或树脂可以通过传统蒸发法与大部分溶剂分离。

[0085] 根据第二个实施方案,所述有机硅树脂包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元和颗粒形式的硅氧烷单元,其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基;a 是 0、1 或 2;且 b 是 0、1、2 或 3。 R^1 表示的烷基和取代的烷基如上文所述和例举。

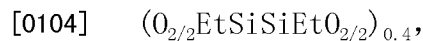
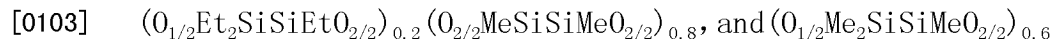
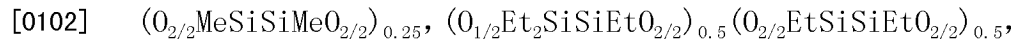
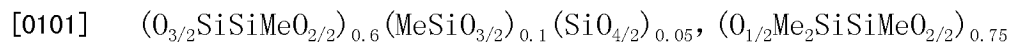
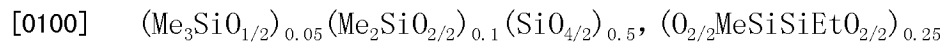
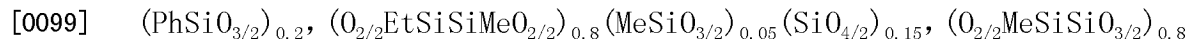
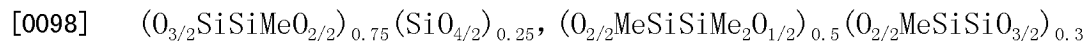
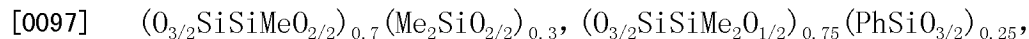
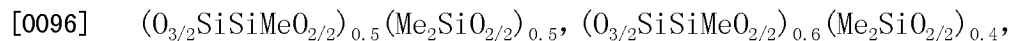
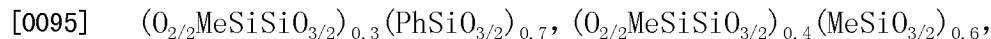
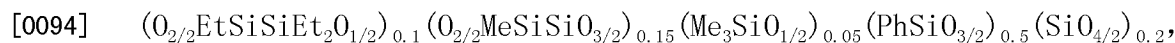
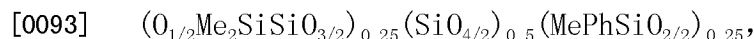
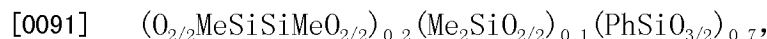
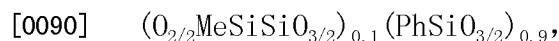
[0086] 第二个实施方案的有机硅树脂包含式 (I) 的二甲硅氧烷单元和颗粒形式的硅氧烷单元。所述有机硅树脂通常包含至少 1 摩尔%的式 (I) 的二甲硅氧烷单元。例如,所述有机硅树脂通常包含 1-99 摩尔%或 10-70 摩尔%或 20-50 摩尔%的式 (I) 的二甲硅氧烷单元。

[0087] 除了式 (I) 的二甲硅氧烷单元外,第二个实施方案的有机硅树脂通常包含最多 99

摩尔%的颗粒形式的硅氧烷单元。例如,所述有机硅树脂通常含有 0.0001-99 摩尔%或 1-80 摩尔%或 10-50 摩尔%的颗粒形式的硅氧烷单元。下面在制备有机硅树脂的方法中描述所述颗粒的组成和性质。

[0088] 除了式 (I) 的单元和颗粒形式的硅氧烷单元外,第二个实施方案的有机硅树脂还可以含有最多 98.9 摩尔%或最多 90 摩尔%或最多 60 摩尔%的其它硅氧烷单元(即,没有颗粒形式的硅氧烷单元)。其它硅氧烷单元的实例包括但不限于具有选自 $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 、 $R^1SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 的式的单元,其中 R^1 如上文所述和例举。

[0089] 根据第二个实施方案的有机硅树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂:



[0105] 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, Ph 是苯基, 所述树脂含有颗粒形式的硅氧烷单元, 且括号外的下标数值是指摩尔分数。此外, 在前式中, 不规定单元的序列。

[0106] 第二个实施方案的有机硅树脂可以如下制备:(i) 使至少一种具有式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ 的卤代二硅烷和任选至少一种具有式 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 的卤代硅烷与至少一种具有式 R^4OH 的醇在有机溶剂存在下反应以产生醇解产物, 其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, R^4 是烷基或环烷基, Z 是卤素, $a = 0, 1$ 或 2 , 且 $b = 0, 1, 2$ 或 3 ; (ii) 使醇解产物与水在硅氧烷颗粒存在下在 $0-40^\circ C$ 的温度下反应以产生水解产物; 和 (iii) 加热该水解产物以产生树脂。

[0107] 制备第二个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (i) 如上文针对制备第一个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (i) 所述。

[0108] 在制备第二个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (ii) 中, 使醇解产物与水在硅氧烷颗粒存在下在 $0-40^\circ C$ 的温度下反应以产生水解产物。

[0109] 本发明方法的硅氧烷颗粒可以是包含硅氧烷单元的任何颗粒。硅氧烷单元可以由下式表示: $R^1_2SiO_{1/2}$ 单元 (M 单元)、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 单元 (D 单元)、 $R^1SiO_{3/2}$ 单元 (T 单元) 和 $SiO_{4/2}$ 单元 (Q 单元), 其中 R^1 如上文所述和例举。

[0110] 硅氧烷颗粒通常具有 $0.001-500$ 微米或 $0.01-100$ 微米的中值粒度(基于质量)。

[0111] 尽管硅氧烷颗粒的形状不重要,但球形颗粒是优选的,因为它们与具有其它形状的颗粒相比,通常赋予有机硅组合物较小的粘度升高。

[0112] 硅氧烷颗粒的实例包括但不限于包含 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的二氧化硅颗粒,如胶态二氧化硅、分散的热解法(火成)二氧化硅、沉淀二氧化硅和凝聚二氧化硅;包含 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 单元的有机硅树脂颗粒,如包含 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元的颗粒、包含 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 单元的颗粒,和包含 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的颗粒;和包含 $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的有机硅弹性体颗粒,如包含聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷)和聚(氢甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷)的交联产物的颗粒;其中 R^1 如上文所述和例举。

[0113] 硅氧烷颗粒也可以是具有式 $(\text{M}^{+a}\text{O}_{a/2})_x(\text{SiO}_{4/2})_y$ 的金属聚硅酸盐,其中 M 是电荷为 +a 的金属阳离子,其中 a 是 1-7 的整数, x 具有大于 0 到 0.01 的值, y 具有 0.99 到小于 1 的值,且总和 $x+y = 1$ 。金属的实例包括但不限于:碱金属,如钠和钾;碱土金属,如铍、镁和钙;过渡金属,如铁、锌、铬和锆;和铝。金属聚硅酸盐的实例包括具有式 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.01}(\text{SiO}_2)_{0.99}$ 的聚硅酸盐。

[0114] 硅氧烷颗粒也可以是通过用有机基硅化合物处理前述颗粒的表面而制成的处理过的硅氧烷颗粒。该有机基硅化合物可以是常用于处理二氧化硅填料的任何有机基硅化合物。有机基硅化合物的实例包括但不限于:有机基氯代硅烷,如甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷和三甲基单氯硅烷;有机基硅氧烷,如羟基封端的二甲基硅氧烷低聚物、六甲基二硅氧烷和四甲基二乙烯基二硅氧烷;有机基硅氮烷,如六甲基二硅氮烷、六甲基环三硅氮烷;和有机基烷氧基硅烷,如甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷和 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0115] 本发明方法的硅氧烷颗粒可以包含单一类型的硅氧烷颗粒,或两种或多种不同类型的硅氧烷颗粒,它们的至少一种下列性质不同:组成、表面积、表面处理、粒度和颗粒形状。

[0116] 制备有机硅树脂颗粒和有机硅弹性体颗粒的方法是本领域中公知的。例如,有机硅树脂颗粒可以通过烷氧基硅烷在含水碱性介质中的水解-缩合制备,如美国专利 No. 5,801,262 和美国专利 No. 6,376,078 中例举。有机硅弹性体颗粒可以如下制备:通过喷雾干燥和固化可固化有机基聚硅氧烷组合物,如日本专利申请 No. 59096122 中所述;喷雾干燥可固化有机聚硅氧烷组合物水乳液,如美国专利 No. 4,761,454 中所公开;固化液态有机硅橡胶微悬浮液的乳液,如美国专利 No. 5,371,139 中所公开;或粉碎交联的有机硅橡胶弹性体。

[0117] 通常,通过将醇解产物添加到水和硅氧烷颗粒的混合物中来将醇解产物与水结合。也可以反向添加,即将水添加到醇解产物中。但是,反向添加可能导致主要形成凝胶。

[0118] 对配有有效搅拌装置的 1000 毫升反应器而言,醇解产物添加到水和硅氧烷颗粒的混合物中的添加速率通常为 2-100 毫升/分钟。当该添加速率太慢时,反应时间不必要地延长。当该添加速率太快时,反应混合物可能形成凝胶。

[0119] 反应温度、反应时间和反应混合物中的水浓度如上文针对制备第一个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (ii) 所述。

[0120] 反应混合物中硅氧烷颗粒的浓度通常为反应混合物总重量的 0.0001-99% (w/w),或 1-80% (w/w),或 10-50% (w/w)。

[0121] 制备第二个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (iii) 如上文针对制备第一个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (iii) 所述。此外,可以如上文针对第一个实施方案的有机硅树脂所述从反应混合物中回收第二个实施方案的有机硅树脂。

[0122] 纳米材料填充的有机硅组合物的组分 (A) 可以包含单一有机硅树脂或含两种或多种各自如上所述的不同有机硅树脂的混合物。

[0123] 组分 (A) 的浓度通常为纳米材料填充的有机硅组合物总重量的 0.01-99.99% (w/w), 或 20-99% (w/w), 或 30-95% (w/w), 或 50-80% (w/w)。

[0124] 纳米材料填充的有机硅组合物的组分 (B) 是至少一种碳纳米材料。该碳纳米材料可以是至少一个物理尺寸 (例如粒径、纤维直径、层厚度) 小于约 200 纳米的任何碳材料。碳纳米材料的实例包括但不限于三个尺寸小于约 200 纳米的碳纳米颗粒, 如量子点、中空球体和球碳; 两个尺寸小于约 200 纳米的纤维质碳纳米材料, 如纳米管 (例如, 单壁纳米管和多壁纳米管) 和纳米纤维 (例如, 轴向排列的、薄片状、和人字形或鱼骨形纳米纤维); 和一个尺寸小于约 200 纳米的层状碳纳米材料, 如碳纳米薄片 (例如, 膨胀石墨和石墨烯片)。碳纳米材料可以是导电或半导电的。

[0125] 碳纳米材料也可以是通过用氧化酸或酸混合物在升高的温度下处理前述碳纳米材料而制成的氧化的碳纳米材料。例如, 碳纳米材料可以通过在浓硝酸和浓硫酸的混合物 (1 : 3v/v, 25 毫升 / 克碳) 中在 40-150°C 下加热该材料 1-3 小时来氧化。

[0126] 组分 (B) 可以包含单一碳纳米材料或含至少两种各自如上所述的不同碳纳米材料的混合物。

[0127] 组分 (B) 的浓度通常为纳米材料填充的有机硅组合物总重量的 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)。

[0128] 制备碳纳米材料的方法是本领域中公知的。例如, 碳纳米颗粒 (例如, 球碳) 和纤维质碳纳米材料 (例如, 纳米管和纳米纤维) 可以使用至少一种下列方法制备: 电弧放电、激光刻蚀和催化化学气相沉积。在电弧放电法中, 两个石墨棒之间的电弧放电根据气体气氛产生单壁纳米管、多壁纳米管和球碳。在激光刻蚀法中, 在管式炉中用激光照射带有金属催化剂的石墨靶以产生单壁和多壁纳米管。在催化化学气相沉积法中, 将含碳的气体或气体混合物在 500-1000°C 的温度 (和不同压力) 下引入含金属催化剂的管式炉以产生碳纳米管和纳米纤维。可以通过石墨的插层和剥落来制备碳纳米薄片。

[0129] 有机硅组合物的组分 (C) 是至少一种有机溶剂。该有机溶剂可以是不与有机硅树脂或任何任选成分 (例如, 交联剂) 反应并且与上述有机硅树脂混溶的任何质子、非质子或偶极非质子有机溶剂。

[0130] 有机溶剂的实例包括但不限于: 醇, 如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇和环己醇; 饱和脂族烃, 如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷; 脂环族烃, 如环戊烷和环己烷; 芳烃, 如苯、甲苯、二甲苯和均三甲基苯; 环醚, 如四氢呋喃 (THF) 和二氧杂环己烷; 酮, 如甲基异丁基酮 (MIBK); 卤代链烷, 如三氯乙烷; 和卤代芳烃, 如溴苯和氯苯。组分 (C) 可以是单一有机溶剂或包含两种或多种各自如上所述的不同有机溶剂的混合物。

[0131] 组分 (C) 的浓度通常为纳米材料填充的有机硅组合物总重量的 0.01-99.5 重量%, 或 40-95 重量%, 或 60-90 重量%。

[0132] 纳米材料填充的有机硅组合物可以包含附加成分,只要该成分不妨碍有机硅树脂如下所述形成固化的有机硅树脂。附加成分的实例包括但不限于粘合促进剂、染料、颜料、抗氧化剂、热稳定剂、紫外线稳定剂、阻燃剂、流动控制添加剂、交联剂和缩合催化剂。

[0133] 纳米材料填充的有机硅组合物可进一步包含交联剂和 / 或缩合催化剂。该交联剂可具有式 $R^3_qSiX_{4-q}$, 其中 R^3 是 C_1-C_8 烷基, X 是可水解基团, 且 q 是 0 或 1。 R^3 表示的烷基如上文所述和例举。

[0134] 本文所用的术语“可水解基团”是指与硅键合的基团在不存在催化剂的情况下在从室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) 到 $100^\circ C$ 的任何温度下在几分钟例如 30 分钟内与水反应形成硅烷醇 (Si-OH) 基团。 X 表示的可水解基团的实例包括但不限于 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^3$ 、 $-OCH_2CH_2OR^4$ 、 $CH_3C(=O)O-$ 、 $Et(Me)C=N-O-$ 、 $CH_3C(=O)N(CH_3)-$ 和 $-ONH_2$, 其中 R^3 和 R^4 如上文所述和例举。

[0135] 交联剂的实例包括但不限于烷氧基硅烷, 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 $Si(OC_3H_7)_4$; 有机基乙酰氧基硅烷, 如 $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCOCH_3)_3$ 和 $CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$; 有机基亚氨基氧基硅烷, 如 $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 、 $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$ 和 $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$; 有机基乙酰氨基硅烷, 如 $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 和 $C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$; 氨基硅烷, 如 $CH_3Si[NH(s-C_4H_9)]_3$ 和 $CH_3Si(NHC_6H_{11})_3$; 和有机基氨基氧基硅烷。

[0136] 交联剂可以是单一硅烷或两种或多种各自如上所述的不同硅烷的混合物。此外, 制备三-和四-官能硅烷的方法是本领域中公知的; 许多这些硅烷可商购。

[0137] 当存在时, 交联剂在纳米材料填充的有机硅组合物中的浓度足以固化 (交联) 有机硅树脂。交联剂的确切量取决于所需固化程度, 这通常随交联剂中与硅键合的可水解基团的摩尔数与所述有机硅树脂中与硅键合的羟基的摩尔数之比增加而增加。通常, 交联剂的浓度足以提供有机硅树脂中每摩尔与硅键合的羟基 0.2-4 摩尔与硅键合的可水解基团。可通过常规实验容易地确定交联剂的最佳量。

[0138] 如上所述, 纳米材料填充的有机硅组合物可进一步包含至少一种缩合催化剂。该缩合催化剂可以是常用于促进与硅键合的羟基 (硅烷醇) 基团缩合形成 Si-O-Si 键的任何缩合催化剂。缩合催化剂的实例包括但不限于胺, 以及铅、锡、锌和铁与羧酸的络合物。特别地, 该缩合催化剂可选自: 锡 (II) 和锡 (IV) 化合物, 如二月桂酸锡、二辛酸锡和四丁基锌; 和钛化合物, 如四丁醇钛。

[0139] 缩合催化剂的浓度通常为纳米材料填充的有机硅树脂的总重量的 0.1-10% (w/w), 或 0.5-5% (w/w), 或 1-3% (w/w)。

[0140] 当上述纳米材料填充的有机硅组合物含有缩合催化剂时, 该组合物通常是双部分组合物, 其中有机硅树脂和缩合催化剂在不同的部分中。

[0141] 本发明的增强的有机硅树脂膜包含:

[0142] 至少一种包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固

化产物,其中各 R^1 独立地为 -H、羟基或取代的羟基, a 是 0、1 或 2, 且 b 是 0、1、2 或 3 ;和

[0143] 分散在该固化产物中的碳纳米材料。

[0144] 增强的有机硅树脂膜包含至少一种含有式 (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固化产物,其中所述有机硅树脂如上文所述和例举。本文所用的术语“至少一种有机硅树脂的固化产物”是指具有三维网络结构的交联的有机硅树脂。

[0145] 所述有机硅树脂的固化产物可以如下在制备本发明的增强的有机硅树脂膜的方法中所述制备。

[0146] 增强的有机硅树脂膜还包含碳纳米材料,其如上文所述和例举。碳纳米材料在增强的有机硅树脂膜中的浓度通常为薄膜重量的 0.0001-99% (w/w), 或 0.001-50% (w/w), 或 0.01-25% (w/w)。

[0147] 增强的有机硅树脂膜可进一步包含包埋在薄膜中的纤维增强材料。该纤维增强材料可以是包含纤维的任何增强材料,只要该增强材料具有高模量和高拉伸强度。该纤维增强材料通常具有至少 3GPa 的在 25°C 下的杨氏模量,例如,该增强材料通常具有 3-1,000GPa 或 3-200GPa 或 10-100GPa 的在 25°C 下的杨氏模量。此外,该增强材料通常具有至少 50MPa 的在 25°C 下的拉伸强度。例如,该增强材料通常具有 50-10,000MPa, 或 50-1,000MPa 或 50-500MPa 的在 25°C 下的拉伸强度。

[0148] 纤维增强材料可以是织造织物,例如布 ;非织造织物,例如垫子或粗纱 ;或散(单)纤维。该增强材料中的纤维通常是圆柱形的并具有 1-100 微米或 1-20 微米或 1-10 微米的直径。散纤维可以是连续的,意味着纤维以大致未断裂的方式贯穿增强的有机硅树脂膜,或是短切的。

[0149] 在使用之前通常热处理纤维增强材料以除去有机污染物,例如,纤维增强材料通常在空气中在升高的温度例如 575°C 下加热合适的时间,例如 2 小时。

[0150] 纤维增强材料的实例包括但不限于包含玻璃纤维、石英纤维、石墨纤维、尼龙纤维、聚酯纤维、芳族聚酰胺纤维如 **Kevlar®** 和 **Nomex®**、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维和碳化硅纤维的增强材料。

[0151] 纤维增强材料在增强的有机硅树脂膜中的浓度通常为该薄膜总重量的 0.1-95% (w/w), 或 5-75% (w/w), 或 10-40% (w/w)。

[0152] 增强的有机硅树脂膜可以通过如下方法制备,该方法包括:

[0153] 用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫,其中该有机硅组合物包含 (A) 包含式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂,其中各 R^1 独立地为 -H、羟基或取代的羟基, a 是 0、1 或 2, 且 b 是 0、1、2 或 3, (B) 碳纳米材料,和 (C) 有机溶剂 ;和

[0154] 固化该涂布的隔离衬垫中的有机硅树脂。

[0155] 在刚描述的制备增强的有机硅树脂膜的方法中,用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫,其中该纳米材料填充的有机硅组合物如上文所述和例举。

[0156] 隔离衬垫可以是具有下述表面的任何刚性或挠性材料 :可以如下所述在有机硅树脂固化后通过脱层法从该表面上无损地移除有机硅树脂膜。隔离衬垫的实例包括但不限于硅,石英,熔凝石英,氧化铝,陶瓷,玻璃,金属箔,聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯,氟烃聚合物如聚四氟乙烯和聚氟乙烯,聚酰胺如尼龙,聚酰亚胺,聚酯如聚(甲基丙烯酸甲酯),环氧树脂,聚醚,聚碳酸酯,聚砜,和聚醚砜。隔离衬垫也可以是具有

用如有机硅剥离剂处理过的表面的如上例举的材料。

[0157] 可以使用传统涂布技术（如旋涂、浸渍、喷涂、刷涂或丝网印刷），用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫。有机硅组合物的量足以在所述方法的固化步骤中形成厚度 0.01-1000 微米的固化的有机硅树脂膜。

[0158] 制备增强的有机硅树脂膜的方法可进一步包括，在涂布步骤后和在下述固化步骤前，在涂布的隔离衬垫上施加第二隔离衬垫以形成组件，其中第二隔离衬垫与涂层接触，并压缩该组件。可以压缩该组件以除去过量有机硅组合物和 / 或截留的空气，和降低涂层的厚度。可以使用传统设备，如不锈钢辊、液压机、橡胶辊或层合辊装置压缩该组件。通常在 1,000Pa-10MPa 的压力和室温（ $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）-50°C 的温度下压缩该组件。

[0159] 固化涂布的隔离衬垫中的有机硅树脂。可以通过在足以固化所述有机硅树脂的温度下加热涂层来固化所述有机硅树脂。例如，可以通过在 50-250°C 下加热涂层 1-50 小时来固化所述有机硅树脂。当用于涂布隔离衬垫的纳米材料填充的有机硅组合物包含缩合催化剂时，所述有机硅树脂通常可以在较低温度，例如室温（ $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）-200°C 下固化。

[0160] 所述有机硅树脂可以在大气压或亚大气压下固化，这取决于用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫用的上述方法。例如，当涂层没有封闭在两个隔离衬垫之间时，所述有机硅树脂通常在空气中在大气压下固化。或者，当涂层封闭在第一和第二隔离衬垫之间时，所述有机硅树脂通常在减压下固化。例如，所述有机硅树脂可以在 1,000-20,000Pa 或 1,000-5,000Pa 的压力下加热。所述有机硅树脂可以使用传统真空袋法在减压下固化。在典型方法中，在涂布的隔离衬垫上施加吸胶材料（例如聚酯），在该吸胶材料上施加微孔纸（例如尼龙，聚酯），在该微孔纸上施加配有真空喷嘴的真空袋膜（例如尼龙），将组件用胶带密封，在该密封的组件上施加真空（例如，1,000Pa），且如果必要，如上所述加热该抽空的组件。

[0161] 前述制备增强的有机硅树脂膜的方法可进一步包括重复涂布和固化步骤以增加膜的厚度，只要各涂布步骤使用相同的纳米材料填充的有机硅组合物即可。

[0162] 所述制备增强的有机硅树脂膜的方法可进一步包括将固化的有机硅树脂与隔离衬垫分离的步骤。可以通过从隔离衬垫上机械剥离薄膜，来将固化的有机硅树脂与隔离衬垫分离。

[0163] 当增强的有机硅树脂膜进一步包含包埋在薄膜中的纤维增强材料时，该增强的有机硅树脂膜可以通过如下方法制备，该方法包括：使纤维增强材料浸渍在纳米材料填充的有机硅组合物中，其中该有机硅组合物包含 (A) 包含式 $\text{O}_{(3-a)/2}\text{R}^1\text{Si}-\text{SiR}^1_b\text{O}_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲基氧烷单元的有机硅树脂，其中各 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基，a 是 0、1 或 2，且 b 是 0、1、2 或 3，(B) 碳纳米材料，和 (C) 有机溶剂；和固化该浸渍的纤维增强材料中的有机硅树脂。

[0164] 使纤维增强材料浸渍在纳米材料填充的有机硅组合物中，其中纳米材料填充的有机硅组合物如上文所述和例举。

[0165] 可以使用各种方法使纤维增强材料浸渍在纳米材料填充的有机硅组合物中。例如，根据第一方法，可以如下浸渍纤维增强材料：(i) 将纳米材料填充的有机硅组合物施加到隔离衬垫上以形成薄膜；(ii) 使纤维增强材料包埋在薄膜中；和 (iii) 将纳米材料填充的有机硅组合物施加到该包埋的纤维增强材料上，以形成浸渍的纤维增强材料。

[0166] 在刚描述的浸渍纤维增强材料的方法的步骤 (i) 中,将纳米材料填充的有机硅组合物施加到隔离衬垫上,以形成薄膜。该隔离衬垫和纳米材料填充的有机硅组合物如上文所述和例举。可以使用传统涂布技术(如旋涂、浸渍、喷涂、刷涂或丝网印刷)将该组合物施加到隔离衬垫上。该组合物以足以在下述步骤(ii)中包埋纤维增强材料的量施加。

[0167] 在步骤(ii)中,使纤维增强材料包埋在薄膜中。纤维增强材料如上文所述和例举。可以通过简单地将纤维增强材料置于薄膜上并使该薄膜中的组合物饱和增强材料,来使纤维增强材料包埋在薄膜中。

[0168] 在步骤(iii)中,将纳米材料填充的有机硅组合物施加到包埋的纤维增强材料上,以形成浸渍的纤维增强材料。该组合物可以如上文对步骤(i)所述使用传统方法施加到包埋的纤维增强材料上。

[0169] 浸渍纤维增强材料的第一方法可以进一步包括下列步骤:(i-v)将第二隔离衬垫施加到浸渍的纤维增强材料上,以形成组件;和(v)压缩该组件。此外,第一方法可进一步包括在步骤(ii)后和在步骤(iii)前,将包埋的纤维增强材料脱气和/或在步骤(iii)后和在步骤(iv)前,将浸渍的纤维增强材料脱气。

[0170] 可以压缩该组件以除去过量有机硅组合物和/或截留的空气,和降低浸渍的纤维增强材料的厚度。可以使用传统设备,如不锈钢辊、液压机、橡胶辊或层合辊装置压缩该组件。通常在1,000Pa-10MPa的压力和室温到200°C的温度下压缩该组件。

[0171] 包埋的或浸渍的纤维增强材料可以通过在室温($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$)-60°C的温度下对其施以真空达足以除去包埋的或浸渍的增强材料中的截留的空气中的时间来脱气。例如,该包埋或浸渍的纤维增强材料通常通过在室温下对其施以1,000-20,000Pa的压力5-60分钟来脱气。

[0172] 或者,根据第二方法,可以如下使纤维增强材料浸渍在纳米材料填充的有机硅组合物中:(i)将纤维增强材料沉积在隔离衬垫上;(ii)使纤维增强材料包埋在纳米材料填充的有机硅组合物中;和(iii)将纳米材料填充的有机硅组合物施加到包埋的纤维增强材料上,以形成浸渍的纤维增强材料。该第二方法可进一步包括下列步骤:(iv)将第二隔离衬垫施加到浸渍的纤维增强材料上,以形成组件;和(v)压缩该组件。在该第二方法中,步骤(iii)-(v)如上文对使纤维增强材料浸渍在纳米材料填充的有机硅组合物中的第一方法所述。此外,该第二方法可进一步包括在步骤(ii)后和在步骤(iii)前,将包埋的纤维增强材料脱气和/或在步骤(iii)后和在步骤(iv)前,将浸渍的纤维增强材料脱气。

[0173] 在刚描述的浸渍纤维增强材料的方法的步骤(ii)中,使纤维增强材料包埋在纳米材料填充的有机硅组合物。可以通过简单地用该组合物覆盖增强材料并使该组合物饱和增强材料来使纤维增强材料包埋在该有机硅组合物中。

[0174] 此外,当纤维增强材料是织造或非织造织物时,可以通过使其穿过该组合物来使该增强材料浸渍在纳米材料填充的有机硅组合物中。该织物通常以1-1,000厘米/分钟的速率穿过有机硅组合物。

[0175] 固化该浸渍的纤维增强材料中的有机硅树脂。可以通过在足以固化所述有机硅树脂的温度下加热浸渍的纤维增强材料来固化所述有机硅树脂。例如,通常通过在50-250°C下加热该浸渍的纤维增强材料1-50小时来固化所述有机硅树脂。当用于浸渍纤维增强材料的纳米材料填充的有机硅组合物包含缩合催化剂时,所述有机硅树脂通常可以在较低温

度,例如室温($\sim 23\pm 2^{\circ}\text{C}$)- 200°C 下固化。

[0176] 浸渍的纤维增强材料中的有机硅树脂可以在大气压或亚大气压下固化,这取决于用于使纤维增强材料浸渍在纳米材料填充的有机硅组合物中的上述方法。例如,当该涂层没有封闭在两个隔离衬垫之间时,所述有机硅树脂通常在空气中在大气压下固化。或者,当该涂层封闭在第一和第二隔离衬垫之间时,所述有机硅树脂通常在减压下固化。例如,所述有机硅树脂可以在 1,000-20,000Pa,或 1,000-5,000Pa 的压力下加热。所述有机硅树脂可以使用传统真空袋法在减压下固化。在典型方法中,在涂布的隔离衬垫上施加吸胶材料(例如聚酯),在该吸胶材料上施加微孔纸(例如尼龙,聚酯),在该微孔纸上施加配有真空喷嘴的真空袋膜(例如尼龙),将该组件用胶带密封,在该密封的组件上施加真空(例如,1,000Pa),且如果必要,如上所述加热该抽空的组件。

[0177] 制备包含纤维增强材料的增强的有机硅树脂膜的方法可进一步包括重复浸渍和固化步骤以提高膜的厚度,只要各浸渍步骤使用相同的纳米材料填充的有机硅组合物即可。

[0178] 当在隔离衬垫上形成包含纤维增强材料的增强的有机硅树脂膜时,制备增强的有机硅树脂膜的方法进一步包括将薄膜与隔离衬垫分离。可以通过从隔离衬垫上机械剥离薄膜来将增强的有机硅树脂膜与隔离衬垫分离。

[0179] 本发明的增强的有机硅树脂膜通常包含 10-99% (w/w) 或 30-95% (w/w) 或 60-95% (w/w) 或 80-95% (w/w) 的固化的有机硅树脂。此外,增强的有机硅树脂膜通常具有 0.01-1000 微米或 5-500 微米或 10-100 微米的厚度。

[0180] 所述有机硅树脂膜的挠性通常使得薄膜可以在直径小于或等于 3.2 毫米的圆柱形钢轴上弯曲而没有裂纹,其中如 ASTM 标准 D522-93a,方法 B 中所述测定挠性。

[0181] 所述有机硅树脂膜具有低线性热膨胀系数(CTE)、高拉伸强度和高模量。例如,薄膜通常具有在室温($\sim 23\pm 2^{\circ}\text{C}$)- 200°C 的温度下 0-80 微米/ $^{\circ}\text{C}$ 或 0-20 微米/ $^{\circ}\text{C}$ 或 2-10 微米/ $^{\circ}\text{C}$ 的 CTE。此外,薄膜通常具有 5-200MPa 或 20-200MPa 或 50-200MPa 的在 25°C 下的拉伸强度。此外,所述有机硅树脂膜通常具有 0.3-10GPa 或 1-6GPa 或 3-5GPa 的在 25°C 下的杨氏模量。

[0182] 所述有机硅树脂膜的透明度取决于许多因素,如固化有机硅树脂的组成、薄膜的厚度和碳纳米材料的类型和浓度。所述有机硅树脂膜通常具有在电磁谱的可见光范围内至少 50%或至少 60%或至少 75%或至少 85%的透明度(%透射比)。

[0183] 本发明的增强的有机硅树脂膜与由相同有机硅组合物制成的未增强的有机硅树脂膜相比具有低热膨胀系数、高拉伸强度和高模量。此外,尽管增强的和未增强的有机硅树脂膜具有相当的玻璃化转变温度,但增强的薄膜在与玻璃化转变对应的温度范围内表现出小得多的模量变化。

[0184] 本发明的增强的有机硅树脂膜可用在需要具有高的热稳定性、挠性、机械强度和透明度的薄膜的用途中。例如,所述有机硅树脂膜可用作柔性显示器、太阳能电池、柔性电子板、触摸屏、耐火壁纸和耐冲击窗的组成部件。所述薄膜也是透明或不透明电极的合适基底。

实施例

[0185] 给出下列实施例以更好地例示本发明的纳米材料填充的有机硅组合物和增强的有机硅树脂膜,但不应被视为限制所附权利要求书中描绘的本发明。除非另有指明,实施例中报道的所有份数和百分比按重量计。在实施例中使用下列方法和材料:

[0186] 机械性质的测量

[0187] 使用配有 100-N 测力计的 MTS Alliance RT/5 测试框测量杨氏模量、拉伸强度和断裂拉伸应变。对实施例 4 和 7 的试样而言,在室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 下测定杨氏模量、拉伸强度和拉伸应变。

[0188] 将试样装载到两个间隔 25 毫米的气动夹具中并以 1 毫米/分钟的十字头速度拉伸。连续收集载荷和位移数据。载荷-位移曲线的起始段中的最陡斜率被取作杨氏模量。杨氏模量 (GPa)、拉伸强度 (MPa) 和拉伸应变 (%) 的报道值各自代表在由相同有机硅树脂膜制成的不同哑铃型试样上进行的三次测量的平均值。

[0189] 使用载荷-位移曲线上的最高点根据下列公式计算拉伸强度:

$$[0190] \quad \sigma = F/(wb),$$

[0191] 其中:

[0192] σ = 拉伸强度, MPa,

[0193] F = 最高力, N,

[0194] w = 试样宽度, 毫米, 和

[0195] b = 试样厚度, 毫米。

[0196] 通过根据下列公式将测试之前和之后的夹具间距差除以初始间距, 估算断裂拉伸应变:

$$[0197] \quad \varepsilon = 100(l_2 - l_1)/l_1,$$

[0198] 其中 ε = 断裂拉伸应变, %,

[0199] l_2 = 夹具的最终间距, 毫米, 且

[0200] l_1 = 夹具的初始间距, 毫米。

[0201] 热处理 (最多 3000°C) Pyrograf Products, Inc. (Cedarville, Ohio) 出售的 **Pyrograf®**-III HHT-19 级碳纳米纤维 - 直径 100-200 纳米且长度 30,000-100,000 纳米的碳纳米纤维。

[0202] 二硅烷组分 A 是通过分馏在制造甲基氯代硅烷的直接法中产生的残留物获得的氯代二硅烷物流。基于总重量, 该组分含有 $\text{Me}_4\text{Cl}_2\text{Si}_2$, 1.63%; $\text{Me}_3\text{Cl}_3\text{Si}_2$, 33.7% 和 $\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{Si}_2$, 63.75%。

[0203] 玻璃织物是通过在 575°C 下加热具有平纹组织和 37.5 微米厚度的 106 型电玻璃织物 6 小时而制成的热处理的玻璃织物。未处理的玻璃织物获自 JPS Glass (Slater, SC)。

[0204] 实施例 1

[0205] 该实施例说明化学氧化的碳纳米纤维的制备。在配有冷凝器、温度计、Teflon 包覆的磁搅拌棒和温度控制器的 500 毫升三颈烧瓶中依序结合 **Pyrograf®**-III 碳纳米纤维 (2.0 克)、12.5 毫升浓硝酸和 37.5 毫升浓硫酸。将该混合物加热到 80°C 并在此温度下保持 3 小时。然后通过 1 加仑桶中将该烧瓶置于干冰层上, 冷却该混合物。将该混合物倒入含尼龙膜 (0.8 微米) 的布氏漏斗中, 并通过真空过滤收集碳纳米纤维。将留在该膜上的纳米纤维用去离子水洗涤数次, 直到滤液的 pH 值等于洗水的 pH 值。在最后洗涤后, 在继

续施加真空的情况下,使碳纳米纤维保持在漏斗中 15 分钟。然后,将负载在纤维膜上的纳米纤维在 100℃的烘箱中放置 1 小时。从过滤膜中移除碳纳米纤维并储存在干燥的密封玻璃罐中。

[0206] 实施例 2

[0207] 将二硅烷组分 A(15 克)与 28.6 克 PhSiCl_3 、120 克甲基异丁基酮和 19.48 克无水甲醇混合。使该反应生成的 HCl 从烧瓶开口逸出。将该液体混合物置于密封瓶中,在冰水浴中冷却,然后转移到安装在配有搅拌器和温度计的三颈圆底烧瓶顶部的加料漏斗中。将去离子水(120 克)装在该烧瓶中,并用外部冰水浴冷却到 2-4℃。将该加料漏斗中的混合物经由 10 分钟连续添加到冷却的去离子水中,在此期间该混合物的温度升高 3-5℃。在加料完成后,将该混合物在冰浴中搅拌 1 小时。然后用水浴将该烧瓶加热到 50-75℃并在此温度下保持 1 小时。使该混合物冷却到室温,然后用 10 克 NaCl 在 200 毫升水中的溶液洗涤 4 次。每次洗涤后,弃置水相。分离有机相,离心并过滤。该有机相具有 21.25% (w/w) 的有机硅树脂含量。

[0208] 实施例 3

[0209] 在玻璃瓶中结合实施例 1 的氧化的碳纳米纤维(0.011 克)和 26 克实施例 2 的有机硅树脂制品。将该玻璃瓶在超声浴中放置 30 分钟。然后对该混合物施以 2000rpm 离心 30 分钟。如下所述使用上层有机硅组合物来制备增强的有机硅树脂膜。

[0210] 实施例 4

[0211] 使玻璃织物(38.1 厘米 × 8.9 厘米)以约 5 厘米/秒的速率通过实施例 3 的有机硅组合物,从而用该组合物浸渍该织物。然后将该浸渍的织物在室温下在通风橱中垂直悬挂 2 小时,然后在空气循环烘箱中根据下列循环固化:50℃,2 小时;50-150℃,2.5℃/分钟;150℃ 0.5 小时。关闭该烘箱,并使该增强的有机硅树脂膜冷却到室温。该增强的有机硅树脂膜的机械性质显示在表 1 中。

[0212] 实施例 5

[0213] 将二硅烷组分 A(50 克)与 31 克 MeSiCl_3 、300 克甲基异丁基酮和 80 毫升无水甲醇混合。使该反应生成的 HCl 从烧瓶开口逸出。将该液体混合物置于密封瓶中,在冰水浴中冷却,然后转移到安装在配有搅拌器和温度计的三颈圆底烧瓶顶部的加料漏斗中。将去离子水(250 克)装在该烧瓶中,并用外部冰水浴冷却到 2-4℃。将该加料漏斗中的混合物经由 10 分钟连续添加到冷却的去离子水中,在此期间该混合物的温度升高 3-5℃。在加料完成后,将该混合物在冰浴中搅拌 1 小时。然后用水浴将该烧瓶加热到 50-75℃并在此温度下保持 1 小时。使该混合物冷却到室温,然后用 10 克 NaCl 在 200 毫升水中的溶液洗涤 4 次。每次洗涤后,弃置水相。分离有机相,离心并过滤。该有机相具有 13.70% (w/w) 的有机硅树脂含量。然后将该有机相在 80℃和 5mm Hg(667Pa) 压力下浓缩,以制备含有 27.40% (w/w) 有机硅树脂的溶液。

[0214] 实施例 6

[0215] 在玻璃瓶中结合实施例 1 的氧化的碳纳米纤维(0.011 克)和 26 克实施例 5 的有机硅树脂制品。将该玻璃瓶在超声浴中放置 30 分钟。然后对该混合物施以 2000rpm 离心 30 分钟。如下所述使用上层有机硅组合物制备有机硅树脂膜。

[0216] 实施例 7

[0217] 根据实施例 4 的方法制备增强的有机硅树脂膜, 只是将实施例 3 的有机硅组合物换成实施例 6 的有机硅组合物。该增强的有机硅树脂膜的机械性质显示在表 1 中。

[0218] 表 1

[0219]

实施例	厚度 (毫米)	拉伸强度 (MPa), 经向	杨氏模量 (GPa), 经向	断裂应变 (%), 经向
4	0.039	50.7	2.61	2.26
7	0.035	64.0	2.98	2.39