



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102639623 A

(43) 申请公布日 2012.08.15

(21) 申请号 201080055289.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.12.13

*C08K 3/20* (2006.01)

(30) 优先权数据

*C08K 9/04* (2006.01)

61/287,531 2009.12.17 US

*C08L 63/10* (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.06.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/060082 2010.12.13

(87) PCT申请的公布数据

W02011/084380 EN 2011.07.14

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 威廉·J·舒尔茨 彼得·D·孔多

埃米莉·S·根纳

查德·A·哈拉德森

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

纳米方解石和乙烯基酯复合物

(57) 摘要

本发明描述包含分散在包含乙烯基酯的可固化树脂体系中的表面改性的纳米方解石粒子的组合物,以及采用这种组合物的涂层和纤维复合物。所述表面改性剂包含与方解石离子性缔合的结合基团,和与可固化树脂相容的增容性片段。所述表面改性剂还可以包含能够与所述可固化树脂体系反应的反应基团。还描述了制备纳米方解石复合物和涂布从这种纳米方解石复合物制备的纤维复合物的方法。

1. 一种组合物,其包含表面改性的纳米粒子,所述表面改性的纳米粒子包含方解石芯、并且分散在包含乙烯基酯树脂的可固化树脂体系中,其中所述表面改性的纳米粒子包含第一表面改性剂,所述第一表面改性剂包含增容性基团和与方解石离子性缔合的结合基团。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,根据溶解度参数程序测定,所述可固化树脂的溶解度参数与所述增容性基团的溶解度参数的差值不超过  $4\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ 。

3. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中,假设为富方解石表面并使用结合能计算程序计算,所述结合基团对方解石具有至少 0.50 电子伏特的结合能。

4. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中,通过方解石粒度程序测量,至少 90% 的所述方解石芯具有小于 400nm 的平均粒度。

5. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述可固化树脂体系还包含反应性稀释剂。

6. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述结合基团包括膦酸、磺酸、磷酸或它们的组合。

7. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述结合基团包括羧酸。

8. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述增容性基团包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚酯中的至少一种。

9. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述增容性基团包括聚醚胺。

10. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述第一表面改性剂为两性离子。

11. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述第一表面改性剂还包含能够与所述乙烯基酯树脂和所述反应性稀释剂中的至少一者反应的反应基团。

12. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,所述组合物还包含结合至所述方解石的第二表面改性剂,其中所述第二表面改性剂包含结合基团和能够与所述乙烯基酯树脂和所述反应性稀释剂中的至少一者反应的反应基团。

13. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中基于所述纳米粒子和所述可固化树脂体系的总重量计算,所述组合物包含至少 10 重量 % 的纳米粒子。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物包含不超过 2 重量 % 的溶剂。

15. 一种固化的组合物,所述组合物包含根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述乙烯基酯树脂被固化。

16. 根据权利要求15所述固化的组合物,其中所述第一表面改性剂与所述乙烯基酯树脂和所述反应性稀释剂中的至少一者反应。

17. 一种带涂层的制品,所述制品包含基底和结合至所述基底的至少一部分的根据权利要求15或权利要求16所述的固化的组合物。

18. 一种纤维复合材料,所述纤维复合材料包含根据权利要求1至14中任一项所述的组合物、并且包含增强纤维,其中所述增强纤维被所述组合物浸渍。

19. 根据权利要求18所述的纤维复合物,其中所述乙烯基酯树脂被固化。

## 纳米方解石和乙烯基酯复合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含分散在可固化乙烯基酯树脂中的表面-改性的纳米方解石粒子的组合物,以及采用这种组合物的涂层和纤维复合物。还描述制备乙烯基酯树脂中的纳米方解石复合物的方法。

### 背景技术

[0002] 已将含纳米粒子树脂用作涂层以及纤维复合物的浸渍树脂。一般来讲,与纯树脂相比,纳米粒子的添加提供了改善的强度-重量比。这些材料已用于广泛的应用,包括用于交通工具(如海洋凝胶涂层)和风轮机叶片的涂层,以及用于如体育用品、风轮机叶片和交通工具制造的复合物结构。

### 发明内容

[0003] 简而言之,在一个方面,本发明提供一种组合物,其包含分散在包含乙烯基酯树脂的可固化树脂体系中的表面改性的纳米粒子。该表面改性的纳米粒子包含方解石芯,并且该表面改性的纳米粒子包含第一表面改性剂,该第一表面改性剂包含增容性基团和与该方解石离子性缔合的结合基团。在一些实施例中,根据溶解度参数程序所确定,该可固化树脂的溶解度参数与该增容性基团的溶解度参数之间的差值不超过  $4\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ 。在一些实施例中,假设为富方解石表面并使用结合能计算程序计算,该结合基团对方解石具有至少 0.50 电子伏特的结合能。在一些实施例中,通过方解石粒度程序测量,至少 90% 的方解石芯具有小于 400nm 的平均粒度。在一些实施例中,该可固化树脂体系还包含反应性稀释剂。

[0004] 在一些实施例中,该结合基团包括膦酸、磺酸、磷酸、或它们的组合。在一些实施例中,该结合基团包括羧酸。在一些实施例中,所述增容性基团包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚酯中的至少一种。在一些实施例中,该增容性基团包括聚醚胺。

[0005] 在一些实施例中,该第一表面改性剂为两性离子。在一些实施例中,该第一表面改性剂还包含能够与乙烯基酯树脂和反应性稀释剂中的至少一者反应的反应基团。

[0006] 在一些实施例中,该组合物还包含结合至方解石的第二表面改性剂,其中该第二表面改性剂包含结合基团和能够与乙烯基酯树脂和反应性稀释剂(如果存在)中的至少一者反应的反应基团。在一些实施例中,该组合物包含基于纳米粒子和可固化树脂体系的总重量计的至少 10 重量%的纳米粒子。在一些实施例中,该组合物包含不大于 2 重量%的溶剂。

[0007] 在另一方面,本发明提供一种包含本发明组合物的固化的组合物,其中该乙烯基酯树脂被固化。在一些实施例中,第一表面改性剂与乙烯基酯树脂和反应性稀释剂(如果存在)中的至少一个反应。在一些实施例中,该固化的组合物结合至基底的至少一部分。

[0008] 在又一方面,本发明提供一种纤维复合物,其包含用本发明组合物浸渍的增强纤维。在一些实施例中,通过方解石粒度程序测量,至少 90% 的方解石芯具有小于 400nm 的平均粒度。在一些实施例中,该乙烯基酯树脂被固化。

[0009] 本发明的上述发明内容并非意图描述本发明的每一个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节也在下文说明中阐述。本发明的其他特征、目的和优点将从该说明和从权利要求书中显而易见。

### 具体实施方式

[0010] 一般来讲,本发明的组合物包含分散在包含乙烯基酯树脂的可固化树脂体系中的表面改性的纳米粒子。如本文所用,“树脂体系”是指反应或共反应以形成最终固化树脂的主要反应成分。本发明的树脂体系包含至少一种可固化乙烯基酯树脂、一种或多种额外的可交联树脂、和 / 或一种或多种反应性稀释剂。

[0011] 如本文所用,术语“乙烯基酯”是指环氧树脂与烯键式不饱和一元羧酸的反应产物。示例性环氧树脂包括双酚 A 二缩水甘油醚 (如 EPON 828, 得自 Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio)。示例性一元羧酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸。虽然这种反应产物为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,但在例如凝胶涂层工业中一贯使用术语“乙烯基酯”。(参见例如, Handbook of Thermoset Plastics (第二版), William Andrew Publishing, 第 122 页 (1998)。) 市售的乙烯基酯树脂包括以商品名 HETRON, DERAKANE 和 DERAKANEMOMENTUM 环氧乙烯基酯得自 Ashland, Inc. (Covington Kentucky) 的那些。

[0012] 一般来讲,乙烯基酯树脂既可溶于树脂体系的反应性稀释剂,也可与反应性稀释剂反应而形成共聚网。一般来讲,可以使用任何已知反应性稀释剂。示例性反应性稀释剂包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙基酯和氰尿酸三烯丙酯。

[0013] 本发明的表面改性的纳米粒子包含方解石芯和结合至该方解石的表面改性剂。方解石为碳酸钙的结晶形式 (即,方解石和其多晶型物霏石和球霏石)。碳酸钙通常形成很好地小平面的、柱状的或片状菱形晶体。然而,在一些情况下,碳酸钙可以形成高度各向异性的、不规则形状的晶体。

[0014] 在一些实施例中,例如,当使用含纳米方解石的树脂来生产纤维复合物时,可能有利的是通过纤维控制 (例如最小化或甚至消除) 纳米方解石的过滤。较大的粒子或粒子聚集体可以从树脂上过滤或分离,同时在制备连续纤维复合物的工艺中透高度压缩纤维阵列对混合物施压。这可以导致在整个最终复合物中粒子和树脂的不均一分布,导致降低的物理性质。在一些实施例中,至少 70% (如至少 75%) 的方解石芯具有小于 400nm 的平均粒度。在一些实施例中,至少 90% (在一些实施例中,至少 95%、或甚至至少 98%) 的方解石芯具有小于 400nm 的平均粒度。

[0015] 通常,本发明的表面改性剂至少包含结合基团和增容性片段:

[0016] Comp. Seg. - 结合基团;

[0017] 其中“Comp. Seg.”是指增容性片段。

[0018] 该增容性片段经选择而提高方解石纳米粒子与可固化树脂的相容性并最终提高这些纳米粒子在树脂中的分散性。一般来讲,增容性基团的选择取决于许多因素,包括可固化树脂的性质、纳米粒子的浓度和所需相容性的程度。对于乙烯基酯树脂体系,可用的增容剂包括聚环氧烷,如聚环氧丙烷、聚环氧乙烷以及它们的组合。其他可用的增容性片段包括聚酯和聚醚胺。

[0019] 在一些实施例中,增容性片段可以经选择而向含有表面改性的纳米粒子和可固化树脂的组合物提供正混合焓。如果混合焓是正性的,则纳米粒子在树脂中的分散性通常是稳定的。为确保正性混合焓,可以使增容性片段的溶解度参数与可固化树脂的溶解度参数匹配。在一些实施例中,可以选择材料以使得这些溶解度参数的差值不超过  $4\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ ,并且在一些实施例中,不超过  $2\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ ,如根据 Properties of Polymers; Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 第三版, D. W. Van Krevelen 编, Elsevier Science Publishers B. V., Chapter 7, 189-225 (1990), i. e., “the Solubility Parameter Procedure.” 测定。

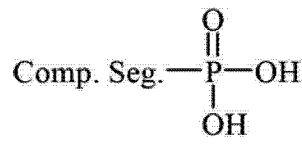
[0020] 已知用于测定诸如增容性片段或树脂之类材料的溶解度参数的若干方法。例如,可以在具有不同溶解度参数的溶剂的范围内,根据材料的平衡溶胀的程度的测定值,测定材料的溶解度参数。溶剂自身的溶解度参数可以根据其蒸发热来测定。溶解度参数  $\Delta(\delta)$  通过关系  $\delta = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$  与内聚能  $E_{\text{coh}}$  和比容  $V$  有关。对于低分子量的溶剂,内聚能根据  $E_{\text{coh}} = \Delta H_{\text{vap}} - p \Delta V = \Delta H_{\text{vap}} - RT$  而与蒸发摩尔热  $\Delta H_{\text{vap}}$  紧密相关。因此,可以根据溶剂的蒸发热或根据蒸气压随温度变化的进程计算  $E_{\text{coh}}$  和  $\delta$ 。为确定材料的溶解度参数,生成材料的平衡溶胀对溶剂的溶解度参数的曲线。将材料的溶解度参数定义为在该曲线上获得最大溶胀的点。对于溶解度参数小于或大于该材料的溶解度参数的溶剂,溶胀将较少。或者,存在用于根据官能团的附加贡献而理论估计材料的溶解度参数的若干已知方法。

[0021] 结合基团结合至方解石,将表面改性剂连接至方解石芯。与其中表面改性剂共价结合至二氧化硅的许多基于二氧化硅的纳米粒子体系不同,本发明的表面改性剂离子性结合至(如缔合)方解石。

[0022] 为了在组合物的处理期间使表面改性剂保持于方解石芯,可能有利的是选择对方解石具有高结合能的结合基团。可以使用密度泛函理论计算来预测结合能。在一些实施例中,计算的结合能可以是至少 0.5 电子伏特,如至少 0.6 电子伏特、或甚至至少 0.7 电子伏特。一般来讲,结合能越大,则结合基团越可能维持与粒子表面离子性缔合。在一些实施例中,可以使用至少 0.8 电子伏特、如至少 0.9 电子伏特、或甚至至少 0.95 电子伏特的结合能。

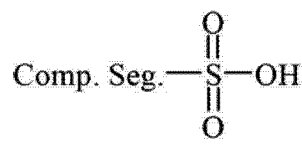
[0023] 在一些实施例中,结合基团包括磷酸,例如具有下式的表面官能化剂:

[0024]



[0025] 在一些实施例中,结合基团包括磺酸,例如具有下式的表面官能化剂:

[0026]



[0027] 在一些实施例中,表面改性剂还包含反应基团,如能够例如在固化工艺期间与可固化树脂反应的基团。这可导致纳米方解石粒子强有力结合到树脂基体中,并且可以导致所得固化的纳米复合物的物理性质改善。一般来讲,反应基团是根据可固化树脂的性质来

选择。在一些实施例中，反应基团可以位于增容性片段的末端：

[0028] Rx. 基团 -Comp. Seg. - 结合基团；

[0029] 其中“Rx. 基团”是反应基团。在一些实施例中，反应基团可以位于增容性片段的主链上，或位于增容性片段的主链的侧链上。在一些实施例中，反应基团可以位于增容性片段和结合基团之间：

[0030] Comp. Seg. -Rx. 基团 - 结合基团。

[0031] 在一些实施例中，存在连接增容性片段与结合基团的连接基团：

[0032] Comp. Seg. - 连接基团 - 结合基团。

[0033] 例如，在一些实施例中，表面改性剂包含聚醚胺。示例性聚醚胺包括以商品名 **JEFFAMINE**<sup>®</sup> 得自 Huntsman Corporation (The Woodlands, Texas) 的那些。聚醚用作增容性片段，同时胺为连接基团，连接增容性片段与结合基团如磺酸、磷酸、或羧酸结合基团。

[0034] 在一些实施例中，表面改性剂包含两性离子，即携带零净电荷的化合物，但该化合物能够在不同原子上携带形式正电荷和负电荷。在一些实施例中，形式负电荷是通过结合基团携带。在一些实施例中，形式正电荷被携带在胺如胺连接基团的氮原子上。在这种实施例中，胺可以用作连接基团和反应基团。

[0035] 一般来讲，本发明组合物包含基于纳米粒子和可固化树脂体系的总重量计至少 10 重量%（在一些实施例中，至少 20 重量%，如至少 30 重量%，至少 40 重量%，或甚至至少 50 重量%）的表面改性的纳米粒子。在一些实施例中，可能有用的是具有低粘度组合物，例如，当组合物要被喷淋（如当施加涂层时），或必须流过纤维（如当制备纤维复合物时）时。

[0036] 通过在溶剂如水、有机溶剂、或它们的组合中稀释该组合物，可以降低粘度。如果使用溶剂，则该溶剂或溶剂的组合可容易选择从而使得树脂是可溶解的。虽然可用于某些应用中，但添加溶剂往往增加成本、处理要求和工艺步骤。在一些实施例中，本发明组合物包含不大于 5 重量%、任选的不大于 2 重量%、不大于 1 重量%、或甚至不大于 0.5 重量% 的溶剂。在一些实施例中，某些步骤（如在可固化树脂体系中纳米粒子的研磨或纳米粒子的分散）可以在存在溶剂的情况下进行。然后通过例如干燥来移除该溶剂以将可固化组合物中的残余溶剂降低至所需水平。

[0037] 在一些实施例中，本发明组合物可以包括额外的添加剂，例如固化剂、固化加速剂、催化剂、交联剂、染料、颜料、阻燃剂、抗冲改性剂和流动控制剂。在一些实施例中，组合物可以包括增韧剂，如橡胶增韧剂。示例性橡胶增韧剂包括芯壳 (coreshell) 橡胶。在一些实施例中，可以使用纳米级芯壳橡胶增韧剂，例如平均粒度小于 1 微米的芯壳橡胶增韧剂。在一些实施例中，纳米级芯壳橡胶增韧剂具有小于 500nm、小于 250nm、或甚至小于 100nm 的平均粒度。在一些实施例中，可以使用微米级芯壳橡胶增韧剂，例如平均粒度大于 1 微米的芯壳橡胶增韧剂，例如 1 到 10 微米。

[0038] 本发明组合物可以被固化。在一些实施例中，可固化树脂被交联。可以使用任何已知交联方法，包括暴露于热能或光化辐射（如紫外线光和电子束辐射）。在一些实施例中，可固化树脂还可以与表面改性剂反应。例如，在一些实施例中，表面改性剂的反应基团可以与可固化树脂反应，例如与可固化树脂共价结合。

[0039] 本发明的组合物的各种实施例可以用于各种各样的应用中。在一些实施例中，所述组合物可以被施加到制品的表面。这种涂层可以被固化，例如被交联。

[0040] 在一些实施例中,本发明的组合物可以用于形成纤维复合物。例如,在一些实施例中,增强纤维可以用组合物浸渍以形成复合物制品。复合物可以使用任何已知方式形成,包括例如树脂传递模塑(RTM)、缠绕成型法、丝束铺放成型、树脂浸渍工艺、挤拉成型法工艺、或传统预浸渍工艺。该树脂随后可以使用任何已知方式固化,包括暴露于热能和/或光化辐射。

[0041] 一般来讲,可以使用适用于纤维复合物的任何纤维。示例性纤维包括碳纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、硼纤维、碳化硅纤维、聚酰亚胺纤维、聚酰胺纤维和聚乙烯纤维。还可以使用材料的组合。一般来讲,纤维的形式无特别限制。示例性纤维形式包括各个连续纤维、织造织物、非织造物、纱线、粗纱、编织构造和非织造垫的单向阵列。

[0042] 通常,本发明的组合物可以用在广泛的应用中,包括用作例如风轮机叶片上的涂层和用作例如交通工具如船上的凝胶层;和用作例如体育用品(例如球拍、钓竿、曲棍球棒、棒球棒、桅杆等)、风轮机叶片、交通工具和交通工具部件(包括汽车、轮船、飞机、人造卫星、和宇宙飞船)的制造中使用的复合材料。

[0043] 实例

[0044] 表 1:制备实例所使用的材料。

[0045]

编号	说明	来源
SOCAL 31	纳米方解石	Solvay Specialty Chemicals, LTD.
VE-1398-5	HETRON 1398-5 环氧乙烯基酯树脂	Ashland Inc.
TRIGONOX 121	过氧化物固化剂	Akzo Nobel
PERKADOX 16	过氧化物固化剂	Akzo Nobel

[0046]

[0047] 测试方法

[0048] 断裂韧度程序。使用紧凑张力几何形状,根据 ASTM D 5045-99 测量固化样品的断裂韧度,其中标本的标称维度为 3.18cm×3.05cm×0.64cm (1.25 英寸×1.20 英寸×0.25 英寸)。采用以下参数:W=2.54cm(1.00 英寸)和 B=0.64cm(0.25 英寸)。对各样品测量断裂长度(a),其在各情况下为约 1.3cm。使用改进的 0.13cm/min(0.050 英寸/分钟)的加载速率。断裂韧度( $K_{Ic}$ )的值以兆帕乘以米的平方根(即  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )为单位记录。

[0049] 剪切模量程序。用 RDA-700 Rheometrics Dynamic Analyzer(得自 Rheometrics, Inc., Piscataway, New Jersey)使用变形矩形测试模式测定剪切模量。将试件加工成 5.08cm×1.27cm×0.16cm。在进行每次测量之前,采用一分钟热浸,以每分钟 5°C 的加热速率,从 35°C 到高于树脂的玻璃化转变温度以 5°C 的间隔收集数据。初始应变为 0.45%,并且机器处于应变调整模式。频率为每秒 10 个弧度。

[0050] 方解石浓度程序。将树脂中方解石的 20 到 50 毫克样品置于 TAINstruments TGA 500 热重分析器中。在空气中样品温度从 50°C 到 900°C 每分钟 30°C 上升,并随后保持在 900°C 下 3 分钟。假设残余重量为在使所有有机物和二氧化碳从方解石中挥发之后残留在样品中的 CaO。原始样品中的方解石浓度通过用 CaO 残余物重量百分比除以 0.56 来计算。

[0051] 方解石粒度程序。通过激光衍射使用 HORIBA LA-950 激光衍射粒度分析器(包括其搭配的软件)(得自 Horiba Instruments, Inc., Irvine, California) 测量方解石的粒度。用甲基乙基酮将方解石分散体稀释至大约 1% 固体。然后,然后将样品添加至用甲基乙基酮填充的测量室,直至透射比介于 85% 到 95% 的推荐水平之间。

[0052] 用于计算的光学模型对方解石使用 1.6000 的折射指数并对甲基乙基酮溶剂使用 1.379 的折射指数,并且假设是球形粒子。使用二次微分法来平滑,并且基于 150 个迭代。小于 400nm 的平均粒度百分比的记录值(% 小于 400nm) 是基于体积分率平均值和固定光散射。

[0053] 结合能。

[0054] 一般来讲,表面改性剂包括辅助在树脂中分散纳米粒子的增容性基团,和使增容性基团与纳米粒子缔合的结合基团。可以使用密度泛函理论计算来测定各种普通和潜在的结合基团的方解石结合能。有关这种计算的细节见于 Pendrew, J. P.; Burke, K. J.; Ernzerhof, M.; Phys. Rev. Lett. 1996, 3865, 77。

[0055] 结合能计算程序。不同官能团对纳米方解石的表面的结合能用周期性边界条件密度泛函理论(PBC-DFT) 计算。在此方法中,纳米粒子的表面用 2D- 周期性层晶表示。计算在三维上实际是周期性的,但包括 20 埃层的真空以防止所述层晶在 Z- 方向上彼此相互作用。同样地,所述层晶具有 2D 周期性。所述层晶包括三个到四个层并且沿着 Miller 平面裂开。对于纳米方解石的情况,所述表面沿着 {1014} 表面裂开。

[0056] 模拟两个潜在表面,即化学计量表面和富钙表面。在富钙表面的情况下,表面上配位下的钙离子用羟基封端。在边缘长度 11 埃或 12 埃的周期性框内计算分离分子。距离足够大以防止分子彼此相互作用。

[0057] 对于这些计算,使用 PBE 密度泛函(Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; Phys. Rev. Lett. 1996, 3865, 77) 如在 VASP(维也纳从头计算模拟包) 计算机程式中执行的((a)Kresse, G.; Hafner, J. Phys. Rev. B 1993, 588, 47; (b)Kresse, G.; Hafner, J. Phys. Rev. B 1994, 251, 49; (c)Kresse, G.; Furthmüller, J. Comput. Mater. Sci. 1996, 15, 6; 和 (d) Kresse, G.; Furthmüller, J. Phys. Rev. B 1996, 11169, 54)。所用赝势为平面波扩充的波类型并且用 VASP 计算机程式传播。对于钙的情况,3p 电子明确地用所述赝势处理。对所述层晶计算,使用 400eV 和 2X2X1 k- 点网格的平面波截止。对于分离的分子,赝势和平面波截止与用于层晶计算的那些相同,不同的是使用 1X1X1 k 点网格。

[0058] 结合能(BE) 用两种不同方式计算,取决于表面假设。

[0059] 对于化学计量表面:

$$[0060] \quad BE = E(\text{层晶}) + E(\text{分子}) - E(\text{层晶} + \text{分子}) \quad (1)$$

[0061] 其中, E(层晶 + 分子)、E(层晶) 和 E(分子) 分别为络合物、分离层晶和分离分子的电子能。在所有情况下,将几何形状优化至其各自的最小值。

[0062] 对于富钙表面:

$$[0063] \quad BE = E(\text{层晶}) + E(\text{分子}) + E(\text{水}) - E(\text{层晶} + \text{分子}) \quad (2)$$

[0064] 其中 E(层晶 + 分子)、E(层晶) 和 E(分子) 如上文定义, E(水) 为分离的水分子的电子能。

[0065] 以电子伏特(e. v.) 计的计算值归纳于表 2 中。



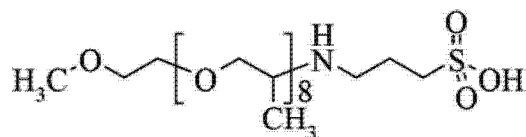
[0066] 表 2: 计算的对方解石的结合能。

结合基团	结构	结合能(e.v.)	
		富钙表面:	化学计量表面
磷酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1.18	1.15
磺酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0.98	1.13
[0067] 磷酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	--	1.45
次磷酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array}$	0.68	--
亚磺酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \end{array}$	0.68	--
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	0.51	0.76

[0068] 根据这些建模结果, 选择以下配体, 各自包含结合基团和增容性片段。

[0069] 聚醚胺磺酸盐配体。配体 A 如下制备。向 100g (0.167 摩尔) 聚醚胺 (JEFFAMINE M-600, Mn=600, 可购自 Huntsman International, LLC, Salt Lake City, Utah) 添加 17.88g (0.146 摩尔) 的熔化丙烷磺酸内酯 (purchased from TCI America, Portland, Oregon)。将混合物加热到 80°C 并搅拌 16 小时。1HNMR 光谱显示丙烷磺酸内酯完全消耗。磺酸配体分离为红褐色液体并在没有进一步纯化的情况下使用。磺酸配体的结构为

[0070]



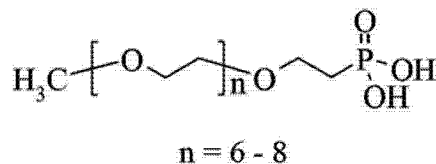
[0071] 聚乙二醇磷酸配体。配体 B 如下制备。在搅拌下于 50°C 下向 355.8g (1.017 摩尔) 聚(乙二醇)甲基醚 (Mn=350, 购自 Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) 中逐滴添加 152.8g (1.284 摩尔) 的亚硫酸氯。释出气体经由含 25% 水性氢氧化钠的分离器排出。在添加完成之后, 将反应混合物的温度升高到 70°C。4 小时之后, 当将温度升高到 90°C 时将氮缓慢吹入混合物, 并且将该反应混合物保持在 90°C 下过夜并继续吹氮。通过在 120°C 下减压加热 2 小时分离剩余挥发物, 剩下 338.7g 透明淡琥珀色液体。材料的 1H 和 13C NMR 光谱符合所需产物的结构, 并且在没有进一步纯化的情况下使用该粗制氯化物。

[0072] 在 170°C 下加热上述制备的 150.0g (0.430 摩尔) 粗制氯化物和 214.0g (1.290

摩尔)亚磷酸三乙酯的混合物。在3天之后,添加额外的100.0g(0.600摩尔)的亚磷酸三乙酯,并且将反应温度升高到180°C。在180°C下额外2天之后,添加第三部分的100.0g(0.600摩尔)亚磷酸三乙酯,并且在180°C下继续加热。在额外2天之后,反应混合物的<sup>13</sup>C NMR分析表明不存在43ppm的起始氯化物。在0.05mm Hg下将乙基膦酸二乙酯和其他挥发物蒸馏至最终浴温130°C、bp 35-60°C,剩下187.5g透明、淡黄色液体。材料的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR光谱符合所需产物的结构,并且在没有进一步纯化的情况下使用该粗制膦酸二乙酯。

[0073] 向上述制备的90.0g(0.257摩尔)粗制膦酸二乙酯的200mL二氯甲烷溶液添加98.0g(0.643摩尔)的溴三甲基硅烷。在室温下18小时之后,减压浓缩该溶液,并且将中间甲硅烷基膦酸酯溶于250mL甲醇中。所得溶液在室温下搅拌2小时。溶液减压浓缩,浓缩物再溶于250mL甲醇,并且所得溶液在室温下搅拌过夜。混合物如先前一样浓缩,并在真空下维持浓缩物过夜以确保溶剂完全分离之后,获得80.0g透明、淡黄色液体。最终产物的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR光谱符合所需膦酸配体的结构。产物膦酸的<sup>13</sup>C NMR光谱在27.17ppm处以双峰(JC-P=138.8Hz)示出α至磷的碳。膦酸配体的结构为

[0074]



[0075] 丙烯酸膦酸酯配体。配体C如下制备。向80.0g(950mmol)二氢吡喃中的60.8g(240mmol)11-溴-1-十一醇的浆液中添加10滴POCl<sub>3</sub>。注意到适度放热,并且溶解剩余固体以获得透明、琥珀色溶液。将溶液搅拌2小时并倾注到500mL饱和水性NaHCO<sub>3</sub>中。该混合物用二乙醚提取,并用饱和水性NaCl洗涤合并的有机相并经MgSO<sub>4</sub>干燥。过滤和浓缩提供所需的四氢吡喃醚透明、琥珀色液体,并在没有进一步纯化的情况下使用。

[0076] 在135°C下将四氢吡喃醚和99.7g(600mmol)三乙基亚磷酸酯的混合物加热16小时。添加额外的50.0g(300mmol)三乙基亚磷酸酯,并且在135°C下继续加热额外17小时。在0.1mm处于110°C的浴温下从混合物蒸馏除去挥发物,得到所需的二乙基膦酸酯,其在没有进一步纯化的情况下使用。

[0077] 历时大约30分钟向膦酸二乙酯于200mL二氯甲烷的溶液中逐滴添加91.9g(600mmol)溴三甲基硅烷。混合物室温下搅拌过夜并且浓缩成黑色液体。将浓缩物溶于300mL甲醇中,并将该溶液在室温下搅拌过夜。浓缩提供黑色半固体,继而将其溶于300mL甲醇中,并将该溶液在室温下再次搅拌过夜。将溶液浓缩成黑色半固体,添加300mL二氯甲烷,并且将该混合物在室温下搅拌过夜。过滤提供浅棕褐色固体。从庚烷和2-丙醇的80:20混合物再结晶提供32.2g 1-膦酰基-11-十一醇浅棕褐色晶体,其熔点为109-112°C。

[0078] 将25.2g(100mmol)1-膦酰基-11-十一醇、8.6g(120mmol)丙烯酸和40mg 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚于400mL甲苯的溶液在回流下加热过夜并提供水的共沸蒸馏。添加额外5.8g(80mmol)丙烯酸,并回流下继续加热额外10小时。溶液冷却至室温,经硅藻土过滤并且浓缩柔软棕褐色固体。在1L己烷中研磨该固体,并且过滤提供27.1g丙

烯酸 11- 膦酰基十一烷酯灰白色固体。最终产物和所有中间体的  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{31}\text{P}$  NMR 光谱符合目标化合物的结构。

[0079] DISPERBYK D-111 (配体 D) 为磷酸聚酯配体,可商购自 BYK-Chemie GmbH。

[0080] 已使用碳酸钙作为树脂体系中的填料。然而,最市售的填料具有很大平均粒度如 1 至 10 微米。甚至基于纳米级初级粒度的市售碳酸钙材料通常含有这种初级粒子的聚集体,这导致有效粒度显著大于初级粒度。甚至在普通表面处理下,这种聚集的粒子可以在较高粒子负载下产生高度粘稠的树脂体系。

[0081] 通常,“聚集的”和“聚集体”描述通常通过例如残余化学处理、共价化学键、或离子化学键结合在一起的初级粒子强烈缔合。将聚集体进一步分解成较小实体十分难以实现。通常,通过例如在液体中聚集粒子的分散期间遇到的剪切力,未使聚集的粒子破解成较小实体。相反,“团聚的”和“团聚体”描述通常通过电荷或极性保持在一起的初级粒子的微弱缔合。通过例如在液体中团聚颗粒的分散期间遇到的剪切力,通常可使团聚颗粒分解成较小实体。

[0082] 在许多应用中,包括例如纤维复合物的制备,可直接使用的纳米粒子的聚集体粒度的减小可能对实现所需机械性质是重要的。一般来讲,将填料例如碳酸钙混合到树脂中的普通程序依赖于低剪切力工艺,如空气混合,其足以提供所需分散,但不足以提供足够能量来减小聚集体粒度。相反,本专利申请中使用的研磨程序提供足够的能来减小聚集体粒度和使它们分散在树脂中。

[0083] 乙烯基酯纳米复合物制备程序。将 VE-1398-5 乙烯基酯置于四升不锈钢釜中。向含有乙烯基酯的该釜添加苯乙烯、反应性稀释剂。向该乙烯基酯和苯乙烯添加配体,该配体被预热至  $90^\circ\text{C}$  以降低粘度而便于处理。Cowles 混合机附接到该釜并且混合内容物。在混合时,将 SOCAL 31 纳米方解石逐渐添加到该釜。一旦完全混合,内容物转移至附接到具有以 90% 负载使用的 0.5mm YTZ 介质的卧式研磨机 (Netzsch LABSTAR) 的另一个四升釜中。使用蠕动泵使纳米复合物混合物经由研磨机以 250ml/min 循环。在各情况下,执行研磨,直至大于 99% 的方解石粒子具有小于 400nm 的平均粒度,根据方解石粒度程序测定。

[0084] 实例 EX-1 和 EX-2。这些实例示出采用含有反应性稀释剂的树脂体系使用无溶剂研磨使方解石纳米粒子表面改性和复合。根据乙烯基酯纳米复合物制备程序制备样品。组合物和研磨条件归纳于表 3。

[0085] 表 3:经配体 A 改性并复合的方解石组合物。

实例	量(g)				研磨	
	SOCAL 31 纳米方解石	VE-1398-5 树脂	苯乙烯	配体 A	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	时间 (小时)
实例 1	414	506	92	39	54	4
实例 2	5318	6500	1721	532	50	5

[0087] 实例 EX-3 和 EX-4。这些实例示出采用含有反应性稀释剂的树脂体系使用无溶剂研磨使方解石纳米粒子表面改性和复合。根据乙烯基酯纳米复合物制备程序制备样品。组合物和研磨条件归纳于表 4。

[0088] 表 4:经配体 B 和 C 改性并复合的方解石。

[0089]	实例	量(g)				研磨	
		SOCAL 31 纳米方解石	VE-1398-5 树脂	苯乙烯 (g)	配体 (g)	温度 (°C)	时间 (小时)
	3	300	367	67	B 25	50	1.2
	4	300	367	134	C 25	50	0.5

[0090] 实例 EX-5。该实例示出使用活性稀释剂和市售配体（配体 D）无溶剂研磨以将方解石分散在乙烯基酯树脂中。根据乙烯基酯纳米复合物制备来复合含有 857g VE-1398-5 乙烯基酯、234g 苯乙烯、35g 配体 D (DISPERBYK-111, 磷酸聚酯) 和 700g SOCAL 31 纳米方解石的组合物。在 57°C 下将该组合物研磨三小时。将所得表面改性的纳米粒子分散在树脂体系中并且大于 99% 的方解石粒子具有小于 400nm 的平均粒度, 根据方解石粒度程序测定。

[0091] 固化树脂的性质。

[0092] 在 SpeedMixer 容器中使实例 1 的研磨产物 (270g) 与两种过氧化物固化剂 (即 PERKADOX 16 (1.62g) 和 TRIGONOX 121 (1.62g)) 混合。容器被密封, 并且使用 SpeedMixer™ 双重不对称离心机 (型号 DAC 600FVZ-sp, 得自 Flack Tek, Incorporated, Landrum, South Carolina) 将内容物以 2000 转/分 (rpm) 混合 30 秒。然后, 内容物倾注到 2 个玻璃模具中: (a) 8.9cm × 17.8cm × 0.64cm (3.5 英寸 × 7 英寸 × 0.25 英寸) 和 (b) 22.9cm × 11.4cm × 0.32cm (9 英寸 × 4.5 英寸 × 0.125 英寸)。使所述模具在室温下静置 15 分钟。然后, 将模具移到 121°C (250 °F) 烘箱中 45 分钟。然后, 使用这些标本, 根据断裂韧度程序测量断裂韧度 ( $K_{Ic}$ ) 并根据净树脂拉伸程序测量净树脂拉伸特性。结果归纳于表 5 中。

[0093] 比较例 CE-1。为了比较, 在无表面改性的纳米方解石材料的情况下制备样品。首先, 在 SpeedMixer 容器中使 270g VE-1398-5 乙烯基酯树脂与 PERKADOX 16 过氧化物固化剂 (2.70g) 和 TRIGONOX 121 过氧化物固化剂 (2.70g) 混合。接着, 容器密封, 并且使用 SpeedMixer™ 双重不对称离心机 (型号 DAC 600FVZ-sp, 得自 Flack Tek, Incorporated, Landrum, South Carolina) 将内容物以 2000 转/分 (rpm) 混合 30 秒。然后, 将内容物倾注到 2 个玻璃模具中: (a) 8.9cm × 17.8cm × 0.64cm (3.5 英寸 × 7 英寸 × 0.25 英寸) 和 (b) 22.9cm × 11.4cm × 0.32cm (9 英寸 × 4.5 英寸 × 0.125 英寸)。使模具在室温下静置 15 分钟。然后, 将模具移动到 121°C (250 °F) 烘箱 45 分钟。然后使用所述标本, 根据断裂韧度程序测量断裂韧度 ( $K_{Ic}$ ) 并根据净树脂拉伸程序测量净树脂拉伸特性。结果归纳于表 5。

[0094] 表 5: 固化树脂体系的机械性质

[0095]

样品	方解石 (重量%)	配体	$K_{Ic}$ (MPa(m <sup>1/2</sup> ))	模量 (ksi)	断裂伸长率 (%)	屈服应力 (MPa)
固化的 CE-1	无	无	0.70	475	4.13	81
固化的 EX-1	42.85%	配体 A	1.03	757	1.97	53

[0096]

[0097] 使用乙烯基酯纳米复合物制备程序, 将 SOCAL 31 纳米方解石分散到 VE-1398-5 乙烯基酯中。所用配体归纳于表 6。还制备不含配体的比较例。在研磨工艺期间调整配体浓

度(也记录于表 6 中),并且研磨组合中大于 99% 的方解石粒子具有小于 400nm 的平均粒度,根据方解石粒度程序测定。

[0098] 在 SpeedMixer 容器中使研磨产物 (270g) 与混合的 PERKADOX 16 过氧化物固化剂 (1.62g) 和 TRIGONOX 121 过氧化物固化剂 (1.62g) 混合。容器密封,并且使用 SpeedMixer™ 双重不对称离心机 (型号 DAC 600FVZ-sp, 得自 Flack Tek, Incorporated, Landrum, South Carolina) 以 2000 转 / 分 (rpm) 将内容物混合 30 秒。然后,将内容物倾注到 2 个玻璃模具中:(a)8.9cm×17.8cm×0.64cm(3.5 英寸×7 英寸×0.25 英寸)和 (b)22.9cm×11.4cm×0.32cm (9 英寸×4.5 英寸×0.125 英寸)。使所述模具在室温下静置 15 分钟。然后,将模具移动到 121℃ (250 ℉) 烘箱 45 分钟。然后使用所述标本,根据断裂韧性程序测量断裂韧性 ( $K_{Ic}$ ) 并根据剪切模量程序测量剪切模量。结果归纳于表 6。

[0099] 表 6:分散于具有各种配体的乙烯基酯树脂中的方解石。

实例	方解石 (重量%)	配体 (重量%)	$K_{Ic}$ (MPa(m <sup>1/2</sup> ))	剪切模量 (GPa)
[0100] 比较例 2	0	无	0.56	1.58
实例 6	43	10%配体 A	0.79	2.35
实例 7	44	8%配体 B	1.95	2.08
实例 8	43	5%配体 D	0.79	2.81

[0101] 在不脱离本发明范围和精神的前提下,对本发明进行的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。