



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111154389 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 09

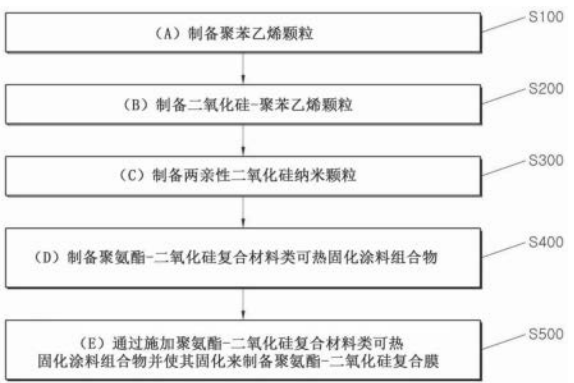
(21) 申请号 201910557421.7
(22) 申请日 2019.06.25
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111154389 A
(43) 申请公布日 2020.05.15
(30) 优先权数据
 10-2018-0136044 2018.11.07 KR
(73) 专利权人 现代自动车株式会社
 地址 韩国首尔
 专利权人 起亚自动车株式会社
 蔚山科学技术院
(72) 发明人 全浩铎 李椿洙 金珉洙 高显协
(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240
 专利代理师 陈鹏

(51) Int.Cl.
 C09D 175/04 (2006.01)
 C09D 7/62 (2018.01)
(56) 对比文件
 JP 2010120812 A, 2010.06.03
 田言等. 聚苯乙烯/纳米SiO₂复合颗粒制备与表征.《材料科学与工艺》.2009, (第04期),
 Van-TienBui等.Super-amphiphilic surface of nano silica/polyurethane hybrid coated PET film via a plasma treatment.《Journal of Colloid and Interface Science》.2015, 第453卷 (第1期),
 审查员 郭敏

权利要求书2页 说明书18页 附图61页

(54) 发明名称
 聚氨酯-二氧化硅复合材料类涂料组合物、
 聚氨酯-二氧化硅复合膜及其制备方法

(57) 摘要
 本发明提供了聚氨酯-二氧化硅复合材料类涂料组合物、聚氨酯-二氧化硅复合膜及其制备方法。公开了涂料组合物,该涂料组合物包括:聚氨酯;和在它们的结构中具有胺官能团和氟官能团的两亲性二氧化硅纳米颗粒。还提供了包含涂料组合物的聚氨酯-二氧化硅复合膜及其制备方法。



1. 一种用于制备聚氨酯-二氧化硅复合膜的方法,包括以下步骤:
 - (a) 制备带正电荷的聚苯乙烯颗粒;
 - (b) 通过将所述聚苯乙烯颗粒与带负电荷的二氧化硅纳米颗粒混合来制备具有附着到所述聚苯乙烯颗粒的所述二氧化硅纳米颗粒的树莓状二氧化硅-聚苯乙烯颗粒;
 - (c) 通过对所述二氧化硅-聚苯乙烯颗粒进行第一表面处理、除去所述聚苯乙烯颗粒、以及然后对剩余的二氧化硅纳米颗粒进行第二表面处理来制备两亲性二氧化硅纳米颗粒;
 - (d) 通过将所述两亲性二氧化硅纳米颗粒与聚氨酯混合来制备涂料组合物;和
 - (e) 将所述涂料组合物施加至基材的表面以形成涂层,并且使所述涂层固化。
2. 根据权利要求1所述的方法,在步骤(a)中还包括:

通过将苯乙烯单体和溶剂放置于反应器中并且在氮气氛下搅拌预定时间来制备苯乙烯流体混合物;和

将所述苯乙烯流体混合物加热至预定温度;和

向所述反应器添加引发剂并使所述苯乙烯流体混合物与所述引发剂反应。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述溶剂包含选自由水、乙醇、甲醇、乙酸乙酯、氯仿和己烷组成的组中的一种或多种。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中将所述苯乙烯流体混合物加热到60°C至70°C的温度。
5. 根据权利要求2所述的方法,还包括将表面活性剂或稳定剂添加至所述苯乙烯流体混合物。
6. 根据权利要求2所述的方法,其中所述引发剂包括2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸化物。
7. 根据权利要求1所述的方法,在步骤(b)中还包括:

通过将包含所述聚苯乙烯颗粒的聚苯乙烯溶液与包含二氧化硅纳米颗粒的第一二氧化硅溶液以1:1的体积比混合并搅拌预定时间来制备所述二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。
8. 根据权利要求7所述的方法,在步骤(b)中还包括向所述聚苯乙烯溶液与所述第一二氧化硅溶液的混合物中添加具有0.1mM至10.0mM浓度的氯化钠溶液。
9. 根据权利要求1所述的方法,在步骤(c)中还包括:

通过将所述二氧化硅-聚苯乙烯颗粒添加至i) 具有羧基和胺基的第一化合物或者ii) 具有羧基和氟官能团的第二化合物并且对其搅拌来对所述二氧化硅-聚苯乙烯颗粒进行第一表面处理;

将所述第一表面处理之后的所述二氧化硅-聚苯乙烯颗粒添加至四氢呋喃,并且除去所述聚苯乙烯颗粒;和

通过下述对在所述第一表面处理之后除去所述聚苯乙烯颗粒之后剩余的所述二氧化硅纳米颗粒进行第二表面处理:将所述二氧化硅纳米颗粒添加至下述化合物并且搅拌所述二氧化硅纳米颗粒和该化合物,其中该化合物包括未在所述第一表面处理中使用的所述第一化合物或者所述第二化合物。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述第一化合物包括N-(叔丁氧羰基)-β-丙氨酸。
11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述第二化合物包括全氟辛酸。
12. 根据权利要求1所述的方法,在步骤(d)中还包括:

通过将所述两亲性二氧化硅纳米颗粒分散在四氢呋喃中来制备第二二氧化硅溶液；
制备包含聚氨酯和固化剂的聚氨酯溶液；和
通过将所述聚氨酯溶液与所述第二二氧化硅溶液混合来制备所述涂料组合物。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中所述涂料组合物包含基于所述涂料组合物的总重量以0.3wt%至10.7wt%的量的所述二氧化硅纳米颗粒。

14. 根据权利要求1所述的方法，其中在步骤(e)中，所述涂层在60℃至90℃的温度下固化。

15. 一种聚氨酯-二氧化硅复合膜，通过权利要求1-14中任一项所述的方法制备。

聚氨酯-二氧化硅复合材料类涂料组合物、聚氨酯-二氧化硅复合膜及其制备方法

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求于2018年11月07日提交的韩国专利申请第10-2018-0136044号的优先权,将其通过引证以其全部内容并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物 (polyurethane-silica composite-based heat-curable coating composition) (“涂料组合物(涂层组合物)”)、聚氨酯-二氧化硅复合膜(聚氨酯-硅石复合膜, polyurethane-silica composite film) 和用于制备具有改善的防指纹性能的聚氨酯-二氧化硅复合膜的方法。本发明包括例如聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物和具有改善的防指纹性能的聚氨酯-二氧化硅复合膜,其可以通过在聚氨酯基材(聚氨酯基料, 聚氨酯基体, polyurethane base)中包含两亲性二氧化硅纳米颗粒(两亲性硅石纳米颗粒, amphiphilic silica nanoparticle)来获得。

背景技术

[0004] 通过降低显示器和触摸屏的可见性,指纹污染可以对用户造成不便。随着汽车技术的发展,显示器和触摸屏不仅已取代了汽车仪表面板和中央信息显示器,而且还取代了操作面板,如导航面板、收音机面板、空调面板等,并因此对于为多种高光泽度处理表面提供防指纹和抗污染性能的需求不断增加。因此,很可能被指纹污染的面积已扩大,并且对于汽车来说,防指纹表面处理技术的需要已增加。

[0005] 留下指纹的成分包括汗、脂肪、灰尘等。目前,为了防止显示器等表面上的指纹,主要使用了通过采用无机纳米颗粒或氟涂料(涂层)来改善对于污染物的接触角性质的方法。

[0006] 然而,在相关领域中,尚未实施对于防指纹表面处理的有效性的连续性能评价,并且由于表面处理方法的复杂性,可能尚未实现商业化。

[0007] 在相关领域中,已实施了有关采用丙烯酸树脂、氟类树脂(氟基树脂)或表面结构用于钢片材或显示器表面的防指纹处理的研究。例如,已提出了通过向表面施加氟类聚合物来改善防指纹性能的方法,但是这种方法可能是不利的,因为聚合物仅施加至表面,因此作为抗污染试剂的聚合物易于消失并且降低了抗污染耐久性。此外,已提出了使用紫外线固化树脂和无机氧化物纳米颗粒的混合物形成不平表面结构或者通过形成/除去金属微粒制备具有多孔表面结构的防指纹膜的方法。同样地,由于控制表面结构的方法的复杂性,相关领域中的方法可能对有效生产率具有许多限制。

[0008] 另外,已报道了与使用丙烯酸树脂或表面结构的特定基材的防指纹处理有关的专利。例如,已提出了用锌、铬等对基材表面或者在包括含氟树脂和可光聚合树脂的具有改善的防指纹性能的材料上进行电镀表面处理的方法。然而,对于具有不平表面结构的防指纹表面的研究仍是不足的。

发明内容

[0009] 在优选的方面,提供了包括简化过程的方法。例如,通过使用两亲性二氧化硅纳米颗粒,在聚氨酯膜中发生相分离可以防止指纹,从而可以赋予和改善防指纹性能(anti-fingerprint properties),并且可以在膜表面上提供不平结构(不均匀结构,粗糙结构,uneven structure)。

[0010] 如本文所使用的术语“两亲的”或者“两亲性”是指具有疏水性和亲水性两者的材料性质。例如,两亲性二氧化硅纳米颗粒可以在其表面上或者在颗粒中包括或者被改性以包括疏水性和亲水性基团两者。示例性的疏水性基团包括例如饱和或不饱和烃,如烷基、烯基或芳基基团。示例性的亲水性基团包括例如羟基、胺、羧基、硫醇、磺酰基、羰基、乙酰基或磷酸酯基团。

[0011] 如本文所使用的术语“纳米颗粒(nanoparticle)”或“多个纳米颗粒(nanoparticles)”是指具有约1nm至999nm、约1nm至900nm、约1nm至800nm、约1nm至700nm、约1nm至600nm、约1nm至500nm、约1nm至400nm、约1nm至300nm、约1nm至200nm或者约1nm至100nm的尺寸的颗粒或特定材料。可以在直径处测量尺寸,其可以是沿颗粒两个远端点的最长长度。

[0012] 在一个方面,提供了具有改善的防指纹性能的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物,或者涂料组合物。

[0013] 如本文所使用的术语“固化(cure)”或“固化(curing)”是指例如来自一种或多种单体和固化剂(例如,引发剂)的混合物的聚合树脂的硬化或固化过程。可以通过采用热和/或紫外线或者通过使用化合物进行固化。在一些实施方式中,可以通过采用热或者升高温度来使涂料组合物固化。

[0014] 涂料组合物可以包括聚氨酯与部分氟化表面处理的二氧化硅纳米颗粒以确保防指纹性能。可以使用涂料组合物并将涂料组合物涂覆在汽车内部显示器和内表面上以提供防指纹性能。在另一个方面,提供了具有改善的防指纹性能的聚氨酯-二氧化硅复合膜,该聚氨酯-二氧化硅复合膜具有通过使用表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒获得的不平表面结构。具体地,可以控制在涂料组合物热固化期间发生的聚氨酯-二氧化硅纳米颗粒复合材料的相分离。在其它方面,提供了用于制备复合膜的方法。

[0015] 在一个方面,提供了涂料组合物。涂料组合物可以是聚氨酯-二氧化硅复合材料类和可热固化的,从而可以改善其防指纹性能。涂料组合物可以包括:聚氨酯;和具有胺官能团和氟官能团的两亲性二氧化硅纳米颗粒。

[0016] 涂料组合物可以包括基于涂料组合物的总重量以约0.3wt%至约10.7wt%的量的两亲性二氧化硅纳米颗粒。

[0017] 涂料组合物还可以包括固化剂。

[0018] 优选地,固化剂可以适合地包括选自下述中的一种或多种:甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和衍生自这些二异氰酸酯的多官能异氰酸酯。

[0019] 可以适合地基于涂料组合物的总重量以约1wt%至约30wt%的量包含固化剂。当涂料组合物中固化剂的含量小于约1wt%时,涂料组合物的固化可能不会发生并且可能不能获得涂层的物理性能(例如,机械性能)。当固化剂的含量大于约30wt%时,由于固化剂的

量过大,因此可能缩短适用期(有效期,贮存期,pot life),从而在操作过程中引起问题。为此,优选满足以上指定范围,但是本发明的范围不局限于该范围。

[0020] 另外,具有改善的防指纹性能的涂料组合物还可以包括一种或多种添加剂,该添加剂选自自由固化促进剂、表面调节剂、紫外线吸收剂、增粘剂和消泡剂组成的组。

[0021] 在一个方面,提供了具有改善的防指纹性能的聚氨酯-二氧化硅复合膜。聚氨酯-二氧化硅复合膜可以包括:聚氨酯膜;和在聚氨酯膜上形成的二氧化硅层。二氧化硅层可以包括具有胺官能团和氟官能团的两亲性二氧化硅纳米颗粒。

[0022] 聚氨酯-二氧化硅复合膜可以适合地包括基于聚氨酯-二氧化硅复合膜的总重量以约0.3wt%至约10.7wt%的量的两亲性二氧化硅纳米颗粒。

[0023] 在另一个方面,还提供了用于制备具有改善的防指纹性能的聚氨酯-二氧化硅复合膜的方法。该方法可以包括以下步骤:(a)制备聚苯乙烯颗粒;(b)通过将聚苯乙烯颗粒与二氧化硅纳米颗粒混合来制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒;(c)通过对二氧化硅-聚苯乙烯颗粒进行第一表面处理、除去聚苯乙烯颗粒、以及然后对剩余的二氧化硅纳米颗粒进行第二表面处理来制备两亲性二氧化硅纳米颗粒;(d)通过将两亲性二氧化硅纳米颗粒与聚氨酯混合制备涂料组合物;和(e)将涂料组合物施加至基材(基底,substrate)表面以形成涂层,并且使涂层固化,从而形成聚氨酯-二氧化硅复合膜。

[0024] 在步骤(a)中,该方法还可以包括以下步骤:通过将苯乙烯单体和溶剂放置于反应器中并且在氮气氛下搅拌预定时间来制备苯乙烯流体混合物(苯乙烯液体混合物,styrene fluid admixture);和将苯乙烯流体混合物加热至预定温度,以及向反应器添加引发剂并使苯乙烯流体混合物与引发剂反应。

[0025] 优选地,溶剂可以适合地包括选自由水、乙醇、甲醇、乙酸乙酯、氯仿和己烷组成的组中的一种或多种。例如,溶剂可以包括水或乙醇。

[0026] 苯乙烯流体混合物还可以包括表面活性剂或稳定剂。优选地,可以通过搅拌制备苯乙烯流体混合物。

[0027] 可以将苯乙烯流体混合物加热到约60℃至约70℃的温度。

[0028] 引发剂可以适合地包括2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸化物(2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐,2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride)。优选地,引发剂可以是2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸化物。

[0029] 该方法在步骤(b)中还可以包括:通过将包含聚苯乙烯颗粒的聚苯乙烯溶液与包含二氧化硅纳米颗粒的第一二氧化硅溶液以约1:1的体积比混合并搅拌预定时间来制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0030] 该方法在步骤(b)中还可以包括:向聚苯乙烯溶液与第一二氧化硅溶液的混合物中添加以约0.1mM至约10.0mM浓度的氯化钠。该方法在步骤(b)中可以包括搅拌该混合物和氯化钠。

[0031] 该方法在步骤(c)中还可以包括以下步骤:通过将二氧化硅-聚苯乙烯颗粒添加至 i) 具有羧基和胺基的第一化合物或者 ii) 具有羧基和氟官能团的第二化合物并对其搅拌来对二氧化硅-聚苯乙烯颗粒进行第一表面处理;将第一表面处理之后的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒添加至四氢呋喃,并且除去聚苯乙烯颗粒;和通过下述对在第一表面处理之后除去聚苯乙烯颗粒之后剩余的二氧化硅颗粒进行第二表面处理:将二氧化硅颗粒添加至化合物并

且搅拌二氧化硅颗粒和该化合物。该化合物可以包括未在第一表面处理中使用的第一化合物或者第二化合物。

[0032] 第一化合物可以适合地包括N-(叔丁氧羰基)- β -丙氨酸(N-(tert-butoxycarbonyl)- β -alanine)。第一化合物可以是N-(叔丁氧羰基)- β -丙氨酸。

[0033] 第二化合物可以适合地包括全氟辛酸。第二化合物可以是全氟辛酸。

[0034] 该方法在步骤(d)中还可以包括:通过将两亲性二氧化硅纳米颗粒分散在四氢呋喃中来制备第二二氧化硅溶液;制备包含聚氨酯和固化剂的聚氨酯溶液;和通过将聚氨酯溶液与第二二氧化硅溶液混合来制备涂料组合物。

[0035] 优选地,涂料组合物可以适合地包括基于组合物的总重量以约0.3wt%至约10.7wt%的量的二氧化硅纳米颗粒。

[0036] 在步骤(e)中,固化涂层可以在约60°C至约90°C的温度下固化。

[0037] 还提供了可以包括如本文所述的涂料组合物或者聚氨酯-二氧化硅复合膜的车辆(vehicle)。

[0038] 在下文中公开了本发明的其它方面。

附图说明

[0039] 图1显示了用于制备根据本发明示例性实施方式的聚氨酯-二氧化硅复合膜的示例性方法。

[0040] 图2A-2D显示了根据本发明示例性实施方式制备的示例性聚苯乙烯颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0041] 图3A-3D显示了根据示例性实施方式使用的示例性二氧化硅纳米颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0042] 图4A-4D显示了根据本发明示例性实施方式的示例性二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0043] 图5A-5F显示了在制备根据本发明示例性实施方式的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤中在多种搅拌条件下制备的示例性二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0044] 图6A-6G显示了在制备根据本发明示例性实施方式的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤中使用不同的聚苯乙烯颗粒尺寸与二氧化硅纳米颗粒尺寸之比制备的示例性二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0045] 图7A-7H显示了在制备根据本发明示例性实施方式的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤中使用不同浓度的氯化钠(NaCl)水溶液制备的示例性二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0046] 图8显示了制备根据本发明示例性实施方式的亲水性二氧化硅纳米颗粒的示例性方法。

[0047] 图9显示了制备根据本发明示例性实施方式的亲水性二氧化硅纳米颗粒的示例性方法。

[0048] 图10显示了根据本发明示例性实施方式制备的不同类型的亲水性二氧化硅纳米颗粒。

[0049] 图11A-11D显示了在制备根据本发明示例性实施方式的亲水性二氧化硅纳米颗粒

的步骤中通过第一表面处理和第二表面处理方法制备的示例性颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

[0050] 图12A-12E显示了在制备根据本发明示例性实施方式的两亲性二氧化硅纳米颗粒的步骤中在表面处理方法之前和之后测试示例性二氧化硅纳米颗粒乳液的结果。

[0051] 图13显示了根据本发明示例性实施方式通过棒式涂覆 (刮棒涂覆, bar coating) 的示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜的示例性方法。

[0052] 图14A-14E和15A-15B显示了测量根据本发明示例性实施方式的示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜的透射率的结果。

[0053] 图16显示了测量根据本发明示例性实施方式的示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜的接触角的结果。

[0054] 图17A、17B、18A和18B显示了根据本发明示例性实施方式的示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜表面的原子力显微镜 (AFM) 照片。

[0055] 图19显示了在制备根据本发明示例性实施方式的聚氨酯-二氧化硅复合膜的步骤中示例性两亲性二氧化硅纳米颗粒的相分离。

[0056] 图20A-20C显示了根据本发明示例性实施方式使用不同类型的示例性两亲性二氧化硅纳米颗粒和不同固化方法的接触角性质。

[0057] 图21A-21B显示了根据本发明示例性实施方式的示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜的原子力显微镜 (AFM) 照片。

[0058] 图22A-22F显示了根据本发明示例性实施方式的示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜的截面的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

[0059] 图23A-23G显示了根据本发明示例性实施方式的示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜的截面的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

[0060] 图24A-24E显示了根据本发明示例性实施方式的示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜的截面的能量色散X射线光谱 (EDS) 照片。

具体实施方式

[0061] 本文所使用的术语仅出于描述特定实施方式的目的并且并不旨在进行限制。如本文所使用的, 单数形式“一个”、“一种”和“该”也旨在包括复数形式, 除非上下文另外明确指出。还应当理解, 当在本说明书中使用时, 术语“包含”、“包括”、“具有”等是指所指明的特征、区域 (范围)、整数 (整体)、步骤、操作、要素 (元素) 和/或组分 (组件) 的存在, 但是不排除一种或多种其它特征、区域 (范围)、整数 (整体)、步骤、操作、要素 (元素)、组分 (组件) 和/或它们的组合的存在或添加。

[0062] 应理解的是, 如本文所使用的术语“车辆”或“车辆的”或其他类似术语包括广义的机动车辆, 如包括运动型多用途车辆 (SUV)、公共汽车、卡车、各种商用车辆的载客车辆 (passenger automobile); 包括各种艇和船的水运工具; 航空器等, 并且包括混合动力车辆 (hybrid vehicle)、电动车辆、插入式混合动力电动车辆 (plug-in hybrid electric vehicle)、氢动力车辆和其他可替代燃料车辆 (例如, 源自除了石油之外的资源的燃料)。如本文所提及的, 混合动力车辆是具有两种或更多种动力源的车辆, 例如, 汽油动力和电动力车辆。

[0063] 此外,除非特别说明或从上下文中显而易见,否则如本文所使用的,术语“约”被理解为在本领域的正常公差范围内,例如在平均值的2个标准偏差内。“约”可以理解为在所述值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%或0.01%之内。除非从上下文中另外清楚,否则本文中提供的所有数值均由术语“约”修饰。

[0064] 除非另外定义,否则包括本文中所使用的技术和科学名词的所有术语具有与本发明所属领域中普通技术人员通常理解的相同的含义。还应当理解,术语如常用词典中所定义的那些术语应理解为具有与相关领域和本公开内容的背景中的其含义一致的含义,并且不应当理解为理想化或过度正式的含义,除非在本文中明确如此定义。

[0065] 在下文中,将参考附图详细描述本发明的实施方式。本发明所属技术领域的技术人员将理解这些实施方式仅是示例性的并且可以以多种不同形式体现本发明。因此,本发明的范围不局限于本文所公开的实施方式。

[0066] 用于制备聚氨酯-二氧化硅复合膜的方法通常可以包括以下步骤:制备两亲性二氧化硅纳米颗粒;通过将所制备的两亲性二氧化硅纳米颗粒与聚氨酯以预定比率混合来制备聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物(“涂料组合物”);和施加所制备的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物,以及然后使组合物固化,从而形成聚氨酯-二氧化硅复合膜。

[0067] 图1是示意性显示制备根据本发明示例性实施方式的聚氨酯-二氧化硅复合膜的示例性方法的流程图。如图1所示,该方法包括以下步骤:(a)制备聚苯乙烯颗粒(S100);(b)制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒(S200);(c)制备两亲性二氧化硅纳米颗粒(S300);(d)制备聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物(S400);和(e)施加聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物,以及然后使施加的组合物固化,从而形成聚氨酯-二氧化硅复合膜(S500)。

[0068] 优选地,在制备聚苯乙烯颗粒(S100)的步骤(a)中,可以通过乳液聚合或分散聚合制备聚苯乙烯颗粒。例如,可以将苯乙烯单体和溶剂放置于反应器中并在氮气氛下搅拌预定时间,从而制备苯乙烯流体混合物。然后,可以将所制备的苯乙烯流体混合物加热到预定温度,然后可以向其中加入引发剂并与之反应,从而制备带正电荷的聚苯乙烯颗粒。

[0069] 通过乳液聚合制备聚苯乙烯颗粒的方法可以包括以下步骤:将苯乙烯单体和水放置于反应器中,随后在氮气氛下搅拌预定时间,从而制备苯乙烯流体混合物;和将所制备的苯乙烯流体混合物加热至预定温度,然后添加引发剂并使引发剂与加热的苯乙烯流体混合物反应,从而制备聚苯乙烯颗粒。

[0070] 该方法可以包括通过分散聚合制备聚苯乙烯颗粒并且还可以包括以下步骤:将苯乙烯单体、乙醇和稳定剂放置于反应器中,随后在氮气氛下搅拌预定时间,从而制备苯乙烯流体混合物;和将所制备的苯乙烯流体混合物加热至预定温度,然后在反应器中添加引发剂并将所加热的苯乙烯流体混合物与引发剂反应,从而制备聚苯乙烯颗粒。

[0071] 根据本发明的多种示例性实施方式,可以如下所示制备聚苯乙烯颗粒。

[0072] 实施例1

[0073] 在示例性实施方式中,可以通过乳液聚合制备聚苯乙烯颗粒。例如,将20mL苯乙烯单体和200mL蒸馏水放置于500-mL反应器中,然后以约290rpm的速度在氮气氛下均匀搅拌。在搅拌约30分钟后,将反应溶液加热至70℃的反应温度,并将0.2g 2,2'-偶氮双(2-甲基丙

脒)二盐酸化物(AIBA)作为引发剂加入至反应器中并使其反应12小时或更长。在反应完成后,通过以约3000至4000rpm离心约1小时除去剩余未反应的材料,从而制备最终颗粒粒径为约490nm的聚苯乙烯颗粒。

[0074] 实施例2

[0075] 在另一个示例性实施方式中,可以用与实施例1相同的方法制备聚苯乙烯颗粒,不同之处在于,苯乙烯单体和蒸馏水的搅拌速度改变为约600rpm,从而制备最终颗粒粒径为200nm的聚苯乙烯颗粒。

[0076] 实施例3

[0077] 在另一个示例性实施方式中,可以用与实施例1相同的方法制备聚苯乙烯颗粒,不同之处在于,反应温度改变为60℃,从而制备最终颗粒粒径为580nm的聚苯乙烯颗粒。

[0078] 实施例4

[0079] 在示例性实施方式中,将24mL苯乙烯单体,100mL蒸馏水和0.12g作为表面活性剂的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)放置于250-mL反应器中,然后在氮气氛下以600rpm的速度均匀搅拌。在搅拌约30分钟后,将反应溶液加热至70℃的反应温度,并且将0.2g 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸化物(AIBA)作为引发剂加入至反应器并使其反应12小时或以上。在反应完成后,通过以3000至4000rpm离心约1小时除去剩余未反应的材料,从而制备最终颗粒粒径为90nm的聚苯乙烯颗粒。

[0080] 实施例5

[0081] 在示例性实施方式中,将20mL苯乙烯单体,200mL乙醇和2.0g作为稳定剂的聚乙烯吡咯烷酮(PVP;分子量:10000g/mol)加入至500-mL反应器,然后在氮气氛下以160rpm的速度均匀搅拌。在搅拌约30分钟后,将反应溶液加热至70℃的反应温度,并且将0.2g 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸化物(AIBA)作为引发剂加入至反应器并使其反应12小时或以上。在反应完成后,通过以2000rpm离心约1小时除去剩余未反应的材料,从而制备最终颗粒粒径为1300nm的聚苯乙烯颗粒。

[0082] 图2A-2D显示了根据本发明的实施例制备的示例性聚苯乙烯颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片。如图2A所示,根据实施例4使用表面活性剂CTAB所制备的聚苯乙烯颗粒的粒径为约90nm,并且如图2B所示,根据实施例2所制备的聚苯乙烯颗粒的粒径为约200nm。如图2C所示,根据实施例3所制备的聚苯乙烯颗粒的粒径为约580nm,并且如图2D所示,根据实施例5所制备的聚苯乙烯颗粒的粒径为约1300nm。

[0083] 另外,通过ζ电位测量(Zetasizer,Malvern Instruments)测量了图2A-2D中所示的每种聚苯乙烯颗粒的表面电荷,并且在下表1中显示了测量结果。如表1所示,在本发明的实施例中所制备的聚苯乙烯颗粒均测量为具有正表面电荷。

[0084] 表1

[0085]	聚苯乙烯颗粒的类型	粒径 (nm)	表面电荷值 (mV)
	实施例4	90	+38.5
	实施例2	200	+43.4
	实施例3	580	+51.4
	实施例5	1300	+45.0

[0086] 此后,在制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒(S200)的步骤(b)中,在步骤(a)(S100)中所

制备的带正电荷的聚苯乙烯颗粒和带负电荷的二氧化硅纳米颗粒可以通过静电吸引彼此结合,从而制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0087] 在本发明的实施例中所使用的二氧化硅纳米颗粒为购自Young Chemical Industry Co.,Ltd.的YGS-30、YGS-40、YGS-4040和YGS-4080。

[0088] 图3A-3D显示了在本发明的实施例中所使用的二氧化硅纳米颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。具体地,图3A是YGS-30的SEM照片;图3B是YGS-40的SEM照片;图3C是YGS-4040的SEM照片;和图3D是YGS-4080的SEM照片。

[0089] 另外,通过动态光散射 (DLS) 测量了每种类型的二氧化硅纳米颗粒的粒径,并且通过 ζ 电位测量 (Zetasizer, Malvern Instruments) 测量了二氧化硅纳米颗粒的表面电荷。下表2显示了测量结果。

[0090] 表2

二氧化硅纳米颗粒的类型	粒径 (nm)	表面电荷值 (mV)
YGS-30	20.62	-44.8
YGS-40	20.26	-44.3
YGS-4040	56.72	-46.3
YGS-4080	93.61	-48.9

[0092] 在制备根据本发明的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的方法中,可以将二氧化硅纳米颗粒和聚苯乙烯颗粒以约1:1的体积比搅拌,然后可以通过离心除去剩余的没有结合的过量二氧化硅纳米颗粒,从而制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。在以下实施例6中显示了制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的示例性方法。

[0093] 实施例6

[0094] 将1mL通过在蒸馏水中分散二氧化硅纳米颗粒 (YGS-40或者YGS-4040) 获得的0.4wt%的二氧化硅纳米颗粒溶液和1mL通过在蒸馏水中分散聚苯乙烯颗粒 (在实施例2中制备) 所制备的0.04wt%的聚苯乙烯颗粒溶液在25℃的温度下涡旋-搅拌1分钟,然后以6000rpm离心三次,每次20分钟以除去过量的二氧化硅纳米颗粒,从而制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0095] 在这里,如有必要,可以将二氧化硅纳米颗粒溶液和聚苯乙烯颗粒溶液中每一种的体积改变为3mL或6mL,使得两种溶液的体积比为1:1。

[0096] 图4A-4D显示了根据本发明的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。图4A是显示制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的方法的示意图,并且图4B至4D顺序显示了实施例6中所制备的聚苯乙烯颗粒、二氧化硅颗粒和二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

[0097] 如图4A所示,在制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤 (S200) 中,当将带负电荷的二氧化硅纳米颗粒与带正电荷的聚苯乙烯颗粒混合并涡旋-搅拌1分钟时,可以通过两种类型颗粒之间的静电吸引获得二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0098] 如在图4D中可以看出的,形成了具有附着到每个聚苯乙烯颗粒的二氧化硅纳米颗粒的树莓状 (raspberry-shaped) 二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0099] 另外,测量了在制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤 (S200) 中搅拌之前和之后每种类型的颗粒的表面电荷。因此,如图3A-3D所示,可以看出通过带正电荷的聚苯乙烯颗粒和带负电荷的二氧化硅纳米颗粒形成了二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。该结果表明成功制备了

具有附着到其的二氧化硅纳米颗粒的聚苯乙烯颗粒。

[0100] 表3

[0101]		PS颗粒	二氧化硅纳米颗粒	二氧化硅-聚苯乙烯颗粒
	表面电荷值 (mV)	+43.4	-44.3	-43.1

[0102] 此外,检查了对制备二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的方法有影响的因素,并且在图5A-5F至图7A-7H中显示了结果。

[0103] 图5A-5F显示了在制备根据本发明的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤中使用多种搅拌方法和反应温度制备的示例性二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的形状的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0104] 具体地,图5A和5B显示了通过根据如上所述的实施例6搅拌二氧化硅纳米颗粒和聚苯乙烯颗粒的方法在25℃的温度下涡旋搅拌1分钟所制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的形状。

[0105] 图5C和5D显示了通过以与实施例6相同的方式搅拌二氧化硅纳米颗粒 (YGS-40) 和聚苯乙烯颗粒的方法在25℃的温度下超声处理搅拌1分钟所制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的形状。当与图5A和5B相比时,可以看出形成了具有部分附着到每个聚苯乙烯颗粒的二氧化硅纳米颗粒的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒,表示未适当地形成所期望的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0106] 当采用超声处理时,可能降低了二氧化硅纳米颗粒和聚苯乙烯颗粒之间的静电吸引,并因此未形成所期望的二氧化硅-聚苯乙烯纳米颗粒。

[0107] 图5E和5F显示了通过以与实施例6相同的方式在搅拌二氧化硅纳米颗粒和聚苯乙烯颗粒的步骤中在100℃的温度下涡旋搅拌1分钟所制备的示例性二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的形状。具体地,可以形成具有部分附着到每个聚苯乙烯颗粒的二氧化硅纳米颗粒的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒,表示未适当地形成所期望的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0108] 因此,可以确认在制备根据本发明的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤 (S200) 中二氧化硅纳米颗粒和聚苯乙烯颗粒的方法优选地为在25℃的反应温度下涡旋搅拌。

[0109] 图6A-6G显示了在制备根据本发明多个示例性实施方式的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤中使用不同的聚苯乙烯颗粒粒径与二氧化硅纳米颗粒粒径的比率所制备的示例性二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的形状的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

[0110] 例如,图6A至6D分别显示了使用粒径为20nm的二氧化硅纳米颗粒与粒径为90nm (图6A)、200nm (图6B)、580nm (图6C) 和1300nm (图6D) 的聚苯乙烯颗粒所制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0111] 图6E至6G分别显示了使用粒径为50nm的二氧化硅纳米颗粒与粒径为200nm (图6E)、580nm (图6F) 和1300nm (图6G) 的聚苯乙烯颗粒所制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0112] 如图6A-6G所示,在其中使用粒径为90nm的聚苯乙烯颗粒的情况下,可以看出除了当聚苯乙烯颗粒的粒径与二氧化硅纳米颗粒的粒径的比率为4.5 (图6A) 时以外,当聚苯乙烯颗粒的粒径与二氧化硅纳米颗粒的粒径的比率为10或更大时 (图6B至6D),形成树莓状二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。另外,在其中使用粒径为50nm的二氧化硅纳米颗粒的情况下,可以看出除了当聚苯乙烯颗粒的粒径为200nm并且聚苯乙烯颗粒的粒径与二氧化硅纳米颗粒的粒径的比率为4 (图6E) 时以外,当聚苯乙烯颗粒的粒径与二氧化硅纳米颗粒的粒径的比率

分别为10和26(图6F和6G)时,形成树莓状二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0113] 因此,可以确认当聚苯乙烯颗粒的粒径与二氧化硅纳米颗粒的粒径的比率为10或更大时,成功形成二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0114] 图7A-7H显示了在制备根据本发明的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的步骤中使用不同浓度的氯化钠(NaCl)水溶液制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的形状的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0115] 为了检查聚苯乙烯颗粒和二氧化硅颗粒之间离子强度对树莓状二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的制备的影响,将不同浓度的氯化钠(NaCl)水溶液加入至粒径为50nm的二氧化硅纳米颗粒(YGS-4040)和粒径为200nm的聚苯乙烯颗粒(实施例2)的混合物溶液中,从而制备了二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。图7A和7B显示了通过添加0.1mM氯化钠水溶液所制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒;图7C和7D显示了通过添加1.0mM氯化钠水溶液所制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒;图7E和7F显示了通过添加10.0mM氯化钠水溶液所制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒;和图7G和7H显示了通过添加100.0mM氯化钠水溶液所制备的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0116] 如在图6E中可以看出的,当添加氯化钠水溶液时,二氧化硅颗粒不会附着到聚苯乙烯颗粒,然而,如在图7A-7H中可以看出的,当添加氯化钠水溶液时,形成了树莓状二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。

[0117] 具体地,可以看出,当将氯化钠水溶液的浓度从0.1mM(图7A和7B)提高至10.0mM(图7E和7F)时,附着到聚苯乙烯颗粒的二氧化硅纳米颗粒的数目提高。然而,如在图7G和7H中可以看出的,当添加100.0mM氯化钠水溶液时,出现颗粒结块。

[0118] 因此,确认了添加适当浓度的氯化钠水溶液可以对二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的形成有影响。优选添加小于约100.0mM的氯化钠溶液。

[0119] 在制备两亲性二氧化硅纳米颗粒(S300)的步骤(c)中,如图8所示,可以通过对二氧化硅-聚苯乙烯颗粒(在步骤(b)(S200)中制备)进行第一表面处理,然后进行第二表面处理,同时除去聚苯乙烯颗粒制备两亲性二氧化硅纳米颗粒。

[0120] 根据上表2中所示的测量结果,由于颗粒表面上存在羟基(-OH),因此二氧化硅纳米颗粒可以具有负表面电荷值。

[0121] 因此,可以通过使用具有羧基(-COOH)的有机材料和N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)之间的偶联反应将二氧化硅纳米颗粒表面与官能性配体化学偶联(连接)来制备两亲性二氧化硅纳米颗粒。

[0122] 例如,为了制备本发明的两亲性二氧化硅纳米颗粒,可以将具有羧基以及用于与聚氨酯相互作用的胺基的N-(叔丁氧羰基)-β-丙氨酸(NBA)和具有用于改善防指纹性能的氟官能团的全氟辛酸(PFOA)中的每一种用作有机材料的官能性配体。

[0123] 根据示例性实施方式,取决于在第一表面处理和第二表面处理过程中取代的官能团的类型,可以作为表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒制备如图10所示的三种类型的两亲性二氧化硅纳米颗粒。

[0124] 在示例性实施方式中,如下制备了具有在第一表面处理中引入的胺官能团和在第二表面处理中引入的氟官能团的胺-氟两亲性二氧化硅颗粒。例如,在第一表面处理中,可以将N-(叔丁氧羰基)-β-丙氨酸(NBA)、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(EDAC)和4-二甲基氨基吡啶(4-dimethylaminopyridine)(DMAP)加入至二氧化硅-聚苯乙烯颗粒中,并

且可以将混合物在室温下搅拌24小时。可以通过离心除去过量的剩余试剂。

[0125] 此后,可以将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至四氢呋喃(THF)溶剂,然后向其中加入全氟辛酸(PFOA)、N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)和4-二甲氨基吡啶(DMAP)。可以将混合物在室温(约20℃至30℃)下搅拌24小时,从而对二氧化硅纳米颗粒进行第二表面处理,同时除去聚苯乙烯颗粒。可以通过离心除去第二表面处理后剩余的过量试剂。

[0126] 以下显示了制备胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅颗粒的示例性方法。

[0127] 实施例7

[0128] 对于第一表面处理,将18.9mg NBA、19.17mg EDAC和12.22mg DMAP加入至1mL二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并将混合物在室温(约20℃至30℃)下搅拌24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。对于第二表面处理,将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至1mL THF溶剂中,并且向其中加入41.4mg PFOA、20.6mg DCC和12.22mg DMAP,随后在室温下搅拌24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。

[0129] 实施例8

[0130] 可以用与实施例7相同的方式制备胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅颗粒,不同之处在于,改变每个步骤中所加入的材料的量,从而制备胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。例如,对于第一表面处理,将56.7mg NBA、57.51mg EDAC和36.33mg DMAP加入至3mL二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并在室温下搅拌该混合物24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。对于第二表面处理,将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至3mL THF溶剂中,并且向其中加入124.2mg PFOA、61.8mg DCC和36.66mg DMAP,随后在室温下搅拌24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。

[0131] 实施例9

[0132] 可以用与实施例7相同的方式制备胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅颗粒,不同之处在于,改变每个步骤中所加入的材料的量,从而制备胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。例如,对于第一表面处理,将113.4mg NBA、115.02mg EDAC和72.66mg DMAP加入至6mL二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并在室温下搅拌该混合物24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。对于第二表面处理,将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯(PS)颗粒加入至3mL THF溶剂中,并且向其中加入248.4mg PFOA、123.6mg DCC和73.32mg DMAP,随后在室温下搅拌24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。

[0133] 在本发明的另一个实施方式中,用于制备两亲性二氧化硅颗粒的方法,可以如下制备具有在第一表面处理中引入的氟官能团和在第二表面处理中引入的胺官能团的氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。例如,对于第一表面处理,可以将PFOA、DCC和DMAP试剂加入至分散在乙醇溶剂中的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒中,并将混合物在室温(约20℃至30℃)下搅拌24小时。可以通过离心除去过量的试剂。随后,对于第二表面处理,可以将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至四氢呋喃(THF)溶剂中,并向其中加入NBA、DCC和DMAP试剂,随后在室温(约20℃至30℃)下搅拌24小时。可以通过离心除去过量的试

剂。

[0134] 以下显示了制备氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅颗粒的示例性方法。

[0135] 实施例10

[0136] 对于第一表面处理,将41.4mg PFOA、20.6mg DCC和12.22mg DMAP加入至1mL分散在乙醇溶剂中的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并在室温下搅拌该混合物24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。对于第二表面处理,将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至1mL THF溶剂中,并且向其中加入18.9mg NBA、20.6mg DCC和12.22mg DMAP,随后在室温下搅拌24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。

[0137] 实施例11

[0138] 可以通过与实施例10相同的方式制备氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅颗粒,不同之处在于,改变每个步骤中所加入的材料量,从而制备氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。例如,对于第一表面处理,将124.2mg PFOA、61.8mg DCC和36.66mg DMAP加入至3mL分散在乙醇溶剂中的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并在室温下搅拌该混合物24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。对于第二表面处理,将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至3mL THF溶剂中,并且向其中加入56.7mg NBA、61.8mg DCC和36.66mg DMAP,随后在室温下搅拌24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。

[0139] 实施例12

[0140] 可以通过与实施例10相同的方式制备氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅颗粒,不同之处在于,改变每个步骤中所加入的材料量,从而制备氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。例如,对于第一表面处理,将248.4mg PFOA、123.6mg DCC和72.66mg DMAP加入至6mL分散在乙醇溶剂中的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并在室温下搅拌该混合物24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。对于第二表面处理,将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至3mL THF溶剂中,并且向其中加入113.4mg NBA、123.6mg DCC和73.32mg DMAP,随后在室温下搅拌24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。

[0141] 在另一个实施方式中,用于制备两亲性二氧化硅颗粒的方法,如下制备了具有在第一表面处理中引入的氟官能团的氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒。例如,对于第一表面处理,将PFOA、DCC和DMAP试剂加入至分散在乙醇溶剂中的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒中,并将混合物在室温(约20℃至30℃)下搅拌24小时。通过离心除去过量的试剂。将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至四氢呋喃(THF)溶剂中,然后在室温(约20℃至30℃)下搅拌24小时以除去聚苯乙烯颗粒。通过离心收集用氟-羟基官能团表面处理的二氧化硅纳米颗粒。

[0142] 以下显示了制备氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒的示例性方法。

[0143] 实施例13

[0144] 对于第一表面处理,将41.4mg PFOA、20.6mg DCC和12.22mg DMAP加入至1mL分散在乙醇溶剂中的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并在室温下搅拌该混合物24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。将进行了第一表面处理的二

氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至四氢呋喃溶剂中,然后在室温下搅拌24小时以除去PS颗粒。通过以13000rpm离心三次,每次20分钟收集氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。

[0145] 实施例14

[0146] 可以通过与实施例13相同的方式制备氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒,不同之处在于,改变每个步骤中所加入的材料量,从而制备氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。例如,对于第一表面处理,将124.2mg PFOA、61.8mg DCC和36.66mg DMAP加入至3mL分散在乙醇溶剂中的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并在室温下搅拌该混合物24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至四氢呋喃(THF)溶剂中,然后在室温下搅拌24小时以除去聚苯乙烯颗粒。通过以13000rpm离心三次,每次20分钟收集氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。

[0147] 实施例15

[0148] 可以通过与实施例13相同的方式制备氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒,不同之处在于,改变每个步骤中所加入的材料量,从而制备氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。例如,对于第一表面处理,将248.4mg PFOA、123.6mg DCC和72.66mg DMAP加入至6mL分散在乙醇溶剂中的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒溶液中,并在室温下搅拌该混合物24小时。在搅拌完成后,通过以6000rpm离心三次,每次20分钟除去过量试剂。将进行了第一表面处理的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒加入至四氢呋喃(THF)溶剂中,然后在室温下搅拌24小时以除去聚苯乙烯颗粒。通过以13000rpm离心三次,每次20分钟收集氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅颗粒。

[0149] 图11A-11D显示了在制备本发明的两亲性二氧化硅纳米颗粒的步骤中通过第一表面处理和第二表面处理方法所制备的示例性颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0150] 图11A和11B显示了对二氧化硅-聚苯乙烯颗粒进行第一表面处理之后剩余的颗粒的形状的观察结果。从中可以看出,维持了具有附着到聚苯乙烯颗粒的二氧化硅颗粒的树莓状二氧化硅-聚苯乙烯颗粒。图11C和11D显示了除去聚苯乙烯颗粒之后剩余的并且进行第二表面处理的颗粒的形状,并且从中可以看出,除去了聚苯乙烯颗粒并且仅保留了二氧化硅纳米颗粒。

[0151] 为了检查通过如上所述的表面处理所制备的二氧化硅纳米颗粒是否将具有两亲性(疏水性和亲水性),进行了极性-非极性乳化测试,并且在图12A-12E中显示了测试结果。

[0152] 当所制备的二氧化硅纳米颗粒具有两亲性时,它们起表面活性剂的作用,并因此可以通过是否在极性(水)/非极性(油)界面形成乳液来间接确认两亲性。对于该乳化测试,使用了作为极性溶液的水和作为非极性溶液的氯仿。

[0153] 图12A显示了表面处理之前的二氧化硅纳米颗粒;图12B显示了仅用胺官能团表面处理的二氧化硅纳米颗粒;图12C显示了仅用氟官能团表面处理的二氧化硅纳米颗粒;图12D显示了用胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒;和图12E是显示了通过两亲性表面处理的二氧化硅纳米颗粒所形成的乳液的示意图。

[0154] 因此,如图12D所示,可以看出仅两亲性表面处理的二氧化硅纳米颗粒形成乳液。该结果表明通过本发明的实施例成功形成了两亲性二氧化硅纳米颗粒。

[0155] 在制备聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物(S400)的步骤(d)中,在

制备两亲性二氧化硅纳米颗粒的步骤(S300)中所制备的两亲性二氧化硅纳米颗粒可以与聚氨酯混合,从而制备聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物。

[0156] 在示例性实施方式中,可以通过将聚氨酯(由Noroo Bee Chemical Co.,Ltd.提供)与固化剂以预定比率混合,并且添加分散在0.5mL四氢呋喃(THF)中的表面处理的二氧化硅纳米颗粒并与混合物溶液混合来制备聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物。具体地,在下表4中显示了每种聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物的组成和它们的含量。

[0157] 然后,在形成聚氨酯-二氧化硅复合膜(S500)的步骤(e)中,可以通过将所制备的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物施加至特定基材表面并将所施加的组合物固化来形成聚氨酯-二氧化硅复合膜。

[0158] 在示例性实施方式中,如图13所示,可以通过玻璃棒将制备以具有下表4中所示的组成和含量的每种聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物棒式涂覆在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)基材上并在约60至90℃的温度下固化,从而获得聚氨酯-二氧化硅复合膜。

[0159] 在这里,取决于聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物中所使用的聚氨酯和固化剂的量以及二氧化硅纳米颗粒的重量比,所获得的聚氨酯-二氧化硅复合膜的厚度是不同的。

[0160] 表4

[0161]		复合材料 1	复合材料 2	复合材料 3	复合材料 4
	聚氨酯	1.5g	0.3g	0.3g	0.15g
	固化剂	0.5g	0.1g	0.1g	0.05g
	二氧化硅纳米颗粒	0.006g	0.006g	0.024g	0.024g
	膜厚度	40μm	20μm	20μm	10μm
	二氧化硅纳米颗粒的重量比	0.3wt%	1.5wt%	5.7wt%	10.7 wt%

[0162] 图14A-14E显示了聚氨酯-二氧化硅复合膜的光泽度随两亲性二氧化硅纳米颗粒的重量比变化的变化。例如,图14A显示了常规聚氨酯膜的透射率;图14B显示了使用复合材料1的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的透射率;图14C显示了使用复合材料2的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的透射率;图14D显示了使用复合材料3的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的透射率;和图14E显示了使用复合材料4的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的透射率。在这里,通过紫外-可见光谱(UV-Vis光谱)测量透射率。

[0163] 如图14A至14E所示,不考虑两亲性二氧化硅纳米颗粒的类型,制备了明显透明的膜。

[0164] 如图15A-15B所示,膜显示出类似的趋势。这表明两亲性二氧化硅纳米颗粒对聚氨酯膜的透明度没有影响。

[0165] 然而,对应于含有10.7wt%的二氧化硅纳米颗粒的复合材料4的聚氨酯-二氧化硅复合膜显示出明显更低的光泽度。在这里,所形成的膜的厚度测量为10μm。

[0166] 因此,由于在本发明中所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜应保留常规聚氨酯膜的光泽度,因此检查了使用复合材料1至3的涂料组合物所形成的膜的表面特征以及使用不同类型的二氧化硅纳米颗粒所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的相分离。

[0167] 图16显示了测量聚氨酯-二氧化硅复合膜的水接触角的结果。具体地,图16显示了通过使用非表面处理的二氧化硅纳米颗粒(在下文中也称为‘OH’)、胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(在下文中也称为‘NH₂-F’)或者氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(在下文中也称为‘F-NH₂’)并且在80℃的温度下固化所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的接触角性质。

[0168] 如图16所示,使用表面处理的胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(NH₂-F)或氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的表面的接触角测量为大于使用非表面处理的二氧化硅纳米颗粒(OH)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的接触角。在这些膜中,使用用相对大量的氟官能团表面处理的氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜测量具有相对大的接触角。另外,随着表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒的量增加,聚氨酯-二氧化硅复合膜的接触角显示出增加的趋势。

[0169] 这些接触角性质的测量结果间接表明在示例性聚氨酯-二氧化硅复合膜中可能发生了两亲性二氧化硅纳米颗粒的相分离。

[0170] 为了检查聚氨酯-二氧化硅复合膜的表面特征,通过原子力显微镜(AFM)观察了膜表面的图像,并且在图17A-17B和图18A-18B中显示了结果。

[0171] 图17A显示了通过使含有0.3wt%的胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(NH₂-F)的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物在80℃的温度下固化所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜,并且图17B显示了通过使含有0.3wt%的氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物在80℃的温度下固化所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜。

[0172] 如图17A-17B所示,在使用胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(NH₂-F)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的表面上,不可以观察到二氧化硅纳米颗粒,然而在使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的表面上,可以观察到二氧化硅纳米颗粒,并且此时,膜表面上二氧化硅纳米颗粒的高度测量为4至10nm。

[0173] 图18A显示了通过使含有5.7wt%的胺-氟两亲性二氧化硅纳米颗粒(NH₂-F)的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物在80℃的温度下固化所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜,并且图18B显示了通过使含有5.7wt%的氟-胺两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物在80℃的温度下固化所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜。

[0174] 如图18A-18B所示,当两亲性二氧化硅纳米颗粒的量增加时,可以在使用胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(NH₂-F)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜和使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜两者的表面上观察到二氧化硅纳米颗粒。在这种情况下,对于使用胺-氟表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(NH₂-F)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜,膜表面上所观察到的二氧化硅纳米颗

粒的高度测量为约4-6nm,并且对于使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜,测量为约4-10nm。

[0175] 这些结果表明在使用表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜中可以发生两亲性二氧化硅纳米颗粒的相分离。具体地,在使用氟-胺表面处理的二氧化硅纳米颗粒所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜中,可以易于发生二氧化硅纳米颗粒的相分离。聚氨酯-二氧化硅复合膜中的这种相分离示出在图19中。

[0176] 另外,为了比较制备聚氨酯-二氧化硅复合膜的步骤(S500)中不同固化方法之间的有效相分离,如图20A所示,使用5.7wt%的氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)和多种固化方法制备了聚氨酯-二氧化硅复合膜。作为固化方法(1-3),使用了加热板上的封闭系统(close system)、加热板上的开放系统(open system)和对流烘箱(convection oven)用于测量。

[0177] 尽管在图中未显示,但是当比较通过不同制备方法所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜的接触角性质时,测量通过加热板上的开放系统固化的聚氨酯-二氧化硅复合膜具有相对高的接触角。

[0178] 另外,为了检查不同二氧化硅纳米颗粒粒径中的接触角性质,对粒径为约20nm和50nm的二氧化硅纳米颗粒进行两亲性表面处理,并且根据复合材料3的组成将这些颗粒混合,从而制备了聚氨酯-二氧化硅复合膜。测量了所制备的膜的接触角性质。

[0179] 因此,因为由于如图18A-18B的原子力显微镜(AFM)中所示的相-分离的二氧化硅纳米颗粒的结块(agglomeration),可能未形成不平表面结构,因此二氧化硅纳米颗粒的粒径对接触角无大的影响。

[0180] 此外,为了检查氟-胺表面处理的或者氟-羟基表面处理的二氧化硅纳米颗粒对相分离的影响,可以分别使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)和氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-OH)制备聚氨酯-二氧化硅复合膜。比较了所制备的膜的接触角性质,并且结果分别显示于20B和20C中。

[0181] 如图20B和20C所示,使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜被测量为具有相对高的接触角。

[0182] 图21A-21B分别显示了使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)和氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-OH)所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜的表面的原子力显微镜(AFM)图像。

[0183] 如图21A所示,可以在使用氟-胺两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜和使用氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-OH)所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜两者的表面上观察到二氧化硅纳米颗粒。当比较膜表面上所观察到的二氧化硅纳米颗粒的量时,对于使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜观察到了相对大量的二氧化硅纳米颗粒。另外,对于使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-NH₂)所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜,膜表面上所观察到的二氧化硅纳米颗粒的高度测量为约4-10nm,但是对于使用氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒(F-OH)所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜,膜表面上所观察到的二氧化硅纳米颗粒的高度测量为约6-19nm。

[0184] 这表明在使用聚氨酯膜的相分离制备防指纹膜时,氟-胺表面处理的二氧化硅纳

米颗粒可以是有效的。

[0185] 另外,通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察了使用包含氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒 (F-NH₂) 或者氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒 (F-OH) 的复合材料3的组合物所制备的聚氨酯-二氧化硅复合膜的截面以确认聚氨酯-二氧化硅复合膜的分相分离。结果示出在图22A-22F中。

[0186] 因此,如图22A所示,在使用氟-胺表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒 (F-NH₂) 所形成的聚氨酯-二氧化硅复合膜的表面上观察到了多个二氧化硅纳米颗粒。然而,如图22F所示,在包含氟-羟基表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒 (F-OH) 的聚氨酯-二氧化硅复合膜的情况下,在膜底部,而不是膜表面上观察到了二氧化硅纳米颗粒。

[0187] 另外,为了确认是否将发生复合膜的分相分离,通过透射电子显微镜 (TEM) 观察了使用氟-胺表面处理的二氧化硅纳米颗粒所形成的复合膜的截面。为此,进行Pt溅射,并且将膜切片 (microtomed) 为约50nm的厚度,并通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面。

[0188] 因此,如图23A-23G所示,在聚氨酯-二氧化硅复合膜表面附近发现了二氧化硅纳米颗粒。另外,当观察不同区域的放大的图像 (图23B、23C、23E、23F和23G) 时,存在具有二氧化硅纳米颗粒的区域和没有二氧化硅纳米颗粒的区域。这些结果与显示在膜表面上部分观察到二氧化硅纳米颗粒的原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 图像一致。

[0189] 因此,在通过使本发明的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物固化制备聚氨酯-二氧化硅复合膜的方法中发生了表面处理的两亲性二氧化硅纳米颗粒的分相分离。

[0190] 此外,为了观察聚氨酯-二氧化硅复合膜截面的透射电子显微镜 (TEM) 图像中的元素组分,实施了能量色散X射线光谱 (EDS),并且在图24A-24E中显示了结果。

[0191] 如图24A-24E所示,可以检测到Si、O和Pt组分,表明膜表面上存在二氧化硅纳米颗粒。

[0192] 根据本发明多个示例性实施方式的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物可以具有改善的防指纹性能,并且可以获得具有改善的防指纹性能的聚氨酯-二氧化硅复合膜。另外,由于两亲性二氧化硅纳米颗粒与聚氨酯的混合的结果,组合物和膜可以经历相分离,并因此通过形成不平表面结构提供了改善的接触角性质。具体地,在多种类型的两亲性二氧化硅纳米颗粒中,氟-胺表面处理的二氧化硅纳米颗粒可以适合于在复合膜中引起相分离。

[0193] 如上所述,为了制备本发明的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物,可以通过作为二氧化硅纳米颗粒和聚苯乙烯 (PS) 颗粒的复合颗粒的二氧化硅-聚苯乙烯颗粒的选择性表面处理来制备两亲性二氧化硅纳米颗粒。在示例性实施方式中,所制备的两亲性二氧化硅纳米颗粒可以与聚氨酯混合,从而制备聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物。因此,可以取决于二氧化硅纳米颗粒和聚氨酯之间的混合比以及可热固化条件来优化由组合物所形成的涂层的稳定性和二氧化硅纳米颗粒的分相分离。

[0194] 当使用根据本发明示例性实施方式的具有改善的防指纹性能的聚氨酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物时,在由组合物所形成的涂层中可以发生相分离,并因此可以仅通过单一涂覆操作形成两个涂层。具体地,由于通过相分离所形成的层在它们的界面处是充分化学键合的,因此可以使层之间的分层最小化。另外,当使用根据本发明的聚氨

酯-二氧化硅复合材料类可热固化涂料组合物时,可以通过更简单的方法制备具有优异的防指纹和透明性能的聚氨酯膜。

[0195] 此外,本发明的多个实施方式可以提供以下效果,其中它使用了可以在多个工业领域中广泛使用并且可以容易地以低成本大量生产的聚氨酯和二氧化硅纳米颗粒。

[0196] 尽管本发明的示例性实施方式已通过上述实施例证明了其优势,但是本发明不必需仅限于这种构造,并且在不背离本发明的技术精神的情况下,多种替代、修改和改变是可能的。因此,上述描述并不旨在限制如所附权利要求中所限定的本发明的范围。

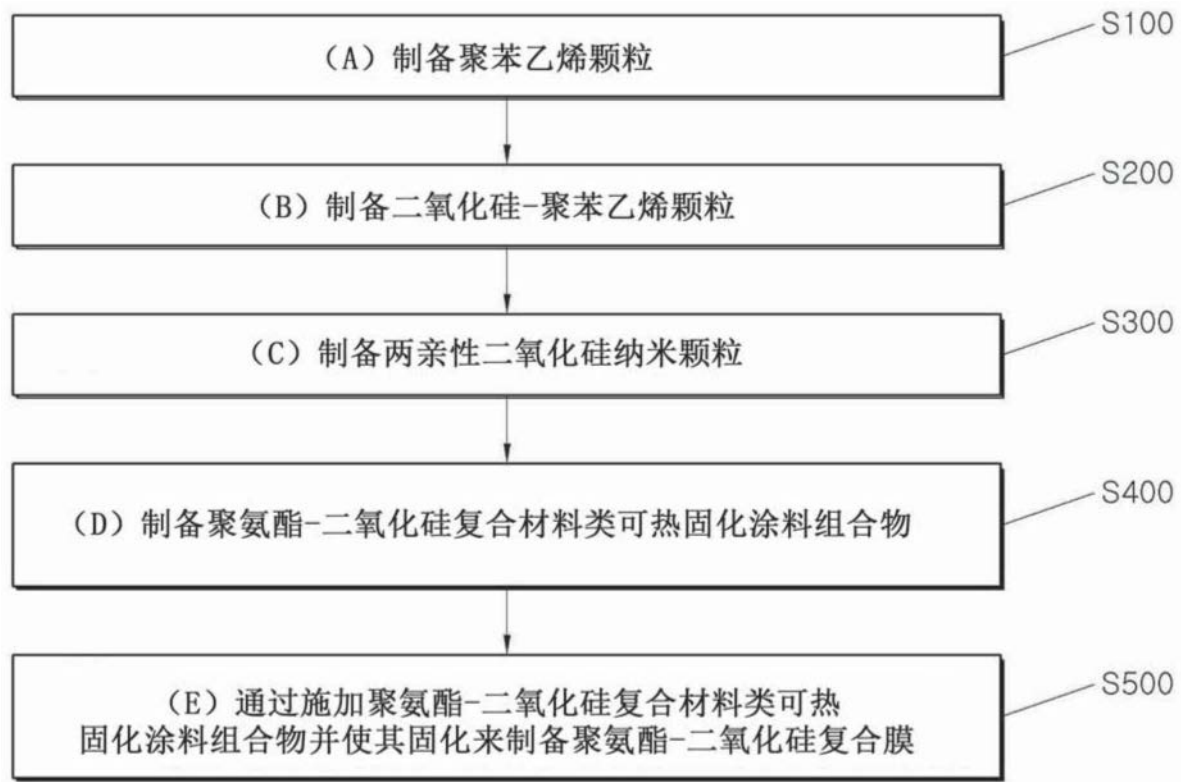


图1

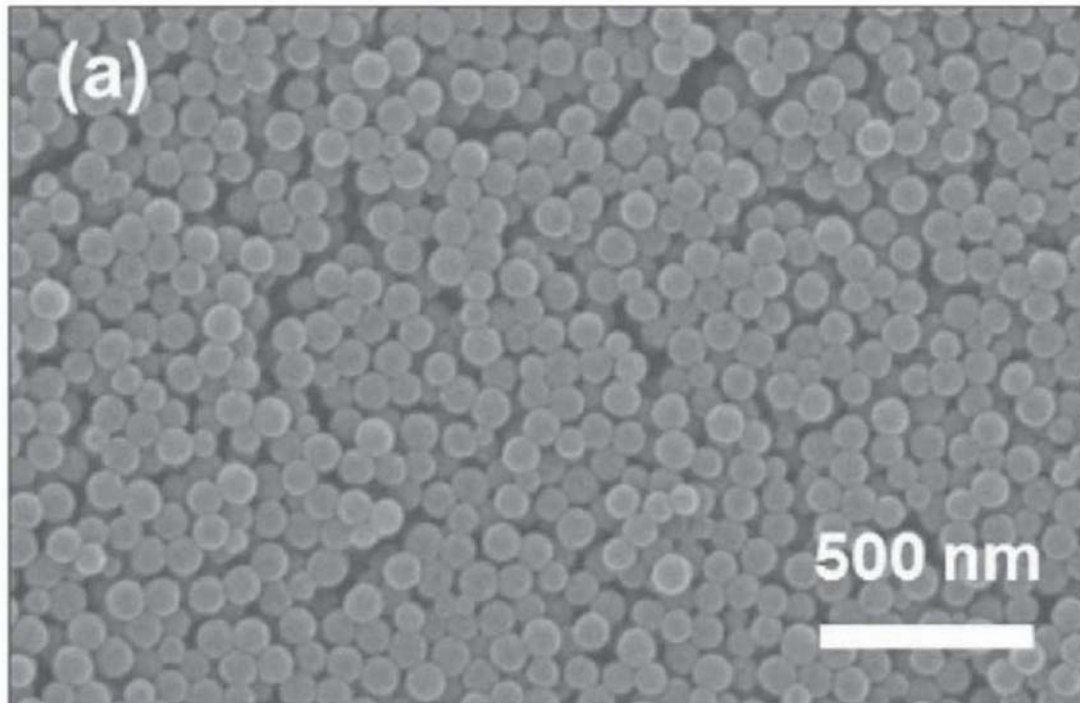


图2A

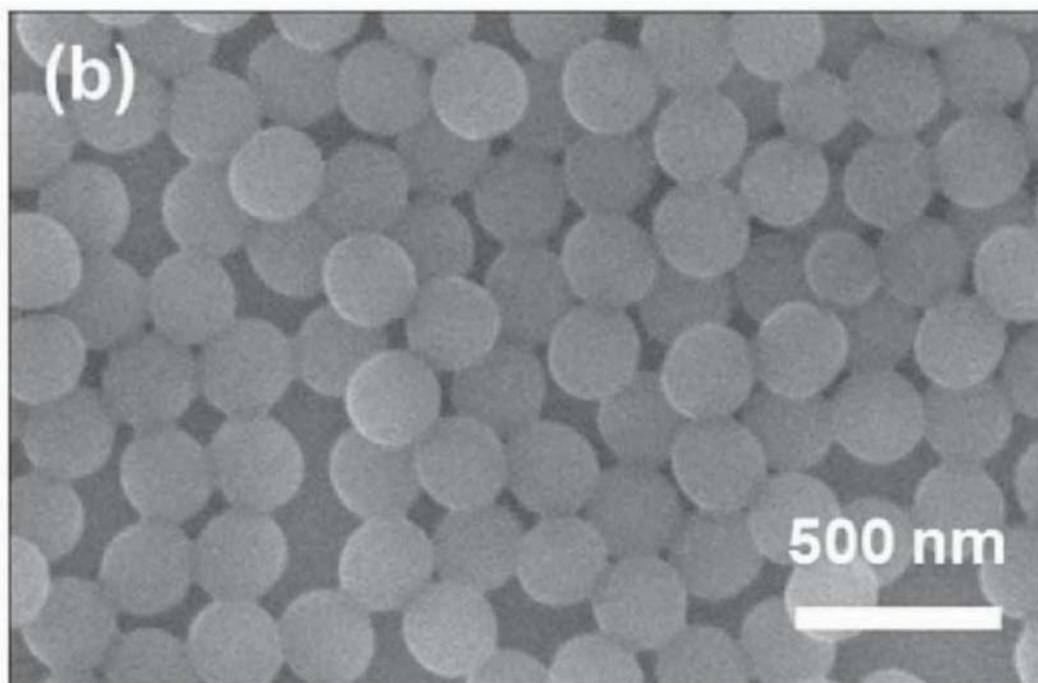


图2B

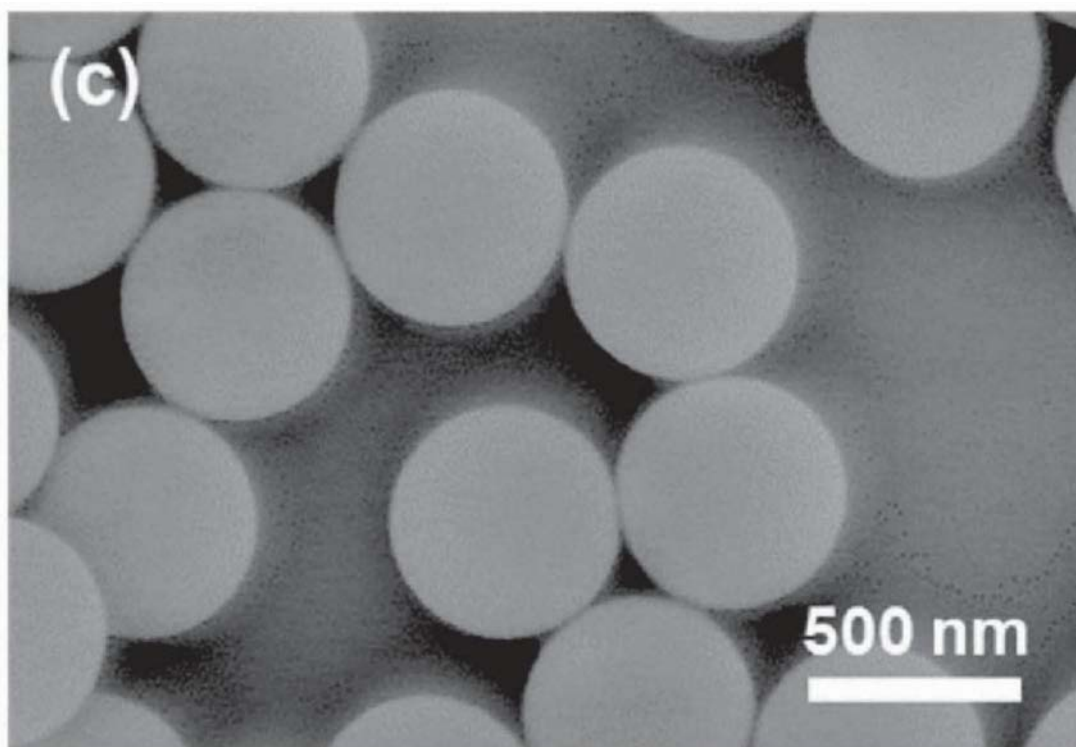


图2C

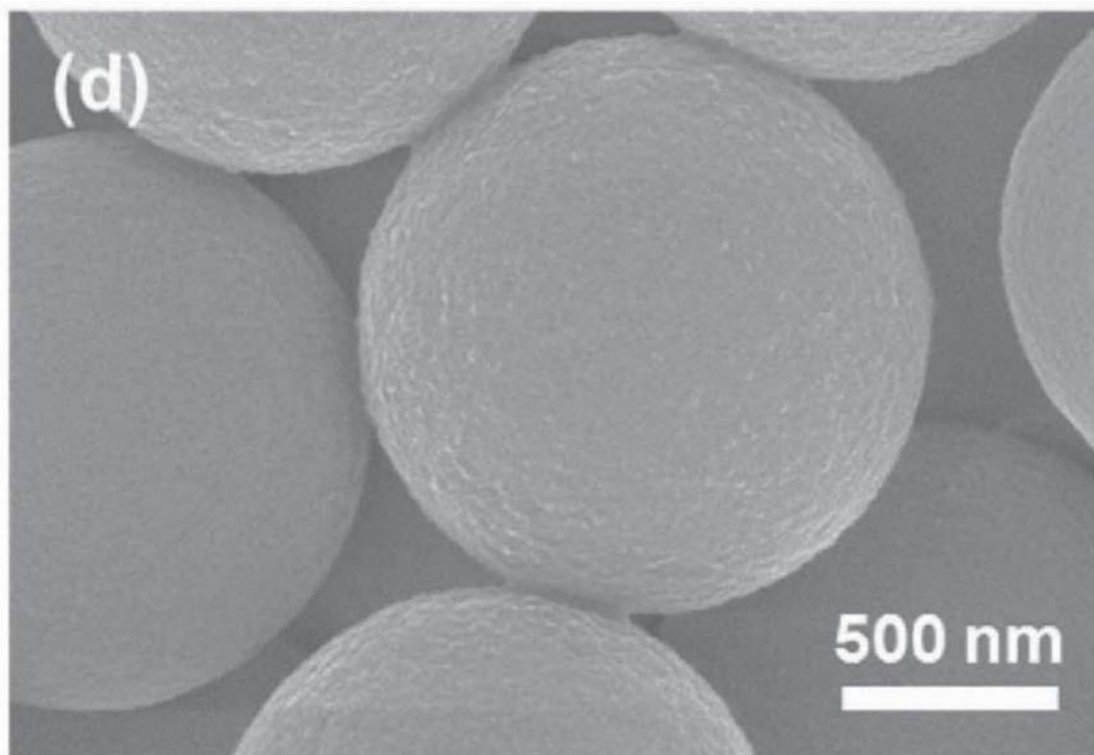


图2D

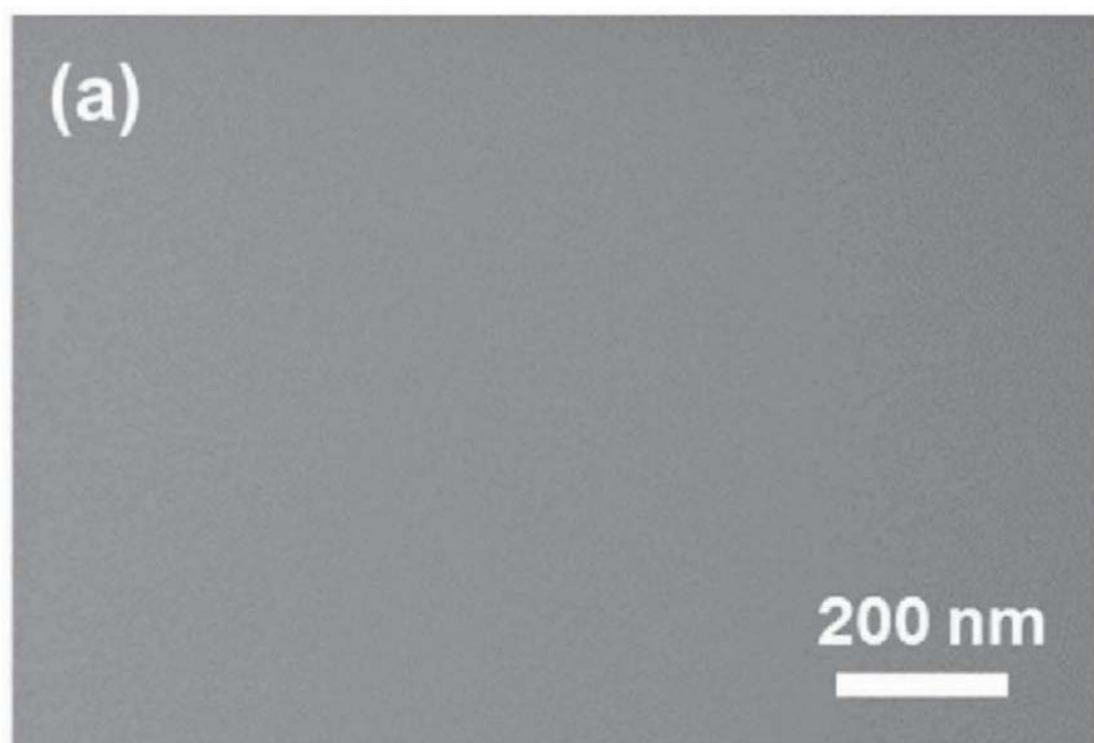


图3A

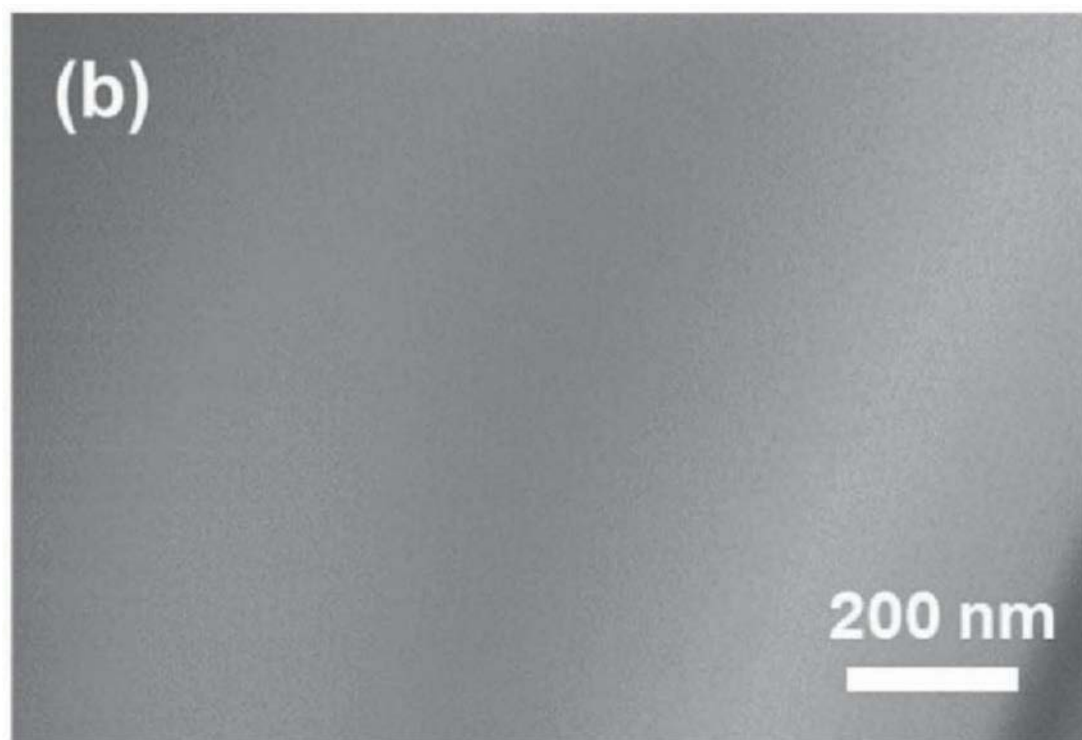


图3B

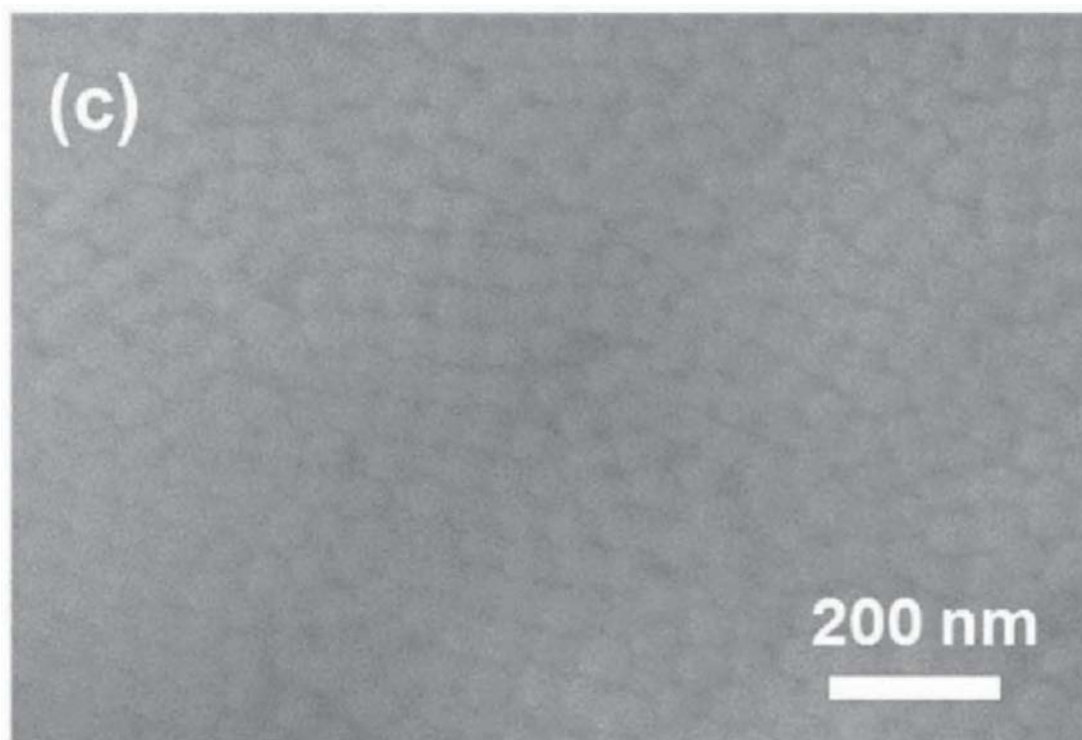


图3C

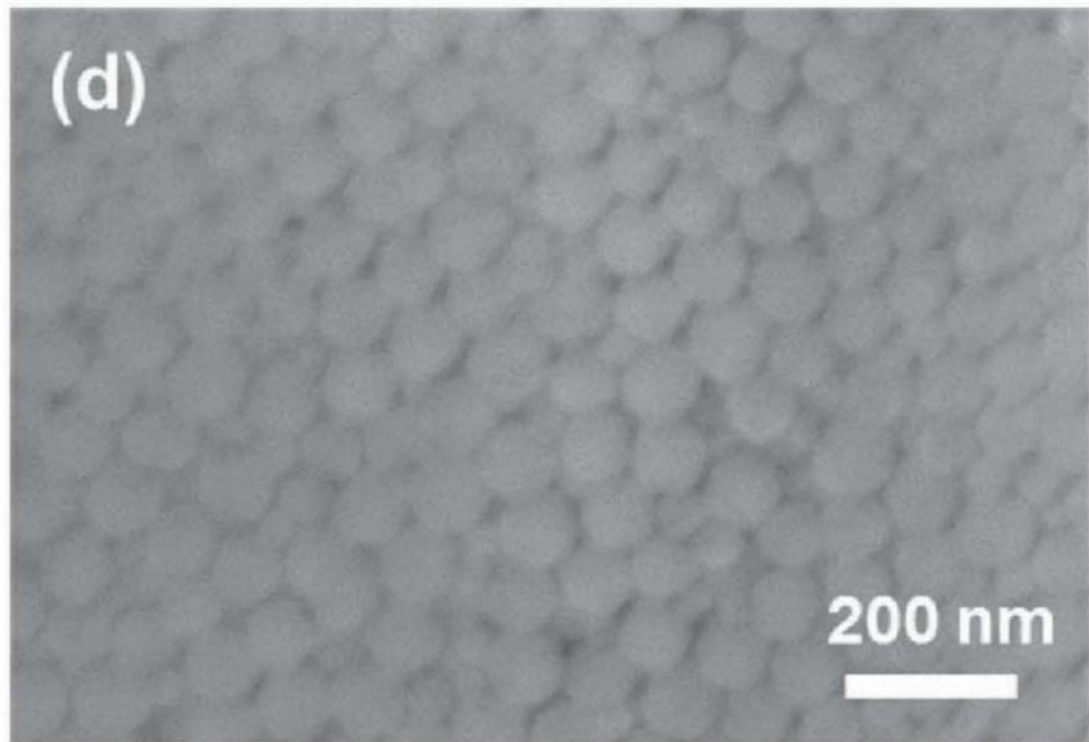


图3D

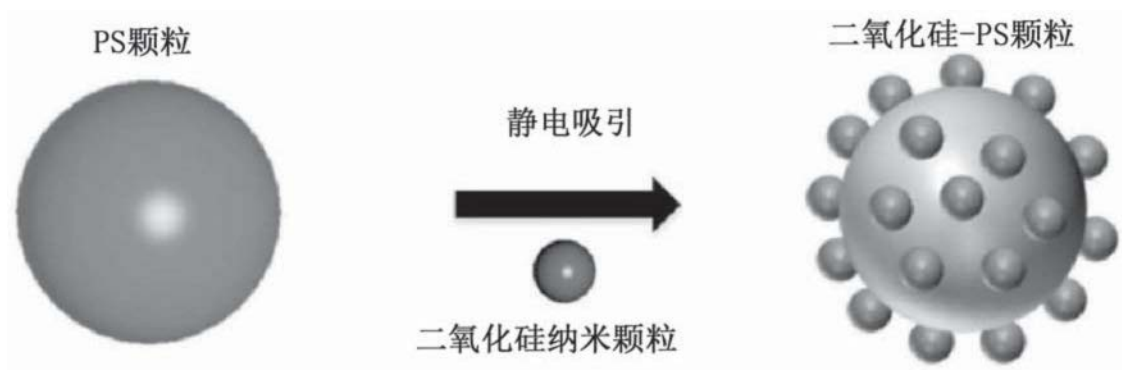


图4A

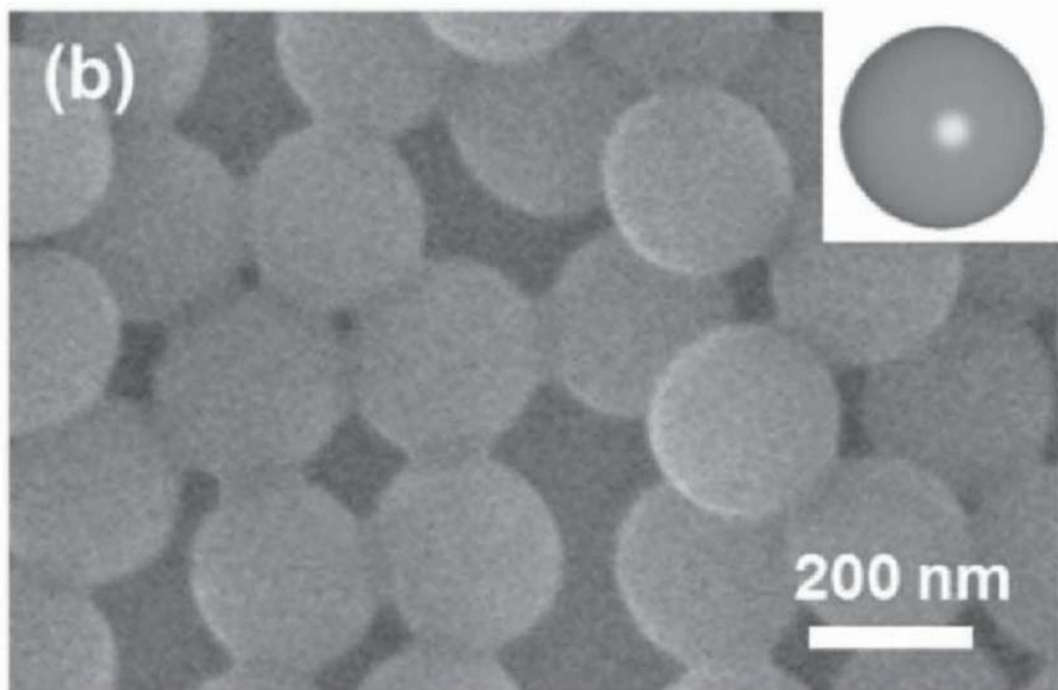


图4B

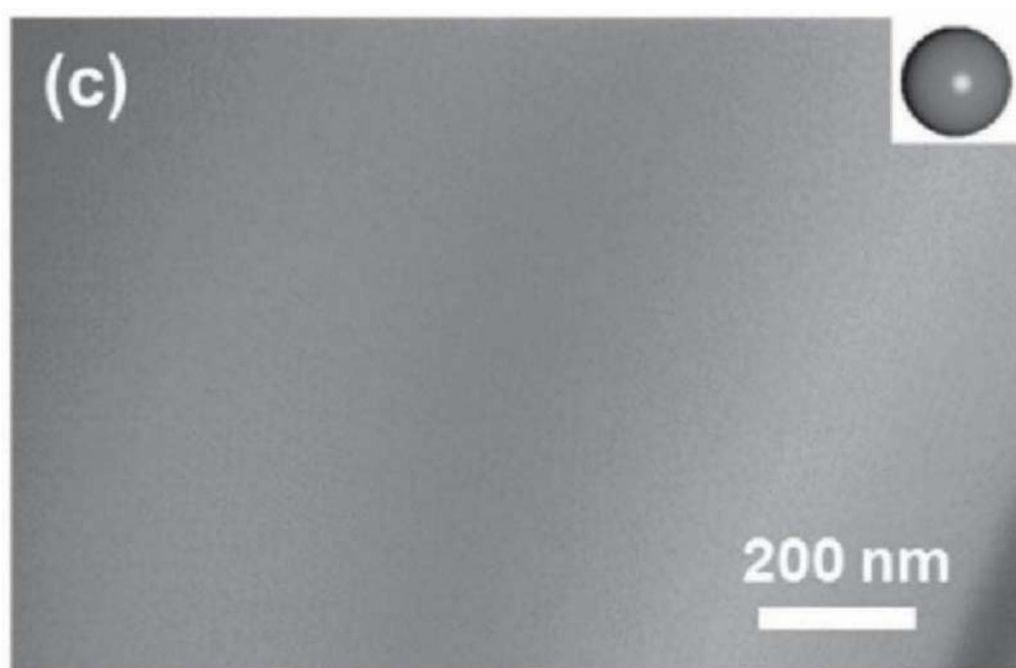


图4C

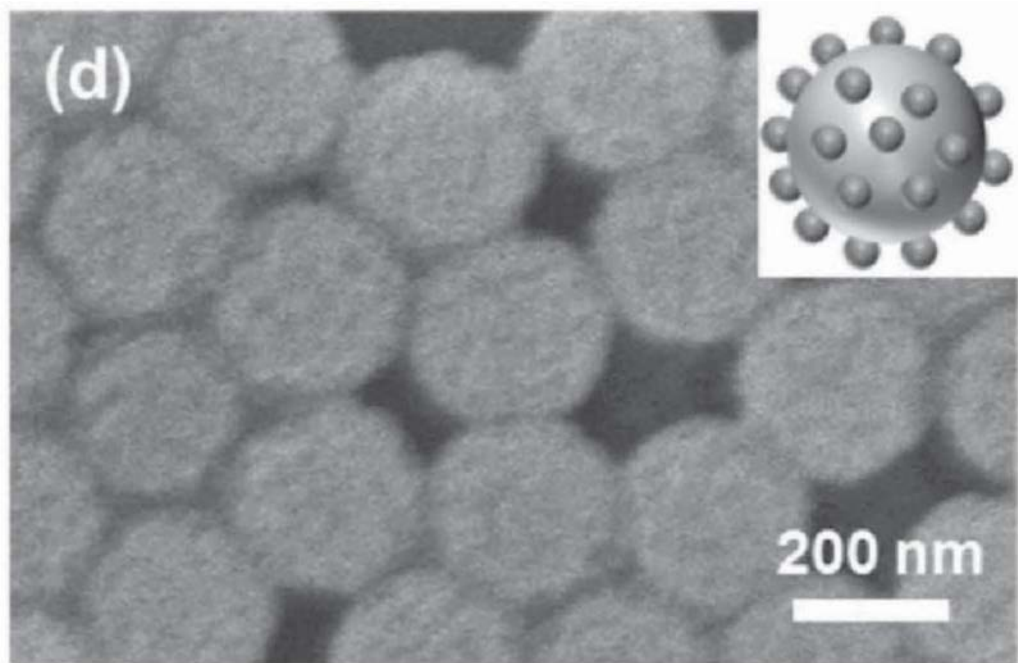


图4D

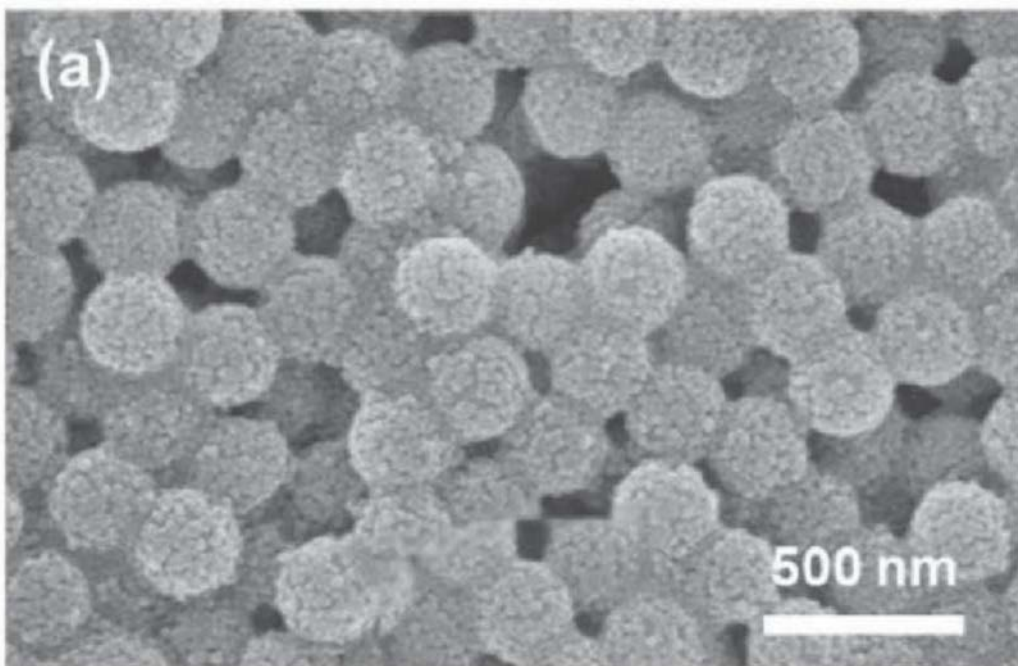


图5A

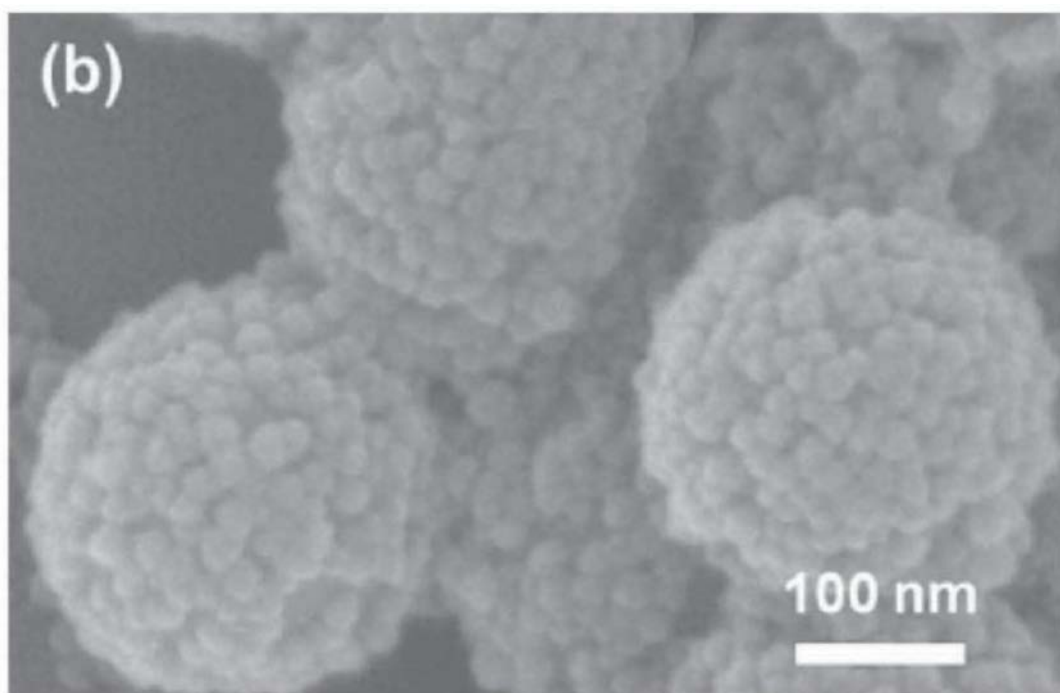


图5B

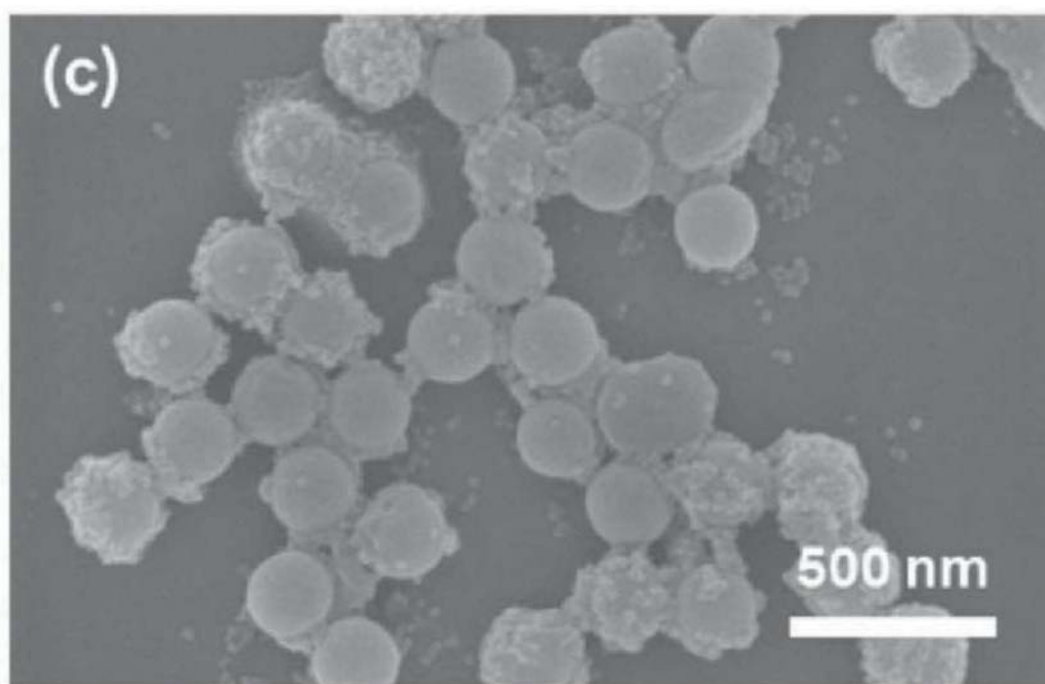


图5C

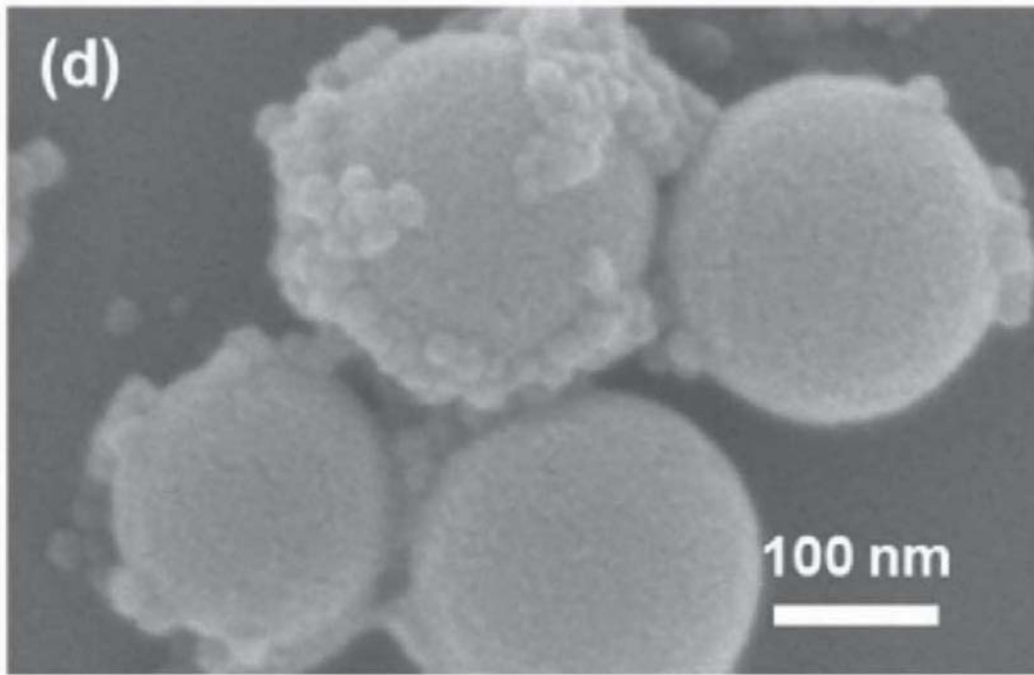


图5D

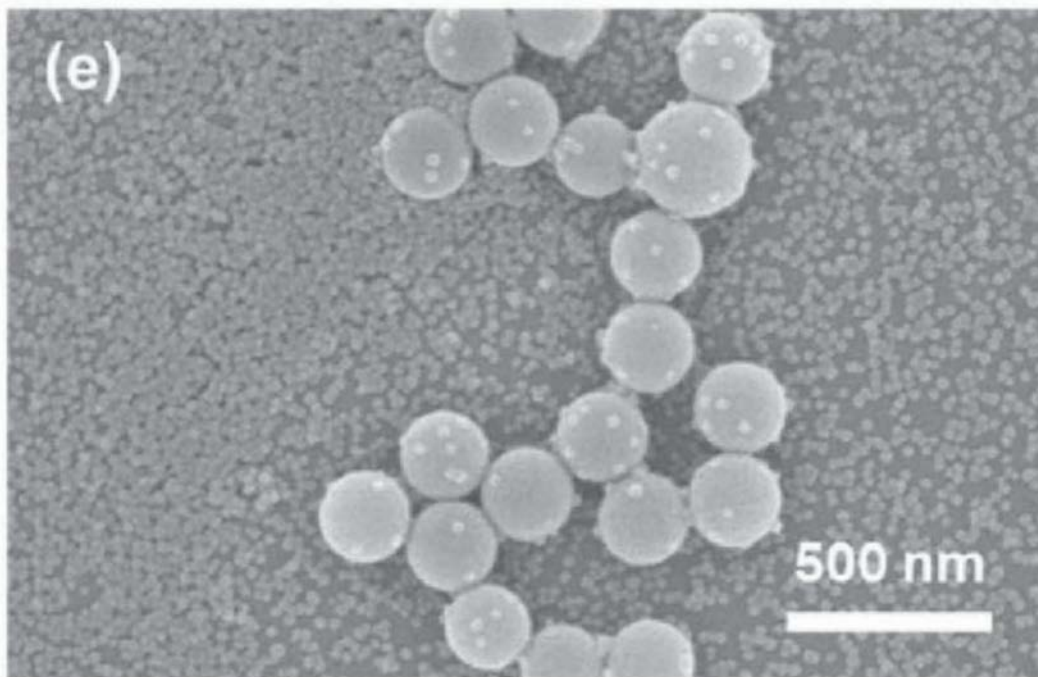


图5E

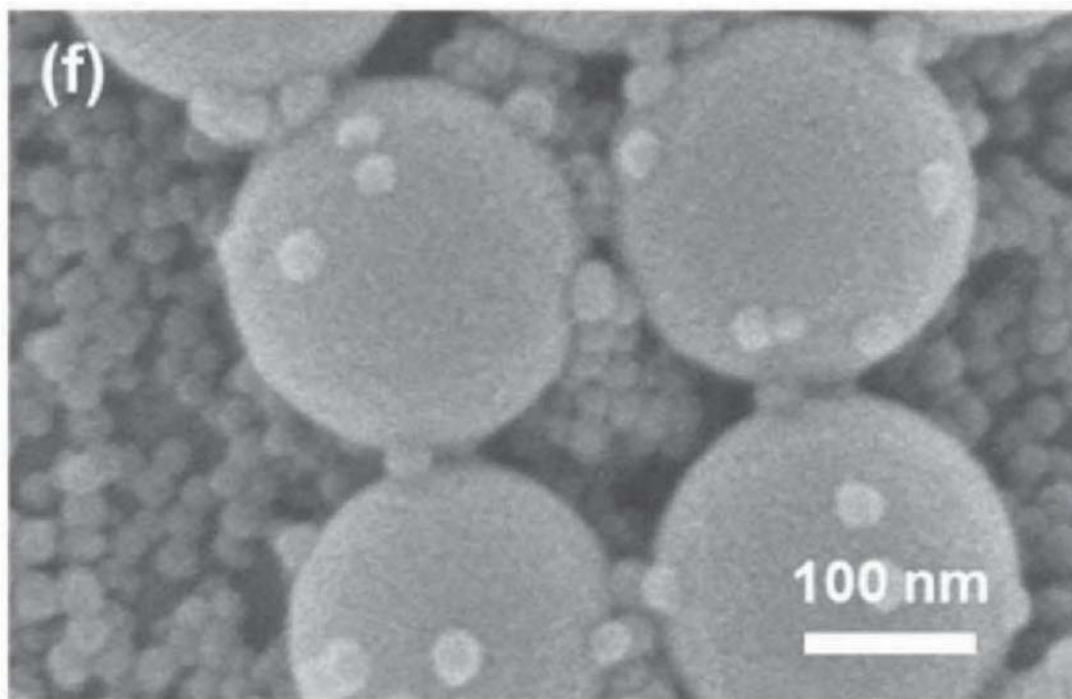


图5F

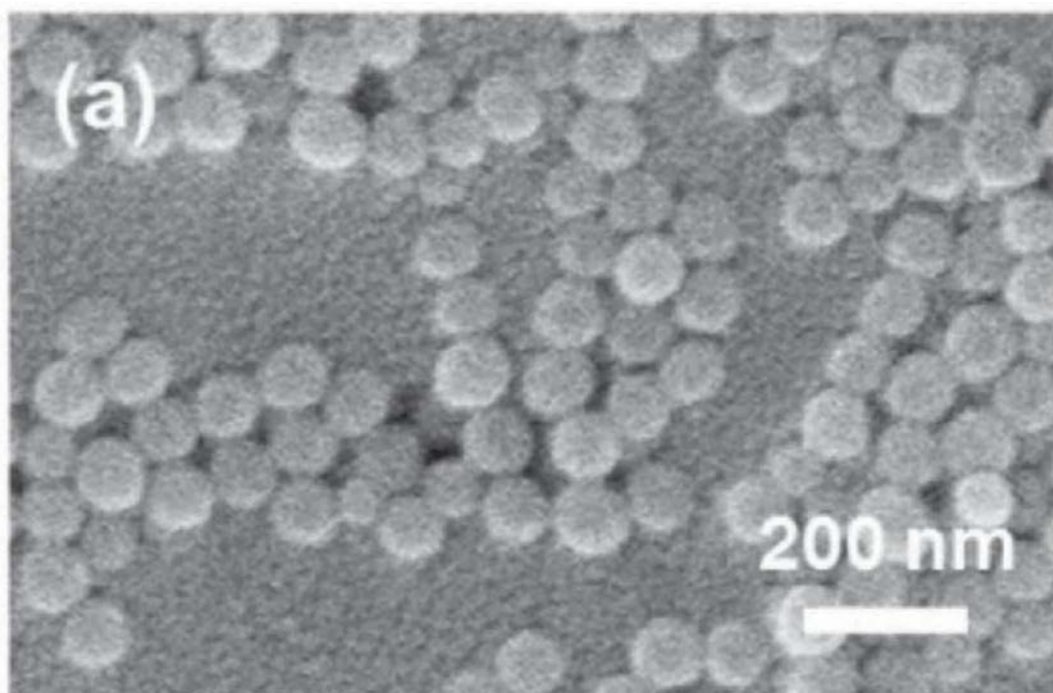


图6A

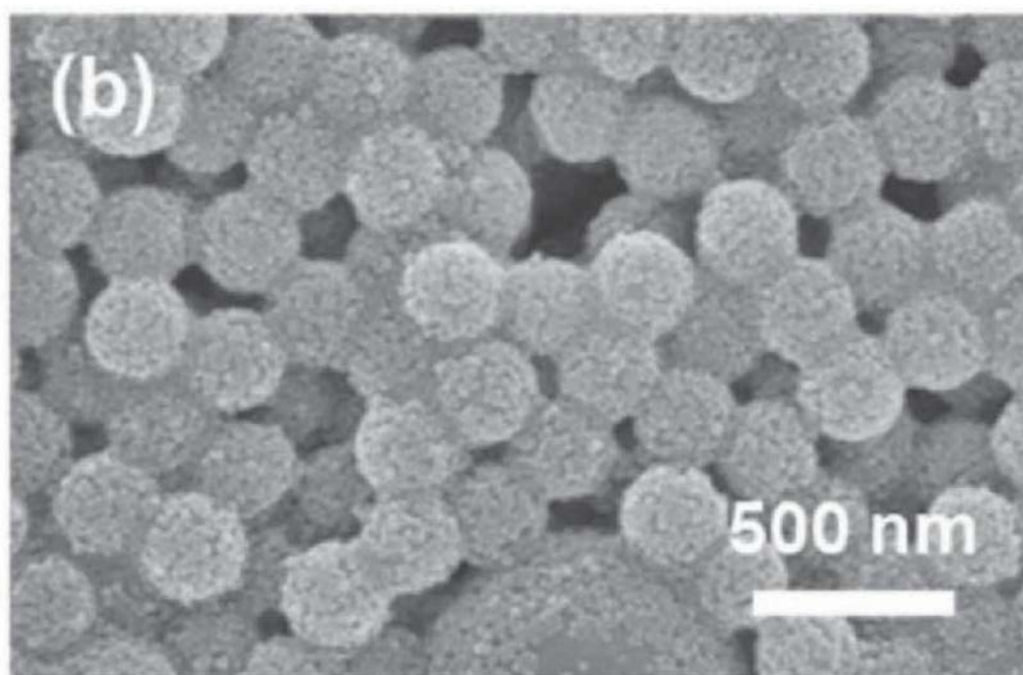


图6B

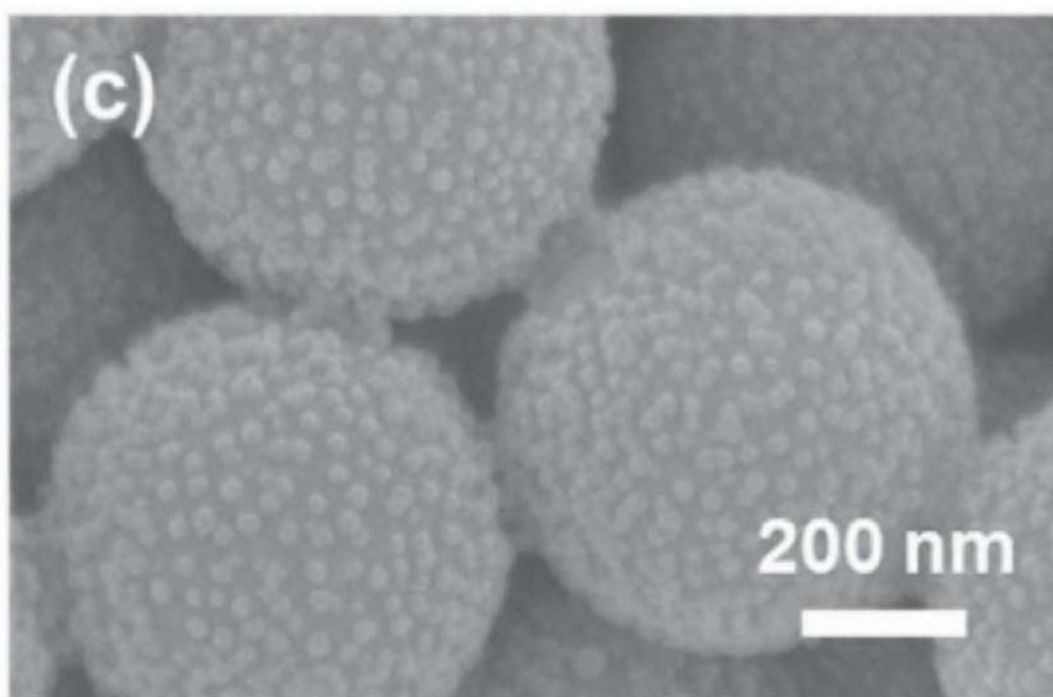


图6C

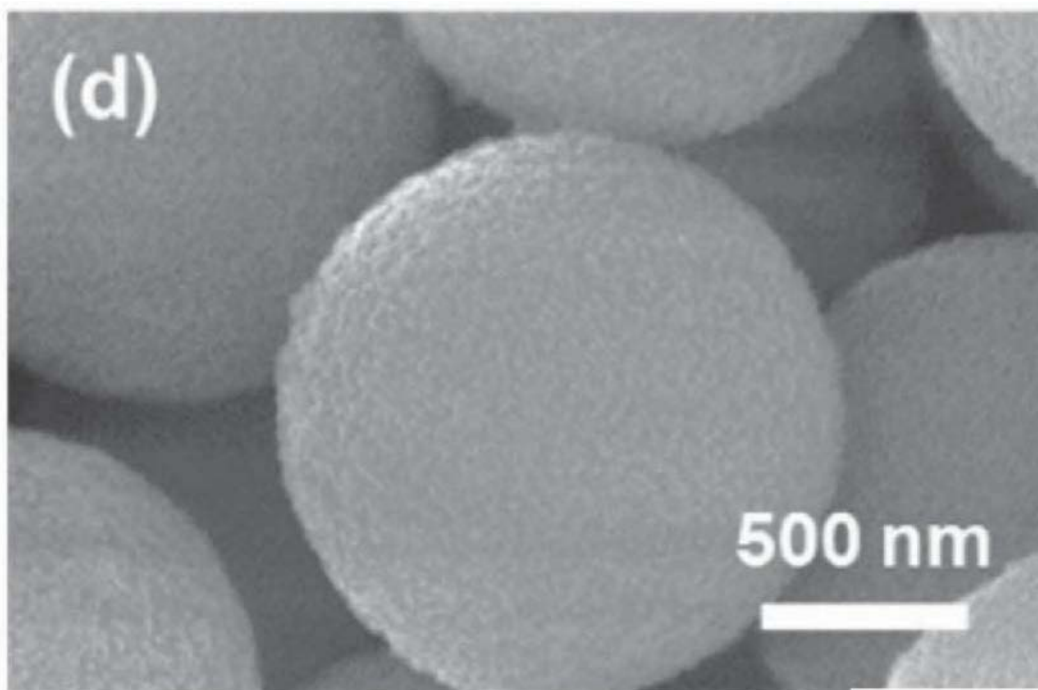


图6D

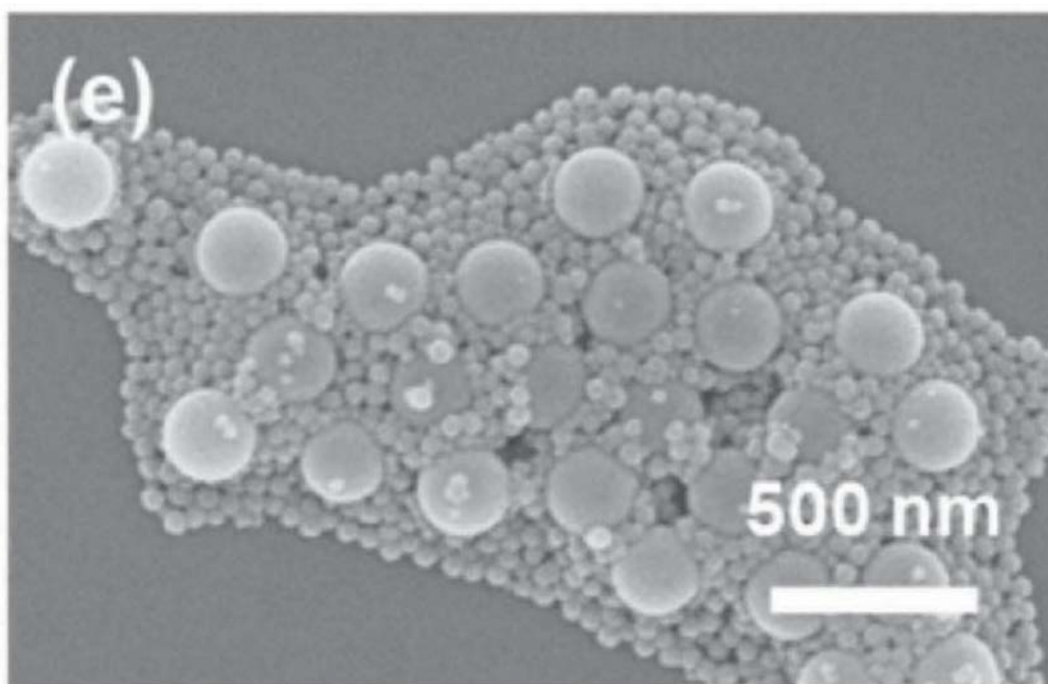


图6E

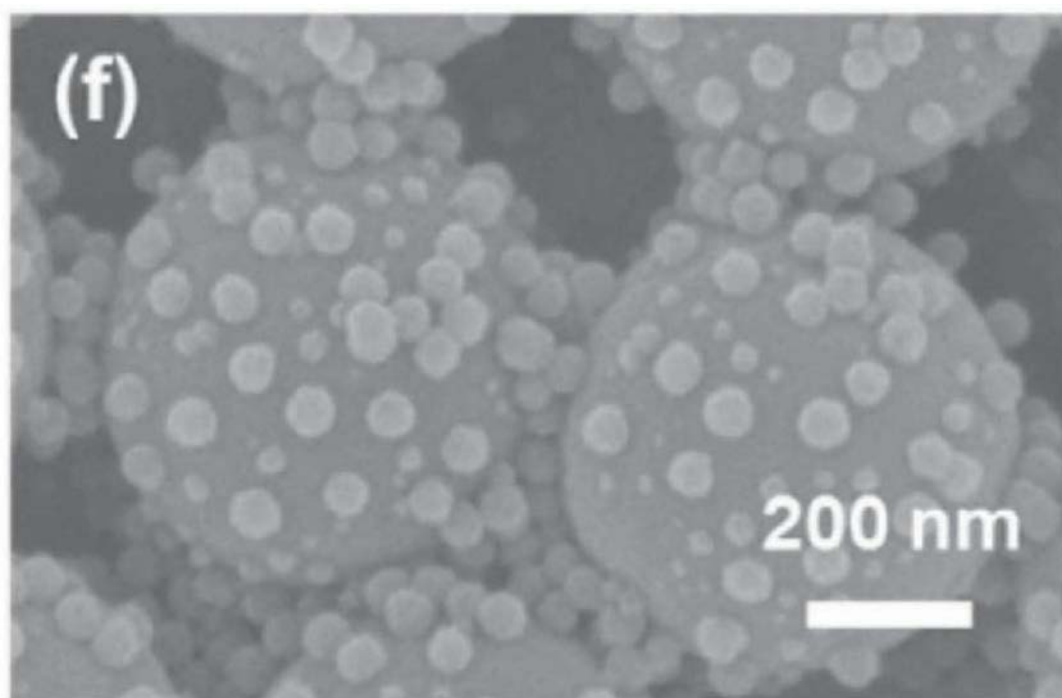


图6F

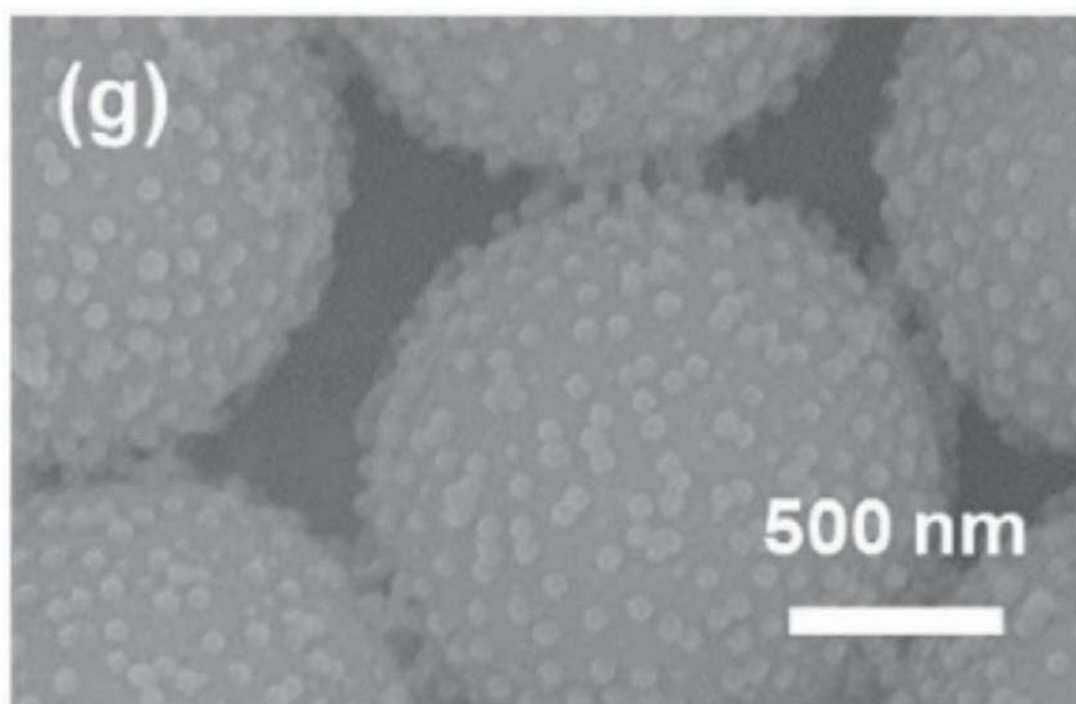


图6G

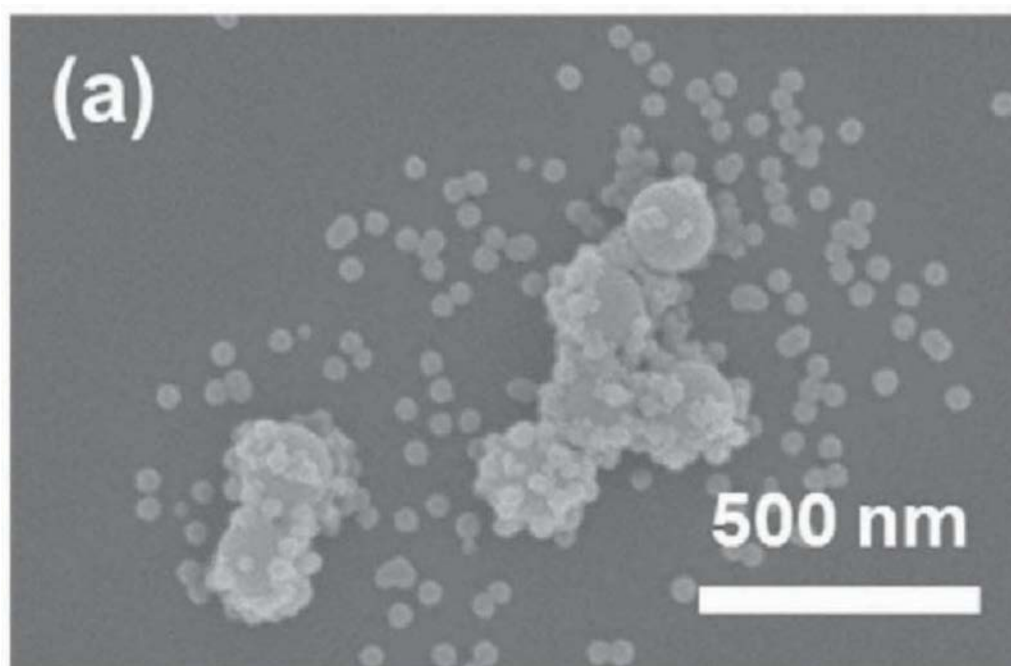


图7A

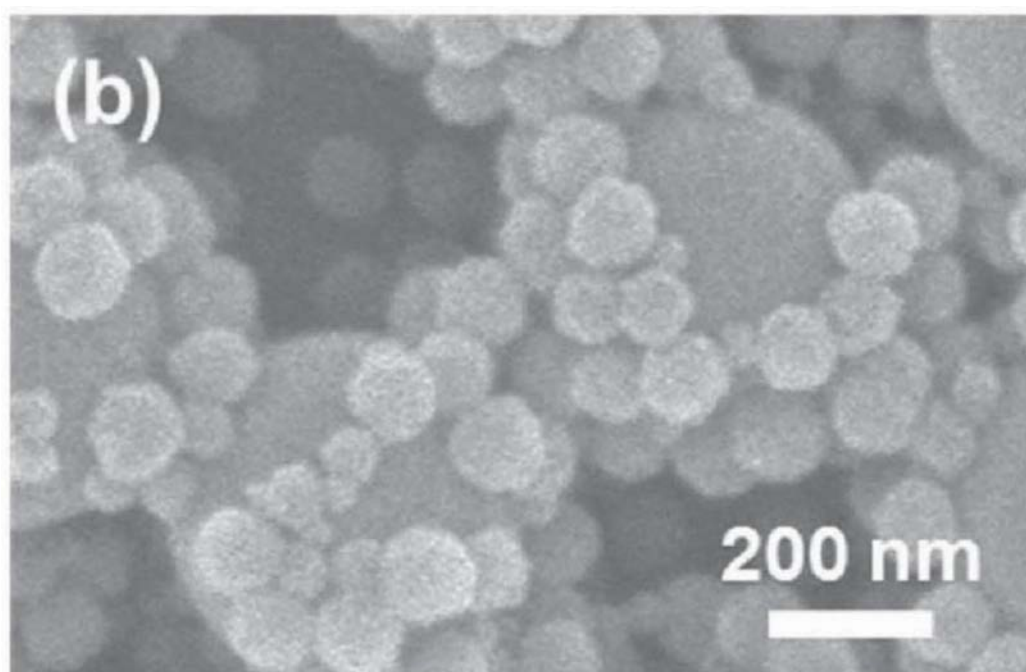


图7B

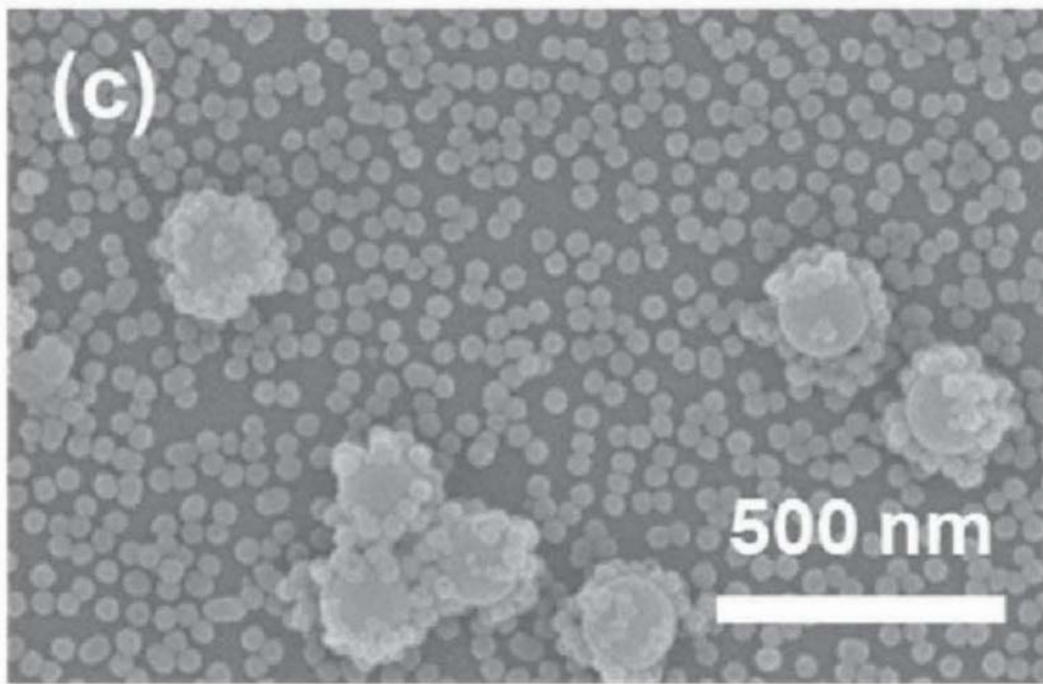


图7C

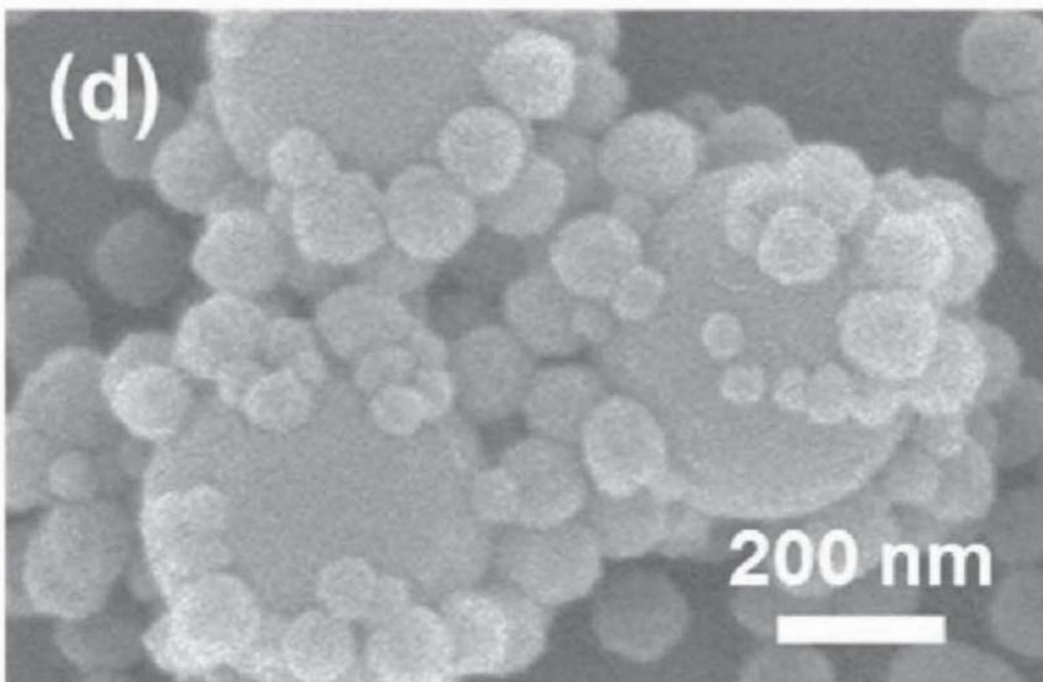


图7D

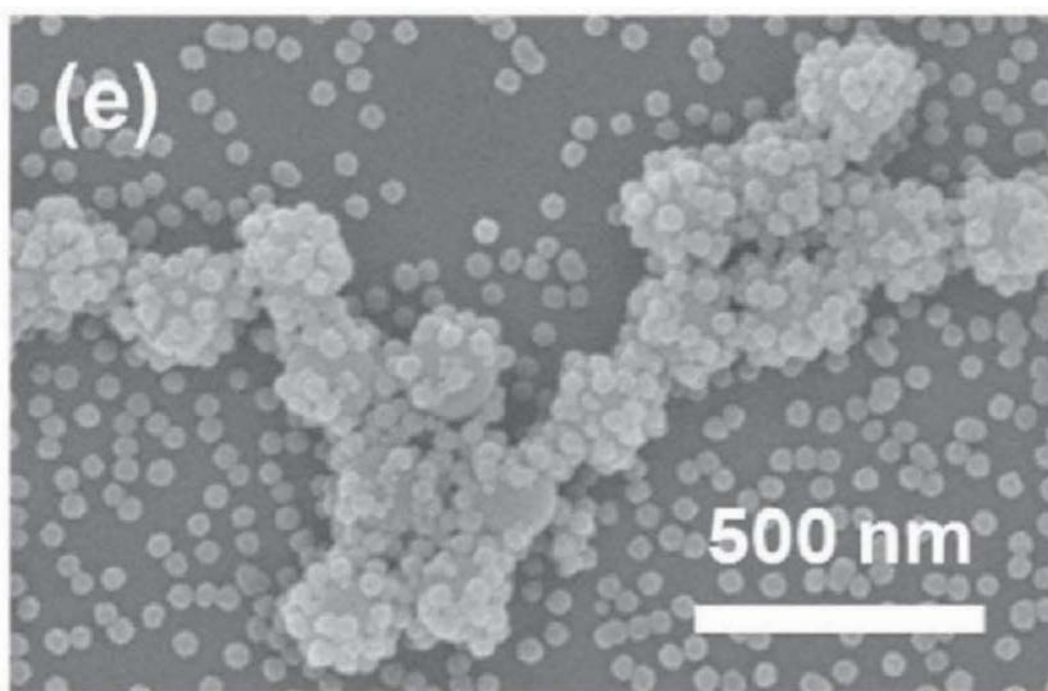


图7E

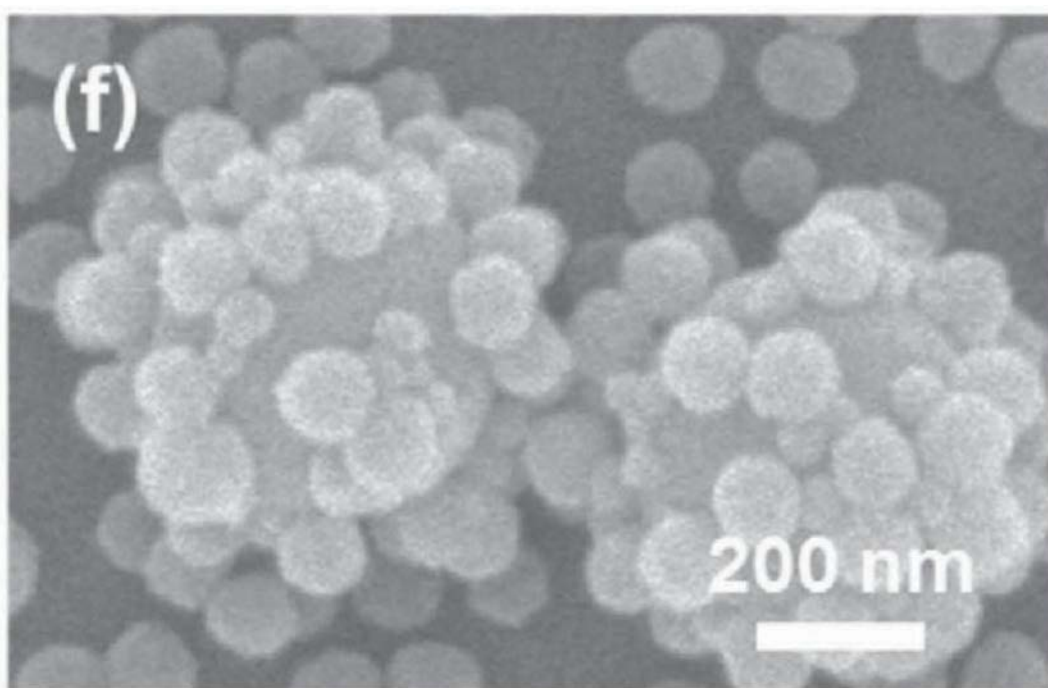


图7F

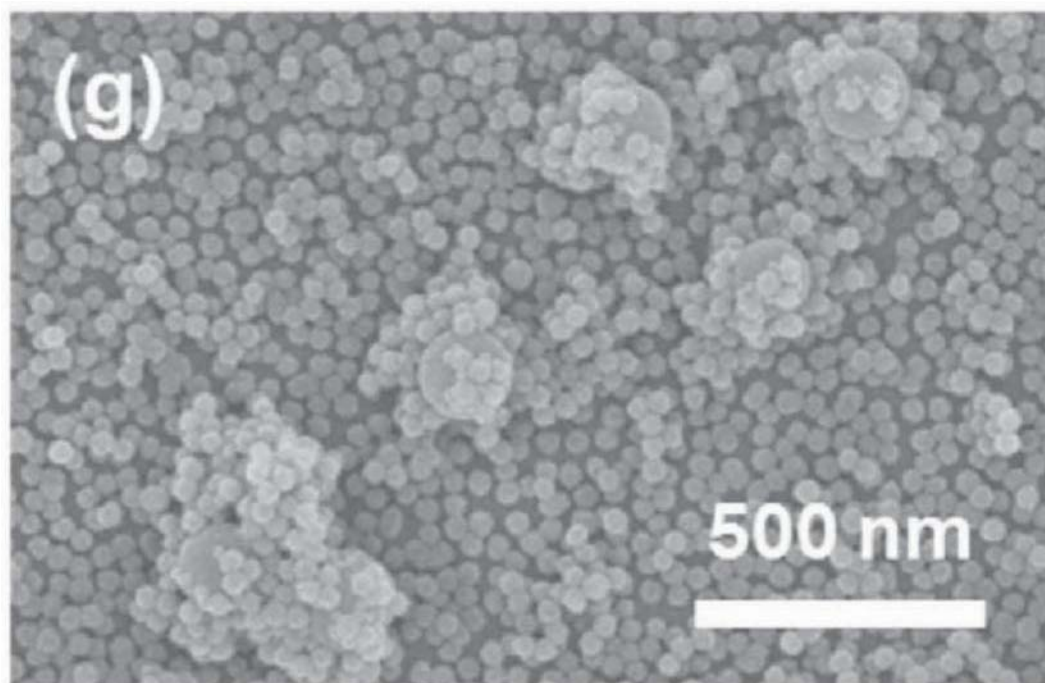


图7G

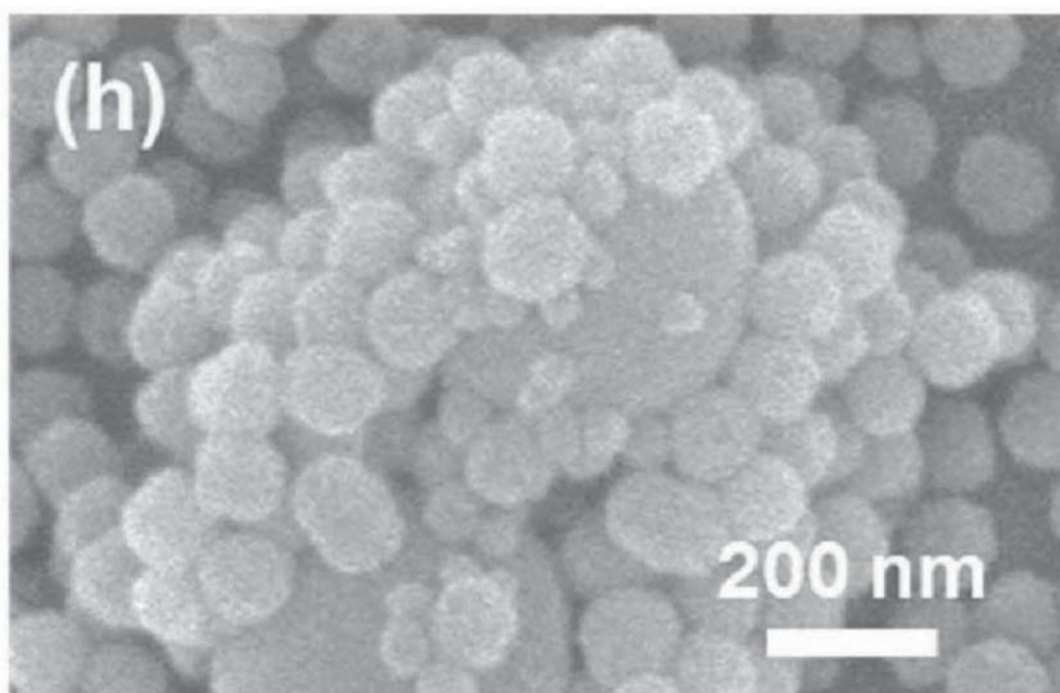


图7H

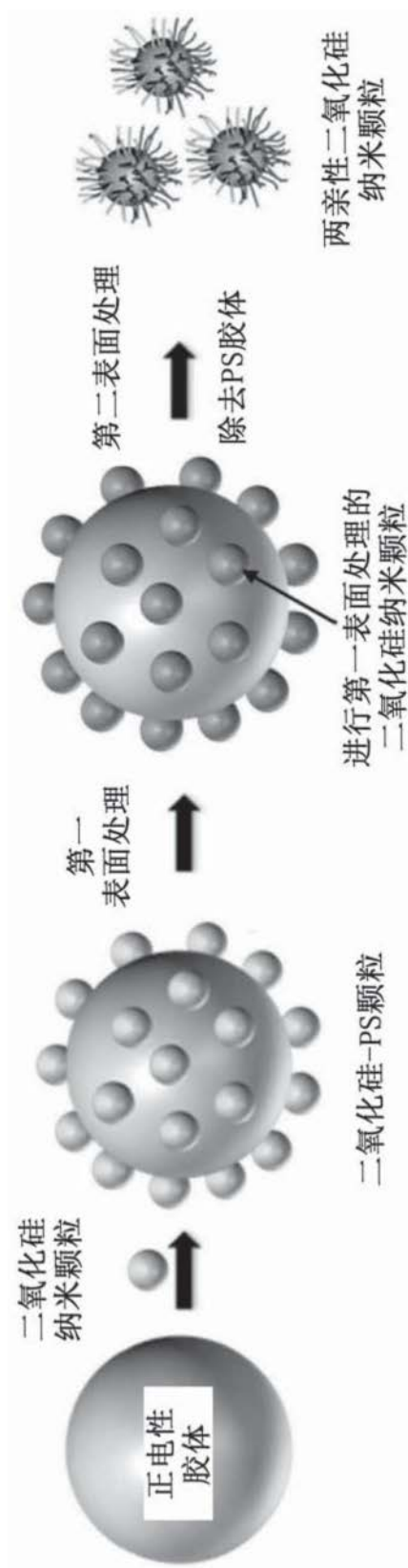


图8

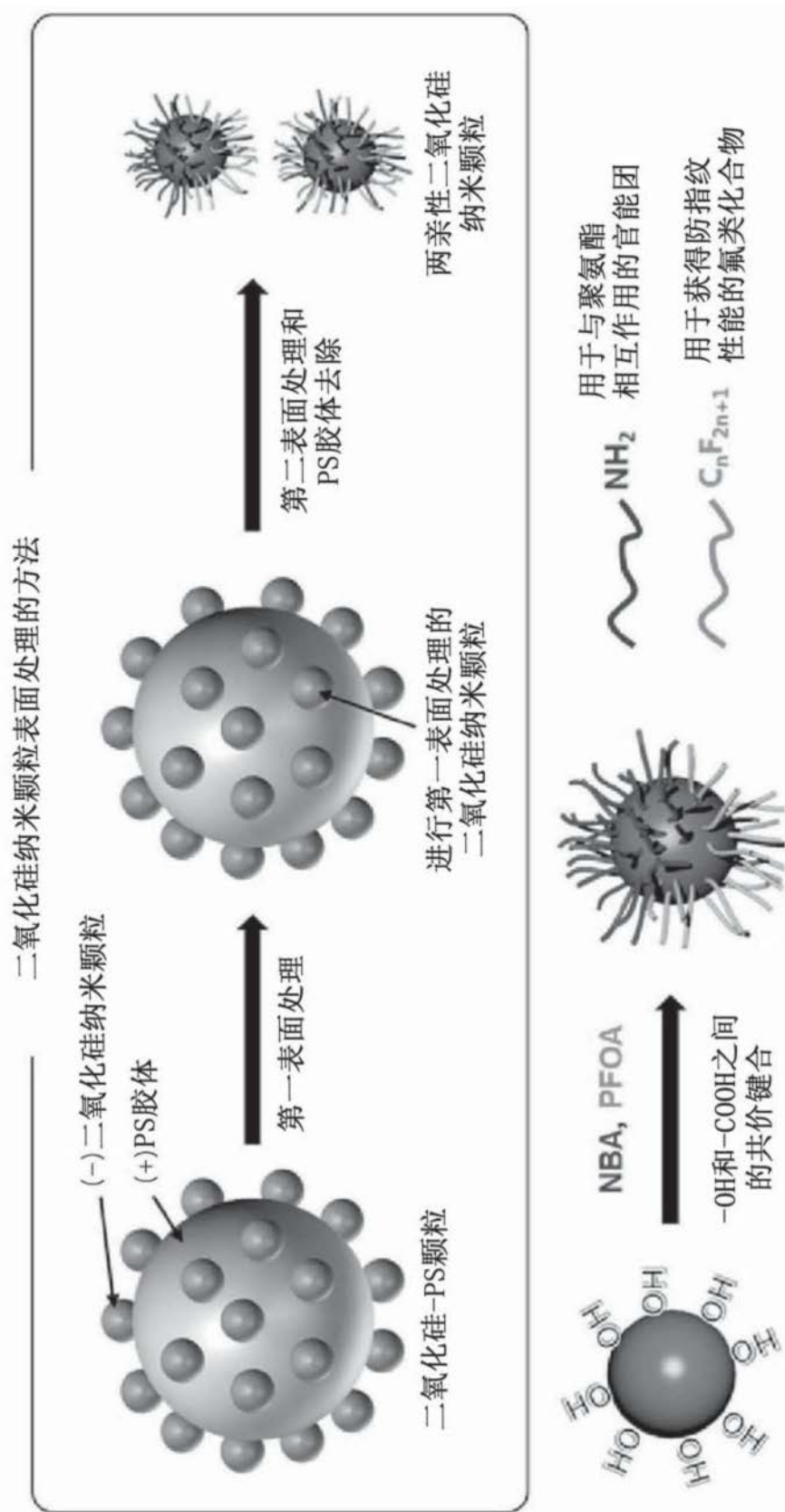
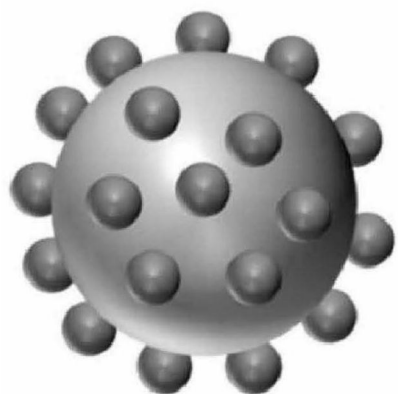


图9



图10



第一表面处理后的
二氧化硅-PS颗粒

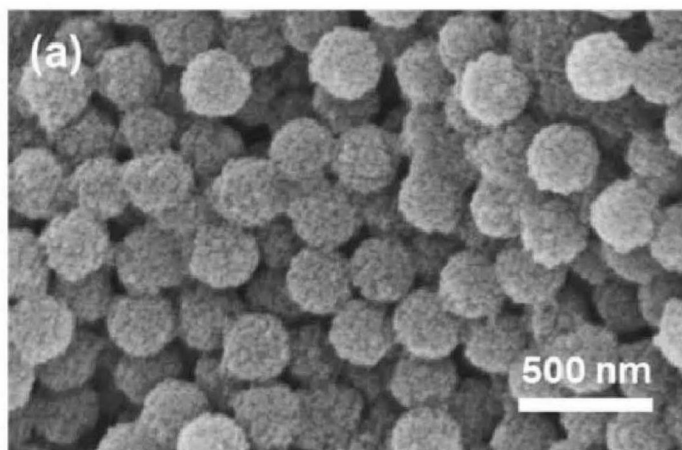


图11A

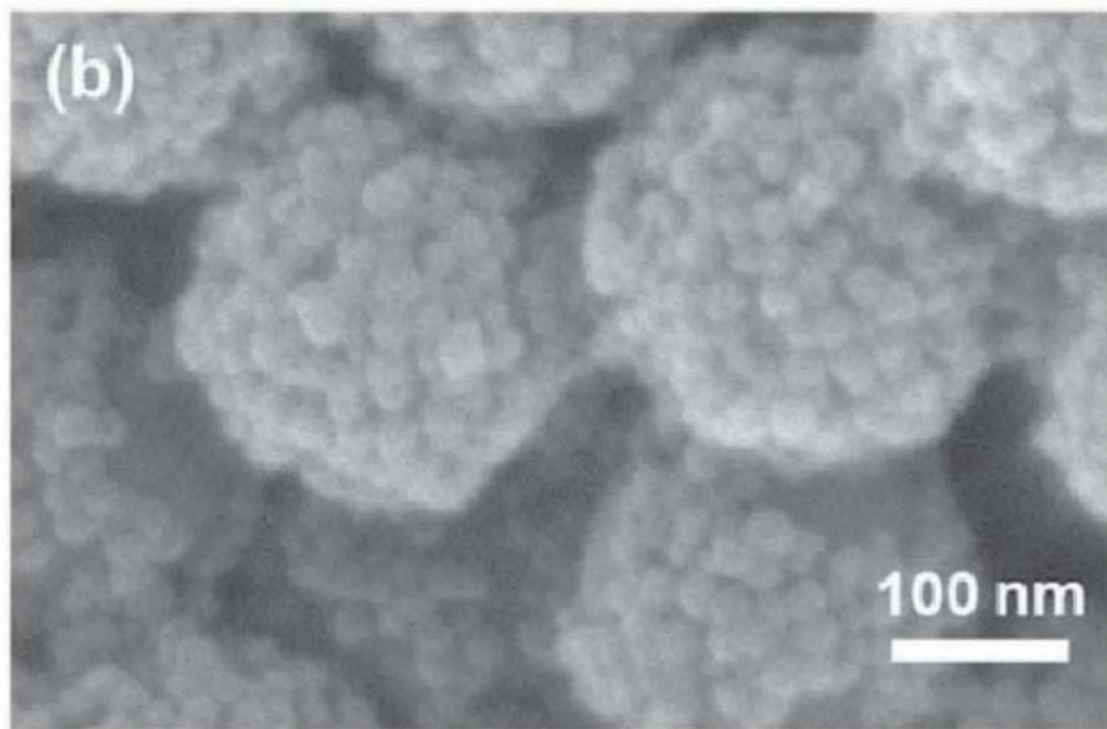


图11B

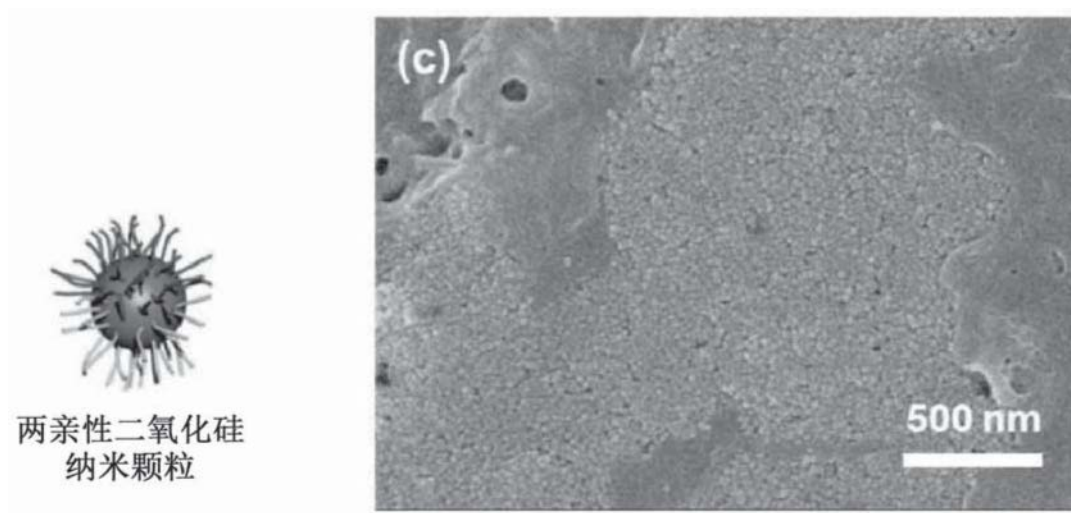


图11C

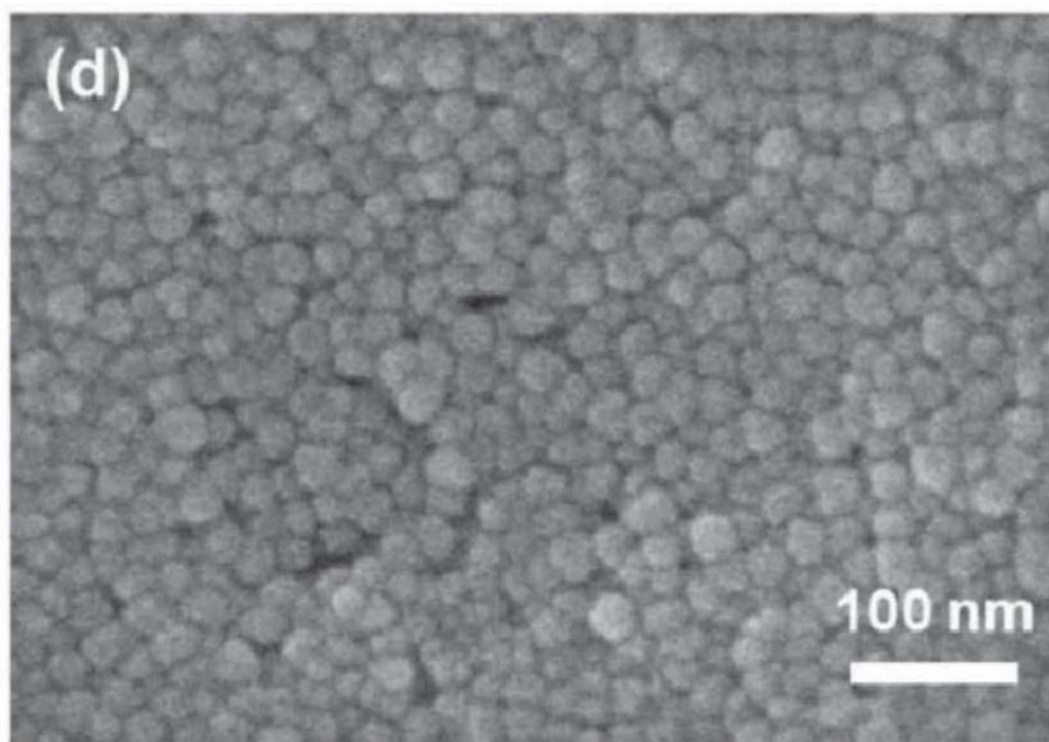


图11D

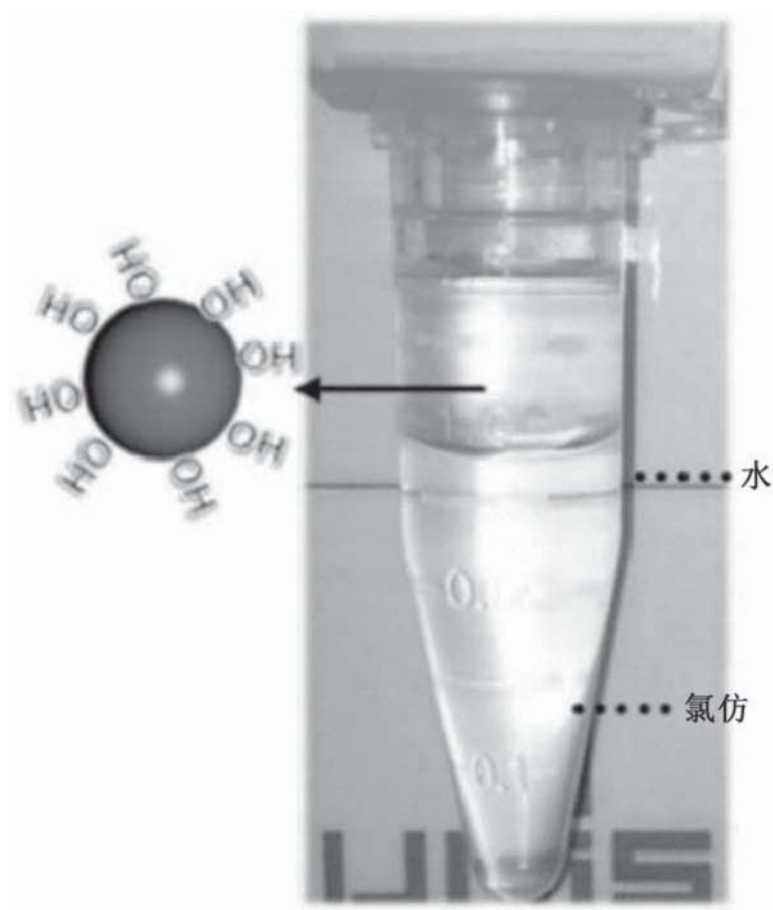


图12A

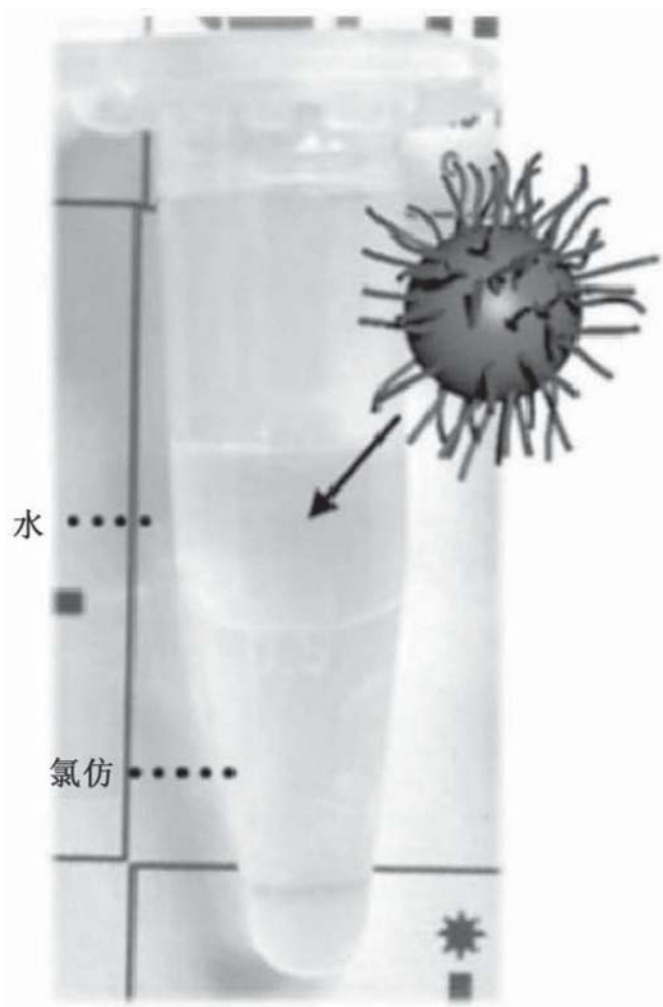


图12B

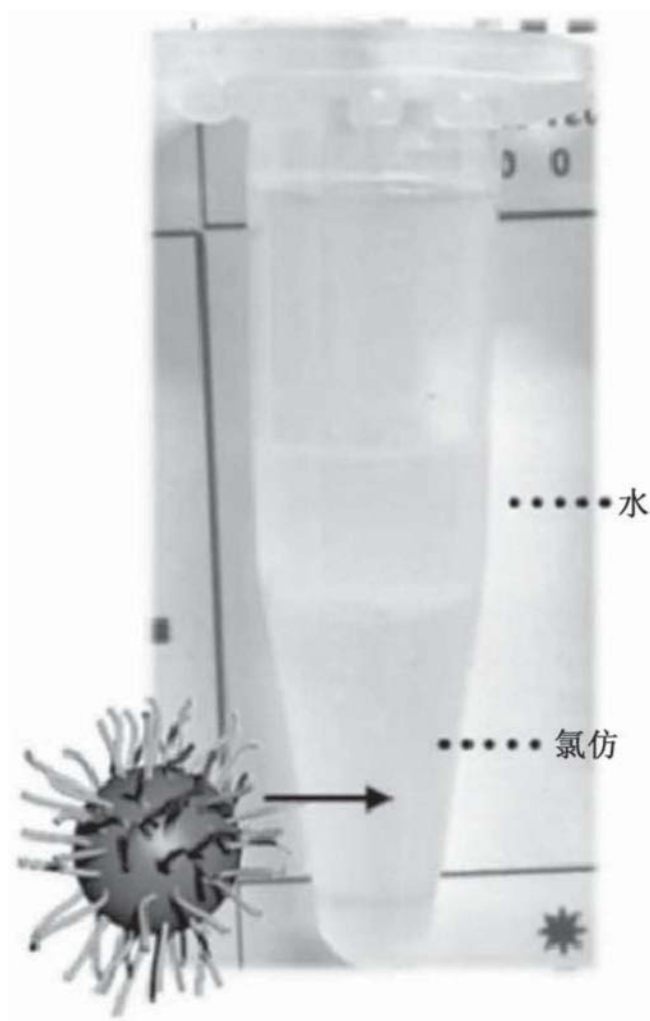


图12C

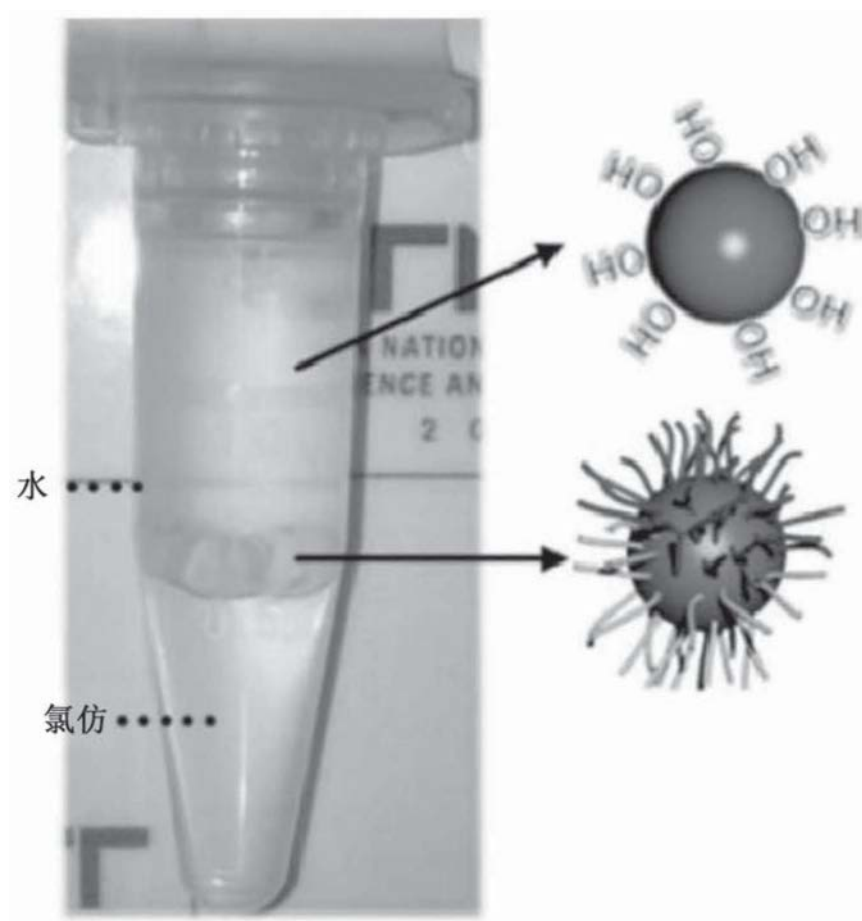


图12D

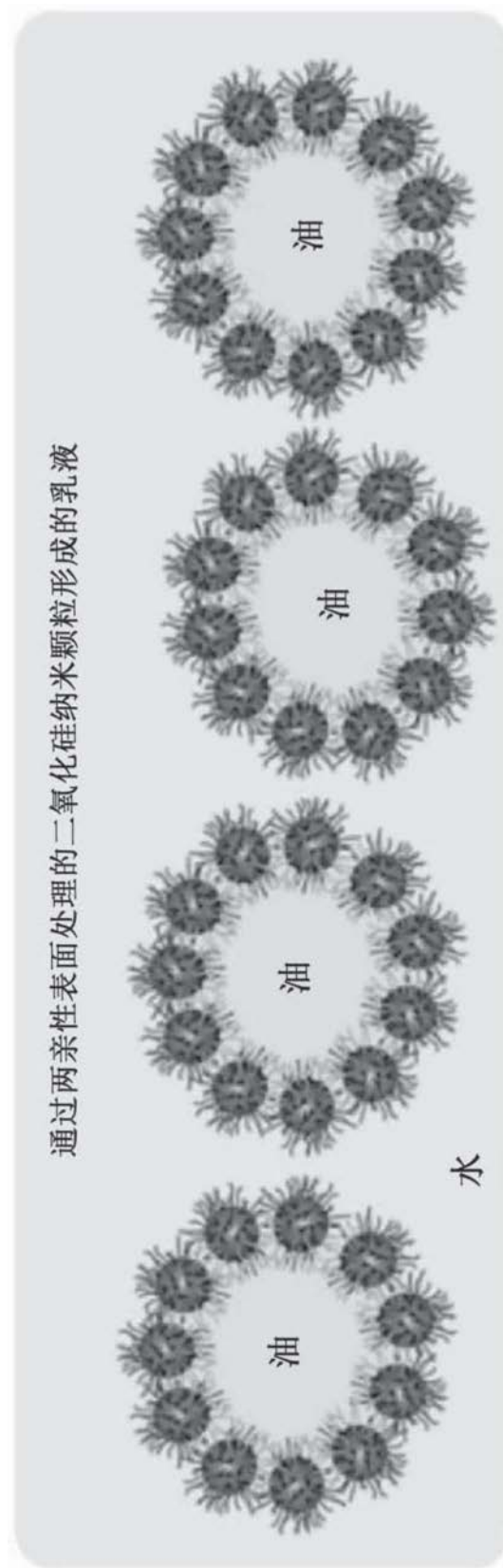


图12E



图13

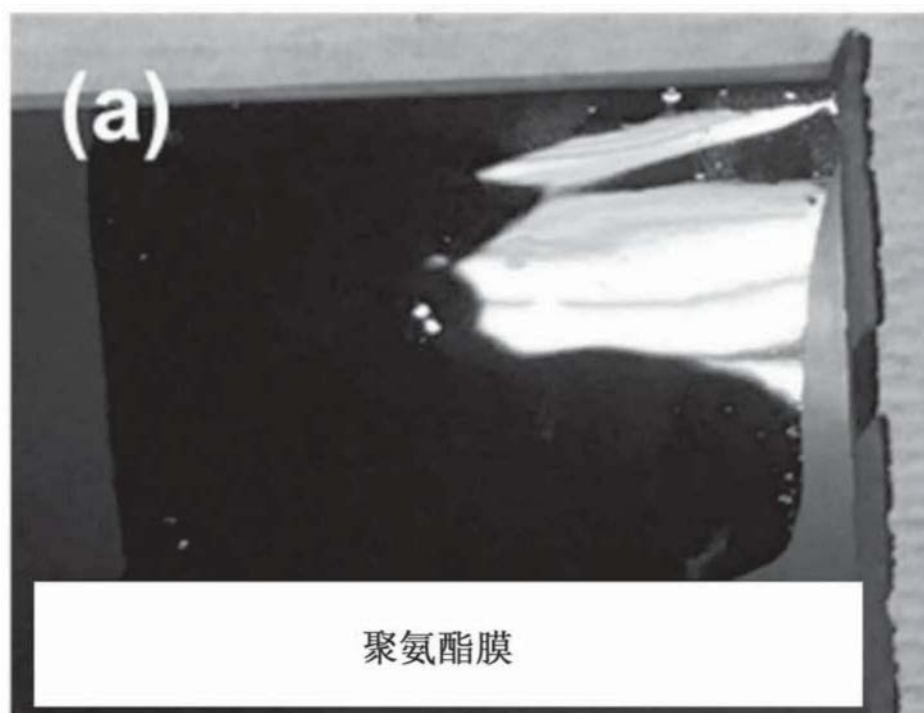


图14A

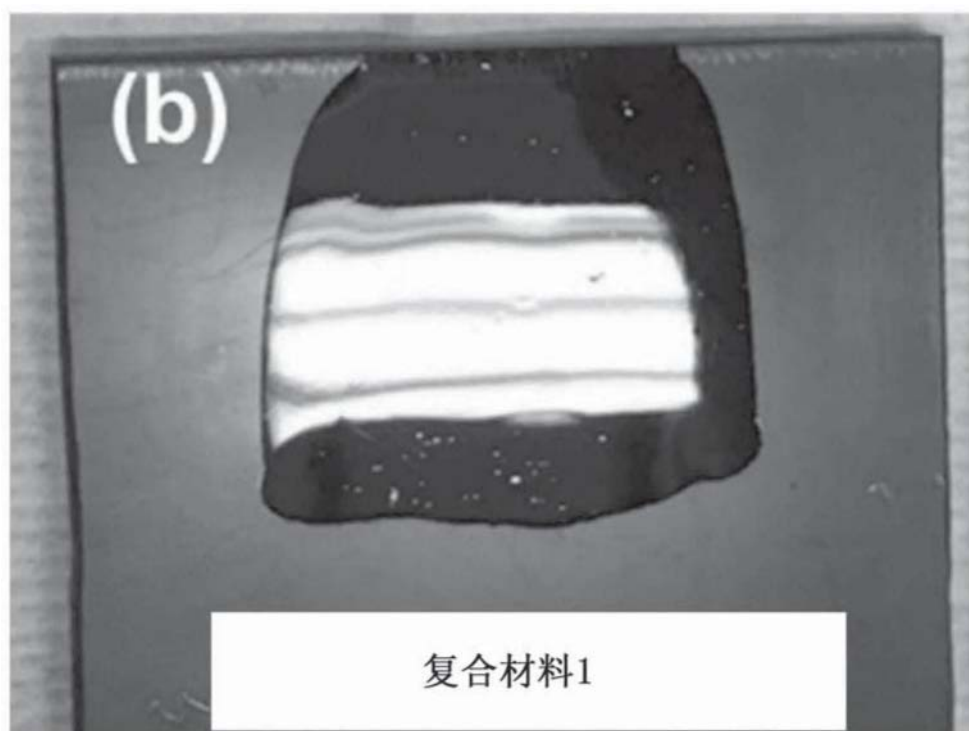


图14B

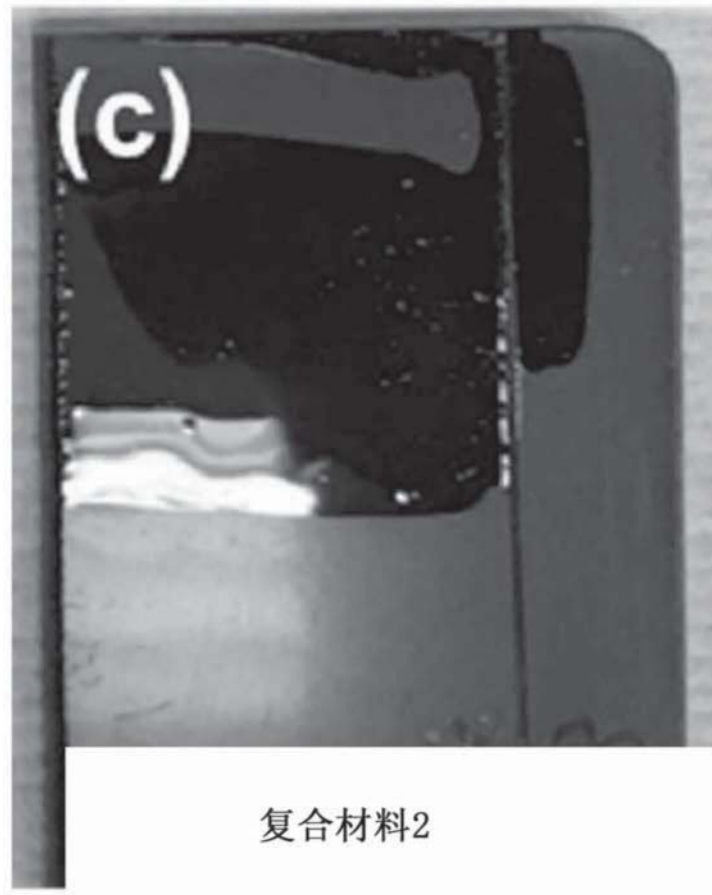


图14C

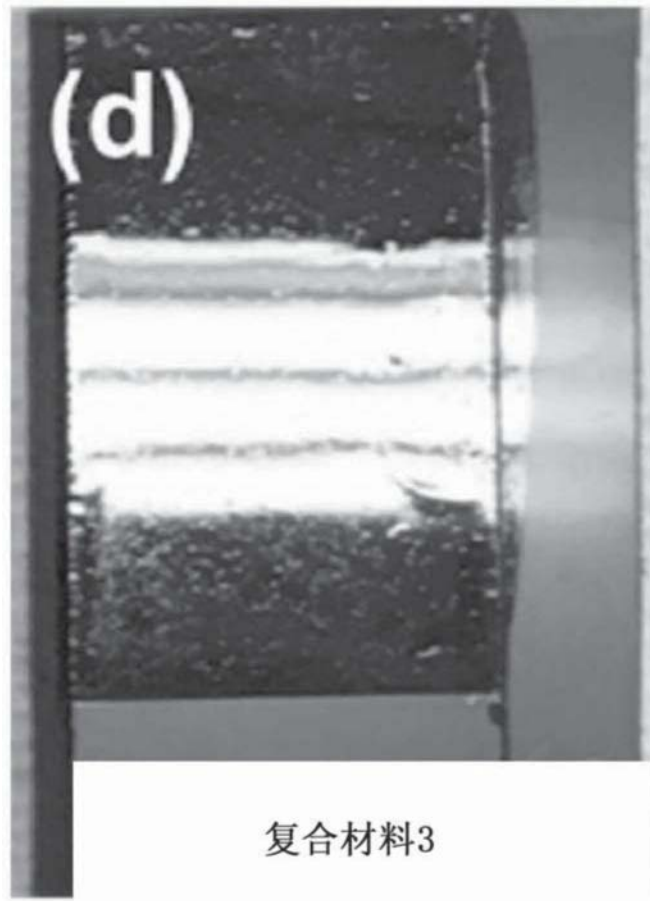


图14D



图14E

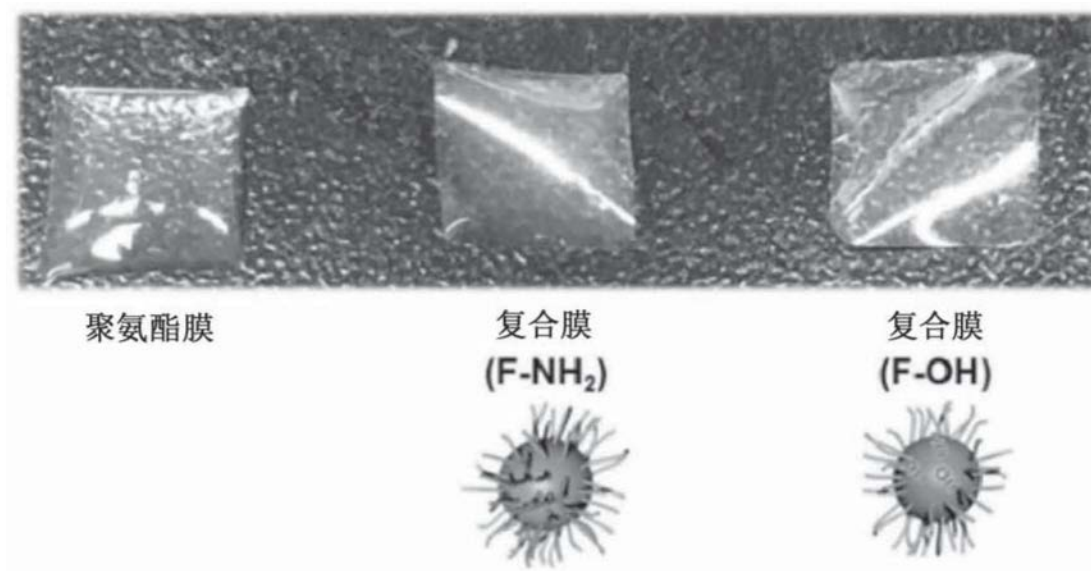


图15A

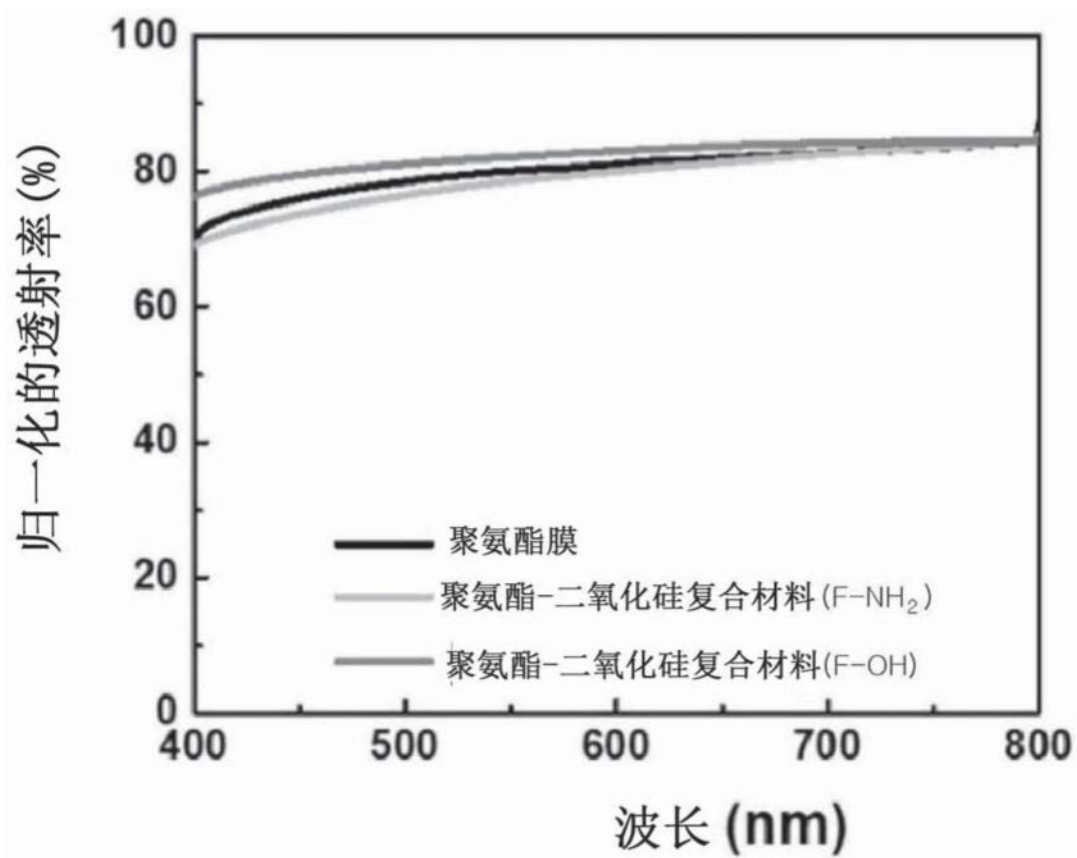


图15B

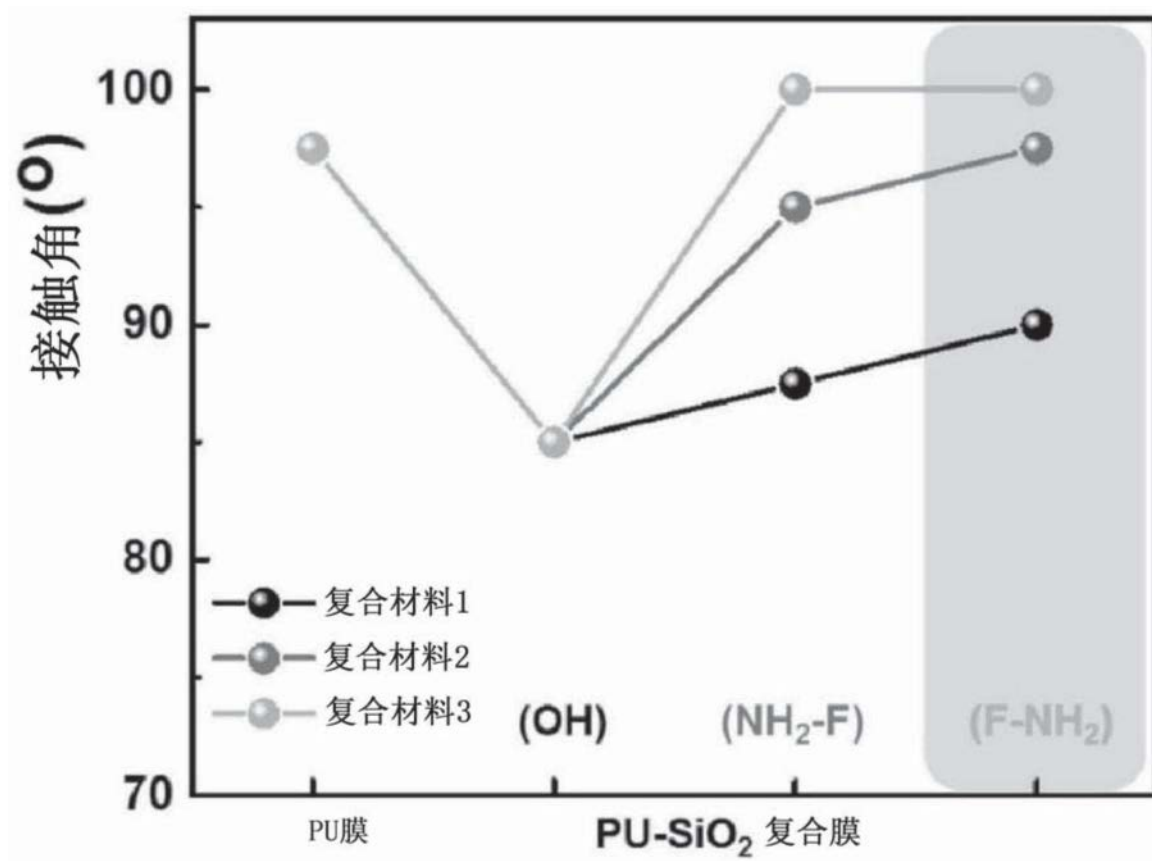


图16

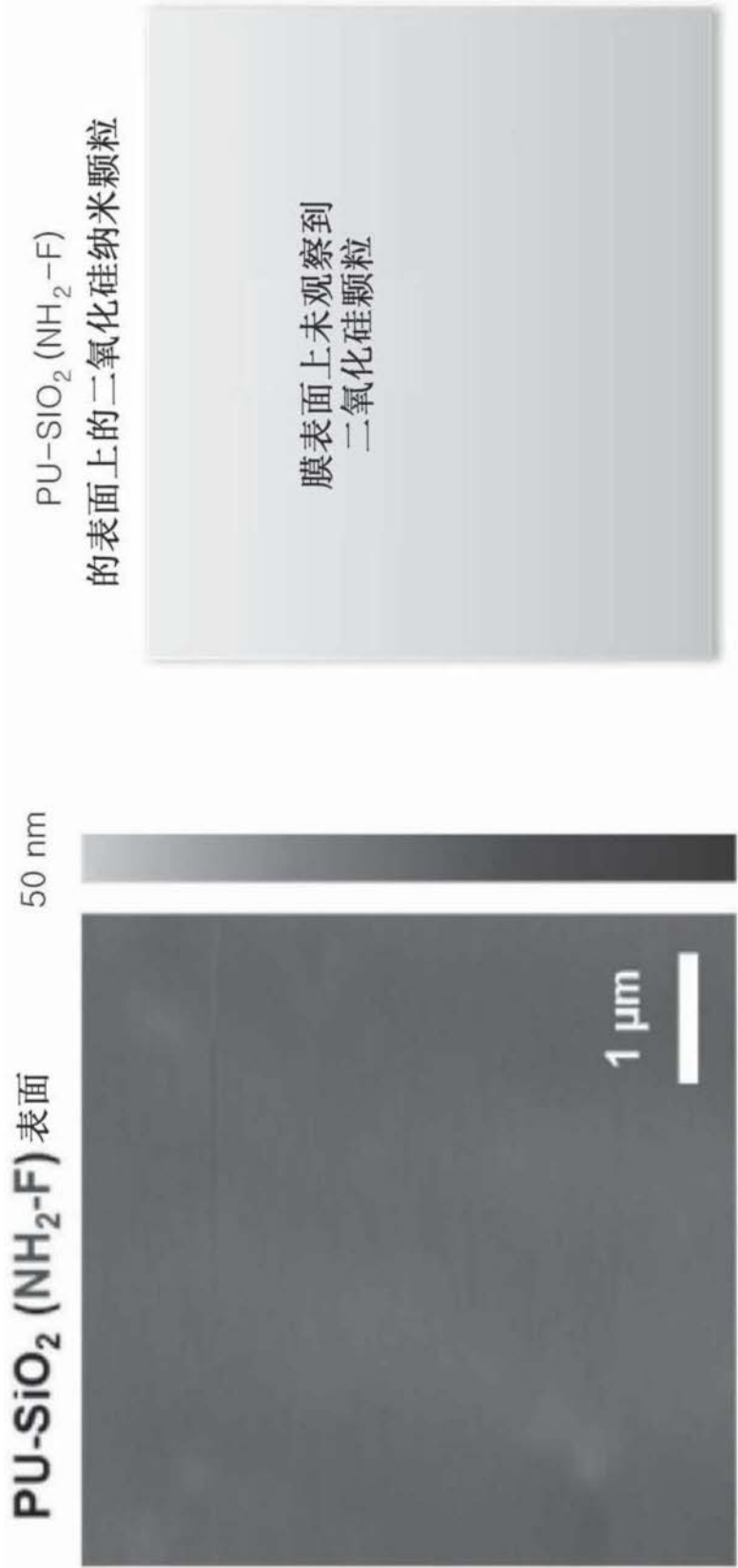


图17A

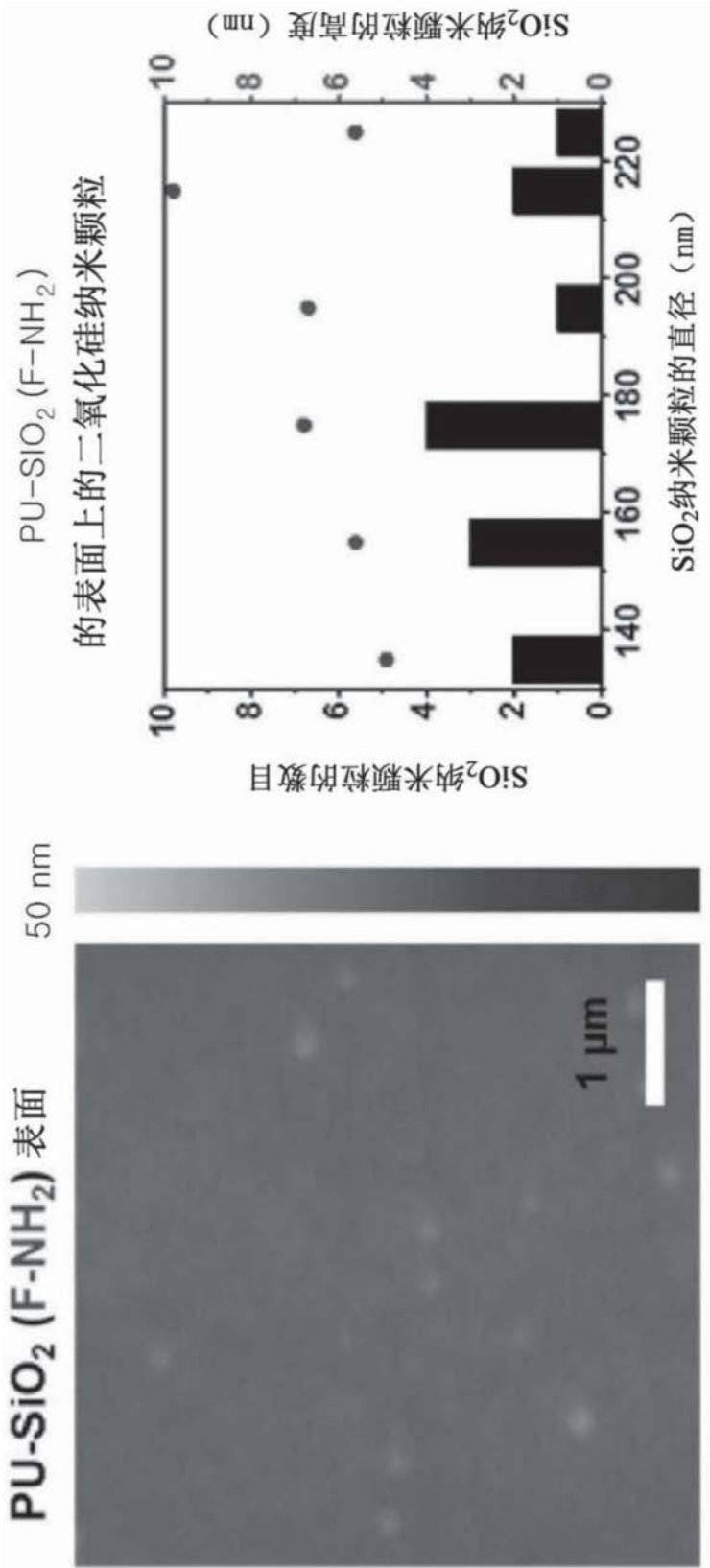


图17B

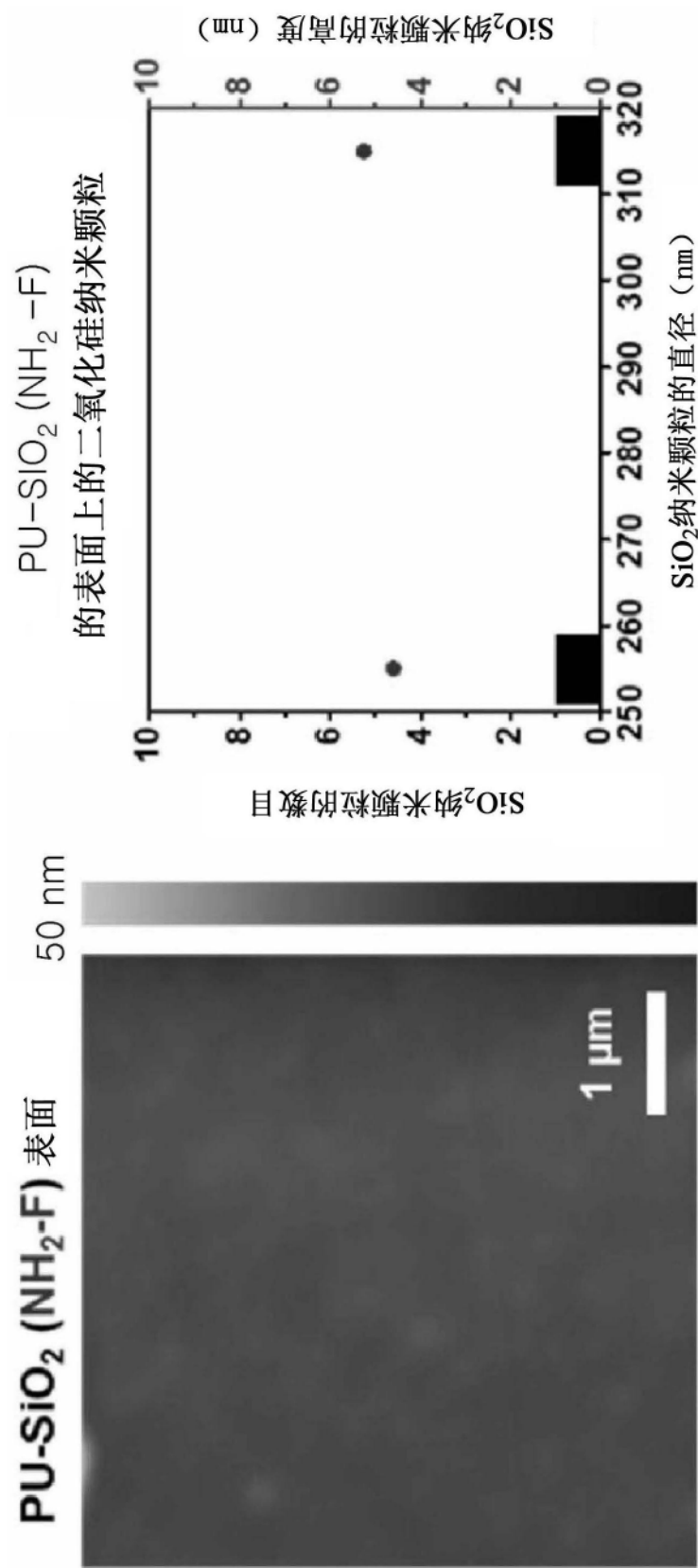


图18A

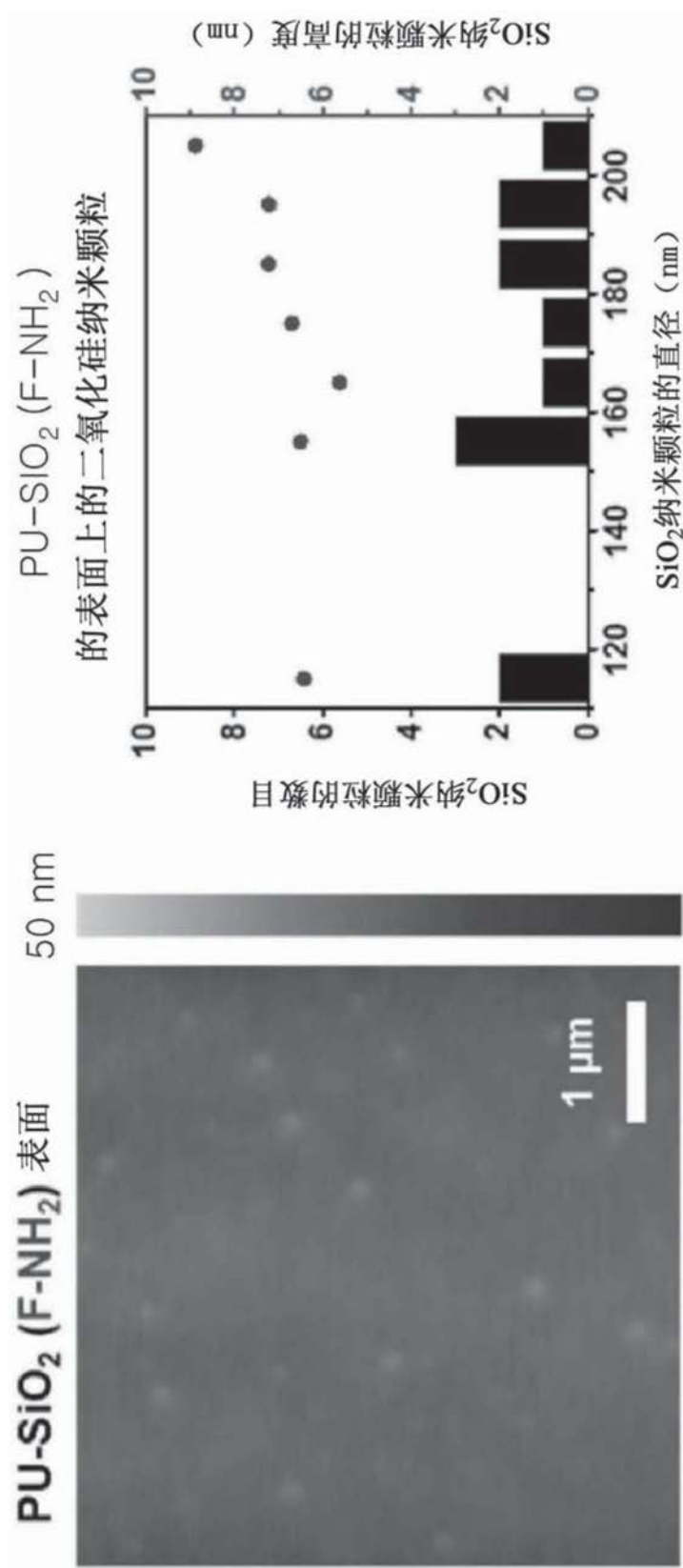


图18B

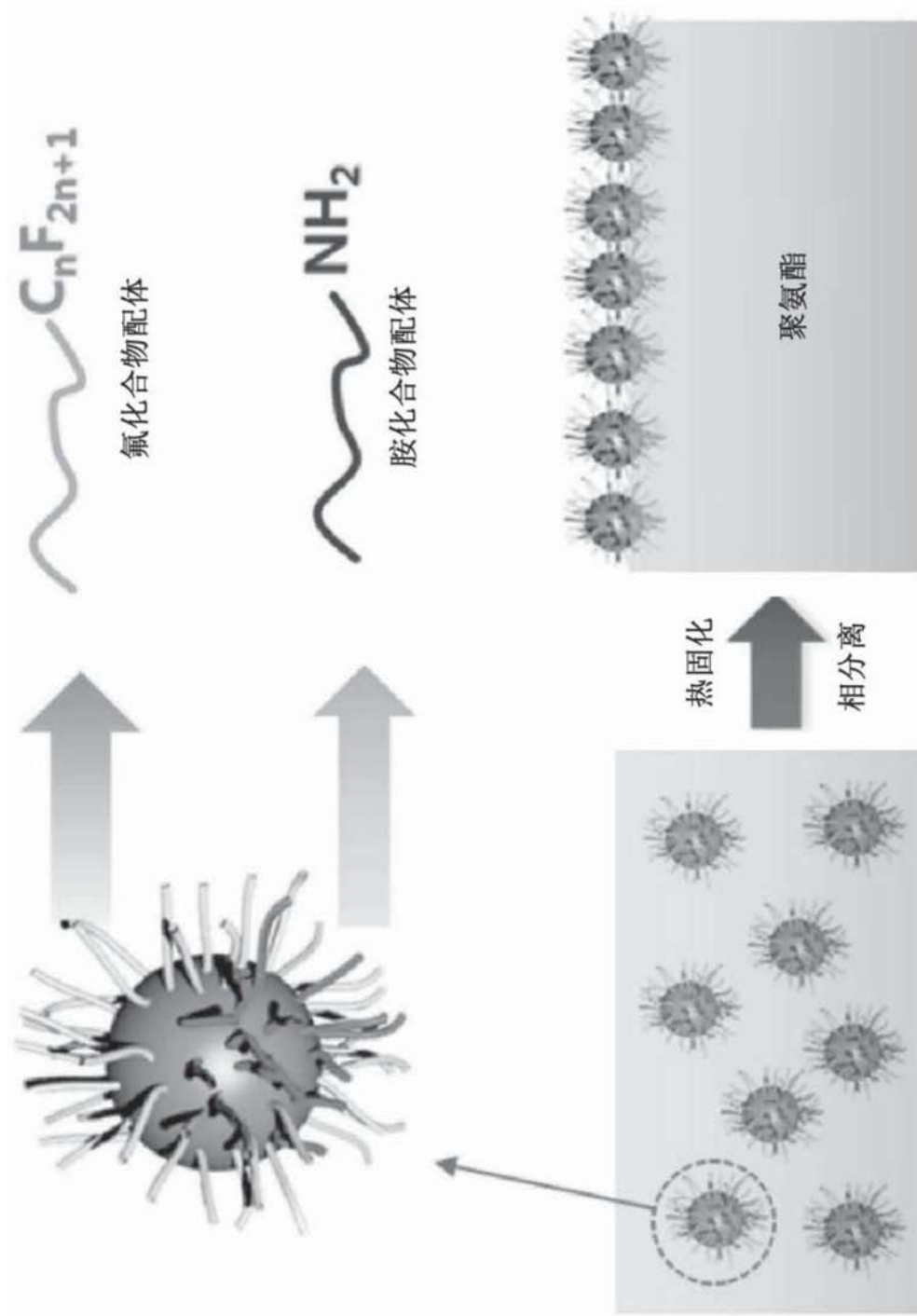


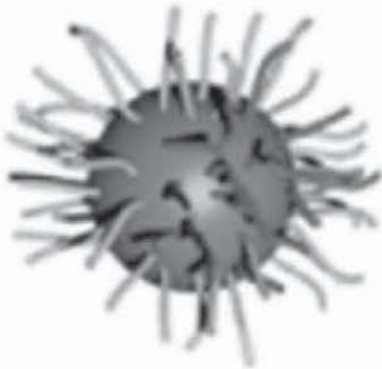
图19

膜固化方法



图20A

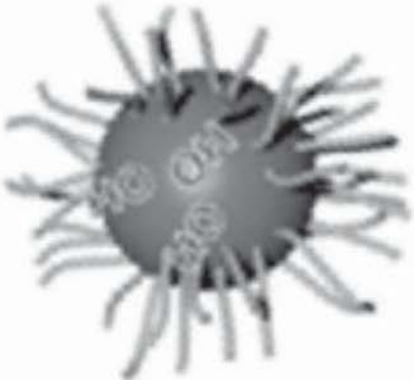
二氧化硅纳米颗粒尺寸	温度	固化方法		
		1	2	3
20 nm	80 °C	100°	100°	100°
	90 °C	95°	100°	95°
50 nm	80 °C	90°	100°	95°
	90 °C	90°	90°	90°



用氟-胺 (F-NH₂)
表面处理后的
二氧化硅颗粒

图20B

二氧化硅纳米颗粒尺寸	温度	固化方法		
		1	2	3
		90°	90°	90°
20 nm	80 °C			
	90 °C	85°	90°	90°
50 nm	80 °C	85°	90°	90°
	90 °C	90°	90°	90°



用氟-羟基 (F-OH)
表面处理后的
二氧化硅颗粒

图20C

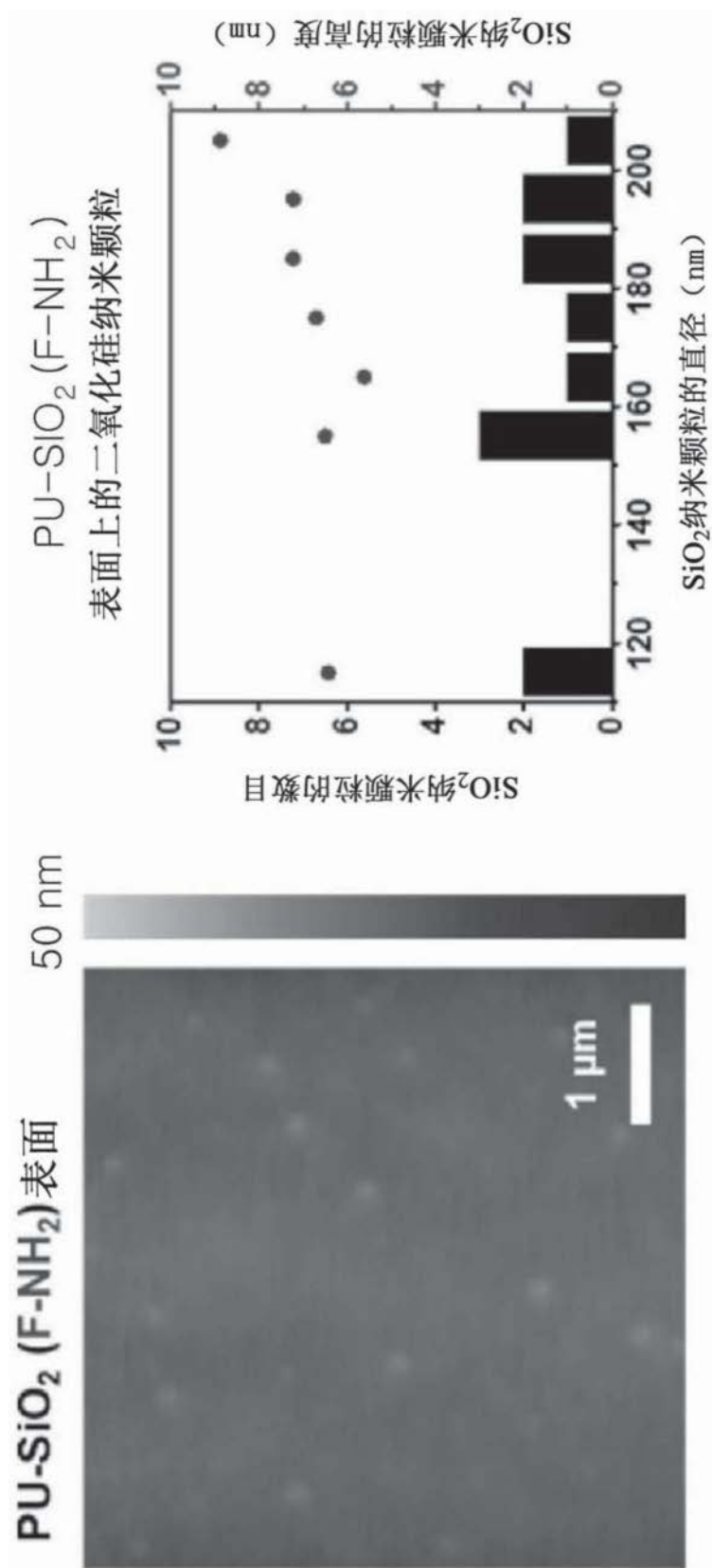


图21A

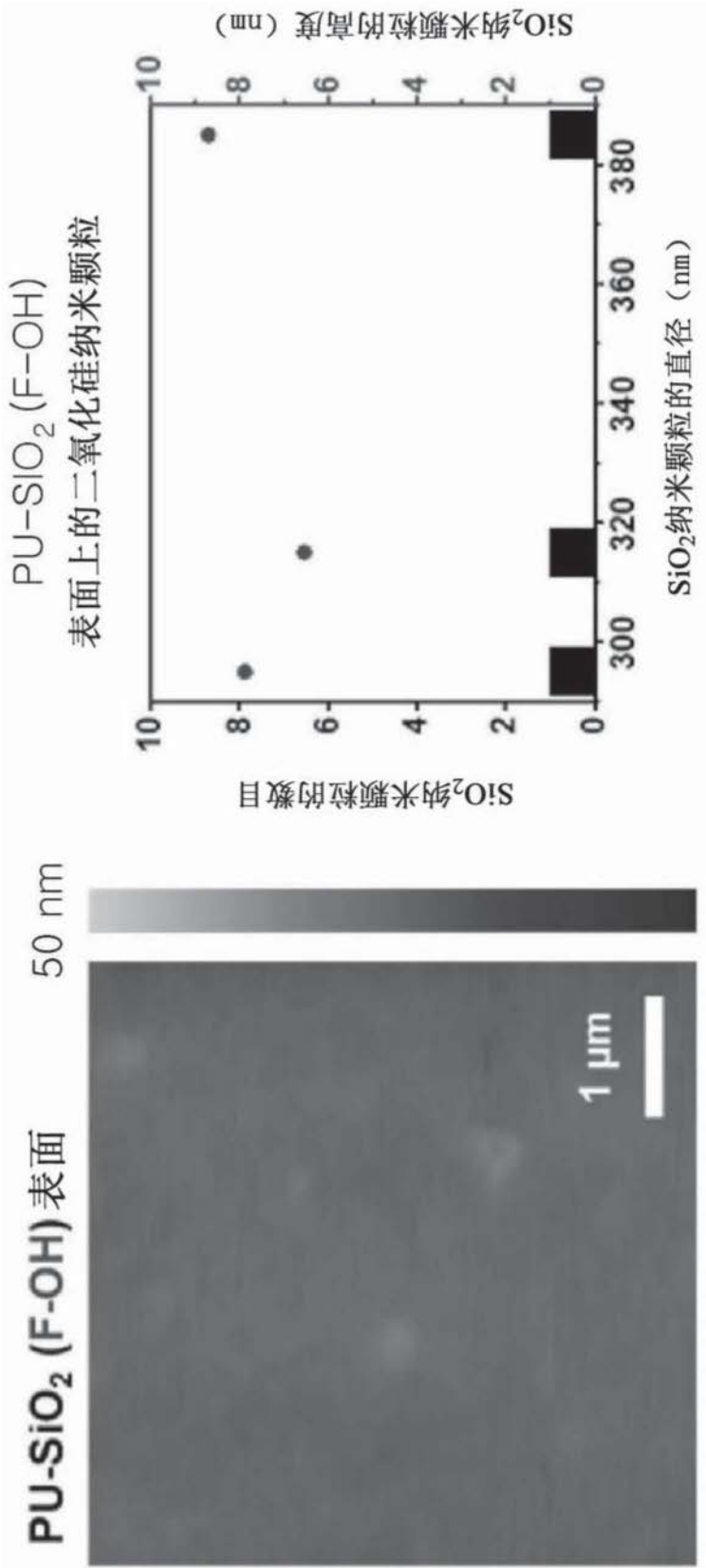


图21B

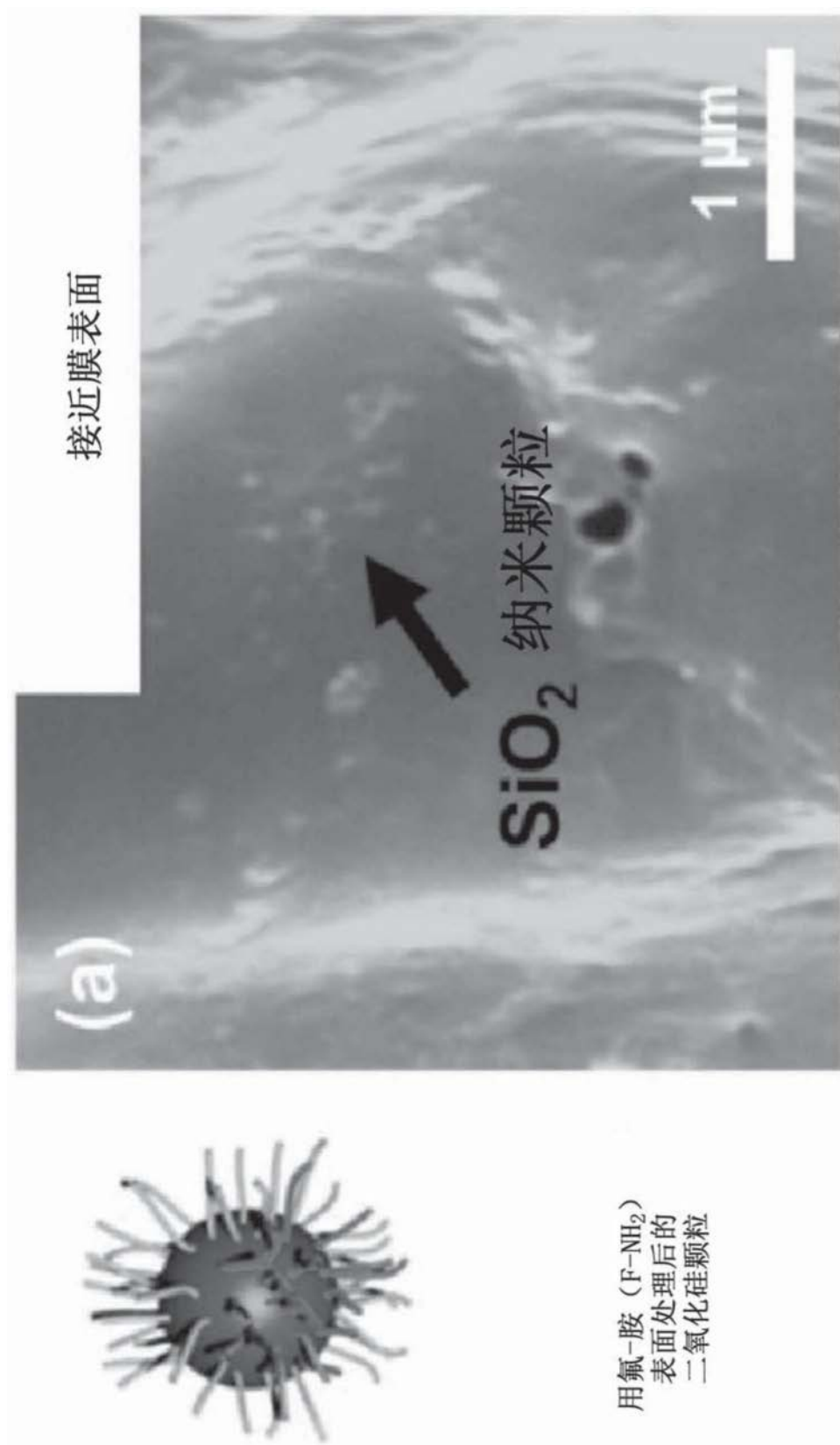


图22A

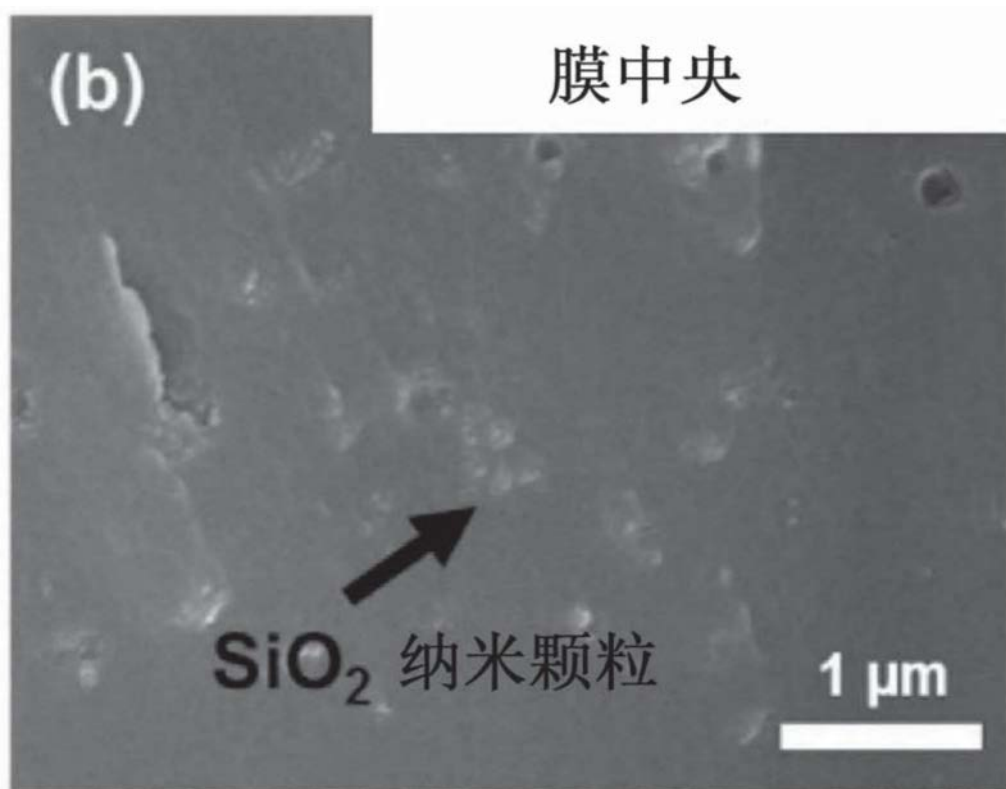


图22B

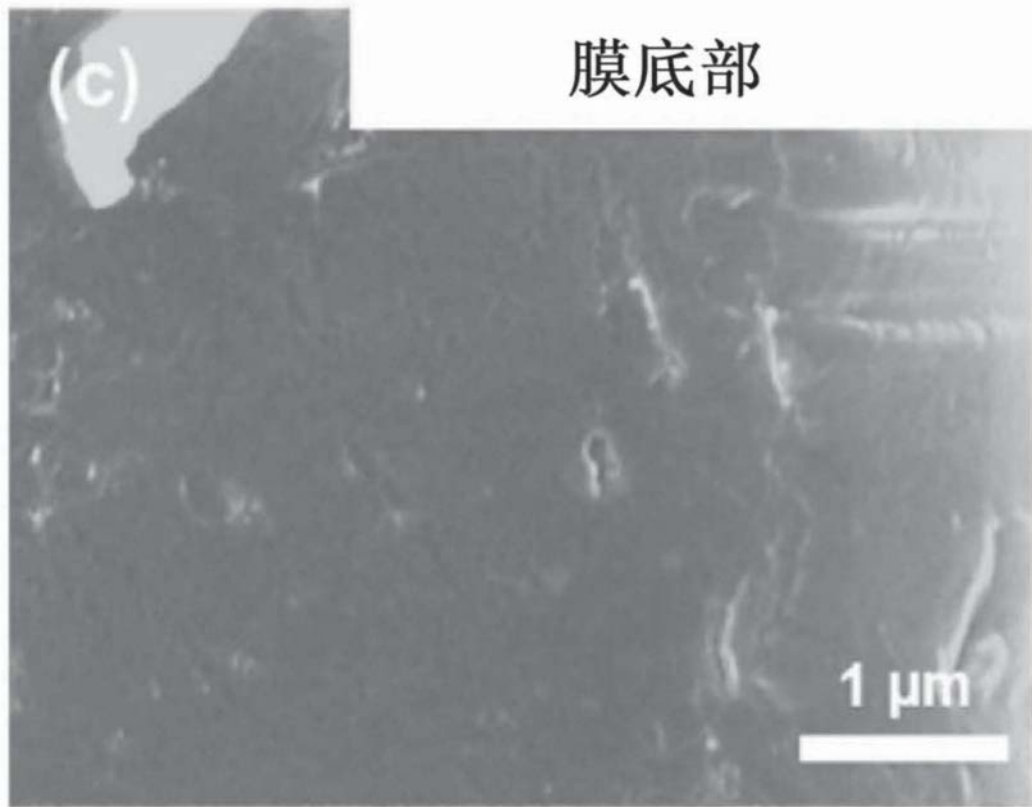


图22C

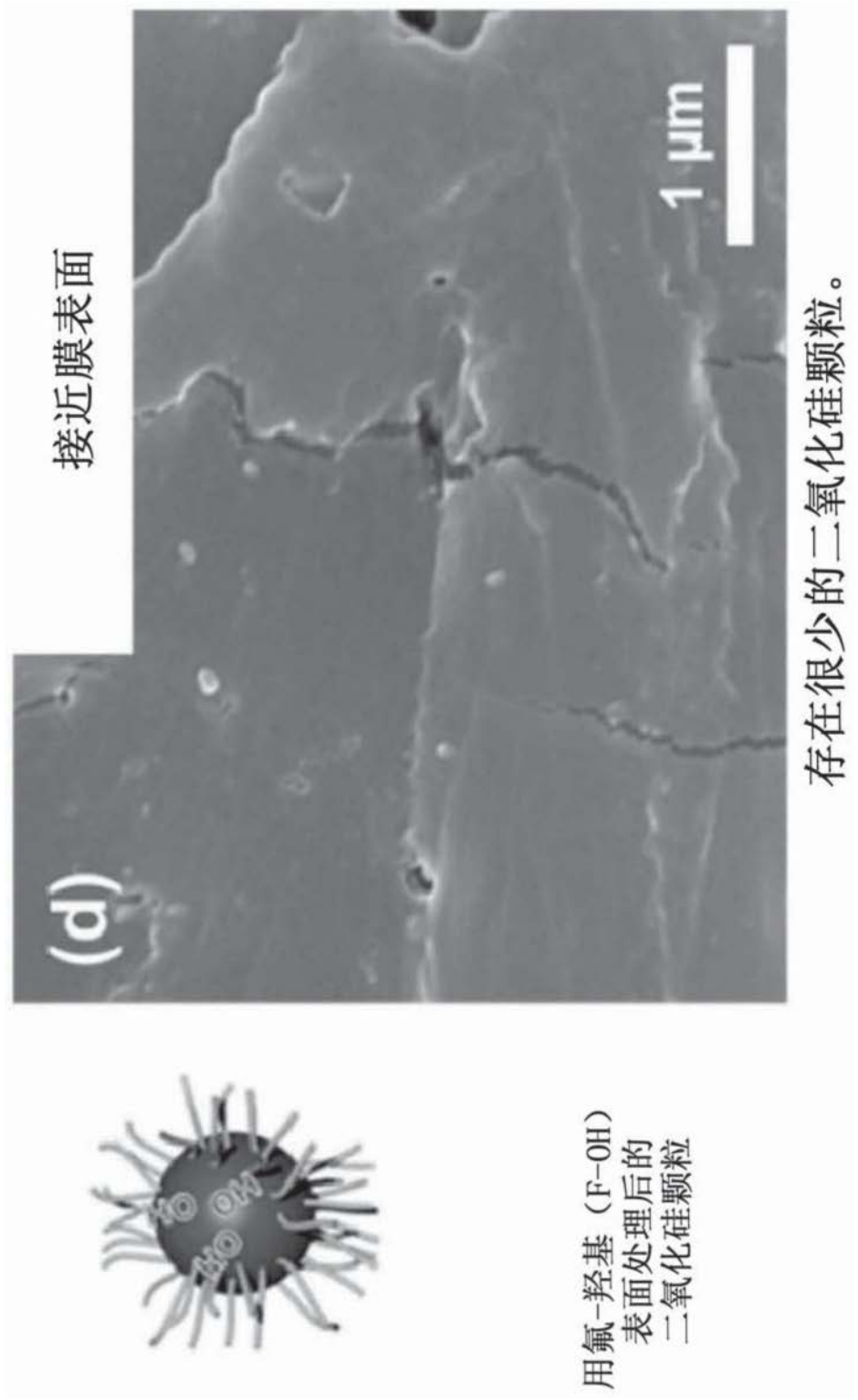


图22D

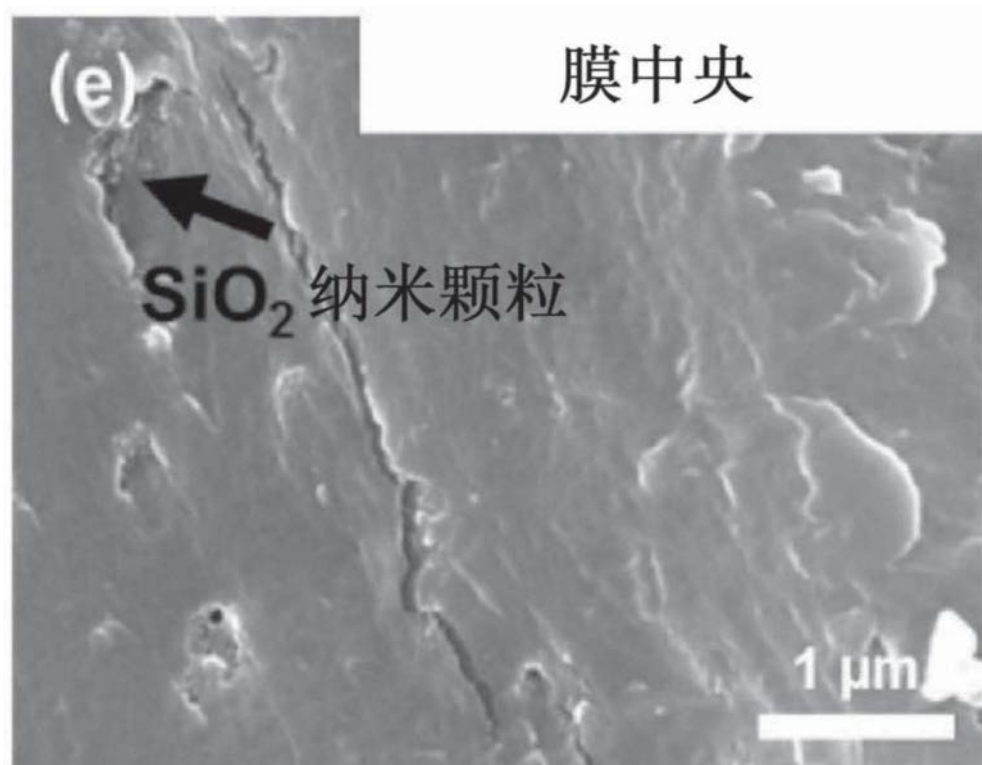


图22E

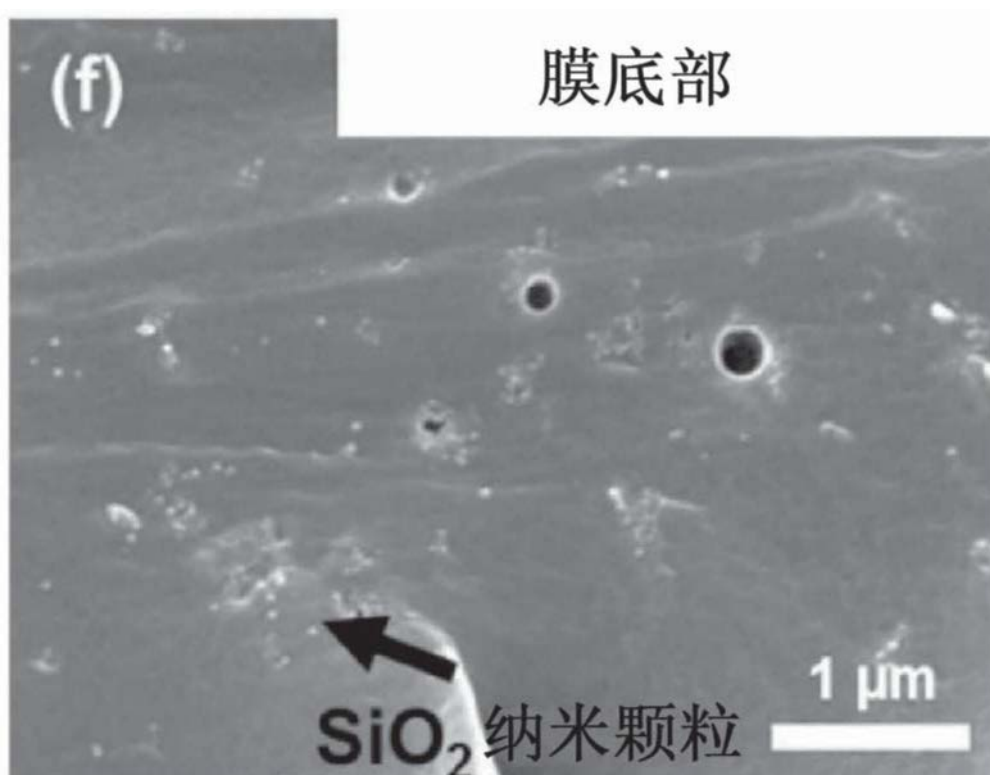
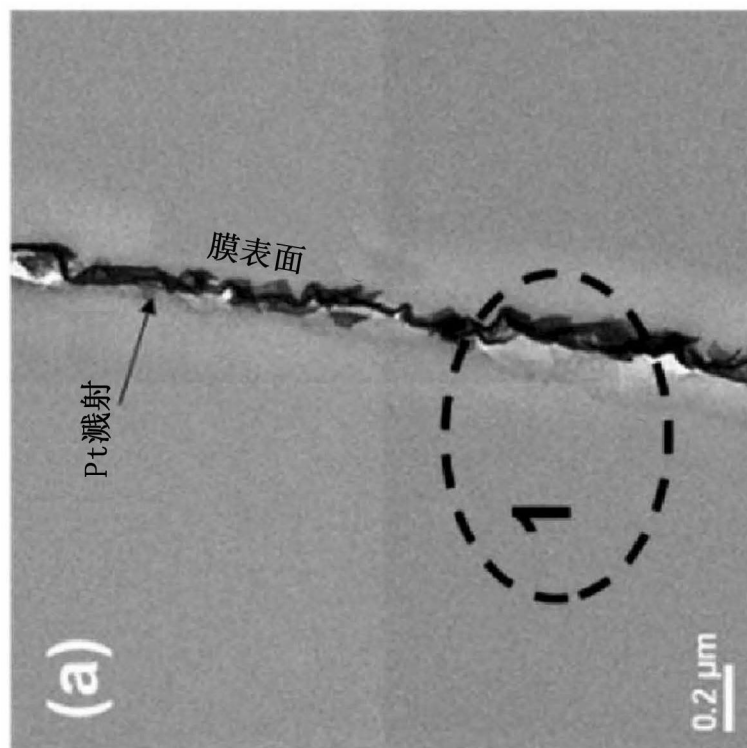
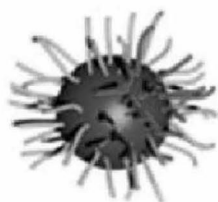


图22F



聚氨酯-二氧化硅复合膜



用氟-胺 (F-NH₂)
表面处理后的
二氧化硅颗粒

图23A

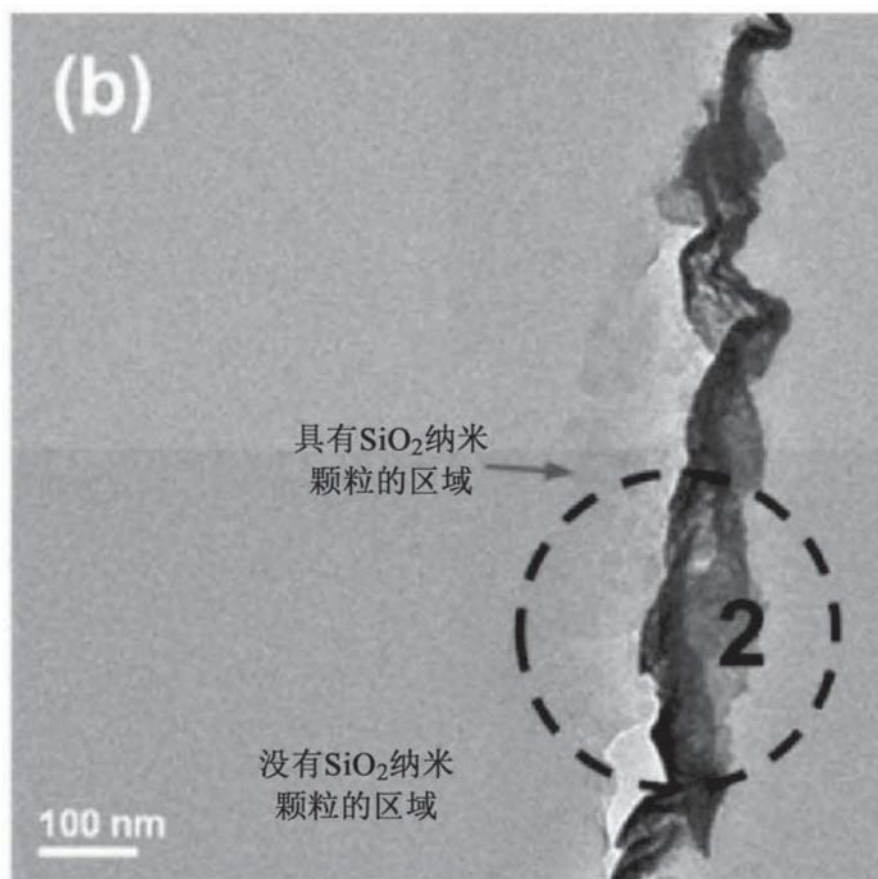


图23B

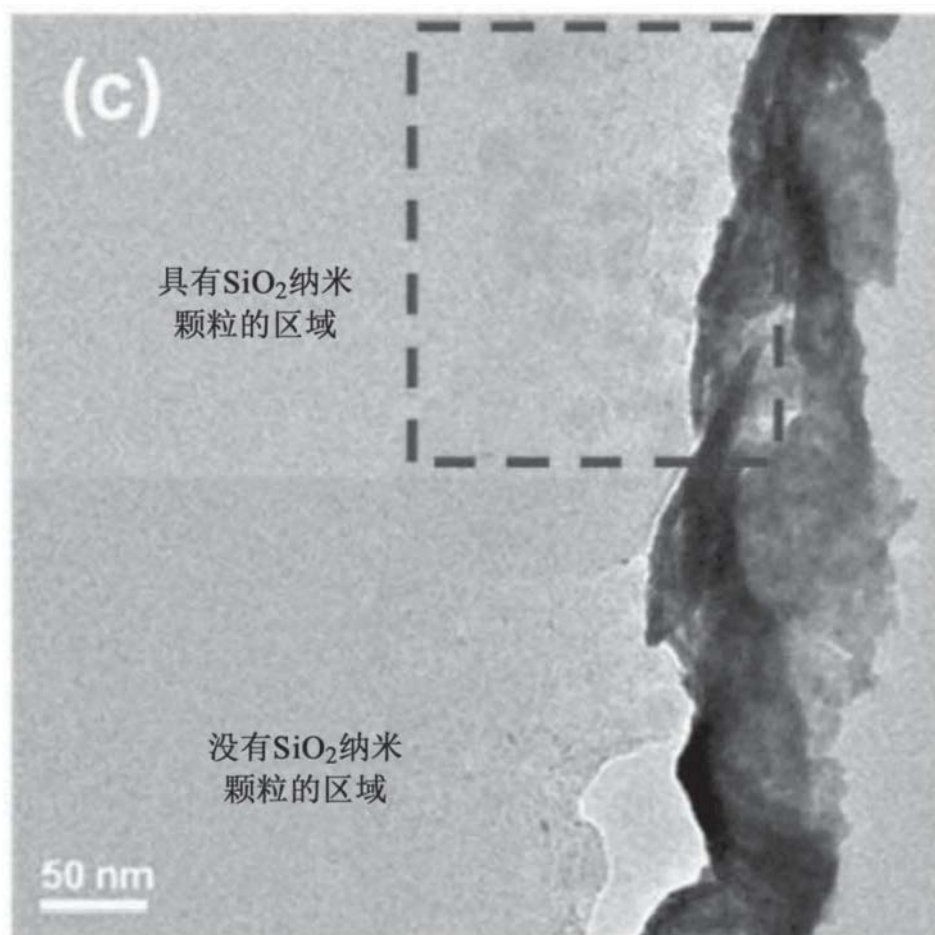


图23C

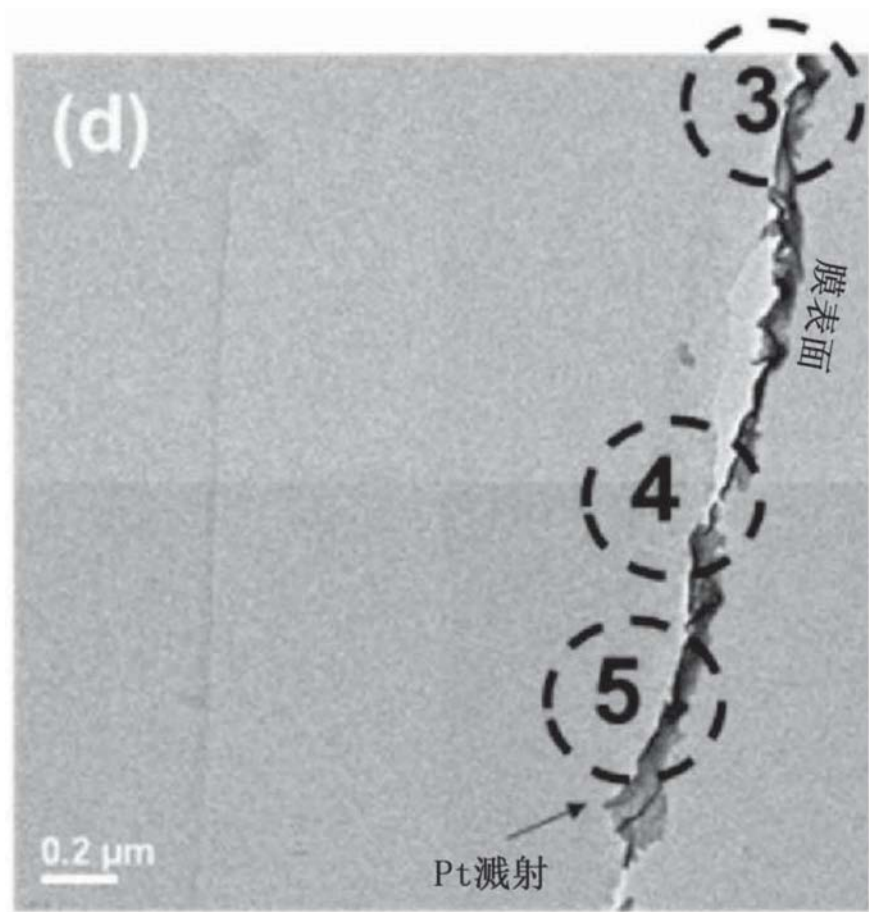


图23D

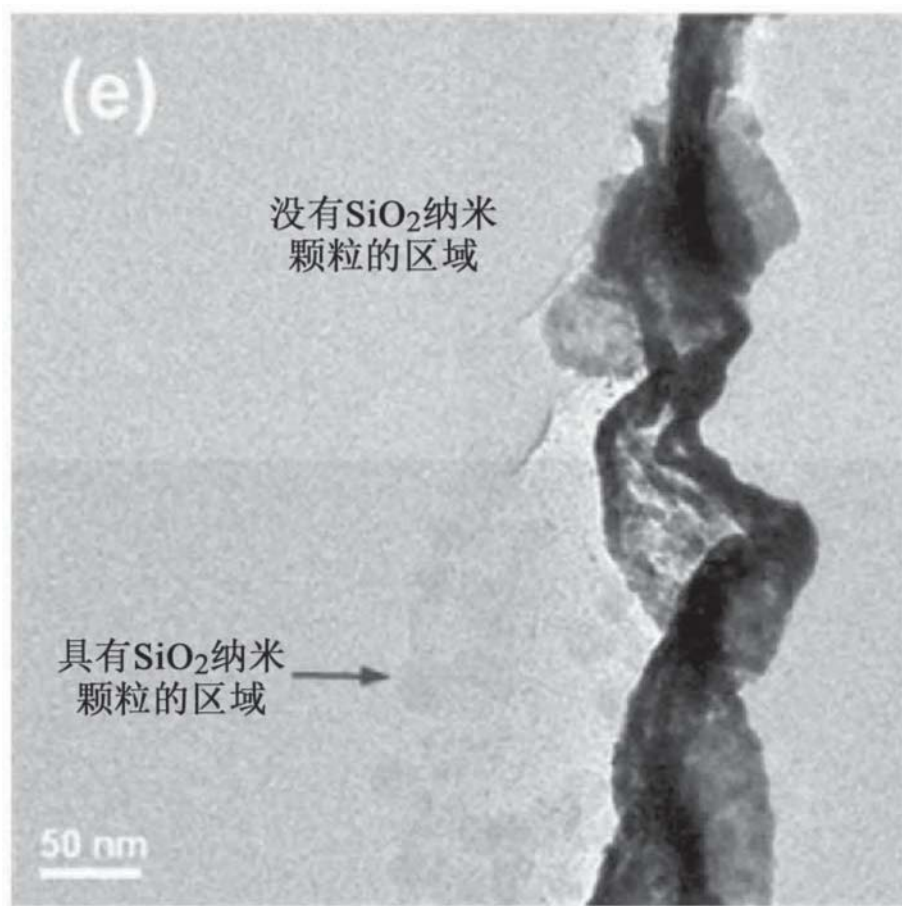


图23E

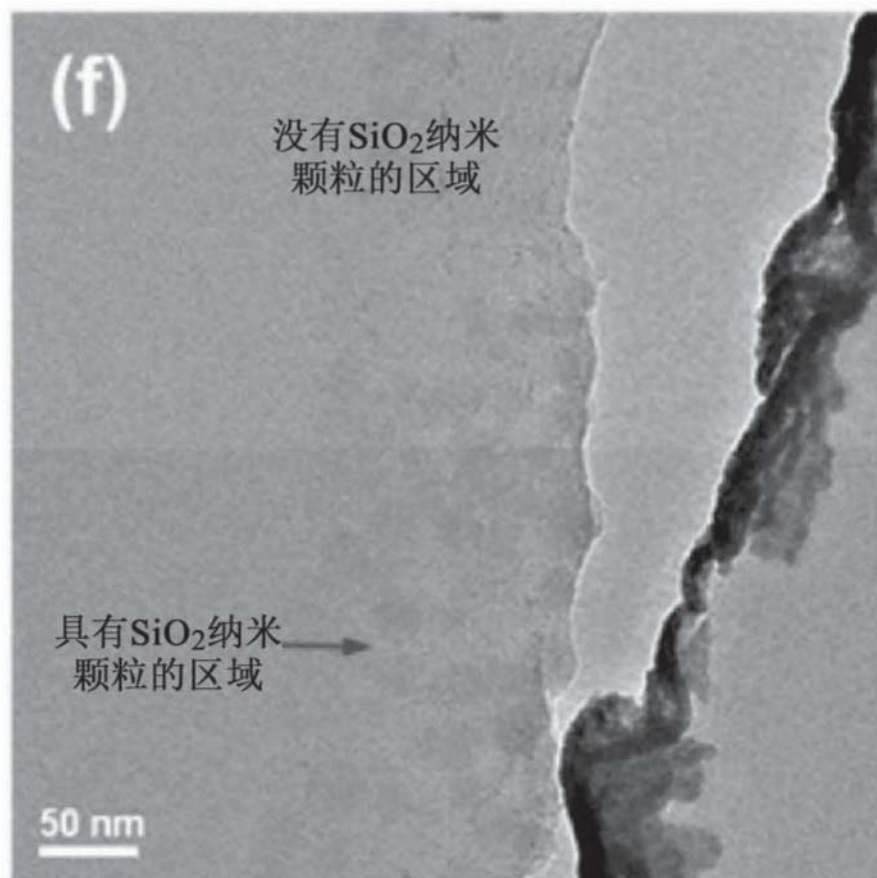


图23F

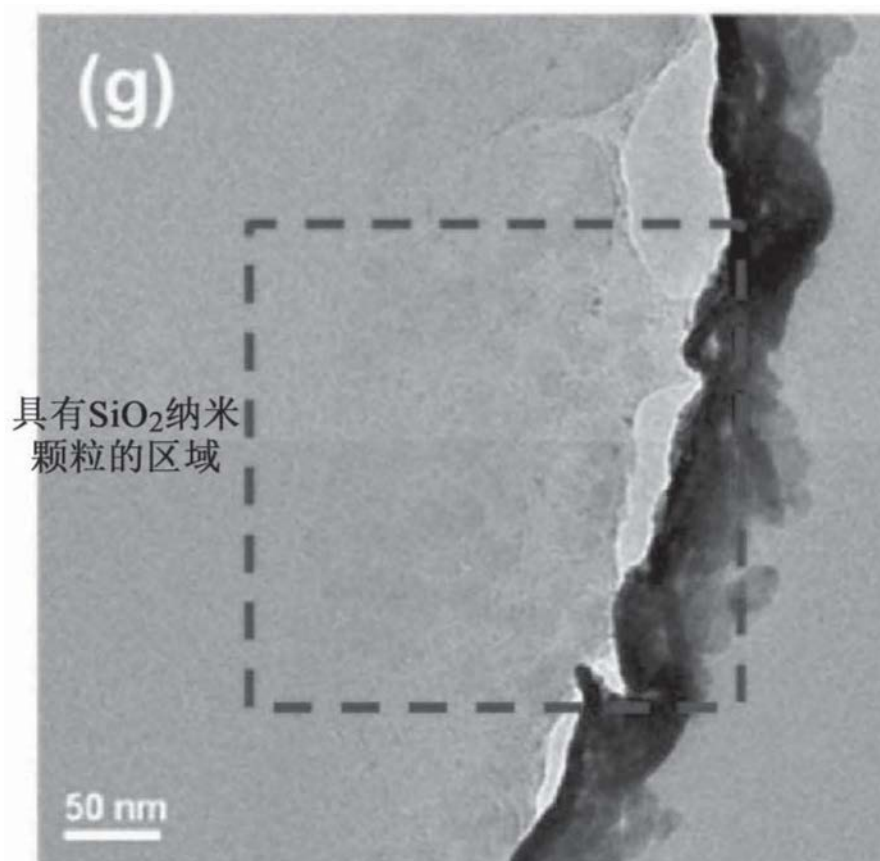


图23G

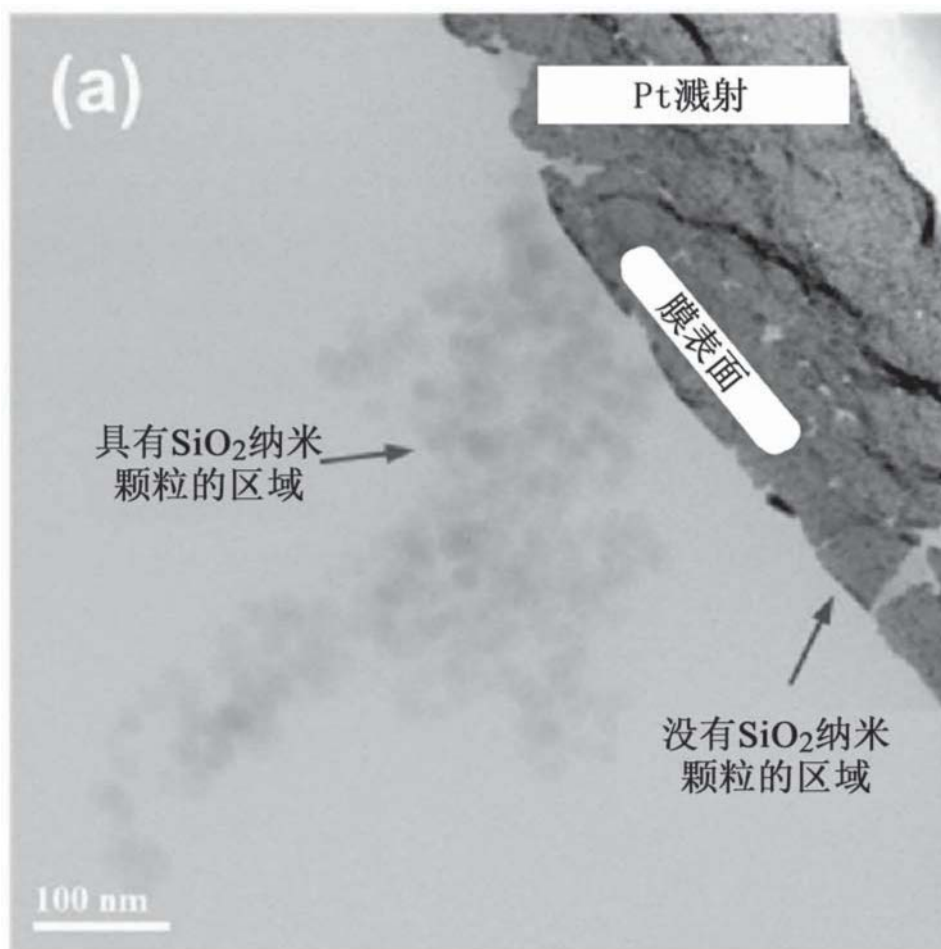


图24A

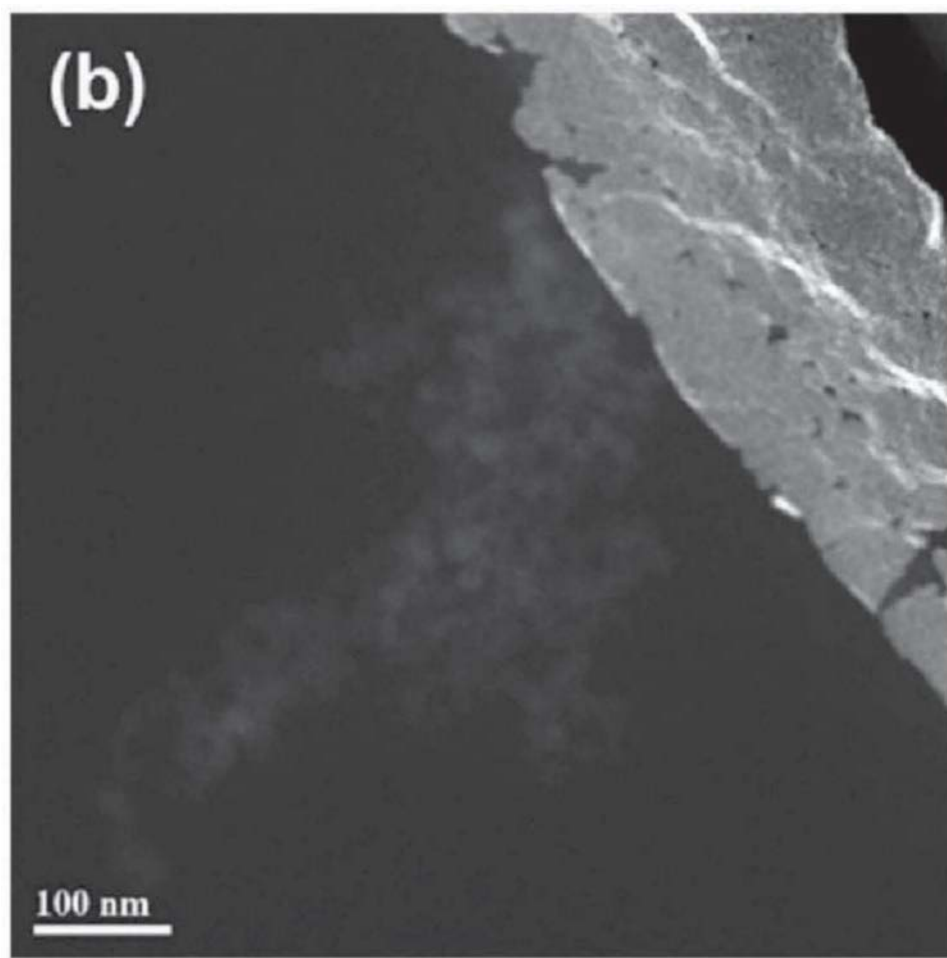


图24B

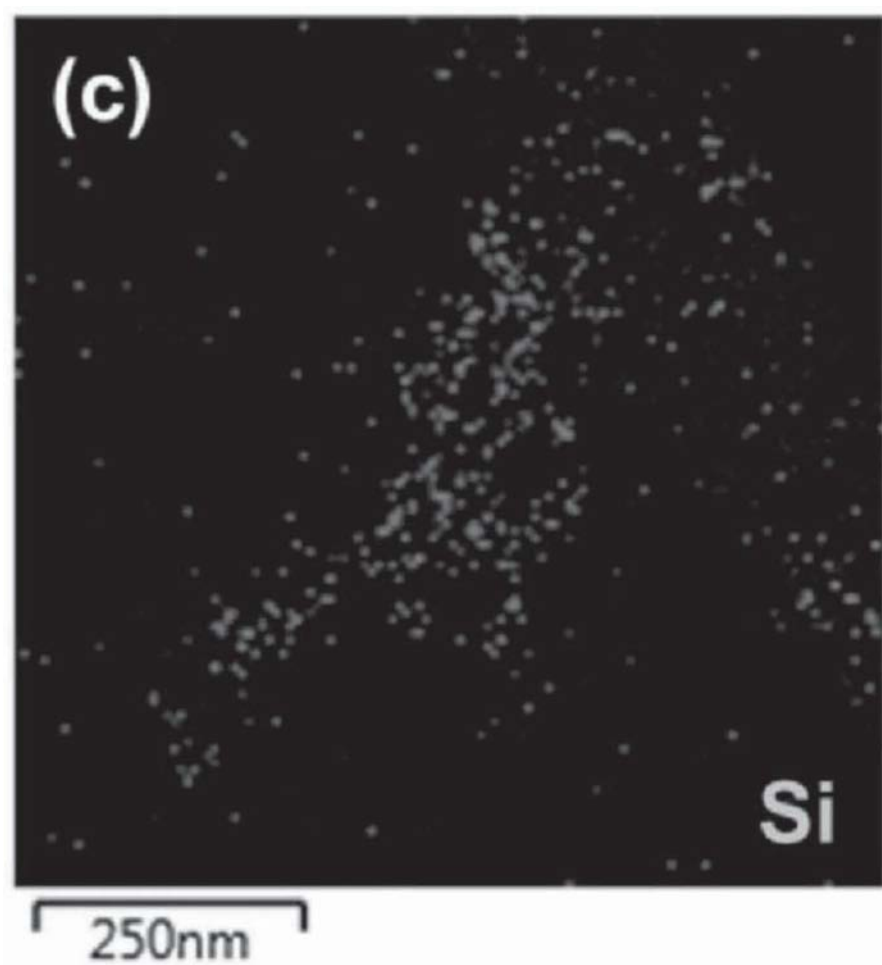


图24C

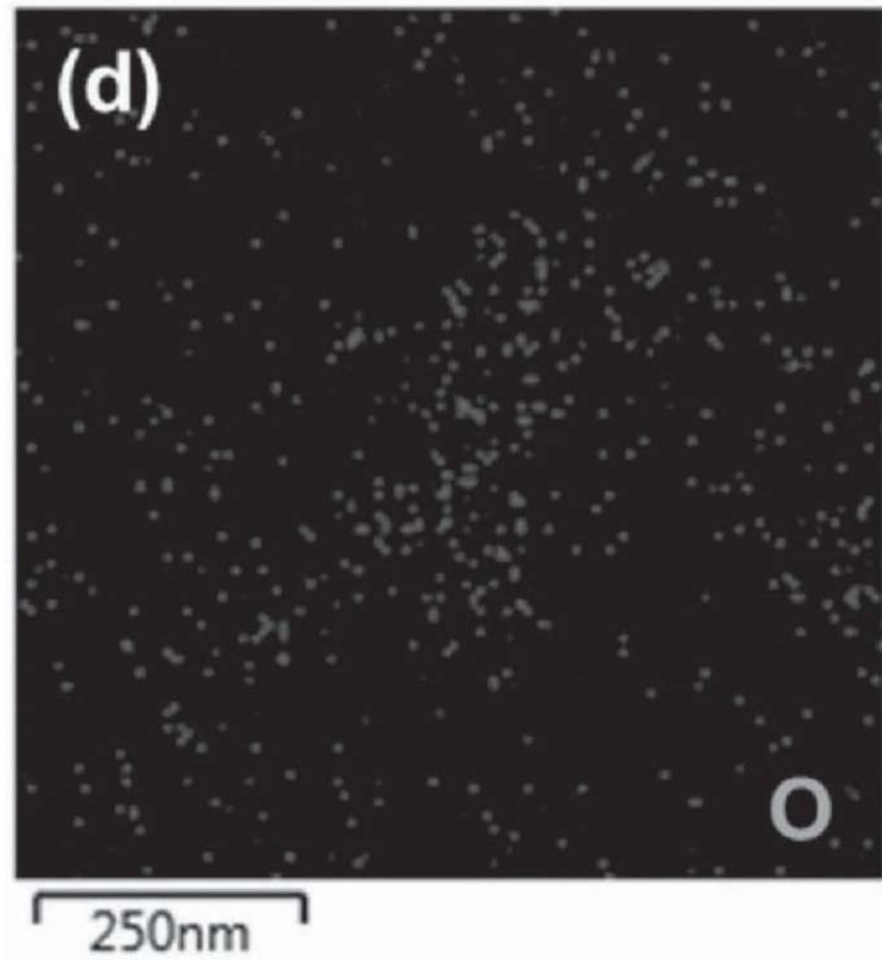


图24D

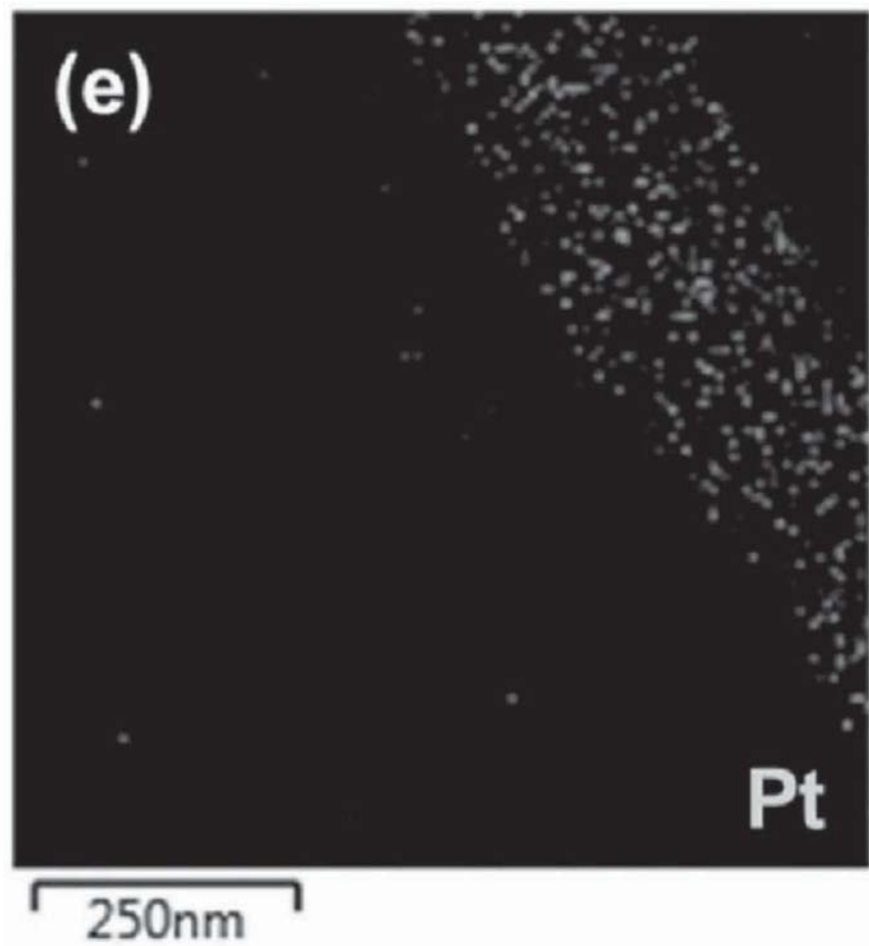


图24E