



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102791806 B

(45) 授权公告日 2015.04.15

(21) 申请号 201180007738.5

(22) 申请日 2011.01.27

(30) 优先权数据

61/299, 210 2010.01.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.07.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/SG2011/000037 2011.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/093799 EN 2011.08.04

(73) 专利权人 新加坡科技研究局

地址 新加坡新加坡市

(72) 发明人 诺普哈万·凤萨玛柴 何超斌

李旭 谢鸿铃

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204

代理人 王达佐 阴亮

(51) Int. Cl.

C09C 1/30(2006.01)

C08K 5/544(2006.01)

C09C 3/12(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

(56) 对比文件

EP 0370586 A2, 1990.05.30,

CN 1436815 A, 2003.08.20,

KR 100894401 B1, 2009.04.20,

CN 1621482 A, 2005.06.01,

US 2005082691 A1, 2005.04.21,

CN 101195487 A, 2008.06.11,

CN 101338082 A, 2009.01.07,

US 4522958 A, 1985.06.11,

WO 2009069429 A1, 2009.06.04,

US 5648407 A, 1997.07.15,

Chun-Chang Wu 等. Preparation of Epoxy/

Silica and Epoxy/Titania Hybrid Resists

via a Sol-Gel Process for Nanoimprint

Lithography. 《J. Phys. Chem. C》. 2010, (第
114期),

Kung-Chin Chang 等. Thermally
and Mechanically Enhanced

EpoxyResin-Silica Hybrid Materials

Containing PrimaryAmine-Modified Silica
Nanoparticles. 《Journal of Applied Polymer
Science》. 2008, (第 108 期),

Yangyang Sun 等. Study on mono-dispersed
nano-size silica by surface modification
for underfill applications. 《Journal of
Colloid and Interface Science》. 2005, (第 292
期),

D. K. Chattopadhyay 等. Organic -
inorganic hybrid coatings
prepared from glycidyl carbamate
resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and
tetraethoxyorthosilicate. 《Progress in
Organic Coatings》. 2009, (第 64 期),

审查员 魏燕

权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

纳米复合材料

(57) 摘要

本发明提供了制备具有分散在聚合物基质中
的单体纳米级二氧化硅颗粒的纳米复合材料的方
法, 所述方法包括使表面官能化的纳米级二氧化
硅颗粒、可聚合树脂和固化剂的基本均匀的混合
物固化以形成所述纳米复合材料的步骤, 其中所
述基本均匀的混合物基本不含醇溶剂。

1. 制备具有分散在聚合物基质中的单体纳米级二氧化硅颗粒的纳米复合材料的方法，所述方法包括，在反应区中，

提供包含二氧化硅前体、可聚合树脂、具有官能团的偶联剂以及碱催化剂溶液的基本均匀的混合物；以及

使所述均匀的混合物中的所述二氧化硅前体水解及缩合，其中选择所述碱催化剂溶液以引发所述二氧化硅前体水解及缩合从而形成所述二氧化硅颗粒，同时用所述偶联剂的官能团使形成的二氧化硅颗粒官能化，在剪切条件下并且在所述均匀的混合物中无醇溶剂的情况下进行所述水解、缩合和官能化以形成分散于所述可聚合树脂中的单体纳米级二氧化硅颗粒。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其包括向所述混合物提供固化剂的步骤。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其包括使包含所述纳米级二氧化硅颗粒的混合物固化以形成固化的纳米复合材料的步骤。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其包括用胺基和环氧基来使所述二氧化硅颗粒官能化。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述偶联剂为具有胺官能团和烷氧基官能团的有机硅烷偶联剂。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其包括使所述偶联剂水解以形成具有胺官能团和羟基官能团的水解的有机硅烷偶联剂。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述二氧化硅前体包括下列通式 $\text{Si}(\text{OR})_n$ 的硅醇盐，其中 R 为 C_{1-6} 烷基且 n 为 4。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述硅醇盐水解以形成氢氧化硅。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中所述氢氧化硅缩合以形成水解的二氧化硅颗粒。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述偶联剂的羟基官能团与所述水解的二氧化硅颗粒的表面上的羟基缩合。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其通过搅拌所述基本均匀的混合物来产生所述剪切条件。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述可聚合树脂包括环氧聚合物。

13. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述环氧聚合物包含多个环氧基。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述纳米级二氧化硅颗粒的量为所述纳米复合材料的 0.1% 重量比至 10% 重量比。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述纳米级二氧化硅颗粒具有 10nm 至 500nm 的平均粒径。

16. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述碱催化剂溶液选自氨溶液、氢氧化铵溶液和烷基胺溶液。

17. 根据权利要求 1-16 中任一权利要求所述的方法制备的具有分散在聚合物基质中的单体纳米级二氧化硅颗粒的纳米复合材料，其中所述二氧化硅颗粒基本为伸长的。

18. 如权利要求 17 所述的纳米复合材料，其中所述纳米级二氧化硅颗粒的长宽比大于 1。

19. 如权利要求 17 或 18 所述的纳米复合材料，其中所述纳米级二氧化硅颗粒在所述纳米复合材料中以所述纳米复合材料的 0.1% 至 6% 重量比的量而存在。

纳米复合材料

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及纳米复合材料并且更具体地涉及所述纳米复合材料的制造方法。

[0002] 背景

[0003] 已知环氧类 (epoxy-based) 纳米复合材料具有优于纯环氧 (neat epoxy) 的性质，所述纯环氧是具有差的耐裂纹萌生性的易碎树脂。

[0004] 增韧策略包括结合使用这类材料作为橡胶颗粒、核壳颗粒、氢支化的 (hydro-branched) 聚合物颗粒、热塑性颗粒和无机颗粒的填充剂颗粒。填充剂颗粒的选择对纳米复合材料机械性质具有影响，例如强度、模量，并且特别是在环氧类纳米复合材料的情况下，它们的热稳定性。

[0005] 无机填充剂颗粒由于它们改善韧性同时保持高模量和热稳定性的能力而通常用于纳米复合材料生产的改性剂。无机填充剂的体积分数、分散、尺寸、类型和表面官能化在聚合物的机械增强方面发挥重要作用。当微米级填充剂被纳米级填充剂替代时，由于颗粒间距离的减小而能显著改善复合材料的性质。这是因为从基质至填充剂的应力传递、聚合物链移动性的抑制以及裂纹萌生和传播处能量耗散的量能被在低的颗粒间距离下存在的机械偶联网络促进。

[0006] 具有低的热膨胀、均匀形态和粒径的溶胶凝胶二氧化硅是已知的用于纳米复合材料的纳米 - 填充剂。环氧基质内二氧化硅纳米颗粒的分散程度以及二氧化硅纳米颗粒和环氧基质之间的界面相互作用是影响形成的二氧化硅 - 环氧纳米复合材料性质的重要参数。目前已知的方法试图通过在分散至环氧树脂中之前由端氨基偶联剂官能化的二氧化硅表面来改善二氧化硅纳米颗粒和环氧基质之间的界面相互作用。在纳米复合材料制备中使用这种溶胶凝胶途径的一个主要缺点是在制备过程中使用溶剂。除了与溶剂去除或处理有关的附加成本之外，溶剂需要被去除和再循环或处理，因此导致环境、健康和安全问题。由于制造方法复杂性产生的高生产成本，因此来源于溶胶凝胶方法的二氧化硅纳米复合材料尤其限于诸如航天工业、汽车工业和电子工业的高科技应用。

[0007] 还已经开发原位溶胶凝胶二氧化硅 / 环氧制备方法以简化纳米复合材料的制备。这种方法包括在真空或高温下原位溶胶凝胶合成硅醇盐。尽管已经通过将二氧化硅形成步骤与纳米复合材料制备结合简化二氧化硅 / 环氧纳米复合材料生产方法，但该方法由于产生的二氧化硅纳米颗粒的非均匀性、差的二氧化硅分散以及二氧化硅和环氧基质之间弱的界面相互作用而没有被工业广泛采用。此外，在该方法中仍需要溶剂作为稀释剂，因此还涉及溶剂去除或处理的问题。

[0008] 对于溶胶凝胶和原位溶胶凝胶方法二者，需要二氧化硅 / 环氧纳米复合材料中非常高的二氧化硅含量 (6%-30% 重量比) 以实现高的机械性质和热性质。需要制备具有较低程度的二氧化硅含量的复合材料，同时仍保持其机械性质和热性质以降低加工成本，因为这些二氧化硅来源 (溶胶凝胶二氧化硅、浓缩二氧化硅 / 环氧树脂、胶体二氧化硅) 是昂贵的。

[0009] 对于工业规模的应用,广泛使用树脂传递模塑(RTM)、树脂灌注模塑(RIM)和真空装袋方法。这些方法要求在固化前将纳米复合材料容易并且完全送入经设计的模具形状腔中。因此,具有低粘度的高性能复合材料是优选的。然而,因为它们的机械性质和热性质而期望具有非常高的二氧化硅含量(6%-30%重量比)的材料的粘度,由此导致加工过程中的困难,并限制其在工业规模应用中的使用。

[0010] 形成二氧化硅-环氧纳米复合材料的另一方法要求在双酚-A和四乙氧基硅烷的缩水甘油醚混合物中使用六氢邻苯二甲酸酐。在该方法中,四乙氧基硅烷必须经历两步修饰以形成形状倾向于为球形的二氧化硅纳米颗粒。此外,该方法要求使用高压釜以提高温度至170°C,其不具有成本效益。

[0011] 还亟需提供生产具有诸如提高的机械性质和热性质的优于纯环氧的性质并能以工业规模生产的二氧化硅/环氧纳米复合材料的方法。

[0012] 概述

[0013] 根据第一方面,提供了制备具有分散在聚合物基质中的单体纳米级二氧化硅颗粒的纳米复合材料的方法,所述方法包括,在反应区中,提供包含二氧化硅前体、可聚合树脂、具有官能团的偶联剂以及碱催化剂的基本均匀的混合物;以及使所述均匀的混合物中的所述二氧化硅前体水解及缩合,其中选择所述碱催化剂以引发所述二氧化硅前体水解及缩合从而形成所述二氧化硅颗粒,同时用所述偶联剂的官能团使形成的二氧化硅颗粒官能化,在剪切条件下并且在所述均匀的混合物中无醇溶剂的情况下进行所述水解、缩合和官能化以形成分散于所述可聚合树脂中的单体纳米级二氧化硅颗粒。

[0014] 根据一个实施方案,提供了制备具有分散在聚合物基质中的单体纳米级二氧化硅颗粒的纳米复合材料的方法,所述方法包括使表面官能化的纳米级二氧化硅颗粒、可聚合树脂和固化剂的基本均匀的混合物固化以形成所述纳米复合材料的步骤,其中所述基本均匀的混合物基本不含醇溶剂。

[0015] 有利地,公开的方法能够实现以单一步骤(即“一锅法”制造步骤)制备纳米复合材料,有利地没有诸如溶剂去除步骤或另外的二氧化硅修饰步骤的附加步骤。更有利地,除了用于碱催化剂的附带溶剂的可能之外,均匀的混合物基本不含溶剂。因此,公开的方法可为纳米复合材料的“无溶剂”合成。有利地,这意味着在纳米复合材料的制造中,在固化步骤之前、过程中或之后不需要具有单独的溶剂去除步骤,当以工业规模进行所述方法时其特别有利。特别地,催化剂的存在可有助于在一步中形成和官能化所述纳米级二氧化硅颗粒。

[0016] 有利地,公开的方法可能不需要使用诸如醇和酮的有机溶剂以分散纳米级二氧化硅颗粒。因此,消除了去除和处理醇溶剂的问题。

[0017] 根据第二方面,提供了包含分散在根据上述方法制备的聚合物基质中的纳米级二氧化硅颗粒的纳米复合材料,其中所述二氧化硅颗粒基本为伸长的。所述纳米级二氧化硅颗粒的长宽比可大于1并且所述纳米级二氧化硅颗粒在所述纳米复合材料中可以小于所述纳米复合材料的6%重量比的量而存在。

[0018] 定义

[0019] 本文使用的下列词语和术语应具有规定的含义:

[0020] 本文使用的术语“纳米复合材料”是指分散于聚合物基质内的纳米级二氧化硅颗粒的组合物。

[0021] 本文使用并且在本文公开的“纳米复合材料”的上下文中的术语“聚合物基质”应用于聚合的连续相（基质）和具有至少一个长尺寸的另一相（二氧化硅颗粒）。纳米级二氧化硅颗粒可被完全和 / 或部分封装在聚合基质内。

[0022] 本文使用的术语“纳米级二氧化硅颗粒”涉及具有小于约 1000nm、特别小于约 500nm、更特别约 10nm 至约 500nm 的尺寸的最大平均尺寸的二氧化硅颗粒。在一个实施方案中，纳米级二氧化硅颗粒通常具有伸长的形状并且最大尺寸为颗粒的长度尺寸。

[0023] 术语“基本均匀的混合物”应被解释为是指整体接近均匀组合物的混合物。

[0024] 本文使用的术语“二氧化硅颗粒”是指具有近似化学式 SiO_2 的硅氧化物的多个离散的颗粒，而不考虑形状、形态、孔隙率以及水或羟基含量。

[0025] 当涉及纳米级二氧化硅颗粒时，术语“表面胺化的”表示具有与其表面连接的选自伯胺、仲胺、叔胺和季铵基团中的至少一种基团的任何纳米级二氧化硅颗粒。

[0026] 纳米级二氧化硅颗粒在纳米复合材料中可为“单分散的”而基本不与其它纳米颗粒聚集或聚结在一起。

[0027] 本文使用的术语“溶剂”是指用于在给定浓度下使化合物部分或完全溶解或分散以便分别形成溶液或分散体的液体。在一个实施方案中，溶剂可能是指醇溶剂。

[0028] 因此，当涉及均匀的混合物时，短语“基本不含溶剂”或术语“无溶剂”是指大部分均匀的混合物未被溶解或分散在溶剂中。然而，均匀的混合物可能仍包含诸如用于碱催化剂的水的附带溶剂。在由于均匀的混合物的污染而在均匀的混合物中存在溶剂的情况下，溶剂的量应小于约 0.5wt%、小于约 0.1wt% 或小于约 0.01wt%。

[0029] 词语“基本”不排除“完全地”，例如“基本不含”Y 的组合物可完全不含 Y。必要时，词语“基本”可从本发明的定义中省略。

[0030] 除非另外规定，术语“包括 (comprising) ”和“包括 (comprise) ”及其语法变型意图表示“开放式”或“包括式”语言使得它们包括列举的元素而且允许包括另外未列举的元素。

[0031] 如本文使用的，在制剂组分浓度的上下文中术语“约”通常是指规定值的 +/-5%、更通常规定值的 +/-4%、更通常规定值的 +/-3%、更通常规定值的 +/-2%、甚至更通常规定值的 +/-1%，且甚至更通常规定值的 +/-0.5%。

[0032] 整个公开中，某些实施方案可能以范围的形式进行公开。应当理解，范围形式的描述仅出于方便和简洁的目的并且不应解释为对公开范围的不可改变的限制。因此，应认为范围的描述已经具体公开所有可能的子范围以及所述范围内的单个数值。例如，应认为诸如 1 至 6 的范围的描述应已经具体公开诸如 1 至 3、1 至 4、1 至 5、2 至 4、2 至 6、3 至 6 等的子范围以及诸如 1、2、3、4、5 和 6 的所述范围内的单个数字。能够不考虑范围的宽度而应用这点。

[0033] 本文还可广泛地且一般地描述某些实施方案。属于一般公开内容范围内的各个较狭窄的种类和亚属分类也形成本公开的一部分。无论被排除的材料是否在本文中描述，这包括实施方案的一般描述，条件或否定限制是从该属中排除任何主题。

[0034] 实施方案详细公开

[0035] 现在公开制备具有分散在聚合物基质中的单体纳米级二氧化硅颗粒的纳米复合材料的方法的示例性、非限制性实施方案。制备具有分散在聚合物基质中的单体纳米级二

氧化硅颗粒的纳米复合材料的方法包括使表面官能化的纳米级二氧化硅颗粒、可聚合树脂和固化剂的基本均匀的混合物固化以形成纳米复合材料的步骤，其中所述基本均匀的混合物基本不含醇溶剂。

[0036] 所述方法可包括通过将氨基与纳米级二氧化硅颗粒偶联来使纳米级二氧化硅颗粒官能化的步骤。在一个实施方案中，所述方法可包括通过将环氧基与纳米级二氧化硅颗粒偶联来使纳米级二氧化硅颗粒官能化的步骤。

[0037] 偶联剂可为已经经历水解的有机硅烷化合物。因此，水解的有机硅烷化合物可具有羟基官能团以参加与水解的纳米级二氧化硅颗粒的缩合反应从而形成表面官能化的纳米级二氧化硅颗粒和能与基质反应的另外的官能团。例如，能与基质反应的官能团可为氨基。因此，水解的有机硅烷化合物可包含氨基。在另一实施方案中，能与基质反应的官能团可为环氧基。因此，水解的有机硅烷化合物可包含环氧基。

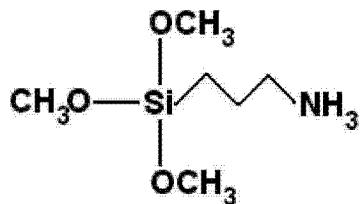
[0038] 水解的有机硅烷偶联剂可来源于具有上述能与基质反应的官能团以及能经历水解以形成羟基官能团的官能团的有机硅烷偶联剂。能经历水解的官能团可为烷氧基官能团。因此，有机硅烷偶联剂可具有胺官能团和烷氧基官能团。

[0039] 有机硅烷偶联剂可选自环氧基硅烷、巯基硅烷、烷基硅烷、苯基硅烷、脲基硅烷和乙烯基硅烷、钛基化合物、铝螯合物以及铝/锆基化合物。

[0040] 示例性的有机硅烷偶联剂包括诸如 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -(N,N-二甲基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N,N-二乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N,N-二丁基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N-甲基)苯氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N-乙基)苯氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N,N-二甲基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N,N-二乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N,N-二丁基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N-甲基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N-乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N,N-二甲基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(N,N-二乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(N-甲基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(N-乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(三甲氧基甲硅烷基丙基)乙二胺、N-(二甲氧基甲基甲硅烷基异丙基)乙二胺、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷的硅烷偶联剂；诸如异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸酯的钛酸酯偶联剂。可单独地或以其两种或多种的组合使用这些。

[0041] 在一个实施方案中，有机硅烷偶联剂是具有通式 $(Y-R)_nSiX_m$ 的有机硅烷化合物，其中 Y 是能够与基质的官能团化学反应的化学部分，R 为 C_{3-6} -烷基，X 为 C_{1-6} -烷氧基，且 n 和 m 为使得 n 和 m 的和为 $4(n+m=4)$ 的整数。Y 可为氨基。因此，偶联剂可为具有下列分子式 (I) 的氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS)：

[0042]



(I)

[0043] 在另一实施方案中,有机硅烷偶联剂可为3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0044] 有机硅烷偶联剂与二氧化硅的重量比可为0.0001:1.0至0.5:1.0。

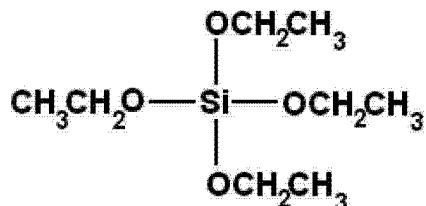
[0045] 所述方法可包括在纳米级二氧化硅颗粒的表面上提供羟基的步骤,所述纳米级二氧化硅颗粒的表面能够与所述偶联剂的羟基官能团缩合。所述方法可包括向基本均匀的混合物提供碱催化剂以有助于水解的纳米级二氧化硅颗粒和水解的有机硅烷偶联剂之间的缩合反应的步骤。

[0046] 所述方法可包括缩合氢氧化硅分子以由此形成水解的纳米级二氧化硅颗粒的步骤。所述方法可包括提供碱催化剂以有助于形成水解的纳米级二氧化硅颗粒的步骤。

[0047] 所述方法可包括向基本均匀的混合物提供二氧化硅前体的步骤。然后,二氧化硅前体可经历水解反应以形成氢氧化硅。因此,在公开的方法的一个实施方案中,氢氧化硅分子可来源于向将提供至基本均匀的混合物的二氧化硅前体水解。从碱催化剂溶液中萃取用于水解反应的水。

[0048] 如上所述,然后,氢氧化硅分子在碱催化剂的存在下经历缩合反应以形成水解的纳米级二氧化硅颗粒。二氧化硅前体可包括硅醇盐。硅醇盐可为下列通式 $\text{Si}(\text{OR})_n$,其中R为C₁₋₆烷基且n为3或4。当n为3时,硅醇盐为三烷氧基硅烷并可选自三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷、三丁氧基硅烷、三戊氧基硅烷和三己氧基硅烷。当n为4时,硅醇盐为四烷氧基硅烷并可选自四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷(或通常称为原硅酸四乙基酯,TEOS)、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四戊氧基硅烷和四己氧基硅烷。在一个实施方案中,硅醇盐为具有下列结构(II)的TEOS:

[0049]



(II)

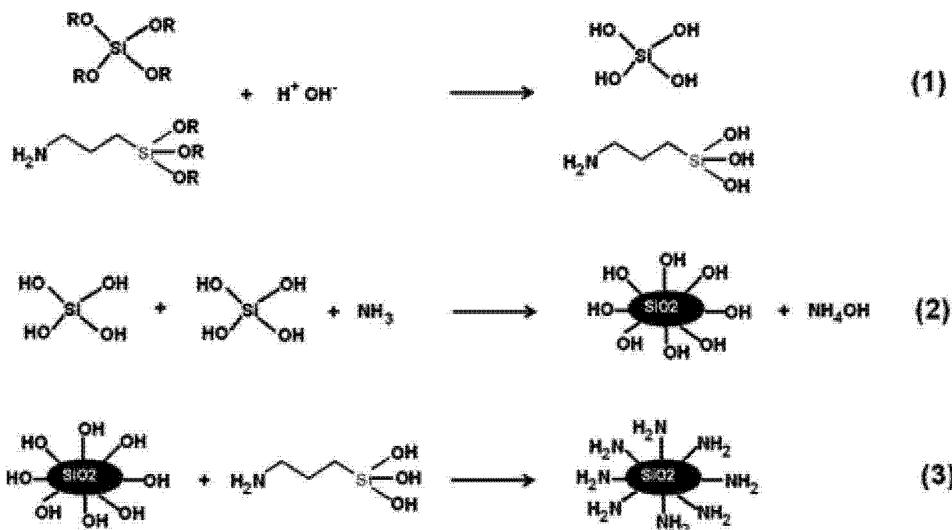
[0050] 二氧化硅前体与催化剂的重量比为5.7:1至7.7:1。如果加入的催化剂的量低于上述5.7:1的体积比,则纳米级二氧化硅颗粒可能不完全由二氧化硅前体形成。另一方面,如果加入的催化剂的量大于上述7.7:1的体积比,则偶联剂也形成纳米级二氧化硅颗粒,这是不期望的。

[0051] 碱催化剂可包含铵阳离子(当存在水分子时)。因此,催化剂可选自氨、氢氧化铵以及诸如甲基胺和乙基胺的烷基胺。催化剂能够催化氢氧化硅的水解以形成水解的纳米级二氧化硅颗粒,同时催化水解的纳米级二氧化硅颗粒和水解的有机硅烷偶联剂之间的缩合

反应以形成表面官能化的纳米级二氧化硅颗粒。纳米级二氧化硅颗粒的表面官能性可有助于促进纳米级二氧化硅颗粒在基质中的分散。

[0052] 在一个实施方案中,制备表面官能化的纳米级二氧化硅颗粒的原位溶胶凝胶方法的无溶剂机理在下面示出:

[0053]



[0054] 反应方案 1

[0055] 从反应方案 1 中,通过来自氨溶液的 H_2O 的羟基使诸如 TEOS 的二氧化硅前体和诸如 APTMS 的有机硅烷偶联剂水解以分别形成氢氧化硅和水解的 APTMS (步骤 1)。应当注意,水分子在均匀的混合物中不充当溶剂,但在反应方案中作为无溶剂溶胶凝胶方法的反应物之一而存在。此后,在氨催化剂溶液的存在下通过氢氧化硅分子的缩合反应形成水解的纳米级二氧化硅颗粒。水解的纳米级二氧化硅颗粒经历成核和生长以形成椭圆形水解的纳米级二氧化硅颗粒 (如步骤 2 所示)。然后,在氨催化剂溶液的存在下,水解的 APTMS 分子和水解的纳米级二氧化硅颗粒经历缩合反应以形成诸如表面胺化的纳米级二氧化硅颗粒的表面官能化的纳米级二氧化硅颗粒 (步骤 3)。在该缩合步骤中, NH_3 分子充当催化剂以加速水解 TEOS 和 APTMS 的缩合。由于这些 NH_3 分子充当催化剂,因此其在缩合反应后恢复原状。

[0056] 在公开的方法中,如果不存在氨溶液,则不形成纳米级二氧化硅颗粒,因为水分子 (H_2O) 和碱催化剂 (NH_3 分子) 是二氧化硅的无溶剂溶胶凝胶方法的必需组分。在没有 NH_3 分子的情况下 (即,仅存在水),水解的纳米级二氧化硅颗粒的成核和生长机制将受到影响,导致环氧树脂中不均匀的二氧化硅分散、大的二氧化硅聚集和不均匀的二氧化硅颗粒形态。因此, NH_3 分子是必需的以获得在环氧中均匀分散并具有基本均匀形态的伸长的纳米级二氧化硅颗粒。

[0057] 纳米级二氧化硅颗粒可以独立的、单体颗粒形式分散在纳米复合材料中。可通过在纳米级二氧化硅颗粒的表面上引入胺基或环氧基来官能化纳米级二氧化硅颗粒。纳米级二氧化硅颗粒上的胺基或环氧基可与聚合物基质交联。由于在纳米级二氧化硅颗粒和聚合物基质之间产生的显著较强的结合力,因此纳米级二氧化硅颗粒上存在胺基或环氧基可促进纳米级二氧化硅颗粒在聚合物基质中的分散。由于纳米级二氧化硅颗粒和聚合物基质之间产生的交联键,因此与其中纳米级二氧化硅颗粒的表面未被官能化的纳米复合材料相

比,纳米级二氧化硅颗粒在聚合物基质中的稳定性可显著提高。

[0058] 纳米级二氧化硅颗粒的平均粒径可小于1000nm且更优选选自约10nm至约500nm、约50nm至约500nm、约100nm至约500nm、约150nm至约500nm、约200nm至约500nm、约250nm至约500nm、约300nm至约500nm、约350nm至约500nm、约400nm至约500nm、约450nm至约500nm、约10nm至约50nm、约10nm至约100nm、约10nm至约150nm、约10nm至约200nm、约10nm至约250nm、约10nm至约300nm、约10nm至约350nm、约10nm至约400nm和约10nm至约450nm。在一个实施方案中,纳米级二氧化硅颗粒的平均粒径可选自约10nm至约500nm。

[0059] 可通过控制成核数量来控制纳米级二氧化硅颗粒的粒径,所述成核数量反过来受过程动力学和温度控制。如下文进一步描述的,当形成纳米级二氧化硅颗粒时,使二氧化硅颗粒进行搅拌步骤。搅拌步骤基本有助于防止纳米级二氧化硅颗粒的聚集使得它们保持在纳米级并且不形成微-颗粒。由于与聚合物基质结合也可以稳定纳米级二氧化硅颗粒。

[0060] 基于纳米复合材料的重量,在纳米复合材料中存在的纳米级二氧化硅颗粒的wt%可选自约0.1wt%至约10wt%、约1wt%至约10wt%、约2wt%至约10wt%、约3wt%至约10wt%、约4wt%至约10wt%、约5wt%至约10wt%、约6wt%至约10wt%、约7wt%至约10wt%、约8wt%至约10wt%、约9wt%至约10wt%、约0.1wt%至约1wt%、约0.1wt%至约2wt%、约0.1wt%至约3wt%、约0.1wt%至约4wt%、约0.1wt%至约5wt%、约0.1wt%至约6wt%、约0.1wt%至约7wt%、约0.1wt%至约8wt%和约0.1wt%至约9wt%。在一个实施方案中,纳米级二氧化硅颗粒的wt%可选自约0.1wt%至约10wt%。

[0061] 当生成的纳米复合材料的机械性质通常随着纳米复合材料中存在的纳米级二氧化硅颗粒的重量百分比增加而改善时,纳米复合材料机械性质的改善还取决于聚合物基质和纳米级二氧化硅颗粒之间的交联程度。如果纳米级二氧化硅颗粒的重量百分比过高,则纳米级二氧化硅颗粒可能阻止与聚合物基质彼此交联使得纳米级二氧化硅颗粒在聚合物基质中的分散变差(“拥挤效应”)。当这种情况发生时,纳米复合材料的机械性质可能降低。因此,纳米级二氧化硅颗粒的重量百分比可能小于4wt%以避免由于“拥挤”效应而产生的纳米复合材料机械性质的任何显著损失。这适用于诸如汽车工业、航天工业和风车工业中需要高强度和轻重量材料的结构应用。

[0062] 在纳米复合材料中存在的纳米级二氧化硅颗粒的重量百分比和粒径可取决于所使用的硅醇盐和催化剂的量。环氧树脂与硅醇盐的重量比为2:1至220:1。纳米级二氧化硅颗粒可具有长宽比(即,纳米级二氧化硅颗粒的长度与宽度的比例)大于1至约5的伸长的形状。这是与形状倾向于为球形的现有技术的纳米级二氧化硅颗粒的相比。公开的纳米级二氧化硅颗粒的伸长或椭圆形状可能由于纳米级二氧化硅颗粒由于在剪切环境下形成而拉伸。剪切环境可为高剪切环境。当使反应混合物进行搅拌时可产生高剪切,例如在反应容器中剧烈搅拌,其导致在反应容器中产生湍流条件。对于搅拌的容器,雷诺数由下列方程式定义:

$$[0063] \quad Re = \frac{\rho N D^2}{\mu}$$

[0064] 其中Re为雷诺数,ρ为反应混合物的密度(kg/m³),N为反应容器中搅拌器的旋转速度(转数每秒),D为搅拌器的直径(m)且μ为流体的动力粘度(Pa.s)。

[0065] 对于湍流,雷诺数大于10,000。

[0066] 因此,所述方法可包括在形成过程中搅拌纳米级二氧化硅颗粒以 在其中给予剪切力的步骤。可在固化步骤之前进行搅拌步骤。

[0067] 可聚合树脂可包括热固性聚合物。热固性聚合物可包含环氧基质材料。环氧基质材料可为含环氧的单体、低聚物、聚合物或其任意组合。

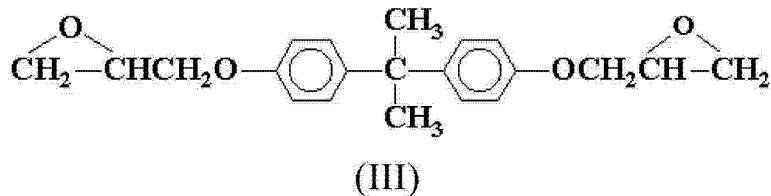
[0068] 环氧基质材料还可为双酚 A 类型环氧树脂、双酚 S 类型环氧树脂、双酚 K 类型环氧树脂、双酚 F 类型环氧树脂、酚醛类酚醛型 (phenolic novolak type) 环氧树脂、甲酚酚醛类型环氧树脂、脂环族环氧树脂、杂环环氧树脂 (例如三缩水甘油基异氰尿和乙内酰脲环氧树脂)、氢化双酚 A 类型环氧树脂和脂肪族环氧树脂 (例如丙二醇 - 缩水甘油醚和季戊四醇聚缩水甘油醚)。

[0069] 还可通过芳香族、脂肪族或脂环族羧酸和表氯醇之间的反应获得环氧基质材料。环氧基质材料可具有通过邻 - 烯丙基酚醛酚醛化合物 (ortho-allyl phenolic novolak compound) 和表氯醇之间的反应获得的螺环、缩水甘油醚类型环氧树脂。环氧基质材料可为通过具有相对于羟基在双酚 A 的邻位的烯丙基的二烯丙基双酚化合物和表氯醇之间的反应获得的缩水甘油醚类型环氧树脂。可通过苯酚和表氯醇之间的反应获得环氧基质材料, 其中反应物可为双酚 (诸如双酚 A 和双酚 F)、间苯二酚、二羟基萘、三羟基萘、二羟基二苯基芴、三羟基甲烷、四羟基苯乙烷、酚醛树脂和二环戊二烯和苯酚的缩合物。可通过胺和表氯醇之间的反应获得环氧基质材料, 其中反应物可为四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、氨基苯酚、氨基甲酚和苯二甲胺。此外, 根据需要, 可使用诸如环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯、氧化环己烯和苯基缩水甘油醚的衍生物。能单独地或以至少两种类型的环氧的混合物形式使用这些环氧基质材料。

[0070] 基于 6:1 至 610:1 的环氧基质材料与二氧化硅的重量比, 混合物中可存在环氧基质材料。

[0071] 在一个实施方案中, 环氧基质材料可为具有多个环氧基的脂肪族、脂环族或芳香族环氧树脂。环氧树脂可具有两个环氧基, 例如由分子式 (III) 表示的双酚 A 的缩水甘油醚 (Dow 的 DERTM 332)。

[0072]



[0073] 固化剂可用于使可聚合树脂凝固或固化。因此,所述方法可包括使基本均匀的混合物固化以形成固化的纳米复合材料的步骤。可在形成纳米级二氧化硅颗粒后进行固化步骤。纳米复合材料可为二氧化硅 - 环氧纳米复合材料。

[0074] 固化剂可为酚类化合物、胺化合物、亚胺化合物、酰胺化合物、巴比妥酸衍生物、氰尿酸衍生物、硫代酚类化合物或羧酸化合物。

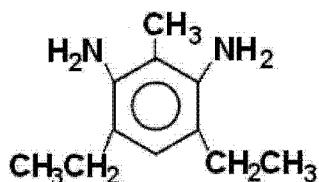
[0075] 酚类化合物可选自苯酚、甲酚、间苯二酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、氯代苯酚、硝基苯酚、溴代苯酚、二硝基苯酚、对苯二酚、邻苯二酚、邻苯三酚、偏苯三酚、2- 甲氧基苯酚、2, 5- 二氯苯酚、3- 乙酰氧基苯酚、间氨基苯酚、对氨基苯酚、4, 4' - 二羟基二苯基丙烷、4, 4' - 二羟基二苯基甲烷、3, 3' - 二羟基二苯基丙烷、4, 4' - 二羟基二苯基醚、4, 4' - 二羟

基二苯基乙烷、4,4'-二羟基二苯基酮、2-烯丙基苯酚和2-烯丙基甲酚。还能使用通过上述例示的酚类化合物之间的反应获得的苯酚衍生物以及诸如甲醛和乙醛的各种醛化合物。能单独地或以至少两种类型的酚类化合物的混合物形式使用这些酚类化合物。

[0076] 胺化合物可选自二烷基甲苯二胺、苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基醚、二氨基二苯基砜（例如4,4'-二氨基二苯基砜）、二氨基二苯硫醚、氨基苯基烷基苯胺（例如4-[（4-氨基苯基）甲基]苯胺）、包含上述化合物的卤素取代的衍生物或烷基取代的衍生物的芳香族胺化合物、通过苯胺或苯胺衍生物与醛化合物之间的反应获得的胺化合物、在分子中具有羟基和氨基二者的氨基苯酚衍生物。能单独地或以至少两种胺化合物的混合物形式使用这些胺化合物。

[0077] 在一个实施方案中，二烷基甲苯二胺可为二丙基甲苯二胺或具有分子式(IV)的二乙基甲苯二胺：

[0078]



(IV)

[0079] 可在加入碱催化剂之前或之后将固化剂加入至混合物。在固化步骤中，可在约70°C至约80°C，或约75°C的温度下将基本均匀的混合物（在进行老化后）脱气，然后在烘箱中固化。烘箱可为空气净化的烘箱。可在一系列固化温度和固化时间下进行固化步骤。在一个实施方案中，固化步骤可能需要使用三种固化温度，各自进行确定量的时间。第一固化温度可选自约100°C至约150°C，固化时间为约30分钟至约90分钟。第二固化温度可选自约150°C至约250°C，固化时间为约90分钟至约150分钟。第三固化温度可选自约250°C至约30°C，固化时间为约3小时至约5小时。因此，第一固化温度可为约130°C，时间为1小时，第二固化温度可为约170°C，时间为2小时并且第三固化温度可为约270°C，时间为4小时。

[0080] 固化剂的加入凝固或固化可聚合树脂使得形成纳米复合材料。与在其中不具有本文的纳米级二氧化硅颗粒的纳米复合材料相比，纳米复合材料可具有更高的弯曲强度和/或弯曲模量。可在基质内均匀地单分散纳米级二氧化硅颗粒。

[0081] 可通过本文公开的方法制备纳米复合材料。纳米复合材料可包含均匀分散在基质内的纳米级二氧化硅颗粒，其中纳米级二氧化硅颗粒以小于纳米复合材料的约6%重量比、小于约5%重量比、小于约4%重量比、小于约3%重量比、小于约2%重量比或小于约1%重量比的量而存在。纳米复合材料中存在的纳米级二氧化硅颗粒可具有大于约1、大于约2、大于约3、大于约4的长宽比。长宽比可大于1至约5。在一个实施方案中，长宽比可为约1.5至约5。

[0082] 纳米复合材料可用于覆盖纤维。因此，提供了制备覆盖有纳米复合材料的纤维的方法，所述方法包括步骤：形成包含二氧化硅前体、可聚合树脂、能够偶联二氧化硅与基质的偶联剂和用于催化水解的纳米级二氧化硅颗粒的形成并官能化纳米级二氧化硅颗粒以

能使纳米级二氧化硅颗粒均匀分散在基质内的催化剂的混合物，由此形成纳米复合材料；以及将纳米复合材料覆盖在纤维上，其中混合物基本不含醇溶剂。

[0083] 所述方法可包括将固化剂加入至混合物用于凝固基质的步骤。示例性的固化剂已经在上文描述。

[0084] 所述方法还可包括搅拌所述混合物以在其中给予剪切力的步骤。可在形成纳米级二氧化硅颗粒时进行所述搅拌步骤。

[0085] 所述方法还可包括固化纳米复合材料以形成固化的纳米复合材料的步骤。可在形成纳米级二氧化硅颗粒后进行固化步骤。

[0086] 可在基本不含醇溶剂的条件下进行所述方法。

[0087] 还提供了用于形成纳米复合材料的混合物。所述混合物包含二氧化硅前体、可聚合树脂、能够偶联二氧化硅与基质的偶联剂以及用于催化水解的纳米级二氧化硅颗粒的形成并官能化所述纳米级二氧化硅颗粒以能使纳米级二氧化硅颗粒均匀分散在所述基质内的催化剂，由此形成纳米复合材料。

[0088] 环氧基质材料与固化剂的重量比可为约 3:1 至 4:1。环氧基质材料与硅醇盐的重量比可选自 5:1 至 22:1。硅醇盐与氨分子的重量比可为约 5.7:1 至 7.7:1。硅醇盐与水的重量比可为约 1.9:1 至 2.5:1。硅醇盐与硅烷偶联剂的重量比可为约 7:1 至 34700:1。

[0089] 当形成纳米级二氧化硅颗粒时，可将混合物保持在选自约 20° C 至约 60° C、约 25° C 至约 60° C、约 30° C 至约 60° C、约 35° C 至约 60° C、约 40° C 至约 60° C、约 45° C 至约 60° C、约 50° C 至约 60° C、约 55° C 至约 60° C、约 20° C 至约 25° C、约 20° C 至约 30° C、约 20° C 至约 35° C、约 20° C 至约 40° C、约 20° C 至约 45° C、约 20° C 至约 50° C 和约 20° C 至约 55° C 的温度。在一个实施方案中，温度为约 50° C。可选择温度以使混合物容易搅拌，因为可聚合树脂在较高的温度下可能更加粘稠。在另一实施方案中，温度可为约 25° C(或室温)。

[0090] 还可在纳米级二氧化硅颗粒的形成过程中搅动或搅拌混合物。可剧烈进行搅拌使得产生剪切环境。剪切环境可为高剪切环境。

[0091] 在搅拌步骤后，可使混合物进行约 30 分钟至约 2 小时的老化步骤。在一个实施方案中，老化时间为约 1 小时。

[0092] 在老化步骤后，可将混合物固化。在固化步骤中，可在约 70° C 至约 80° C 或约 75° C 的温度下将混合物脱气，然后在烘箱中固化。烘箱可为空气净化的烘箱。如上所述，可在一系列固化温度和固化时间下进行固化步骤。

[0093] 还提供了用于形成纳米复合材料的试剂盒。试剂盒包含二氧化硅前体、可聚合树脂、能够偶联二氧化硅与基质的偶联剂和用于催化水解的纳米级二氧化硅颗粒的形成并官能化纳米级二氧化硅颗粒以能使纳米级二氧化硅颗粒均匀分散在基质内的催化剂，由此形成纳米复合材料以及制备所述纳米复合材料的说明。

[0094] 附图简述

[0095] 附图例示了公开的实施方案并用于说明公开的实施方案的原理。然而，应当理解，设计附图仅用于例示的目的，而不作为限制本发明的定义。

[0096] 图 1 是显示本文公开的一个实施方案的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料固化方法的图。

[0097] 图 2 是显示本文公开的一个实施方案的在环氧基质中高度分散的纳米级二氧化硅颗粒的透射电子显微镜 (TEM) 图像。

[0098] 图 3 是用于本文公开的一个实施方案的纤维增强的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料的真空装袋装置的示意图。

[0099] 实施例

[0100] 通过参照具体的实施例更详细地进一步描述本发明的非限制性实施例，包括比较实施例，不应将其解释为以任何方式限制本发明的范围。

[0101] 实施例 1 : 胺化的二氧化硅 / 环氧纳米材料 (1wt-% 的纳米级二氧化硅颗粒) 的无溶剂一锅合成法

[0102] 在 50° C 下，在剧烈搅拌下将重量比为 3.8:1:0.17:0.005 的双酚 A 的缩水甘油醚 (D.E.R.™332, DOW)、二乙基甲苯二胺 (Ethacure100-LC, Albemarle)、原硅酸四乙酯 (TEOS)、氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 混合 5 分钟。将氨溶液 (25wt-% 的 NH₃ 溶液, NH₃ 溶液 : TEOS 的体积比为 1:1.6) 注入上述溶液中并在 50° C 下老化 1 小时。在将其倾倒进入覆盖有脱模剂的模具之前，在 75° C 下将混合物脱气并使用图 1 所示的固化温度和时间在空气净化的烘箱中固化以形成与图 2 所示的复合材料相似的均匀单分散的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料。

[0103] 实施例 2 : 胺化的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料 (2wt-% 的纳米级二氧化硅颗粒) 的无溶剂一锅合成法

[0104] 在 50° C 下，在剧烈搅拌下将重量比为 3.8:1:0.33:0.01 的双酚 A 的缩水甘油醚 (D.E.R.™332, DOW)、二乙基甲苯二胺 (Ethacure 100-LC, Albemarle)、原硅酸四乙酯 (TEOS)、氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 混合 5 分钟。将氨溶液 (25wt-% 的 NH₃ 溶液, NH₃ 溶液 : TEOS 的体积比为 1:1.6) 注入上述溶液中并在 50° C 下老化 1 小时。在将其倾倒进入覆盖有脱模剂的模具之前，在 75° C 下将混合物脱气并使用图 1 所示的固化温度和时间在空气净化的烘箱中固化以形成与图 2 所示的复合材料相似的均匀单分散的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料。

[0105] 实施例 3 : 胺化的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料 (3wt-% 的纳米级二氧化硅颗粒) 的无溶剂一锅合成法

[0106] 在 50° C 下，在剧烈搅拌下将重量比为 3.8:1:0.5:0.014 的双酚 A 的缩水甘油醚 (D.E.R.™332, DOW)、二乙基甲苯二胺 (Ethacure 100-LC, Albemarle)、原硅酸四乙酯 (TEOS)、氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 混合 5 分钟。将氨溶液 (25wt-% 的 NH₃ 溶液, NH₃ 溶液 : TEOS 的体积比为 1:1.6) 注入上述溶液中并在 50° C 下老化 1 小时。在将其倾倒进入覆盖有脱模剂的模具之前，在 75° C 下将混合物脱气并使用图 1 所示的 固化温度和时间在空气净化的烘箱中固化以形成与图 2 所示的复合材料相似的均匀单分散的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料。

[0107] 实施例 4 : 胺化的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料 (4wt-% 的纳米级二氧化硅颗粒) 的无溶剂一锅合成法

[0108] 在 50° C 下，在剧烈搅拌下将重量比为 3.8:1:0.66:0.02 的双酚 A 的缩水甘油醚 (D.E.R.™ 332, DOW)、二乙基甲苯二胺 (Ethacure 100-LC, Albemarle)、原硅酸四乙酯 (TEOS)、氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 混合 5 分钟。将氨溶液 (25wt-% 的 NH₃ 溶液, NH₃

溶液 :TEOS 的体积比为 1:1.6) 注入上述溶液中并在 50° C 下老化 1 小时。在将其倾倒进入覆盖有脱模剂的模具之前, 在 75° C 下将混合物脱气并使用图 1 所示的固化温度和时间在空气净化的烘箱中固化以形成与图 2 所示的复合材料相似的均匀单分散的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料。

[0109] 比较实施例 1 :用于比较的纯环氧样品的制备

[0110] 在环氧 : 固化剂的重量比为 3.8:1 下将双酚 A 的缩水甘油醚 (D.E.R.TM332, DOW) 和二乙基甲苯二胺 (Ethacure 100-LC, Albemarle) 混合在一起, 时间为 5 分钟。在倾倒进入覆盖有脱模剂的模具之前, 在 75° C 下将溶液在真空下脱气并使用图 1 所示的固化温度和时间在空气净化的烘箱中固化。

[0111] 比较实施例 2 :用于比较的非官能化的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料 (2wt-% 的纳米级二氧化硅颗粒) 的无溶剂一锅合成法

[0112] 在 50° C 下, 在剧烈搅拌下将重量比为 3.8:1:0.33 的双酚 A 的缩水甘油醚 (D.E.R.TM332, DOW)、二乙基甲苯二胺 (Ethacure 100-LC, Albemarle) 和原硅酸四乙酯 (TEOS) 混合 5 分钟。将氨溶液 (25wt-% 的 NH₃ 溶液, NH₃ 溶液 :TEOS 的体积比为 1:1.6) 注入上述溶液中并老化 1 小时。在倾倒进入覆盖有脱模剂的模具之前, 在 75° C 下将混合物脱气并使用图 1 所示的固化温度和时间在空气净化的烘箱中固化以形成均匀单分散的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料。

[0113] 比较实施例 3 :用于比较的商购二氧化硅 / 环氧 (Nanopox F-400, 2wt-% 的纳米级二氧化硅颗粒) 的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料的制备

[0114] 将重量比为 3.6:1:0.24 的双酚 A 的缩水甘油醚 (D.E.R.TM 332, DOW)、二乙基甲苯二胺 (Ethacure 100-LC, Albemarle) 和 Nanopox F-400 混合 5 分钟并在倾倒进入覆盖有脱模剂的模具之前在 75° C 下脱气, 并使用图 1 所示的固化温度和时间在空气净化的烘箱中固化。

[0115] 分析方法

[0116] i) 热性质

[0117] A. 在频率为 1Hz, 加热速率为 3° C/min 达到 300° C 且振幅为 20 μm 下, 将动态机械分析仪 (DMA Q800, TA Instruments) 的单悬臂模式用于测定材料的动态模量和玻璃化转变温度 (Tg)。

[0118] B. 在氮气环境下, 在加热速率为 5° C/min 达到 800° C 下, 使用热重分析仪 (TA instrument Q500) 进行热重分析 (TGA) 以获得材料的降解温度 (Td)。

[0119] ii) 机械性质

[0120] A. 使用宽度 13mm, 长度 55mm 且厚度 2.2mm 的样品, 根据 ASTM 标准 D 790-96 通过 3 点弯曲试验测定弯曲强度和模量。在 40mm 的跨距下, 使用 1mm/min 的十字头速度进行试验。

[0121] B. 在 1mm/min 的拉伸速度下, 使用 Instron 5569 试验机, 使用根据 ASTM 标准 D 638-03 进行的拉伸试验测定拉伸强度和模量。将样品切割成宽度 3mm, 长度 55mm 且厚度 2.2mm 的狗骨形。

[0122] C. 根据 ASTM 标准 D 5528-01, 使用根据临界应力强度因子 (K_{Ic}) 测定的单边切口弯曲 (SENB) 试验测定模式 I 断裂韧性。在 1mm/min 的十字头速度下, 将样品测试至损坏。

[0123] 使用这些分析方法进行从上述实施例获得的材料的表征。下列表 1 概述了由上述实施例制备的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料的表征结果。证明能通过本公开的实施方案方便地制备具有良好机械性质和高 热稳定性的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料，其中当纯环氧被 3wt-% 的原位合成的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料代替时，分别实现动态模量、弯曲模量、拉伸模量和断裂韧性的 6%、20%、17% 和 49% 的改进。

[0124]

性质	实施例 1 至 4 ^a				比较实施例 1 至 3	
	1 wt-% 二氧化硅	2 wt-% 二氧化硅	3 wt-% 二氧化硅	4 wt-% 二氧化硅	纯环氧	非官能化的二氧化硅
粘度(mPa.s)	3300	5000	7000	-	2000	4600
储存模量(MPa)	2550	2510	2670	2730	2512	2330
玻璃化转变温度(T_g , °C)	200	210	185	161	210	207
降解温度(T_d , °C)	370	376	374	-	375	372
弯曲强度(MPa)	107	88	116	94	79	80
弯曲模量(GPa)	2.6	2.8	3.0	2.8	2.4	2.5
拉伸强度(MPa)	40	55	61	60	60	49
拉伸模量(GPa)	2.5	2.6	3.0	2.9	2.5	2.7
断裂韧性(K_{Ic} , MPa.m ^{1/2})	0.36	0.54	0.68	0.76	0.35	0.40
						0.55

[0125] ^a 通过无溶剂一锅合成法合成的胺化的二氧化硅 / 环氧纳米复合材料。

[0126] 表 1

[0127] 附图详述

[0128] 参见图 3, 提供了用于制备本文公开的一个实施方案的纤维增强二氧化硅 / 环氧纳米复合材料 318 的真空装袋装置 300 的示意图。真空装袋装置 300 包括与能够连接至真空源的快速断开插头 304 联接的真空袋连接器 302。两块铝板 316 用于夹入纤维 - 增强纳米复合材料 318。布置上部铝板使得在装袋膜 310 和下部铝板之间的空间中将其密封。密封带 314 用于将装袋膜 310 和下部铝板密封在一起。还将离型膜 306 布置在透气层和上部铝板之间。离型膜 306 用以防止树脂被永久涂覆在铝板上。透气层用以吸收在真空和挤压过程中可能从层压的材料中被挤出的任何过量的树脂。在装袋膜上还存在压敏胶带 312 以粘附离型膜 306 在铝板中并且还防止树脂被永久涂覆在铝板上。

[0129] 为了制备纤维增强二氧化硅 / 环氧纳米复合材料, 在 50° C 下, 在剧烈搅拌下将例如实施例 1-4 讨论的期望重量比的双酚 A 的缩水甘油醚 (D.E.R.™332, DOW)、二乙基甲苯二胺 (Ethacure 100-LC, Albemarle)、原硅酸四乙酯 (TEOS)、氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 混合 5 分钟。将氨溶液 (25wt-% 的 NH₃ 溶液, NH₃ 溶液 : TEOS 的体积比为 1:1.6) 注入上述溶液中并老化 1 小时。在使用它之前在 75° C 下将混合物脱气并使用图 3 所示的装置将其层压在编织碳纤维 (TORAYCAT300, TORAY) 上。在期望的温度下固化之前图 3 所示的真空装袋技术用于密封层压的材料, 同时在真空下挤压。随后, 在已经密封层压的材料之后, 在图 1 所示的固化温度和时间下固化纤维增强纳米复合材料。

[0130] 应用

[0131] 本方法是制备具有优异的械强度的纳米复合材料材料的简单但有效的方式。特别地, 本方法能够有效地制备与纯环氧相比具有优异的机械性质和热性质的二氧化硅环氧纳米复合材料。

[0132] 此外, 由于本方法不需要使用溶剂, 特别是醇溶剂, 因此不需要溶剂去除的附加步骤。因此, 能避免由溶剂以及处理的成本产生的附加费用, 使所述方法有成本效益。因此, 由于方法为经济有益的, 因此制备的纳米复合材料能扩展至许多应用并且不局限于诸如航天工业、汽车工业和电子工业的高新技术应用。

[0133] 此外, 纳米级二氧化硅颗粒和通过所述方法制备的纳米复合材料基质之间的界面相互作用很强, 导致增强的机械性质和热性质。因此, 能获得具有小于 6% 的低的二氧化硅含量的纳米复合材料而不必降低期望的机械性质和热性质。而且, 由于在这些纳米复合材料中能存在较少的二氧化硅而不损失期望的机械性质和热性质, 因此与具有大于 6% 的二氧化硅的复合材料相比, 公开的纳米复合材料在固化前可具有适度低的粘度。有利地, 在固化前能相对容易地将这些纳米复合材料送入至设计的模具形状的腔中, 有利于工业规模的生产。

[0134] 公开的纳米复合材料能用于涂覆纤维用于碳纤维增强。因此, 纤维能用于汽车工业、航天工业、潜艇工业、军事工业、电子工业、体育用品工业和能源工业的结构部件、粘附和涂覆材料领域。

[0135] 通过选择具有低粘度的环氧基质材料使得生成的纳米复合材料具有低粘度 (小于 1500mPa.s), 公开的纳米复合材料能用于树脂传递模塑。

[0136] 尽管已采用适当努力描述本发明的等效实施方案, 但在阅读前述公开后对本领域技术人员明确的是在不违背本发明实质和范围下可对其进行各种其它修改和改编并且所

有这样的修改和改编意图在附加的权利要求范围内。

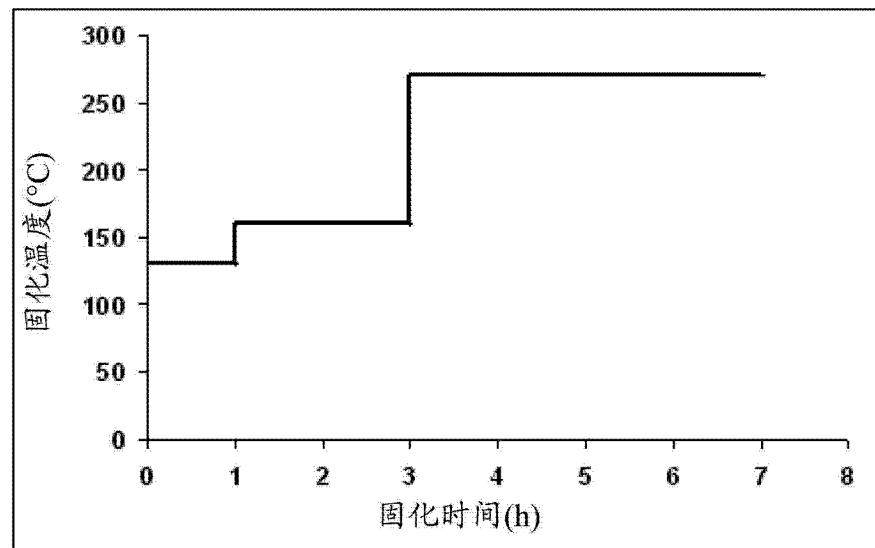


图 1

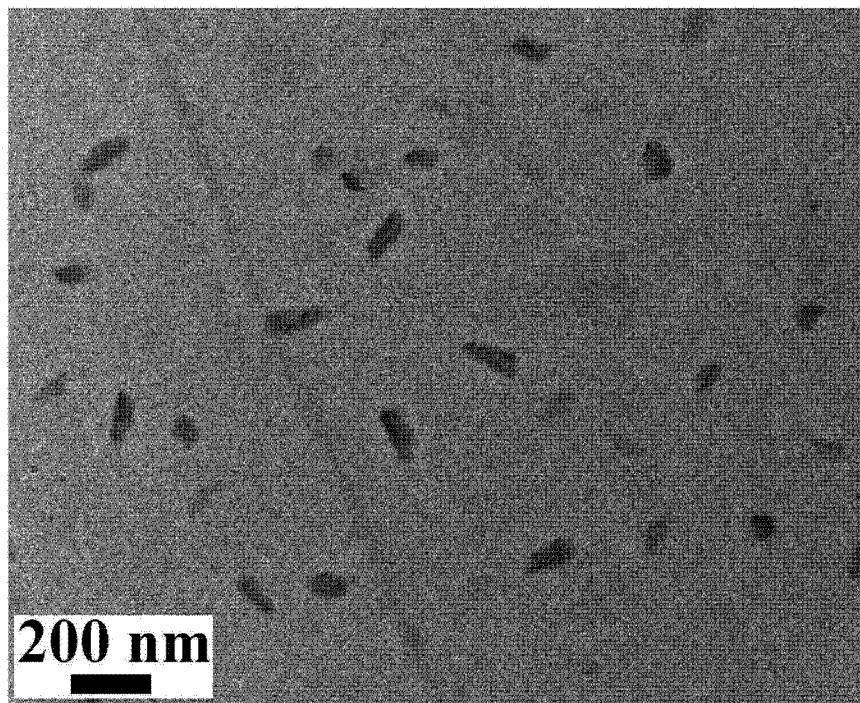


图 2

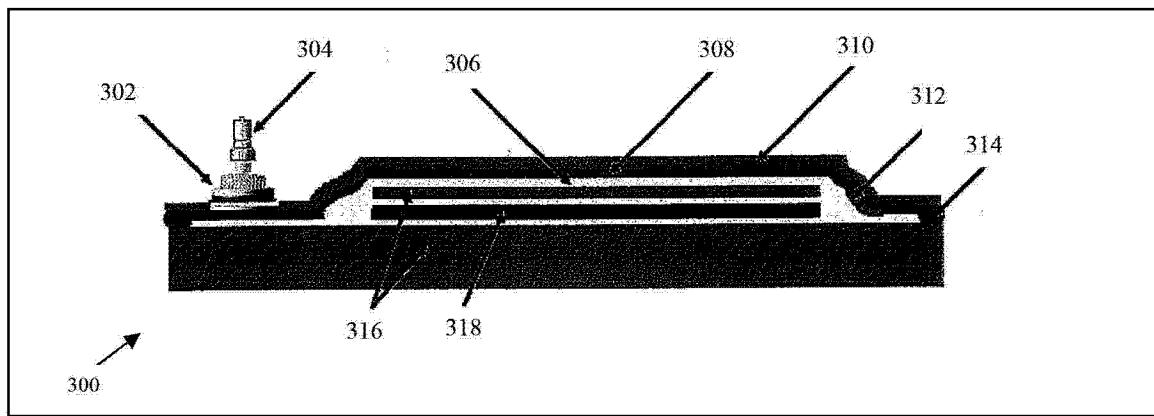


图 3