



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101203378 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200680006534. 9

(22) 申请日 2006. 01. 27

(30) 优先权数据

60/648, 327 2005. 01. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 08. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/003120 2006. 01. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/081512 EN 2006. 08. 03

(73) 专利权人 杂混复合塑料公司

地址 美国密西西比

(72) 发明人 J·D·利希特汉 J·J·施瓦博

安以中 W·雷纳斯

(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 陈季壮

(51) Int. Cl.

B32B 9/04 (2006. 01)

B05D 3/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0260085 A1, 2004. 12. 23, 说明书第

13-101 段.

US 2004/0260085 A1, 2004. 12. 23, 说明书第
13-101 段.

US 2002/0052434 A1, 2002. 05. 02, 说明书第
9 段.

US 5484867 A, 1993. 01. 16, 全文.

US 5891930 A, 1999. 04. 06, 全文.

US 6057256 A, 2000. 05. 02, 全文.

US 2004/0170694 A1, 2004. 09. 02, 全文.

US 2005/0010012 A1, 2005. 01. 13, 全文.

US 6838508 B2, 2005. 01. 04, 全文.

审查员 张广宇

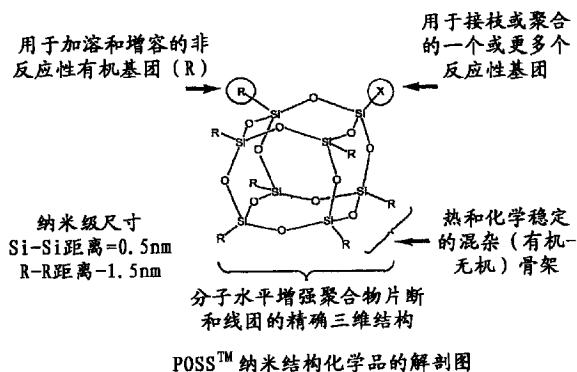
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54) 发明名称

用多面体低聚倍半硅氧烷硅烷醇表面改性

(57) 摘要

由多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 试剂和树脂开发了具有改进的疏水性、热稳定性、硬度和耐久性的纳米增强的涂层。POSS 试剂的纳米级尺寸和混杂 (有机 / 无机) 组成尤其可用于涂布由矿物、金属、玻璃和聚合物材料衍生的填料。



1. 一种改进选自沸石、合成和天然硅酸盐、二氧化硅、氧化铝、矿物、天然和人造纤维、玻璃和金属纤维的基底的物理性能的方法,该方法包括用纳米结构的化学品涂布基底,所述纳米结构的化学品选自具有式 $[(\text{RSiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_m]_{\Sigma\#}$ 的多面体低聚倍半硅氧烷,其中符号 m 和 n 是指组合物的化学计量量,符号 Σ 表示形成纳米结构的组合物,符号 $\#$ 是指在纳米结构内包含的硅原子数, $\#$ 的数值是 $m+n$ 之和, m 、 n 和 $\#$ 是整数 1-1000, R 是直链脂族烃,且 $x = \text{OH}$,并且其中纳米结构的化学品改进基底的物理性能,所述物理性能选自当基底用作填料时 (a) 降低的基底湿气吸收性和 (b) 提高的与聚合物的相容性。

2. 权利要求 1 的方法,其中用纳米结构的化学品的混合物涂布基底。
3. 权利要求 1 的方法,其中纳米结构的化学品插入基底。
4. 权利要求 1 的方法,其中纳米结构的化学品使基底分层。
5. 权利要求 1 的方法,其中使用无溶剂的技术涂布基底。
6. 权利要求 5 的方法,其中无溶剂的技术是熔融状态加工。
7. 权利要求 1 的方法,其中使用溶剂辅助的技术涂布基底。
8. 权利要求 7 的方法,其中溶剂辅助的技术选自喷涂、流涂和混合加工技术。
9. 权利要求 1 的方法,其中使用超临界流体辅助的技术涂布基底。
10. 权利要求 9 的方法,其中超临界流体辅助的技术包括喷涂、流涂和混合加工技术。
11. 权利要求 1 的方法,其中纳米结构的化学品反应性键合到基底上。
12. 权利要求 1 的方法,其中纳米结构的化学品非反应性结合到基底上。

用多面体低聚倍半硅氧烷硅烷醇表面改性

[0001] 本申请要求 2005 年 1 月 27 日提交的美国临时申请序列号 60/648327 的权益。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明一般地涉及具有改进的疏水性、热稳定性、硬度和耐久性的纳米增强的涂层。

[0004] 增容不同材料之间界面的技术存在重要的机遇。聚合物尤其利用宽泛的各种无机材料作为填料赋予最终组合物所需的电、热、机械和其它物理性能。聚合物的烃组合物常常使得它们与大多数填料体系的无机组合物不相容。(聚合物包括脂族、烯属、芳族和杂官能团体系(代表性实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚醚、聚酰亚胺、环氧化物、丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂、聚硫醚、聚砜、聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺))。还包括所有组的聚合物,例如玻璃、半晶、晶体和弹性体。(代表性填料包括诸如层状硅酸盐、粘土、碳酸钙、滑石、硅灰石、硅藻土、高岭土、ATH(三水合氧化铝)、蛭石、重晶石、玻璃、金属、金属氧化物和木材)。常见的实践是用表面活性剂和硅烷偶联剂处理粒状填料的表面,以促进这些不同的材料类型之间的表面相容性。这一实践的延伸是在矿物和合成硅酸盐的坑道(gallery)层中已经利用硅烷和表面活性剂作为分层剂。(矿物和合成硅酸盐包括膨润土、锂蒙脱石、蒙脱石)。这种表面内部和外部的表面改性的目标是,膨胀在相邻的硅酸盐片之间的间距,并增容其内部表面与聚合物,从而既改进其分散,又改进增强特征。

[0005] 现有技术的说明

[0006] 尽管现有技术证明对于许多工业应用来说是满意的,但现有技术局限于其增容表面与离散和界限分明(well-defined)的微观结构形貌的能力。这种控制是理想的,因为它将提供表面设计和功能的合理控制。此外,它将提高表面对改进的粘结、可靠度和耐染色剂进攻和因存在界限分明的纳米形貌破坏的适应力。在纳米级水平(十亿分之一米的特征)下增容宏观表面(百万分之一米的特征)是理想的,这是因为它提供增加的特征细节、耐久性和在多种长度规模下增强聚合物链。现有技术提供这种优点的局限直接来自于一旦将表面改性剂置于填料或表面上,则无法控制表面改性剂的表面组装和结构。此外,常规的表面活性剂处理剂有限的热稳定性是降低粘土基纳米复合材料的热与机械性能的关键因素。

[0007] 本发明公开了纳米结构的混杂的“有机-无机”化学品作为内部和外部的表面处理剂和宏观填料的分层剂的用途。采用纳米结构的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS和球状硅氧烷)的现有技术报道了它们作为防腐蚀材料的用途,但没有提及它们在复合材料、纳米复合材料或填料技术内的应用和功效,在所述技术中将利用它们的纳米级尺寸、混杂组成和界面增容性能来改进物理性能。参见,美国专利 No. 5888544。

[0008] 发明概述

[0009] 由多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)试剂和树脂开发了具有改进的疏水性、热稳定性、硬度和耐久性的纳米增强的涂层。带有硅烷醇的 POSS 试剂尤其可用于涂布由矿物、金属、玻璃和聚合物材料衍生的填料。POSS 试剂的纳米级尺寸和混杂(有机/无机)组成在改进宏观和纳米级粒状填料与宽泛范围的不同材料,其中包括聚合物、生物、烃和含水体系的相容性方面高度有效。

[0010] 优选的涂布剂利用 POSS- 硅烷醇、POSS- 烷氧化物、POSS- 氯化物和 POSS- 盐。最理想的是, 含官能化杂片段组成的 POSS 纳米结构, 满足化学式 $[(\text{RSiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_m]_{\Sigma \#} (m, n, \# = \text{偶数和奇数整数 } 1-1000; R = \text{烃, 硅烷或甲硅烷氧基}; X = \text{OH, Cl, OR})$ 。最优选的涂布方法包括无溶剂的喷涂、火焰涂喷、熔体流动和汽相淀积。这些方法是有利的, 因为它们没有产生、没有利用挥发性有机化学品, 因此没有排放物。或者, 可利用常规的溶剂基施涂方法且包括旋涂、浸涂、上漆和喷涂。

[0011] POSS 试剂和树脂体系也理想地用于层状硅酸盐的分层和用于填料 (其中包括粘土、碳酸钙、滑石、硅灰石、硅藻土、高岭土、ATH (三水合氧化铝)、蛭石、重晶石、玻璃、金属、金属氧化物和木材) 的增容。所得 POSS 改性的填料显示出改进的疏水性、改进的分散性和流变学性、阻燃性和折射指数。这种微观和纳米级填料的 POSS 改性提供具有多等级增强 (宏观到纳米级) 能力的这种填料, 并进而能改进热塑性或热固性树脂体系的热、机械、透气性和其它物理性能, 所述体系在电子、医疗器件、运动物品和航空中作为涂层和结构组件具有重要的功效。

[0012] 本发明叙述了纳米结构的 POSS 化学品作为表面处理剂的用途, 用于在宏观和纳米级的填料和表面上引入纳米级的表面特征。通过 POSS 试剂提供的纳米级表面特征进一步起到增容这些填料与在聚合物体系内存在的纳米级长度等级的作用, 在聚合物涂层、复合材料和纳米复合材料内提供多等级的增强水平。可使用所有常规的涂布技术, 其中包括淤浆、旋涂、上漆、喷涂、流涂和汽相淀积, 施涂 POSS 表面改性剂。POSS 表面改性剂容易获自于商业的硅烷原料。优选的结构和组成满足化学式 $[(\text{RSiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_m]_{\Sigma \#} (m, n, \# = \text{偶数和奇数整数 } 1-1000; R = \text{烃, 硅烷或甲硅烷氧基}; X = \text{OH, Cl, OR})$ 的官能化组成。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1 示出了 POSS 纳米结构的化学品的解剖图。

[0015] 图 2 示出了作为单层 (左) 施涂到表面上的常规硅烷和作为单层施涂的纳米结构的偶联剂的物理尺寸的关系。

[0016] 图 3 示出了通过 POSS 表面改性宏观表面提供的多长度等级的增强 (纳米-宏观)。

[0017] 图 4 示出了结构示意图; 对于 POSS 硅烷醇偶联剂来说, R 可以是适合于偶联到聚合物上的官能化基团。

[0018] 图 5 示出了纳米结构的表面改性剂的实例, 其中包括 POSS- 单、二-和三-硅烷醇; POSS- 硅氧化物; 氯化物; 和 POSS- 树脂。

[0019] 图 6 示出了通过 POSS 代表性插层 / 分层两片硅酸盐片。

[0020] 图 7 示出了钾蒙脱石 (MMT) 和用 POSS 硅烷醇分层的 MMT 的选择 X- 射线衍射最大值。

[0021] 纳米结构的代表化学式的定义

[0022] 为了理解本发明的纳米结构的化学组合物的目的, 以下定义了多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 和多面体低聚硅酸盐 (POS) 纳米结构的代表化学式:

[0023] 对于杂片段组合物, $[(\text{RSiO}_{1.5})_n(\text{R}'\text{XSiO}_{1.5})_m]_{\Sigma \#} (其中 R \neq R')$

[0024] 对于官能化杂片段组合物, $[(\text{RSiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_m]_{\Sigma \#} (其中 R 可以相同或不同)。$

[0025] 在所有上述化学式中, R = 有机取代基 (H; 甲硅烷氧基; 可另外含有反应性官能度, 例如醇、酯、胺、酮、烯烃、醚、氯化物的环状或直链脂族、芳族或硅氧化物基)。X 包括, 但

不限于, OH、Cl、Br、I、烷氧化物 (OR)、乙酸酯 (OOCR)、过氧化物 (OOR)、胺 (NR₂)、异氰酸酯 (NCO) 和 R。符号 m 和 n 是指组合物的化学计量量。符号 Σ 表示形成纳米结构的组合物, 和符号 # 是指在纳米结构内包含的硅原子数。# 的数值通常是 m+n 之和。应当注意, Σ # 不当被混淆为测定化学计量量的倍率, 因为它仅仅描述了体系总的纳米结构特征 (aka 笼的尺寸)。

[0026] 通过下述特征来定义纳米结构的化学品。它们是单分子且组成上不是分子的不变组装。它们拥有多面体几何形状和明确的三维形状。簇是良好的实例, 而平面烃、枝状体和粒状物不是。它们具有范围为约 0.7nm-5.0nm 的纳米级尺寸。因此, 它们比小分子大, 但比大分子小。它们具有系统化学, 能控制立体化学、反应性及其物理性能。

[0027] 优选实施方案的详细说明

[0028] 图 1 示出了基于被称为多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 的一组化学品的纳米结构的结构表示。

[0029] 其特征包括独特的混杂 (有机-无机) 组合物, 其拥有陶瓷 (热和氧化稳定性) 与聚合物 (加工性和韧度) 二者的许多理想的物理特征。另外, 它们拥有通过增容的有机基团 R 和反应性基团 X 在外部覆盖的无机骨架, 其中 R = 有机取代基 (H; 甲硅烷氧基; 可另外含有反应性官能度, 例如醇、酯、胺、酮、烯烃、醚、卤化物的环状或直链脂族、芳族基团)。X 包括, 但不限于, OH、Cl、Br、I、烷氧化物 (OR)、乙酸酯 (OOCR)、过氧化物 (OOR)、胺 (NR₂)、异氰酸酯 (NCO) 和 R。与周围基团偶联的这一无机骨架结合形成化学精确的立方体状结构单元, 当施涂到表面上时, 它提供规则和界限分明的表面形态。

[0030] 通过纳米结构的表面改性剂提供的尤其有利的特征是, 相对于以假设的单层方式施涂的相当的硅烷偶联剂提供的覆盖率相比, 单一的分子能提供 5 倍的表面积覆盖率。在图 2 的实施例中利用的尺寸取自其中 R = 环己基的体系的单晶 X-射线数据并支持这一论述。

[0031] 当施涂到宏观表面 (纤维、填料、粒状物等) 或纳米级表面 (纳米颗粒、填料) 二者上时, POSS 化学品提供真实的纳米级的表面形态。取决于表面键合位点的数量, POSS 笼本身以规则的图案在表面上组装, 提供纳米结构单元的规则图案。我们已发现, POSS-硅烷醇是用作表面改性剂的最成本有效且可提供的实体。POSS-硅烷醇也是优选的, 因为它们容易与其它极性表面基团 (例如, Si-OH) 反应, 与表面形成热稳定的硅-氧键。报道了在各种表面上的 POSS-巯基和 POSS-硅烷的组件。

[0032] 使用 POSS-巯基体系的表面改性表明在辅助填料分散和改进其界面相容性两方面是有利的。当施涂到表面上时, 纳米结构的化学品还提供多个长度等级增强的优点。图 3 所示的实施例是宏观填料表面的示意图 (用纳米尺寸为 10^{-9} 米的 POSS-表面改性剂改性的毫米-微米尺寸 (10^{-3} - 10^{-6} 米))。按照这一方式改性的填料 (或纤维) 能提供宏观增强 (借助粒度) 和借助 POSS 表面处理剂的纳米级增强。

[0033] POSS-硅烷醇作为表面改性剂的额外优点来自于它们没有排放的事实。当与常规的硅烷和有机基表面活性剂相比时, 纳米级尺寸的 POSS-硅烷醇使得它们不具有挥发性。POSS-硅烷醇固有的稳定性是独特的, 因此不需要就地生产且没有释放挥发性有机组分, 例如醇或酸, 而这在键合并粘合常规的硅烷偶联剂到表面上之前是必需发生的。因此, POSS-硅烷醇因其挥发性较低和无排放的加工优点导致还不那么可燃。

[0034] POSS-硅烷醇还能通过在笼上直接掺入反应性基团（例如，乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酸基等），一起化学偶联两种不同的材料类型（图 4）。这一能力类似于硅烷偶联剂所提供的广泛已知的能力。

[0035] 用纳米结构的 POSS-硅烷醇表面改性

[0036] 纳米结构的化学品是全球纳米技术趋势的一部分（较小、较便宜且分子控制），它直接影响商业和商业产品的所有方面。

[0037] 改性纤维和矿物粒状物的简单和成本有效的方法是施涂纳米结构的化学品到这些宏观增强剂的表面上。这一方法类似于用有机基硅烷、偶联剂、铵盐或其它表面改性剂涂布表面。然而，用纳米结构的化学品表面改性在促进相容性、延迟湿气，以及在控制涂层结构（它最终改进涂层的耐久性和可靠度）方面更加有效。

[0038] 开发了许多 POSS 单体和试剂用于表面改性目的。这种体系可被视为常规硅烷偶联剂的纳米结构的类似物（图 5）。

[0039] POSS 表面改性剂可借助溶液加工、熔体喷涂或汽相淀积，施涂到矿物、玻璃、金属、陶瓷和聚合物表面上。在每一 POSS 体系上的极性基团（例如，硅烷醇、硅烷、烷氧基等）提供固定到填料表面上的化学点，同时在纳米结构上的其余有机基团使得表面疏水并在填料和聚合物基质之间提供相容性（参见图 2 和 3）。另外，这种处理过的填料的表面适合于与聚合物基质在纳米级的水平下相互作用，并进而提供聚合物链的纳米级以及宏观增强。与常规的宏观增强相比，所得多等级的增强提供较宽的功能和价值。

[0040] 用 POSS 技术处理金属表面表明，甚至在升高的温度下，提供优良的耐腐蚀性，同时用 POSS 处理矿物表明降低湿气吸收并改进其分散质量。

[0041] 常规的硅烷偶联剂（例如， RSiX_3 ）典型地拥有一个 R 基且含有对水解敏感的三个官能度（例如， $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$ ）。通常以单层形式描述偶联剂的表面覆盖率，但事实表明，从稀释至 0.25% 的溶液中施涂的偶联剂能沉积可最多 8 层厚的表面涂层。还已知在与待涂布的表面粘结之前，这种偶联剂必需通过水解成中间硅烷醇物种（例如， $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ）来活化。这种活化工艺导致省去有害的挥发性有机组分，例如 HCl 和甲醇。与常规的“小分子”技术相比，纳米结构的偶联剂提供显著的优点。图 2 提供了“硅烷聚合物”的物理尺寸与纳米结构的偶联剂的物理尺寸的比较。根据各自覆盖的面积比较，显然的是，相对于常规的硅烷单层，纳米结构的偶联剂提供大得多的疏水性和增加的表面覆盖率。

[0042] 额外的优势包括下述事实：可实现更加规则的表面覆盖率，条件是与通过多层多官能团硅烷产生的无规结构相反，纳米结构具有界限分明的多面体结构。此外，POSS 纳米结构不要求通过水解活化，这是因为 POSS-硅烷醇空气稳定，具有无限的货架寿命，且可直接与待处理的表面反应。由使用纳米结构的 POSS 硅烷偶联剂获得的其它所需的特征包括能改变在纳米结构上的增容 R 基与树脂基质的溶解度特征相匹配。另外，可用无溶剂的方式施涂 POSS-硅烷醇体系，且该体系不含挥发性的有机组分（VOC），从而没有排放和暴露于常规偶联剂内存在的 VOC 下。

[0043] 表 1 相对于纳米结构的 POSS 偶联剂，常规的硅烷偶联剂的比较概述

[0044]

特征	常规的偶联剂	POSS™ 偶联剂
覆盖比	0.3	3
要求活化	是	否

施涂方法	纯或溶液	纯、熔融或溶液
挥发度 /VOC	高	0VOC
对基质的适应性	适中	高同时可适应于填料
成本	中等 - 低	中等 - 低

[0045] 用 POSS 化学品插层 / 分层

[0046] POSS 试剂和分子二氧化硅也可用于涂布矿物,和尤其层状硅酸盐的内部表面。当作为涂层施涂到矿物或其它多孔材料上时,POSS 物体可有效地赋予矿物对选择性实体的较大相容性并引出气体和其它分子,例如溶剂、单体和聚合物。在类似的能力下,POSS- 硅烷醇和非反应性分子二氧化硅二者均可进入层状硅酸盐的内部坑道内,并同时充当坑道的间隔剂和增容剂,以便通过可聚合的单体和聚合物链赋予这种材料对插层和分层较大的亲和力(图 6)。这种提供的相容性直接来自于位于 POSS 笼的每一角落上的有机 R 基的增容影响。这些 R 基能增容的能力直接来自于相似相溶原理。这一基本的原理简单地说明了类似组成(或化学势)的物质比不同的组成(化学势)更加相容。因此,通过合适地匹配在 POSS- 笼上的 R 取代基与聚合物链的烃组成,POSS 可有机改性硅酸盐和其它类似的材料,并进而增容它们与有机组合物。

[0047] 通过 X- 射线衍射实验来证明 POSS- 硅烷醇有效地插层层状硅酸盐并最终分层的能力。X- 射线衍射技术提供层叠的硅酸盐片之间层间距的灵敏量度。图 7 示出了相对于钾蒙脱石和用两种不同的 POSS- 三硅烷醇涂布的这一相同的蒙脱石的强度水平,所作的入射的 X- 射线角的图表。

[0048] 对于蒙脱石(MMT)来说,未处理的衍射最大值对应于 7.14 的 2θ 值,这与 12.4 埃的坑道间距有关。用化学式 $[(\text{EtSiO}_{1.5})_4(\text{Et}(\text{OH})\text{SiO}_{1.0})_3] \Sigma_7$ (乙基 T7) 或 $[(\text{i-BuSiO}_{1.5})_4(\text{i-Bu}(\text{OH})\text{SiO}_{1.0})_3] \Sigma_7$ (异丁基 T7) 的 POSS 硅烷醇处理 MMT 导致这一最大值偏移到 5.94 的较低 2θ 值(乙基 T7) 和 5.86 的 2θ 值(异丁基 T7),这分别对应于 14.96 埃和 15.10 埃的坑道之间的间距。

[0049] 考虑到 $[(\text{EtSiO}_{1.5})_4(\text{Et}(\text{OH})\text{SiO}_{1.0})_3] \Sigma_7$ 和 / 或 $[(\text{i-BuSiO}_{1.5})_4(\text{i-Bu}(\text{OH})\text{SiO}_{1.0})_3] \Sigma_7$ 纳米结构的近似尺寸为约 14 埃,因此可证明因在坑道内存在 POSS 导致在蒙脱石的硅酸盐层之间的坑道间距增加。位于坑道内的 POSS 键合到含硅酸根和钾 / 钠抗衡阳离子二者的内表面上,注意一旦坑道层分离到这一程度,则带有非硅烷醇的 POSS 实体还可物理地进入坑道内,但没有键合到内表面上。化学式 $[(\text{RSiO}_{1.5})_n] \Sigma_{\#}$ 的 POSS 分子二氧化硅和 POSS- 单体是这种非键合的穿透剂 / 分层剂的实例。对于乙基 T7 体系,位于 $2\theta = 8.72$ (乙基 T7) 和对于异丁基 T7 体系, $2\theta = 8.65$ (异丁基 T7) 处的额外的衍射最大值表明这些 POSS- 硅烷醇还存在于蒙脱石片的外部边缘和表面上。

[0050] 施涂和加工方法

[0051] POSS- 硅烷醇、分子二氧化硅和 POSS- 树脂自然地以低和高熔点的固体和油形式存在。它们还在宽范围的常见溶剂内显示出高的溶解度,所述常见溶剂包括芳烃、烃、卤化体系,和含苯乙烯、丙烯酸类、环张紧与未张紧的烯烃、glycidal、酯、醇和醚的各种有机单体。它们熔融和溶解的能力使得它们能使用所有常规的涂布技术,其中包括淤浆、旋涂、湿气、喷涂、流涂和汽相淀积施涂。

[0052] 典型的溶剂辅助的施涂方法包括以 0.1wt% -99wt% 的水平在所需的溶剂内溶解 POSS 实体,然后将这一溶液与待涂布的材料或所需表面紧密接触。然后典型地通过蒸发

除去溶剂,然后可通过物理擦拭或者通过用额外的溶剂洗涤,从材料或表面上除去过量的 POSS。在表面上吸收的材料量随 POSS 组成、表面类型和施涂方法而变化。以下的表 2 示出了在各种材料表面上 POSS- 三硅烷醇的典型负载。

[0053] 表 2 在各种材料表面上各种 POSS- 硅烷醇的典型负载

[0054]

表面 / 材料	POSS TM - 三硅烷醇	涂布 wt %
二氧化硅	$[(\text{乙基 SiO}_{1.5})_4(\text{乙基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	96
	$[(\text{异丁基 SiO}_{1.5})_4(\text{异丁基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	69
	$[(\text{异辛基 SiO}_{1.5})_4(\text{异辛基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	62
滑石	$[(\text{乙基 SiO}_{1.5})_4(\text{乙基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	5
	$[(\text{异丁基 SiO}_{1.5})_4(\text{异丁基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	4
	$[(\text{异辛基 SiO}_{1.5})_4(\text{异辛基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	4
膨润土	$[(\text{乙基 SiO}_{1.5})_4(\text{乙基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	1
	$[(\text{异丁基 SiO}_{1.5})_4(\text{异丁基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	7
	$[(\text{异辛基 SiO}_{1.5})_4(\text{异辛基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	7
蒙脱石	$[(\text{乙基 SiO}_{1.5})_4(\text{乙基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	57
	$[(\text{异丁基 SiO}_{1.5})_4(\text{异丁基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	23
	$[(\text{异辛基 SiO}_{1.5})_4(\text{异辛基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	22

[0055] 表面涂布和提取研究

[0056] 一旦施涂到材料表面上,则证明 POSS- 硅烷醇显示出优良的粘合性和耐久性能。然而,可通过温和加热新鲜处理过的材料或表面来进一步提高粘合性。例如,认为在低至 120℃ 的温度下加热将通过加速极性表面基团与反应性硅-氧基的键接,从而提高 POSS- 硅烷醇的粘结。表 3 包含在热处理之前和之后用各种 POSS- 硅烷醇涂布的选择表面的提取数据。

[0057] 表 3 在各种材料表面上各种 POSS- 硅烷醇的典型负载水平

[0058]

表面 / POSS	在提取之后 保留的 wt %	在提取之后保留 的 wt % (热处理的)
二氧化硅 / $[(\text{异丁基 SiO}_{1.5})_4(\text{异丁基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	72	69
滑石 / $[(\text{异丁基 SiO}_{1.5})_4(\text{异丁基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	>1	4
膨润土 / $[(\text{异丁基 SiO}_{1.5})_4(\text{异丁基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	12	7
蒙脱石 / $[(\text{异丁基 SiO}_{1.5})_4(\text{异丁基 (HO)SiO}_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$	28	23

[0059] 实施例

[0060] 溶剂辅助的施涂方法。将异辛基 POSS- 三硅烷醇 (100g) 溶解在 400ml 二氯甲烷内。向这一混合物中添加 500g 蒙脱石。然后在室温下搅拌混合物 30 分钟。然后在真空下,除去挥发性溶剂并回收。还应当注意,超临界流体,例如 CO₂ 也可用作可燃烃溶剂的替代品。所得自由流动的固体然后可或者直接使用或者在使用之前,进行约 120℃ 的温和热处理。视

需要,然后用二氯甲烷漂洗热处理过的材料,以除去痕量的未键合的材料。

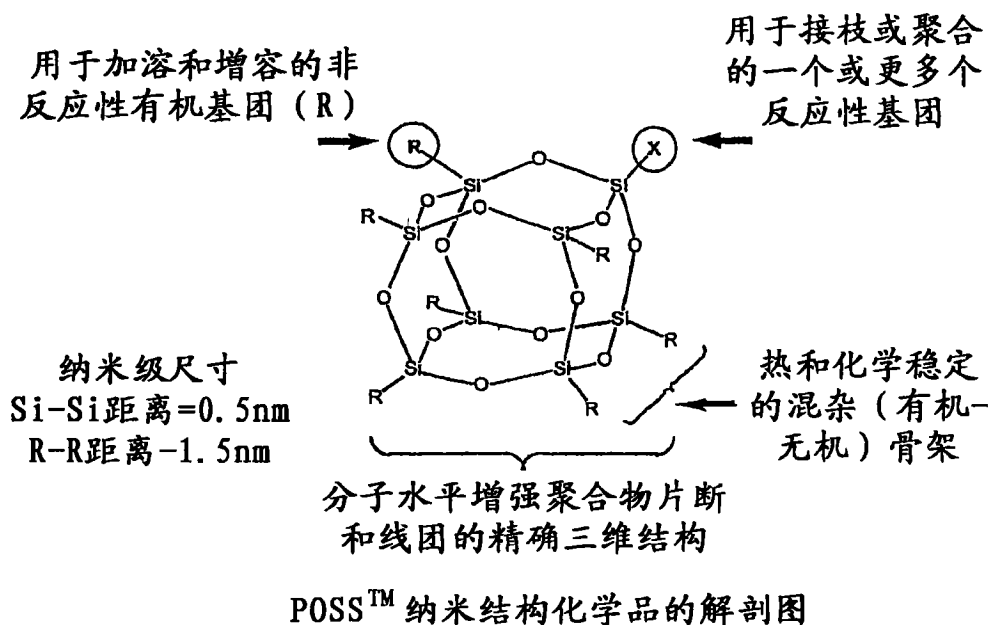
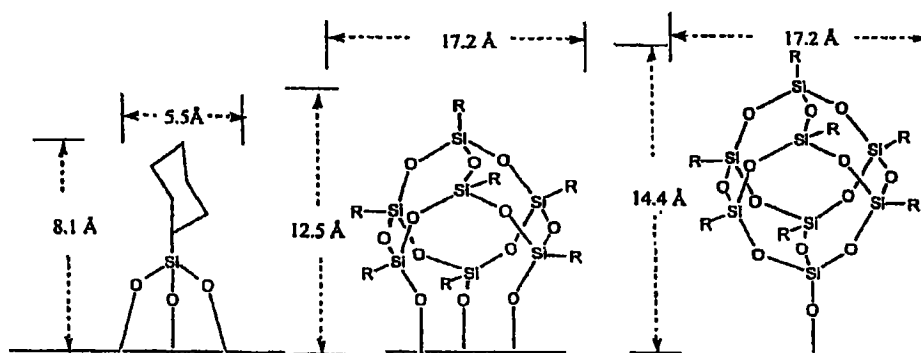
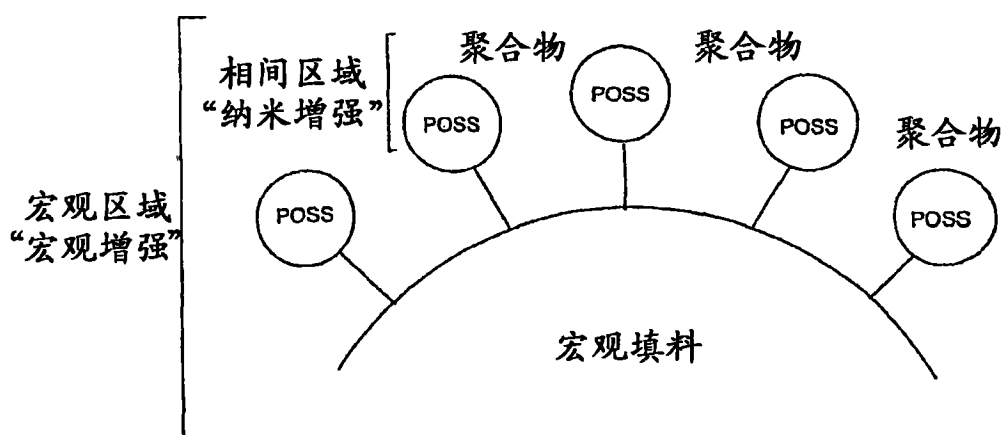


图 1



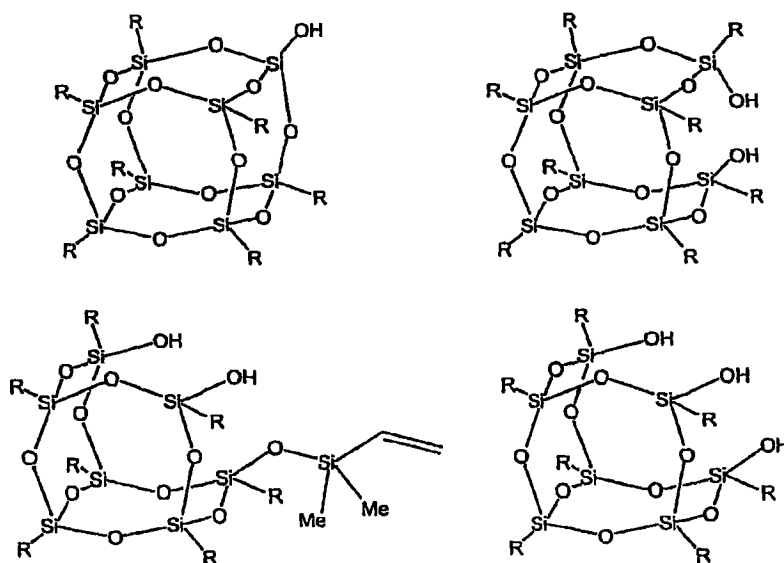
作为单层 (左) 施加到表面上的常规硅烷和
作为单层施加的纳米结构TM 偶联剂的物理尺寸关系

图 2



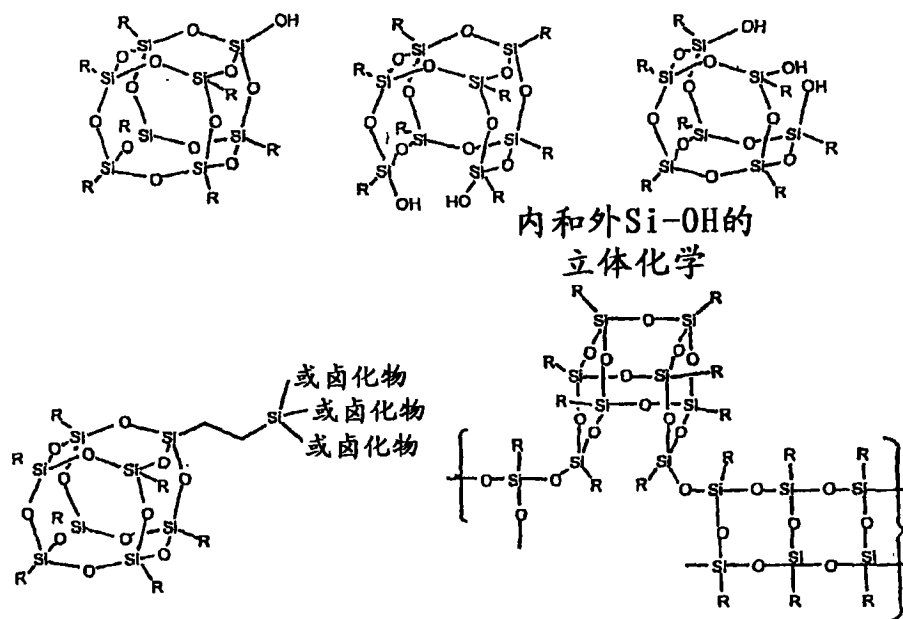
通过POSS-表面改性宏观表面提供的
多长度等级的增强（纳米-宏观）

图 3



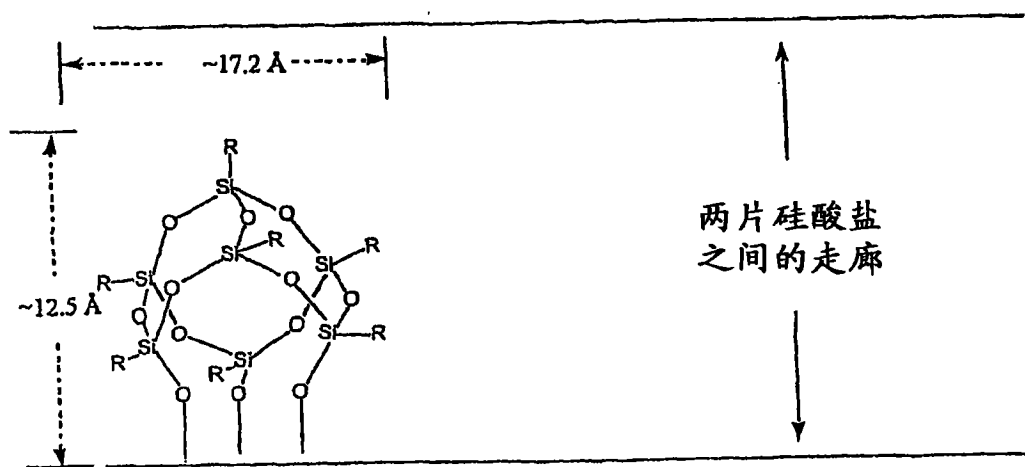
结构示意图和对于POSSTM-硅烷醇偶联剂来说，
R可以是适合于偶联到聚合物上的官能化基团

图 4



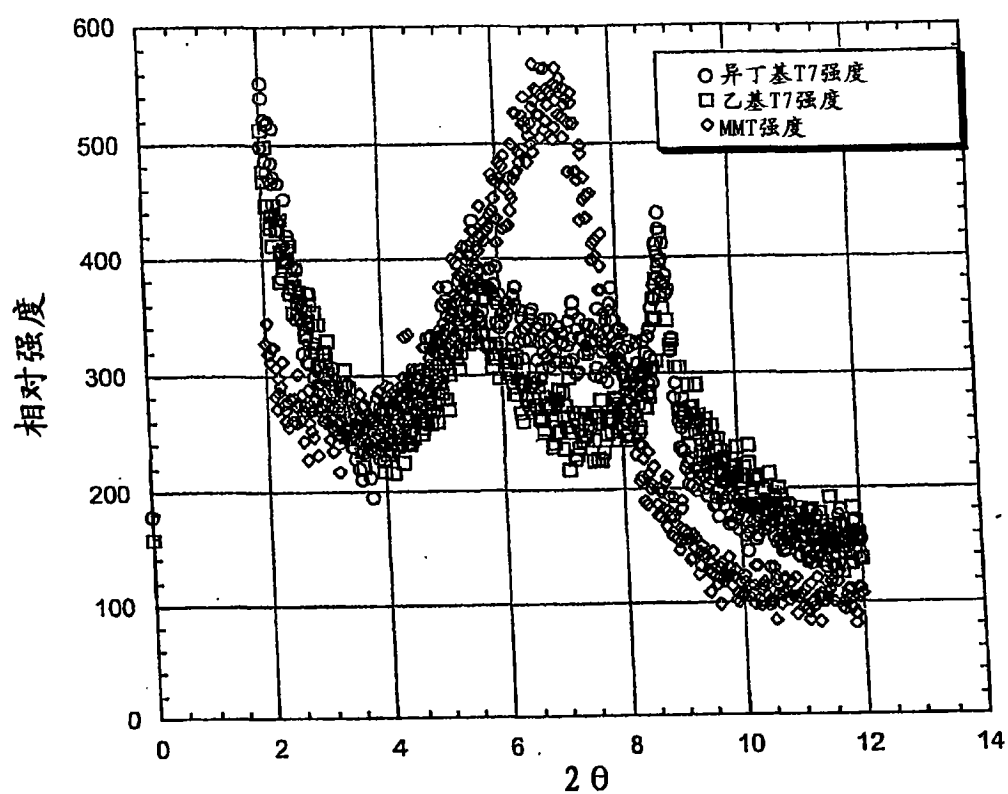
纳米结构TM表面改性剂的实例，其中包括POSS-一、二、三
硅烷醇，POSS-硅氧化物、卤化物和POSS-树脂

图 5



通过POSS两片硅酸盐片的代表性插入/分层

图 6



钾蒙脱石 (MMT) 和用POSSTM-硅烷的分层的MMT
的选择X-射线衍射最大值

图 7