



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103108903 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201180044231.7

(22)申请日 2011.09.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103108903 A

(43)申请公布日 2013.05.15

(30)优先权数据
61/383,906 2010.09.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.03.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/051277 2011.09.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/037046 EN 2012.03.22

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 克里斯廷·L·通霍斯特
埃米莉·S·根纳

(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

(51)Int.Cl.
C08J 5/06(2006.01)
C08J 5/08(2006.01)
C08J 5/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2010/0040886 A1, 2010.02.18,
WO 2009/120846 A2, 2009.10.01,
CN 101389578 A, 2009.03.18,
审查员 韩晓洁

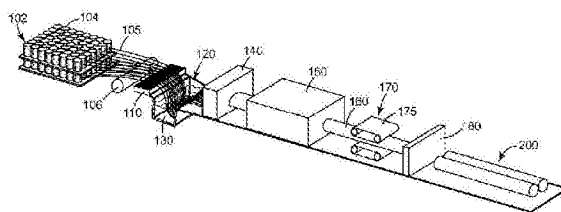
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

纳米粒子挤拉成型加工助剂

(57)摘要

本发明描述了包括经表面改性的二氧化硅纳米粒子和经表面改性的方解石纳米粒子的纳米粒子作为挤拉成型法的加工助剂的用途。所述方法包括将含有树脂和所述纳米粒子的树脂体系与连续纤维组合、挤拉成型该组合,以及将所述树脂至少部分固化。所述方法适合使用多种树脂和纤维,并可用于在固定纤维体积填充下降低拉力,增加纤维体积填充,或者上述两者。本发明也描述了由这些方法制得的挤拉成型部件以及具有高纤维体积填充的挤拉成型部件。



1. 一种形成经纤维增强的聚合物复合材料的方法,所述方法包括用包含液体树脂和纳米粒子的树脂体系浸渍连续纤维,将经树脂浸渍的纤维拉引通过模具,以及在所述模具中将所述树脂体系至少部分固化;其中将所述树脂体系固化包括将所述树脂交联;并且其中所述纳米粒子包括经反应性表面改性的纳米粒子,所述经反应性表面改性的纳米粒子包含芯部和与所述芯部相连的反应性表面改性剂,其中将所述树脂体系固化包括使所述树脂与所述反应性表面改性剂反应,其中所述树脂体系包含环氧树脂和0.5重量%至5重量%的纳米粒子,并且所述经纤维增强的聚合物复合材料包含至少66体积%的所述连续纤维。

2. 根据权利要求1所述的方法,其还包括将所述经树脂浸渍的纤维拉引通过预成形机,以及压实所述纤维。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述连续纤维包括选自芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维和碳纤维的纤维。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述树脂还包括可交联的乙烯酯树脂和可交联的聚酯树脂中的至少一种。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述纳米粒子包含芯部和与所述芯部相连的至少一种表面改性剂。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述纳米粒子包括二氧化硅纳米粒子。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述二氧化硅纳米粒子包含二氧化硅芯部和共价结合至所述芯部的表面改性剂。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述纳米粒子包含方解石纳米粒子。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述方解石纳米粒子包含方解石芯部和与所述芯部离子相连的表面改性剂。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述树脂体系包含多峰分布的纳米粒子。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述树脂体系还包含平均粒度为至少1微米的填料。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其还包括在所述模具之后将所述树脂后固化。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中形成所述经纤维增强的聚合物复合材料所需的拉力与在相同条件但无所述纳米粒子的情况下形成同样的经纤维增强的聚合物复合材料所需的拉力相比,降低至少30%。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在比基本线速度大至少20%的线速度下形成所述经纤维增强的聚合物复合材料所需的拉力小于在所述基本速度且无所述纳米粒子的情况下形成同样的经纤维增强的聚合物复合材料所需的拉力。

15. 一种挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料,其根据前述权利要求中任一项所述的方法制得。

16. 一种挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料,其包含嵌入树脂体系中的连续纤维,所述树脂体系包含经固化的环氧树脂和0.5重量%至5重量%的纳米粒子;其中所述经固化的树脂包括交联的树脂;并且其中所述纳米粒子包括经反应性表面改性的纳米粒子,所述经反应性表面改性的纳米粒子包含芯部和与所述芯部相连的反应性表面改性剂,其中所述经固化的树脂包括已与所述反应性表面改性剂反应的树脂,并且所述挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料包含至少66体积%的所述连续纤维。

17. 根据权利要求16所述的挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料, 其中所述连续纤维包括石墨纤维。

18. 根据权利要求16所述的挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料, 其中所述连续纤维包含玻璃纤维。

19. 根据权利要求16所述的挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料, 其中所述树脂体系还包括选自乙烯基酯树脂和聚酯树脂中的至少一种树脂。

20. 根据权利要求16所述的挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料, 其中所述纳米粒子包括经表面改性的二氧化硅纳米粒子。

21. 根据权利要求16所述的挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料, 其中所述纳米粒子包括经表面改性的方解石纳米粒子。

纳米粒子挤拉成型加工助剂

技术领域

[0001] 本公开涉及挤拉成型加工助剂。具体来讲,本公开描述了纳米粒子(包括表面改性的纳米粒子)、加工助剂和这种纳米粒子在挤拉成型过程中的用途。

发明内容

[0002] 简而言之,在一方面,本公开提供了一种形成经纤维增强的聚合物复合材料的方法,所述方法包括用包含液体树脂和纳米粒子的树脂体系浸渍连续纤维,将经树脂浸渍的纤维拉引通过模具,以及在所述模具中将树脂体系至少部分固化(例如交联)。在一些实施例中,所述方法还包括将经树脂浸渍的纤维拉引通过预成形机,以及压实所述纤维。合适的纤维包括芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维和碳纤维。合适的树脂包括可交联树脂,如环氧树脂、乙烯基酯树脂和聚酯树脂。

[0003] 在一些实施例中,所述纳米粒子包含芯部和与所述芯部相连的至少一个表面改性剂,例如,包含二氧化硅芯部和共价结合至所述芯部的表面改性剂的二氧化硅纳米粒子,以及包含方解石芯部和与所述芯部离子相连的表面改性剂的方解石纳米粒子。在一些实施例中,所述纳米粒子包括经反应性表面改性的纳米粒子,所述经反应性表面改性的纳米粒子包含芯部和与所述芯部相连的反应性表面改性剂,其中将树脂固化包括使树脂与反应性表面改性剂反应。

[0004] 在一些实施例中,形成经纤维增强的聚合物复合材料所需的拉引力与在相同条件但无纳米粒子的情况下形成同样的经纤维增强的聚合物复合材料所需的拉引力相比降低至少30%。在一些实施例中,在比基本线速度大至少20%的线速度下形成经纤维增强的聚合物复合材料所需的拉引力小于在基本速度且无纳米粒子情况下形成同样的经纤维增强的聚合物复合材料所需的拉引力。

[0005] 在另一方面,本公开提供了一种根据前述权利要求中任一项所述的方法制得的挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料。

[0006] 在又一方面,本公开提供了一种挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料,其包含嵌入树脂体系中的连续纤维,所述树脂体系包含经固化的树脂和纳米粒子。在一些实施例中,所述挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料包含至少66体积%的连续纤维。在一些实施例中,所述连续纤维包括石墨纤维和/或玻璃纤维。

[0007] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。本发明的其他特征、目标和优点根据描述和权利要求将显而易见。

附图说明

[0008] 图1示出了一个示例性的挤拉成型过程。

[0009] 图2示出了一个示例性的挤拉成型的经纤维增强的聚合物复合材料。

[0010] 图3为含有纳米粒子的挤拉成型部件的SEM图像。

[0011] 图4为含有纳米粒子的挤拉成型部件的另一SEM图像。

具体实施方式

[0012] 一般来讲,“挤出”涉及将材料推送通过配备一个或多个加热螺杆的圆筒,以及在材料通过例如模具而离开圆筒之前进行混合,所述一个或多个加热螺杆提供大量的剪切力。相比之下,在“挤拉成型”过程中,材料被拉引通过模具。挤拉成型法常用于形成具有均匀横截面的连续的经纤维增强的聚合物复合材料。在典型的挤拉成型过程中,连续纤维和树脂被拉引通过加热模具,在所述加热模具中复合材料部件成形,且树脂硬化。所得的经纤维增强的聚合物复合材料可随后被冷却,并切削至所需长度以制得挤拉成型部件。示例性的挤拉成型部件包括杆件、柱子、柄部、棒材、管材、横梁(例如I形梁)、甲板、箭杆、撑条等。

[0013] 一个示例性的挤拉成型过程示于图1中。纤维105的卷轴104支承于例如经轴架102上。每个纤维105常常为一束纤维,例如丝束或粗纱。尽管未显示,但纤维也可作为含有连续和/或不连续纤维的垫提供。在一些实施例中,纤维与另外的纤维层,例如连续原丝毡106组合。

[0014] 当纤维被拉引通过导向装置110时,它们如特定的挤拉成型部件所需而排列和分布。然后纤维105进入树脂浴120,在所述树脂浴中所述纤维由树脂体系130饱和或“润湿”。当离开所述树脂浴时,纤维进入预成形机140,在所述预成形机中饱和平坦的纤维片材被预成形,且在称为“压实”的过程中,过量树脂被去除。

[0015] 在一些实施例中,可在树脂浴之后施用连续原丝毡和/或面纱,以例如改进挤拉成型部件的强度和/或表面性质。一般来讲,当添加的面纱从预成形机140中的饱和纤维中挤出时,其由过量树脂的一部分饱和。在一些实施例中,可将预热器,例如射频预热器设置于预成形机140和模具150之间,以升高温度并降低树脂的粘度。

[0016] 在排列和压实之后,经树脂浸渍的纤维准备经过成型模具150。一般来讲,模具被精确机加工,使得纤维和树脂压实以符合所需的成品横截面。模具150通常在一个或多个区域中加热,以提供固化或者硬化树脂体系所需的温度分布。因此,当树脂和纤维经过加热模具时,树脂固化并经历体积减少。

[0017] 在一些实施例中,可不存在预成形机,且任何面纱的压实和饱和在模具的入口处发生。另外,由于材料未预成型,因此材料向它们最终形状的转化在模具内发生。

[0018] 在固化之后,挤拉成型的经纤维增强的聚合物(“FRP”)复合材料160离开模具,在其进入“夹持器”部分170之前,可将其冷却或者处理。已使用多种夹紧方式来将材料连续拉引通过挤拉成型模具,包括例如履带175、液压夹具、往复式拉引块等。在所述夹持器部分之后,可使用例如横截锯180将FRP复合材料切削至如成品部件200的所需长度。

[0019] 容易理解挤拉成型法的该一般描述的各种修改。例如,作为在树脂浴中将纤维饱和的替代形式,可在通常称为注射挤拉成型的过程中将树脂注入模具中。一般来讲,纤维从经轴架上退绕,如所需排列和分布,并经过模具。在模具入口附近注射树脂,当将纤维拉引通过树脂注射区域时,纤维被饱和,树脂在模具中固化,制得准备切削成部件的FRP复合材料。

[0020] 示例性的挤拉成型部件300示于图2中。挤拉成型部件300包括纤维305和含有良好分散的纳米粒子340的经固化的树脂330。一般来讲,所有纤维305在挤拉成型部件的长度方

向上排列。除了示于图2中的示例性矩形横截面之外,任何已知或所需的横截面也可通过适当设计模具而制得。

[0021] 如同在许多制造过程中一样,需要提高挤拉成型部件的机械性质。通常,制造者试图通过增加部件中的纤维体积分数而实现该目的。然而,如所共知的那样,即使是纤维体积分数的小的增加也可导致拉引力的显著增加,拉引力即将树脂和纤维拉引通过模具所需的力。由于加工速度和通量也是重要的,可获得的最大纤维填充存在明显的实际局限性。

[0022] 一般来讲,复合材料中纤维体积分数越低,由于在模具中固化的过程中树脂的回缩所导致的复合材料部件的体积的降低越大。当所得复合材料部件与模具表面的接触减少时,摩擦降低,需要更小的拉引力。当纤维体积增加时,存在更少的树脂,从而产生更小的回缩,更大的摩擦和更大的拉引力。

[0023] 树脂粘度也影响拉引力。一般来讲,当粘度增加时,需要更大的拉引力。在一些应用中,在树脂进入模具之前,可将树脂部分预热以降低其粘度。

[0024] 本发明人已发现,在一些实施例中,在树脂体系中即使包含少量的纳米粒子也可在固定纤维填充下产生拉引力的显著且意料不到的减小。该效果可用于增加纤维体积填充和/或加工速度,而不超过最大期望拉引力。由于已知将纳米粒子添加至树脂体系中会增加粘度且降低回缩,且增加粘度和降低回缩两者一般来讲会增加所需拉引力,因此这些结果更加出乎意料。

[0025] 除了将拉引力保持在一些所需最大值以下之外,还期望保持稳定的拉引力。通常,拉引力的突然增加或甚至逐渐增加表明存在常常在模具的入口处或模具内的加工问题。这可能导致制备中止,因为清洁模具或调节其他变量。加工中的这种暂时的中止或保持也可能在线性移动重新开始时导致拉引力的峰值。因此,相比于更低的不稳定的拉引力,更期望更高的稳定拉引力。

[0026] 在一些实施例中,本发明人已发现,即使添加少量纳米粒子也可产生稳定拉引力。尽管很多时候需要拉引力降低,即使当平均拉引力高于无纳米粒子的类似体系时,也可接受更高的但稳定的拉引力,从而在其他参数(如纤维体积填充、线速度和树脂粘度)的选择上提供更大的灵活性。

[0027] 树脂体系

[0028] 如本文中所使用的,术语“树脂体系”指经表面改性的纳米粒子、树脂组分和任何另外的成分(如硬化剂、固化剂、引发剂、促进剂、交联剂、增韧剂和填料(例如粘土))的组合。如本文中所使用的,术语“树脂组分”是树脂和反应性稀释剂的统称。

[0029] 树脂

[0030] 一般来讲,任何已知树脂可用于本发明的各种实施例中。在一些实施例中,可能优选的是可固化树脂。一般来讲,可使用与挤拉成型过程可相容的任何已知的可固化树脂,包括例如环氧树脂、不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂。

[0031] 环氧树脂为本领域所熟知,其包括含有一个或多个环氧基团的化合物、或此类化合物的混合物。此类化合物可以是饱和或不饱和的、脂肪族的、脂环族的、芳族的或杂环的,或可以包括它们的组合。在一些实施例中,优选的是包含不止一个环氧基团的化合物(即,聚环氧化合物)。

[0032] 可使用的聚环氧化合物包括(例如)脂肪族和芳族聚环氧化合物两者,但芳族聚环

氧化合物可优选地用于高温应用。芳族聚环氧化合物是包含至少一个芳环结构(例如,苯环)和不止一个环氧基团的化合物。示例性的芳族聚环氧化合物包括多元酚的聚缩水甘油醚(例如,双酚A衍生的树脂、环氧甲酚-酚醛树脂、双酚F衍生的树脂、环氧酚-酚醛树脂)、芳族羧酸的缩水甘油酯和芳香胺的缩水甘油胺。示例性的环氧树脂包括基于双酚A和双酚F的那些,例如以商品名EPON™得自德克萨斯州休斯敦的瀚森特种化学公司(Hexion Specialty Chemicals, Inc Houston, Texas)的那些中的一些。

[0033] 在一些实施例中,可固化树脂可为烯键式不饱和可固化树脂。例如,在一些实施例中,可采用不饱和聚酯树脂。在一些实施例中,不饱和聚酯树脂为一种或多种羧酸或其衍生物(例如,酸酐和酯)与一种或多种醇(例如,多元醇)的缩合产物。

[0034] 在其他实施例中,可以使用乙烯基酯树脂。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羧酸的反应产物。示例性的环氧树脂包含双酚A二缩水甘油醚(例如EPON828,可得自德克萨斯州休斯敦的瀚森特种化学公司)。示例性一羧酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸。尽管该反应产物为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,但术语“乙烯基酯”在凝胶涂层工业一贯使用。(参见,例如“热固塑料手册”(第二版),William Andrew Publishing出版,第122页(Handbook of Thermoset Plastics(Second Edition),William Andrew Publishing,Page122(1998))。

[0035] 在其他实施例中,可使用(甲基)丙烯酸酯树脂,包含例如脲烷(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(多官能)(甲基)丙烯酸酯以及环氧基(多官能)(甲基)丙烯酸酯。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯,即,(甲基)丙烯酸乙酯是指丙烯酸乙酯和/或甲基丙烯酸乙酯。

[0036] 反应性稀释剂

[0037] 根据可固化树脂的选择,在一些实施例中,树脂体系还可包含活性稀释剂。示例性活性稀释剂包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、氰尿酸三烯丙酯、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、丙烯酸羟乙酯、以及其他单官能和多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0038] 用于环氧树脂的反应性稀释剂包括单官能和多官能的脂族和芳族缩水甘油醚,包括例如可以商品名HELOXY得自俄亥俄州哥伦布的瀚森特种化学公司(Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio.)的那些中的一些。示例性的反应性稀释剂包括例如三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、正丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚和环己烷二甲醇二缩水甘油醚。

[0039] 表面改性的纳米粒子

[0040] 一般来讲,“表面改性的纳米粒子”包含附连在核表面的表面处理剂。在一些实施例中,芯基本上为球形。在一些实施例中,芯的原生粒度相对均匀。在一些实施例中,芯具有窄的粒度分布。在一些实施例中,芯几乎完全致密化。在一些实施例中,芯为无定形的。在一些实施例中,芯为各向同性的。在一些实施例中,芯至少部分地为结晶的。在一些实施例中,芯基本上是结晶的。在一些实施例中,粒子基本上为非附聚的。在一些实施例中,与(例如)气相二氧化硅或热解二氧化硅相反,粒子基本上为非聚集的。

[0041] 如本文所用,“附聚的”是描述初级粒子通常通过电荷或极性保持在一起的弱缔

合。例如,附聚粒子在液体中分散时所遇到的剪切力通常可将附聚粒子分解成更小的实体。一般来讲,“聚集的”和“聚集体”是描述初级粒子通常通过(例如)残基化学处理、共价化学键或离子化学键连接在一起的强缔合。聚集体进一步分散成为较小的个体是很难实现的。通常,通过(例如)聚集粒子在液体中分散时所遇到的剪切力不会将聚集粒子分解成更小的实体。

[0042] 二氧化硅纳米粒子

[0043] 在一些实施例中,所述纳米粒子包括二氧化硅纳米粒子。如本文中所使用的,术语“二氧化硅纳米粒子”是指具有芯和二氧化硅表面的纳米粒子。这包括基本上完全是二氧化硅的纳米粒子芯,和包括具有二氧化硅表面的其他无机(例如,金属氧化物)或有机芯的纳米粒子芯。在一些实施例中,核包含金属氧化物。可以使用任何已知的金属氧化物。示例性金属氧化物包括:二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、氧化铬、氧化锑、氧化锡、氧化锌、二氧化铈以及它们的混合物。在一些实施例中,核包含非金属氧化物。

[0044] 市售的二氧化硅包括可得自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Company(Naperville,Illinois))(例如,NALCO1040、1042、1050、1060、2326、2327和2329);德克萨斯州休斯顿的尼桑化学美国公司(Nissan Chemical America Company,Houston,Texas)(例如,SNOWTEX-ZL,-OL,-O,-N,-C,-20L,-40,和-50);以及日本的丰田通商株式会社(Admatechs Co.,Ltd.,Japan)(例如,SX009-MIE,SX009-MIF,SC1050-MJM和SC1050-MLV)的那些。

[0045] 用于二氧化硅纳米粒子的表面处理剂

[0046] 通常,二氧化硅纳米粒子的表面处理剂是具有第一官能团的有机物质,所述第一官能团能够共价地化学附接于纳米粒子的表面,其中,所附接的表面处理剂改变纳米粒子的一种或多种特性。在一些实施例中,表面处理剂具有不超过三个用于与芯附连的官能团。在一些实施例中,表面处理剂具有低分子量,如小于1000克/摩尔的重均分子量。

[0047] 在一些实施例中,表面改性的纳米粒子具有活性。即,用于对本发明的纳米粒子进行表面改性的表面处理剂中的至少一种可包含第二官能团,该第二官能团能够与树脂体系的一种或多种可固化树脂和/或一种或多种活性稀释剂进行反应。出于清晰的目的,即使当纳米粒子是反应性的时,也不将这些纳米粒子视为树脂体系的树脂组分的组成。

[0048] 表面处理剂常常包括不止一个能够附接至纳米粒子表面的第一官能团。例如,烷氧基是通用的第一官能团,其能够与二氧化硅纳米粒子表面上的游离硅醇基反应,从而在表面处理剂和二氧化硅表面之间形成共价键。具有多个烷氧基的表面处理剂的例子包括三烷氧基烷基硅烷(例如,甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯)和三烷氧基芳基硅烷(例如,三甲氧基苯基硅烷)。

[0049] 在一些实施例中,纳米粒子包含方解石纳米粒子。方解石是碳酸钙的晶体形式并且通常形成菱形晶体。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。

[0050] 用于方解石纳米粒子的表面改性剂。一般来讲,所述表面改性剂包括至少结合基团和增容链段:

[0051] 增容链段-结合基团;

[0052] 其中“增容链段”指表面改性剂的增容链段。

[0053] 选择增容链段以改善方解石纳米粒子与可固化树脂的相容性。通常，增容基团的选择取决于多个因素，包括可固化树脂的性质、纳米粒子的浓度和所需的相容程度。对于环氧树脂体系，可用的增容剂包括聚环氧烷，例如聚环氧丙烷、聚环氧乙烷以及它们的组合。

[0054] 结合基团键合至方解石，将表面改性剂连接到方解石芯。与多种基于二氧化硅的纳米粒子体系（其中表面改性剂共价键合至二氧化硅）不同，本发明的表面改性剂为离子键合至（如连接到）方解石。

[0055] 为了在加工组合物的过程中保持表面改性剂与方解石芯在一起，可能有利的是选择对方解石具有高结合能的结合基团。可使用密度泛函理论计算来预测键能。在一些实施例中，所计算的键能可以为至少0.6电子伏，如至少0.7电子伏。通常，结合能越大，结合基团将保持与粒子表面离子连接的可能性越大。在一些实施例中，至少0.8电子伏，例如至少0.9电子伏，或甚至至少0.95电子伏的结合能可为有效的。

[0056] 在一些实施例中，结合基团包括磷酸和/或磺酸。在一些实施例中，表面改性剂还包含反应性基团，即能够与可固化树脂（如在固化处理中）反应的基团。这会导致纳米方解石粒子牢固键合至树脂基质中，并且可导致所得固化的纳米复合材料的物理特性的改善。通常，根据可固化树脂的性质选择反应性基团。在一些实施例中，反应性基团可以位于增容链段的末端：

[0057] 在一些实施例中，存在连接增容链段与结合基团的连接基团：

[0058] Comp.Seg.-连接基团-结合基团。

[0059] 例如，在一些实施例中，表面改性剂包括聚醚胺。示例性的聚醚胺包括以商品名 JEFFAMINE[®] 得自Huntsman Corporation(The Woodlands,Texas)的那些。聚醚起到增容链段的作用，而胺为连接增容链段与结合基团的连接基团。

[0060] 在一些实施例中，表面改性剂包括两性离子，即带有为零的净电荷，但能够在不同的原子上带有形式上的正电荷和负电荷的化合物。在一些实施例中，形式负电荷由结合基团携带。在一些实施例中，形式正电荷在胺（例如胺连接基团）的氮原子上携带。在这样的实施例中，胺可以起到连接基团和反应性基团两者的作用。

[0061] 多峰粒径分布

[0062] 在一些实施例中，选择纳米粒子以获得多峰粒度分布。通常，多峰分布是具有两种或更多种模式的分布，即，双峰分布表现出两种模式，而三峰分布表现出三种模式。

[0063] 在一些实施例中，表面改性纳米粒子的多峰分布具有第一模式（根据TEM确定），所述第一模式具有50纳米(nm)至250纳米（包括端值）的数均粒径。在一些实施例中，第一模式的平均粒径为至少50nm、至少60nm或甚至至少70nm。在一些实施例中，第一模式的平均粒径(D1)不大于150nm，例如，不大于100nm，或甚至不大于80nm。

[0064] 在一些实施例中，经表面改性的纳米粒子的多峰分布具有第二模式。第二模式下的纳米粒子的数均直径小于第一模式中的纳米粒子的平均直径。在一些实施例中，第二模式的平均粒径(D2)不大于50nm，例如，不大于30nm，不大于20nm，不大于15nm，或甚至不大于10nm。在一些实施例中，D2为至少3nm，例如至少5nm，例如至少10nm，或甚至至少20nm。在一些实施例中，D2介于3nm和10nm之间（包括端值）。在一些实施例中，D2介于20nm和50nm之间（包括端值）。

[0065] 纤维

[0066] 一般来讲,可使用适用于经纤维增强的聚合物复合材料中的任何纤维。示例性的纤维包括碳(例如石墨)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。也可使用这些材料的组合。通常,纤维的形式并非特别受限。示例性的纤维形式包括单个连续纤维的单向阵列、纱、粗纱和编制构造。也可包括织造垫和非织造垫。

[0067] 在一些实施例中,本公开的树脂体系也包含许多公知的添加剂。示例性的添加剂包括硬化剂、固化剂、引发剂、促进剂、交联剂、增韧剂和填料(例如粘土)。一般来讲,可使用平均粒度为至少1微米,例如至少2微米,或甚至至少5微米的大填料。

[0068] 实例

[0069] 表1:材料概要

[0070]

说明	来源
----	----

[0071]

说明	来源
EPON 826 双酚-A 环氧树脂	Hexion Specialty Chemicals
EPON 828 双酚-A 环氧树脂	Hexion Specialty Chemicals
HELOXY 107 环氧树脂	Hexion Specialty Chemicals
ASHLAND 1398-5 乙烯基酯树脂	亚什兰化学有限公司 (Ashland Chemical Co.)
苯乙烯	
NALCO 2326 二氧化硅溶胶(5nm)	纳尔科化学公司 (NALCO Chemical Co.)
NALCO 2329K 二氧化硅溶胶(70 - 95nm)	纳尔科化学公司 (NALCO Chemical Co.)
NALCO TX10693 二氧化硅溶胶 (15 - 95nm; 平均 75nm)	纳尔科化学公司 (NALCO Chemical Co.)
SOCAL 31 方解石	索尔维 (Solvay)
HUBERCARB Q6 方解石(6 微米)	邱博工程材料公司 (Huber Engineered Materials)
ASP400 高岭土粘土填料	BASF Corporation
LS81K 酸酐固化剂	林道化学品公司 (Lindau Chemicals, Inc.)
甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯(A174)	
聚氧化烯烷氧基硅烷(SILQUEST A1230)	迈图高新材料化学公司 (Momentive Performance Chem.)
三甲氧基苯基硅烷	Gelest, Inc.
PERKADOX-16 引发剂(“P-16”)	阿克苏诺贝尔聚合物化学公司 (Akzo Nobel Polymer Chemicals)
TRIGONOX 121BB75 引发剂(“T-121”)	阿克苏诺贝尔聚合物化学公司 (Akzo Nobel Polymer Chemicals)
TRIGONOX C 引发剂(“T-C”)	阿克苏诺贝尔聚合物化学公司 (Akzo Nobel Polymer Chemicals)
INT-PUL24 脱模剂(“I-P-24”)	阿克塞尔塑料研究实验室公司 (AXEL Plastics Research Laboratories, Inc.)

[0072] 测试工序

[0073] 粒度工序

[0074] 纳米粒子的粒度使用HORIBA LA-950通过激光衍射测定。用丙酮将纳米粒子分散体稀释成大约1%的固体。然后将样品加到装有丙酮的测定室中,直至透射率介于85%至95%的推荐水平之间。用于计算的光学模型对于方解石使用1.6000的折射率,对于丙酮使用1.3591的折射率,并假定球形粒子。第二微分法被用于平滑化并且基于150次迭代。粒度的报告值基于体积分数平均值和静态光散射。

[0075] 气相色谱法(GC)工序

[0076] 使用气相色谱法分析残余的溶剂。使用配备有HP-5MS色谱柱((5%苯基)-甲基聚硅氧烷)的AGILENT6890N气相色谱仪进行气相色谱分析,色谱柱长度为30米、内径为320微米(色谱仪和色谱柱均得自加利福尼亚州圣克拉拉的安捷伦科技公司(Agilent Technologies, Incorporated, Santa Clara, California))。使用下面的参数:注入10%样品溶液(在GC级四氢呋喃中)的1微升等分试样;分流入口模式设定为250℃、9.52psi和111mL/min的总流量;色谱柱恒压模式设定为9.52psi;速度设定为34厘米/秒;总气体流量为2.1mL/min;检测器温度和进样口温度为250℃;并且温度次序为:先在40℃的平衡状态下保持5分钟,然后以20℃/分钟的放热速率升至260℃。使用热导检测器。

[0077] 热重量分析工序

[0078] 树脂体系的二氧化硅或方解石含量使用热重量分析测量。使用TA仪器Q500型TGA及其相关软件(可得自特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments, New Castle, Delaware)),采用20摄氏度(℃)/分钟的升温速率从35℃至900℃在空气中分析样品。对于含二氧化硅的样品,取在850℃下剩余的样品的重量(作为初始重量的百分比)作为不燃性材料的重量百分比,并将其报告为产品(其为二氧化硅固体)的重量百分比。对于含方解石的样品,残余重量假定为在所有有机物和二氧化碳从方解石挥发之后样品中剩余的CaO。初始样品中的方解石浓度通过CaO残余的重量百分比除以0.56计算。

[0079] 粘度程序

[0080] 树脂粘度使用Brookfield DVII(马萨诸塞州米德波罗的布鲁克菲尔德公司(Brookfield, Middleboro, MA)),其具有在20rpm下的RV主轴#4。粘度以帕斯卡-秒报告。

[0081] 通过将1157克NALC02326二氧化硅纳米粒子溶胶(在水分散体中16.1wt.%的5nm二氧化硅)置于玻璃容器中而制得经表面改性的二氧化硅纳米粒子。在单独容器中,在搅拌下加入2265克1-甲氧基-2-丙醇和64.5克三甲氧基苯基硅烷。在连续搅拌下,在大约5分钟的时间内将1-甲氧基-2-丙醇混合物加入至NALC02326溶胶中。所得均匀溶液在80℃的烘箱中加热16小时。该过程重复数次,并合并成一批。所得溶胶(SOL-1)在水和甲氧基丙醇的共混物中含有5.3重量%的经表面改性的二氧化硅。

[0082] 通过如下方式制得另外的经表面改性的二氧化硅纳米粒子:将1.689重量份的NALC02329K二氧化硅纳米粒子溶胶(在水分散体中40.8wt.%的70-95nm二氧化硅)加入至开口不锈钢混合容器中,在搅动下缓慢加入1重量份的1-甲氧基-2-丙醇。然后,将0.0197重量份的三甲氧基苯基硅烷缓慢加入至混合物中。允许用气动驱动的叶轮将混合物搅拌30分钟。

[0083] 水热反应器工序

[0084] 使用诸如在PCT公开序号W02009/120846A2中描述的27升连续流水热反应器将二氧化硅粒子表面官能化。27升水热反应器具有18.3米的1.27cm外径(OD);1.09cm内径(ID)不锈钢管材,之后是12.2米的0.95cm OD;0.77cm ID)不锈钢管材,之后是198.1米的1.27cm ID PTFE滑膛内管,其带有高强度304不锈钢编织外部。水热反应器中的油温保持在155℃,并且TESCOM背压调节器(明尼苏达州艾克河的TESCOM公司(ElkRiver,MN))保持在2.14MPa(310psig)。使用隔膜泵(LDC1ECOFLOW,马萨诸塞州荷利斯顿的美国莱瓦公司(American Lewa,Holliston,MA))控制流速,进而控制停留时间,使得获得通过水热反应器的770mL/min的流速,从而提供35分钟的停留时间。将连续流水热反应器的流出物收集到HDPE筒中。所得溶胶(SOL-2)在水和甲氧基丙醇的共混物中含有25.4重量%的经表面改性的二氧化硅。

[0085] 通过组合14.6kg EPON828环氧树脂以及3.6kg HELOXY107环氧树脂而制得第一树脂体系(“RS-1”)。

[0086] 通过在搅动下将12.4kg SOL-1、90.9kg SOL-2、19.1kg EPON826环氧树脂、4.8kg HELOXY107环氧树脂和16.9kg甲氧基丙醇加入至380升Liter釜中而形成进料混合物,从而制得第二树脂体系(“RS-2”)。将釜保持在25℃并且将这些组分最少搅拌14小时。

[0087] WFE工序

[0088] 使用1平方米BUSS FILTRUDER逆流聚合物加工机器,使用BLB系列旋转外正齿轮和化学负载齿轮泵(北卡罗莱纳州桑福德的Zenith泵公司(Zenith Pumps,Sanford,NC)),将混合物计量至刮膜蒸发器(WFE)的顶部入口,如美国临时申请No.61/181052(2009年5月26日提交;代理人案卷号No.65150US002)所描述。将BUSS Filmtruder型的WFE转子设定为在25马力驱动下的速度为340rpm。施加2.6至2.8kPa水平的真空。进料混合物以69kg/小时的速率进料,并具有如下蒸汽区域温度:区域1108℃,区域2108℃,区域3150℃,和区域4134℃。所得产物RS-2在WFE的出口处具有121℃的温度。RS-2树脂体系具有49.4wt%的二氧化硅含量,如TGA所测定,其中97wt.%的经表面改性的纳米粒子衍生自SOL-2(70-95nm)且3wt.%衍生自SOL-1(5nm)。

[0089] 通过组合20.68kg SOL-1、3.81kg RS-1树脂和大约1kg1-甲氧基-2-丙醇而制得第三树脂体系(“RS-3”)。使用旋转蒸发(真空和温和加热)将混合物汽提以去除水和1-甲氧基-2-丙醇,达到9.8wt.%的1-甲氧基-2-丙醇浓度(无剩余水)。然后在卷膜蒸发器(RFE)(美国伊利诺斯州洛克代尔的化学技术公司(Chem Tech Inc,Rockdale,IL,USA))上运行所述混合物,所述卷膜蒸发器具有0.06m²的表面积、内部冷凝器和不锈钢夹套。将来自旋转蒸发器的经部分汽提的样品置于玻璃容器中,使用蠕动泵(美国伊利诺斯州佛农山科尔-帕尔马仪器公司(ole-Parmer Instrument Company,Vernon Hills,Illinois,USA)Masterflex L/S)以18克/分钟的速率将所述样品从玻璃容器泵送至RFE。RFE夹套保持在150℃的温度下,体系处于大约2500帕斯卡的真空下。产物排出管线保持在120℃的温度下。冷凝器温度保持在-10℃下。转子在354rpm的速率下操作。来自RFE(RS-3)的输出由环氧树脂和良好分散的官能化纳米粒子组成,且不含甲氧基丙醇(通过GC测得)。在RS-3中经表面改性的纳米粒子的最终浓度(如通过TGA所测得)为23.1wt.%。

[0090] 通过组合如表2所概述的各种量的树脂体系RS-1、RS-2和RS-3而制得一系列的实验树脂体系。

[0091] 表2:实验树脂体系(量以kg计)

[0092]	编号	RS-1 树脂	RS-2 树脂	RS-3 树脂	LS-81K 固化剂	重量% 纳米粒子	粘度 (Pa·sec)
	R-EX1	--	2.50	--	1.29	32.6	3.47
	R-EX2	1.11	1.25	--	1.74	15.0	1.04
[0093]	R-EX3	1.27	0.30	--	1.40	4.9	0.75
	R-EX4	1.34	0.28	--	1.33	0.5	0.60
	R-EX5	0.87	--	0.60	1.30	5.0	0.85

[0094] 通过组合1.18kg EPON828环氧树脂、1.12kg LS81K酸酐固化剂和0.12kg ASP400粘土而制得典型的挤拉成型树脂体系(“R-REF1”)。

[0095] 通过组合0.97kg RS-1树脂、0.95kg LS-81K固化剂和0.10kg ASP400粘土而制得无纳米粒子的对照树脂(“R-CTL1”)。所得树脂体系含有5.0wt.%的粘土,并具有0.58Pa·sec的粘度。

[0096] 挤拉成型过程

[0097] 挤拉成型实验在商业挤拉成型机器上进行。将68丝束的12K石墨纤维(来自格拉菲尔公司(Grafil Inc.)的GRAFIL34-700纤维)安装于不具有轴承和外部张力装置的经轴架上。如表3所概述,从经轴架拉引58至68丝束的石墨纤维,并将其导入含有树脂体系的开放液体树脂浴中。将润湿的纤维拉引通过模具,在模具入口处发生压实。使用由往复式拉引块组成的夹持部分以38.1cm/分钟的线速度拉引所得完全固化的经纤维增强的聚合物复合材料。使用切削锯将成品部件定长切削。

[0098] 模具为91cm长,并具有大小为1.32cm宽×0.33cm高的矩形横截面。模具具有设定在160℃的第一加热区域以及之后的设定在182℃的第二区域。在树脂固化过程中发生的放热对过程中的温度有所贡献,因为例如复合材料部件的温度为168℃,如在加热区域之间所测得。

[0099] 将模具支承于挤拉成型线的机架的一部分上,但不刚性附接至机架。当材料被拉引通过模具时,模具在拉引方向上移动,并被推向登记拉引力的测力传感器。拉引力结果在表3中概述。使用该设备和模具几何形状,期望不大于约160kg力的稳定拉引力,因为更大的拉引力往往导致不稳定的性能,包括拉引力的突增和线故障。通常,拉引力的较窄变化表明受控的过程,而较大变化表明不稳定的过程。因此,尽管材料可在更高拉引力下被短时间加工,但这种高拉引力可能不可持续,并可能对于生产而言不切实际。通常,对于任何特定的树脂体系,在增加的纤维填充下进行实验,直至达到最大纤维填充水平,如在可接受的最大拉引力下的稳定过程所表示。

[0100] 表3:具有经表面改性的二氧化硅纳米粒子加工助剂的环氧树脂体系

[0101]

纤维束计数(12K)			58	60	62	64	66	68
纤维 vol.% (湿基)			60.1%	62.2%	64.3%	66.4%	68.4%	70.5%
树脂系统	二氧化硅 wt.%	粘度 Pa·sec	拉引力 (kg 力)					
R-REF1	0 (*)	1.58	174	133	150-163	--	--	--
R-CTL1	0 (*)	0.58	92-167	80-529	--	--	--	--
R-EX1	32.6	3.47	--	--	54-90	84	113-181	--
R-EX2	15.0	1.04	--	--	76	75	164-176	318-331
R-EX3	4.9	0.75	--	--	59-64	62-88	103-106	210-211
R-EX4	0.5	0.60	35-40	45	46-59	63-80	107	240-245
R-EX5	5.0	0.85	--	--	57-104	83-88	139-142	--

[0102] (*)R-REF1和R-CTL1含有5.0wt.%的粘土。

[0103] 如表3所示,在38.1cm/分钟的线速度下,使用参照树脂的最大纤维填充为62丝束的12K石墨纤维,这对于许多商用挤拉成型操作是典型的。使用包含典型的粘土填料以及用以将树脂粘度降低至0.58Pa·sec的反应性稀释剂的对照树脂,可包括不超过60丝束。然而,即使在仅60丝束下,过程是不稳定的,且拉引力不稳定,峰值为529kg力。在58丝束下,拉引力仍然略微不稳定,最大拉引力为167kg力。

[0104] 相比之下,使用粘度几乎等于R-CTL1树脂的粘度的R-EX4树脂体系,在66丝束下的拉引力仅为107kg力,并且是稳定的。因此,通过包含0.5wt.%那样少的二氧化硅,丝束计数可增加几乎14%(66丝束相比于58丝束),同时相对于R-CTL1样品最大拉引力降低超过35%(107kg相比于167kg)。实际上,通过在树脂体系中包含经表面改性的二氧化硅纳米粒子,大于70vol.%的纤维体积分数可被填充至挤拉成型部件中,且稳定的拉引力低至211kg力。即使在超过所需最大值160kg的拉引力下,拉引力也是稳定的,表明了良好受控的过程。

[0105] 使用相同的工序,使用R-EX4树脂体系(0.5wt.%的二氧化硅纳米粒子)和64丝束的纤维进行另外的挤拉成型测试。线速度增加至45.7cm/min。所得拉引力仅为99至119kg力,说明纳米粒子可用作加工助剂以同时增加纤维填充和线速度。

[0106] 用于方解石纳米粒子的表面改性配体的制备

[0107] 第一聚醚胺磺酸酯配体(JAS配体A)如下制备。向100份聚醚胺(获自亨斯曼公司(Huntsman)的JEFFAMINE M-600,Mn=600)中加入17.88份熔融的丙磺酸内酯(购自美国TCI公司(TCI America))。将混合物加热至80℃并搅拌16小时。¹H核磁共振光谱表明丙磺酸内酯已完全消耗。分离到的磺酸配体为红棕色液体并且在没有进一步纯化的情况下使用。

[0108] 第二聚醚胺磺酸酯配体(JAS配体B)如下制备。在40℃下向3.78kg(6.3mol)聚醚胺(获自亨斯曼公司(Huntsman)的JEFFAMINE M-600,Mn=600)中分两部分加入0.769kg(6.3mol)熔融的1,3-丙磺酸内酯(购自美国HBC化学公司(HBC Chem,USA))。当引入丙磺酸内酯时,反应放热至115℃。使混合物冷却至90℃,并在搅拌下保持于90℃下4小时。在4小时

之后,加入0.031kg环己胺(0.31mol,购自阿法埃莎公司(Alfa Aesar))。混合物搅拌另外1小时。¹H NMR光谱未显示残余的丙磺酸内酯。分离到的磺酸配体为红棕色液体并且在没有进一步纯化的情况下使用。

[0109] 环氧树脂中的方解石纳米粒子

[0110] 将可固化环氧树脂(106.7kg EPON828)置于不锈钢容器中。将JAS配体B(15kg)预热至90℃以便于操作,并将其加入至容器中。将D-刀片(北卡罗来纳州伊丽莎白城的霍克麦尔设备公司(Hockmeyer Equipment Corporation, Elizabeth City, NC))下降至容器中,开始混合。然后将纳米方解石(200kg SOCAL31)逐渐加入容器中,并继续混合直至产生均匀的混合物。将混合物转移至带夹套的锅中。

[0111] 将篮式磨机(也称浸没磨机)降到锅中。所述篮式磨机为含有4.4L0.3mm的钕稳定氧化锆珠子的HCNS-5浸没磨机(新泽西州哈里森的霍克麦尔公司(Hockmeyer, Harrison, New Jersey))。磨机以高达969rpm的速度运行,使用0.1mm的分离筛。磨机运行6小时30分钟。

[0112] 所得的经表面改性的纳米粒子分散于树脂体系中,并具有265nm的平均粒度和296nm的峰值粒度,如通过方解石粒度工序所测得。粒子分析显示出窄的粒度分布,接近所有(至少98vol.%)的粒子在该峰值之内。TGA测得在树脂中62.8wt.%的方解石。

[0113] 树脂体系(“RS-4”)通过如下方式制得:组合上述纳米方解石碾磨树脂(16kg)以及EPON828环氧树脂(2.02kg)和HELOXY107环氧树脂(1.79kg),并使用Cowles混合机(美国马里兰州哥伦比亚BYK-加德纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD, USA)的DISPERMAT CN-10)混合,直至混合物均匀。TGA测得在树脂体系中50.7wt.%的方解石。

[0114] 通过组合80重量份的EPON828环氧树脂和20重量份的HELOXY107环氧树脂制得另一树脂体系(“RS-5”)。

[0115] 通过组合各种量的树脂体系RS-4、RS-5和LS81K酸酐固化剂而制得一系列的实验树脂体系,如表4所总结的。

[0116] 表4:实验树脂体系(量以kg计)

[0117]	编号	RS-4	RS-5	LS81K 固化剂	重量% 纳米粒子	粘度 (Pa•sec)
	R-EX6	2.50	0	1.12	35	3.0
	R-EX7	1.02	0.71	1.15	18	1.10
	R-EX8	0.45	1.12	1.30	8	0.73
	R-EX9	0.04	1.82	1.80	0.5	0.68

[0118] 挤拉成型实验以38.1cm/min的线速度根据挤拉成型过程进行。使用R-REF1、R-CTL1树脂体系以及实验树脂体系R-EX6至R-EX9获得的结果在表5中总结。

[0119] 表5:具有经表面改性的方解石加工助剂的树脂体系

[0120]

纤维丝束计数			58	60	62	64	66
纤维 vol.% (湿基)			60.1%	62.2%	64.3%	66.4%	68.4%
树脂	方解石 wt. %	粘度 (Pa·sec)	拉引力 (kg 力)				
R-REF1	0	1.58	174	133	150-163	--	--
R-CTL1	0	0.58	92-167	80-529	--	--	--
R-EX6	35	3.0	--	--	424-586	--	--
R-EX7	18	1.10	75-121	86-108	101-142	--	--

[0121]

纤维丝束计数			58	60	62	64	66
纤维 vol.% (湿基)			60.1%	62.2%	64.3%	66.4%	68.4%
树脂	方解石 wt. %	粘度 (Pa·sec)	拉引力 (kg 力)				
R-EX8	8	0.73	--	62-93	94-120	169-286	--
R-EX9	0.5	0.68	--	44-52	66-68	98-171	209-685

[0122] 使用相同的工序,使用R-EX9树脂体系(0.5wt.%方解石纳米粒子)和60丝束(62.2vol.%)的12K石墨纤维进行另外的挤拉成型测试。如表6所概述,方解石纳米粒子可用作加工助剂以同时增加纤维填充和线速度。

[0123] 表6:使用经表面改性的方解石加工助剂增加线速度

[0124]

树脂	方解石 (重量%)	丝束 12K	纤维 Vol. %	速度 (cm/min)	拉引力 (kg 力)
R-EX9	0.5	60	62.2	38.1	44-52
R-EX9	0.5	60	62.2	45.7	67-91
R-EX9	0.5	60	62.2	53.3	80-116

[0125] 含有经表面改性的方解石的另外的样品使用更大的方解石粒子进行,其如下制得。将可固化环氧树脂(96kg的EPON828和24kg的Heloxyl 107)置于不锈钢容器中。将JAS配体A(13.5kg)预热至90℃以便于操作,并将其加入至容器中。将Cowels刀片(美国马里兰州哥伦比亚BYK-加德纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD, USA)的Dispermat CN-10)下降至容器中,开始混合。然后将纳米方解石(180kg的SOCAL31)逐渐加入至容器中,并继续混合直至产生均匀的混合物。将混合物转移至带夹套的锅中。

[0126] 将篮式磨机(也称浸没磨机)降到锅中。所述篮式磨机为含有4.4L的0.5-0.7mm的钇稳定氧化锆珠子的HCNS-5浸没磨机(新泽西州哈里森的霍克麦尔公司(Hockmeyer, Harrison, New Jersey))。磨机速度设定至955-1273rpm,使用0.27mm分离筛。磨机运行13小时23分钟。

[0127] 所得经表面改性的纳米粒子分散于树脂体系中,并具有385nm的平均粒度和296nm的峰值粒度。粒子分析显示出窄的粒度分布,接近82%的颗粒在该峰值之内。TGA测得在树脂中57.6wt.%的方解石。

[0128] 树脂体系“RS-6”通过如下方式制得:组合上述纳米方解石碾磨树脂(16kg)以及EPON828环氧树脂(1.744kg)和HELOXY107环氧树脂(0.436kg),并使用Cowles混合机(美国马里兰州哥伦比亚BYK-加德纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD, USA)的Dispermat CN-10)

混合,直至混合物均匀。TGA测得在树脂体系中50.7wt.%的方解石。

[0129] 将可固化环氧树脂(1600g的EPON828和400g的HELOXY107)置于不锈钢容器中。将DISPERBYK-111分散剂(225g)加入至容器中。将Cowles混合机(美国马里兰州哥伦比亚BYK-加德纳公司(BYK-Gardner,Columbia,MD,USA)的Dispermat CN-10)下降至容器中,开始混合。然后将纳米方解石(3000g的SOCAL31)逐渐加入至容器中,并继续混合直至产生均匀的混合物。将混合物转移至带夹套的锅中。

[0130] 将篮式磨机(也称浸没磨机)降到锅中。该篮式磨机为HCP-1/4浸没磨机(Hockmeyer,Harrison,New Jersey),含150毫升0.5mm的钨稳定氧化锆珠子。将磨机速度设置在其最大设置“10”处,并使用0.2mm的分离筛。

[0131] 所得的经表面改性的纳米粒子分散于树脂体系中,并具有285nm的平均粒度和296nm的峰值粒度,如通过粒度工序所测得。粒子分析显示出窄的粒度分布,接近所有(至少98%)的粒子在该峰值之内。TGA测得在树脂中57.2wt.%的方解石。

[0132] 树脂体系“RS-7”通过如下方式制得:组合上述纳米方解石碾磨树脂(3593g)以及EPON828环氧树脂(408g)和HELOXY107环氧树脂(102g),并使用Cowles混合机(美国马里兰州哥伦比亚BYK-加德纳公司(BYK-Gardner,Columbia,MD,USA)的Dispermat CN-10)混合,直至混合物均匀。TGA测得在树脂体系中50.1wt.%的方解石。

[0133] 在广口瓶中将报告粒度为6微米的HUBERCARB Q6方解石(伊利诺斯州昆西的邱博工程材料公司(Huber Engineered Materials,Quincy,IL))(1538.3g)与EPON828环氧树脂(1006.9g)和HELOXY107环氧树脂(251.7g)组合。使用Cowels刀片混合所述样品大约30分钟。

[0134] 通过组合上述方解石分散体(2239g)以及EPON828环氧树脂(131.2g)和HELOXY107环氧树脂(32.8g)直至均匀而制得树脂体系“RS-8”。TGA测得在树脂体系中51.7wt.%的方解石。

[0135] 通过组合各种量的含粒子的树脂体系RS-5和酸酐固化剂而制得一系列的实验树脂体系,如表7所总结的。

[0136] 表7:实验树脂体系(量以kg计)

[0137]	编号	树脂	量	RS-5	LS81K 固化剂	重量% 纳米粒子	粘度 (Pa·sec)
	R-EX10	RS-6	0.45	1.12	1.30	8	1.73
	R-EX11	RS-7	0.50	1.22	1.41	8	0.75
	R-CE-1	RS-8	0.45	1.14	1.34	8	0.68

[0138] 挤拉成型实验以38.1cm/min的线速度根据挤拉成型过程进行。使用树脂体系R-EX10、R-EX11和R-CE1获得的结果以及R-EX8的结果在表8中总结。

[0139] 表8:含有8wt.%方解石的树脂体系的拉引力

[0140]

纤维束计数			58	60	62	64	66
纤维 vol.% (湿基)			60.1%	62.2%	64.3%	66.4%	68.4%
树脂	方解石 尺寸	粘度 (Pa·sec)	拉引力 (kg 力)				
R-EX10	385nm	1.73	77-318	138-270	222	--	--
R-EX11	285nm	0.75	57-115	81-100	100-173	152-187	250-344
R-EX8	265nm	0.73	--	62-93	94-120	169-286	--
R-CE1	6 微米	0.68	--	2000	--	--	--

[0141] 含有二氧化硅纳米粒子的乙烯基酯树脂体系

[0142] 将Nalco TX10693二氧化硅纳米粒子(1500g)加入至夸脱尺寸广口瓶中。在单独的广口瓶中组合1-甲氧基-2-丙醇(1500g)、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯(A174, 8.30g)和聚氧化烯烷氧基硅烷(SILQUEST A1230, 16.73g)。然后在搅拌的同时将1-甲氧基-2-丙醇混合物加入至水性二氧化硅溶胶中。制得总共13夸脱尺寸的广口瓶。将所述广口瓶加热至80℃达16小时。然后将所述广口瓶倒空至铝盘中,并在100℃下干燥。

[0143] 将VE-1398-5乙烯基酯树脂(7643g)置于四升不锈钢釜中。向含有乙烯基酯的釜中加入苯乙烯(1320g)和受阻胺氮氧化物(1.53g)。将Cowles混合机(美国马里兰州哥伦比亚BYK-加德纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD, USA)的DISPERMAT CN-10)附接至所述釜,并混合内容物。在混合的同时,将上述干燥的经表面改性的二氧化硅(5535g)逐渐加入至釜中。充分混合后,将内容物转移至接到卧式磨机(Netzsch LABSTAR)的另一四升的锅中,所述磨机使用0.5mm YTZ介质,载量为90%。使用蠕动泵在250mL/min下将纳米复合材料混合物循环通过磨机165分钟。

[0144] 树脂体系“RS-9”通过如下方式制得:将所得的分散于乙烯基树脂中的经表面改性的二氧化硅纳米粒子加入至1L圆底烧瓶中,使用旋转蒸发去除苯乙烯,直至苯乙烯的最终浓度为19.1wt.%,如通过GC所测得。使用TGA确定所得树脂体系含有39.1wt.%的二氧化硅。

[0145] 将VE-1398-5乙烯基酯树脂(6500g)置于四升不锈钢釜中。向含乙烯基酯的釜中加入苯乙烯(1721g)。将JAS配体A(532g)预热至90℃,并加入至釜中。将Cowles混合机(美国马里兰州哥伦比亚BYK-加德纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD, USA)的Dispermat CN-10)附接至所述釜,并混合内容物。在混合的同时,将SOCAL131纳米方解石(5318g)逐渐加入至釜中。充分混合后,将内容物转移至接到卧式磨机(Netzsch LABSTAR)的另一四升的锅中,所述磨机使用0.5mm YTZ介质,载量为90%。使用蠕动泵在250mL/min下将纳米复合材料混合物循环通过磨机5小时。

[0146] 所得的经表面改性的纳米粒子分散于树脂体系中,并具有278nm的平均粒度和259nm的峰值粒度,如通过粒度工序所测得。粒子分析显示出窄的粒度分布,接近所有(至少98%)的粒子在该峰值之内。

[0147] 树脂体系“RS-10”通过如下方式制得:将所得的在乙烯基树脂中的纳米粒子加入至1L圆底烧瓶中,使用旋转蒸发去除苯乙烯,直至苯乙烯的最终浓度为18.9wt.%,如通过GC所测得。TGA测得在树脂体系中42.7wt.%的方解石。

[0148] 通过组合3.30kg VE-1398-5乙烯基酯树脂和0.165kg ASP400粘土而制得参照树脂体系(“RS-REF2”)。

[0149] 通过组合1.97kg VE-1398-5乙烯基酯树脂和0.59kg ASP400粘土而制得另一参照树脂体系(“RS-REF3”)。

[0150] 如表9中所概述制得一系列的实验树脂体系。引发剂(P-16、T-121和T-C)与苯乙烯组合,并一起加入至树脂体系中。

[0151] 表9:实验乙烯基酯(“VE”)树脂体系(量以kg计)

[0152]

	树脂	引发剂		纳米粒子
--	----	-----	--	------

[0153]

编号	系统	VE	苯乙烯	P-16	T-121	T-C	I-P-24	类型	重量%
R-CTL2	3.5kg RS-REF2	0	0.16	0.01	0.02	0.01	0.033	--	0
R-EX12	0.36kg RS-9	2.36	0.13	0.008	0.016	0.008	0.013	二氧化硅	4.9
R-EX13	1.01kg RS-9	1.63	0.11	0.007	0.014	0.007	0.011	二氧化硅	14.1
R-CTL3	2.56kg RS-REF3	0	0.40	0.008	0.012	0	0.020	--	--
R-EX14	2.70kg RS-9	0	0.27	0.006	0.010	0	0.016	二氧化硅	35.6
R-EX15	2.70kg RS-10	0	0.27	0.006	0.009	0	0.018	方解石	38.9

[0154] 挤拉成型实验根据挤拉成型过程进行,不同的是使用12K和24K丝束的石墨纤维(来自格拉菲尔公司(Grafil Inc.)的GRAFIL34-700纤维)两者。使用高达28丝束的24K纤维而在复合材料部件中获得大约58.5vol%的纤维(湿基)。对于大于58.5vol.%的纤维体积,单独加入12K丝束的GRAFIL34-700石墨纤维,直至获得高达65.8vol.%(湿基)的最大值的纤维体积。另外的纤维作为12K丝束加入,以使得引导和接合操作中的过程扰动达到最小。使用R-CTL2和R-CTL3树脂体系以及实验树脂体系R-EX12至R-EX15获得的结果在表11中总结。

[0155] 表11:具有纳米粒子加工助剂的环氧树脂体系

[0156]

树脂	纳米粒子		粘度 (Pa•sec)	石墨纤维			速度 (cm/min)	拉力 (kg 力)
	类型	重量%		丝束	计数	纤维 Vol%		
R-CTL2	--	0	1.44	12K	58	60.1	38.1	119-126
R-EX12	二氧化硅	4.9	1.50	12K	58	60.1	38.1	27-34
					60	62.2	38.1	38-53
R-EX13	二氧化硅	14.1	2.16	12K	60	62.2	38.1	33-36
							50.8	41-44
							63.5	46-273
R-CTL3	--	0	0.98	24K	28	58.2	38.1	191-241
R-EX14	二氧化硅	35.6	1.75	24K*	28	58.2	38.1	4-11
					30	62.7	38.1	15-17
					31.5	65.8	38.1	27-35
R-EX15	方解石	38.9	1.71	24K*	28	58.2	38.1	15-29
					30	62.7	38.1	89-95
					30.5	63.7	38.1	95-97

[0157] (*)28丝束的24K纤维与12K纤维的丝束组合。每个丝束的12K纤维报告为0.5丝束的24K纤维。

[0158] 挤拉成型实验根据挤拉成型过程进行,不同的是使用HYBON2026玻璃纤维代替石

墨纤维。使用28丝束的玻璃纤维而在复合材料部件中获得大约51.2vol.%的纤维(湿基)。使用R-CTL3、R-EX14和R-EX15在40.6cm/分钟下进行试验。R-CTL3(无纳米粒子)的拉引力为8.2至11.8kg力。当二氧化硅纳米粒子(R-EX14)或方解石纳米粒子(R-EX-15)存在于乙烯基酯树脂中时,拉引力非常低而不能获得读数。

[0159] 使用扫描电子显微术来获得使用树脂R-EX12和58丝束的12K石墨纤维制得的抛光样品的图像,所述扫描电子显微术使用HITACHI S-4700场发射扫描电镜(FESEM)。使用反向散射的电子成像(BSEI)收集所有图像,所述反向散射的电子成像使用ExB滤光器。ExB滤光器允许在低束电压下的BSEI成像,高平均原子数的区域在BSEI图像中显得较亮。

[0160] 使用10毫安的等离子体电流用Au/Pd溅射涂装样品的抛光横截面10秒,并用碳导电带将其附接至FESEM短插芯夹持器(stub holder)。使用如下成像条件:2.0KV5.5m WD, UHR-A, tilt=0°, ExB模式和10微安的束电流;图像在5000x和15,000x放大率下收集。图3示出了在5000x放大率下该样品的横截面,其显示了微粒良好分散于围绕纤维的树脂中。在15,000x放大率下,图4进一步示出了在纤维之间的整个树脂中纳米粒子的均匀分布。

[0161] 显微镜:Hitachi S-4700场发射扫描电镜。所有的显微图均为使用ExB滤光器的反向散射电子成像(BSEI)的结果。ExB滤光器允许在低束电压下的BSEI成像。高平均原子数的区域在BSEI图像中显得较亮。

[0162] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。

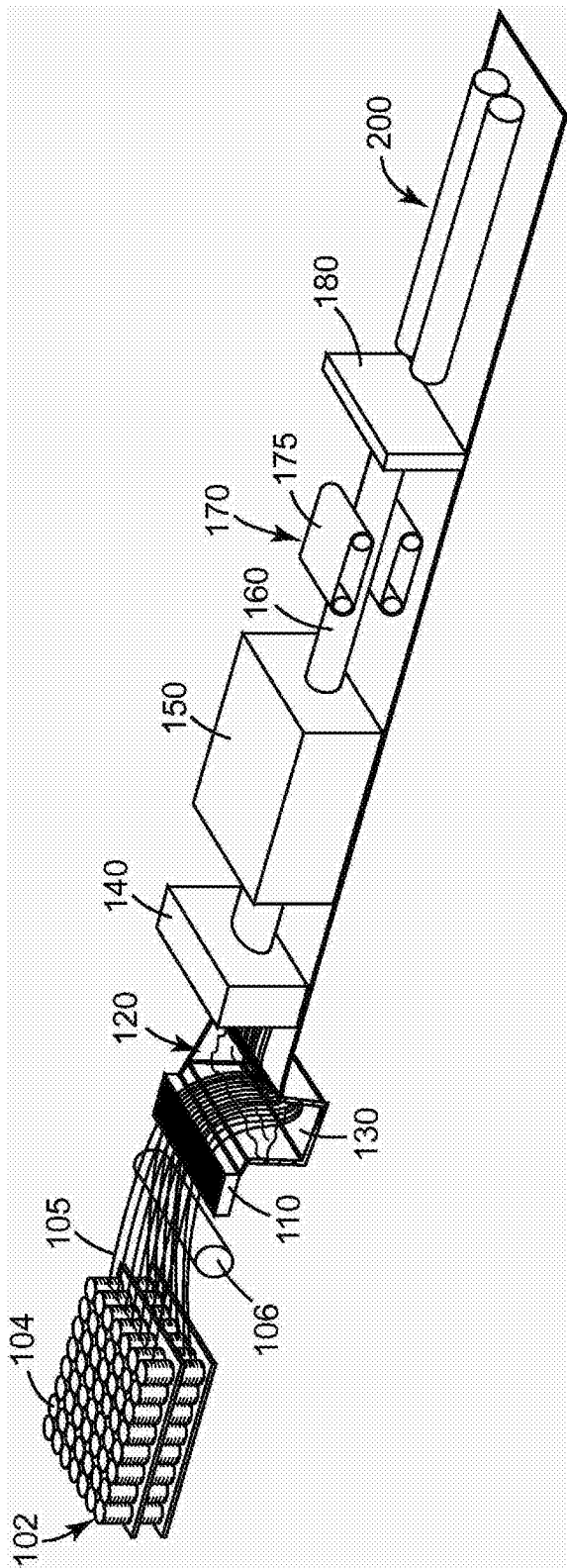


图1

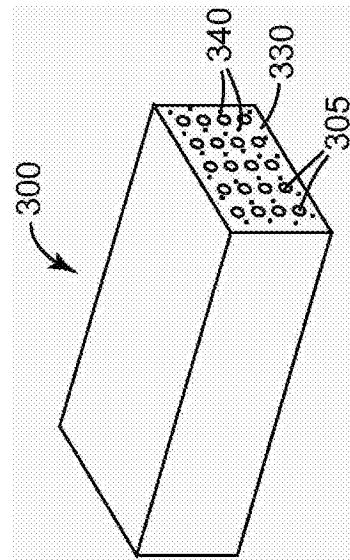


图2

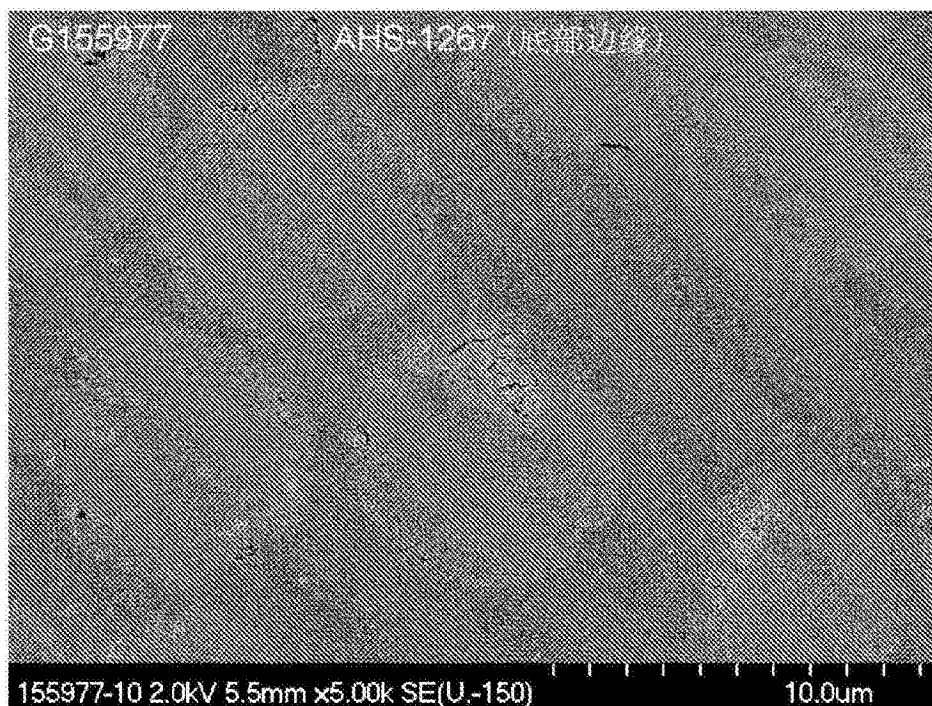


图3

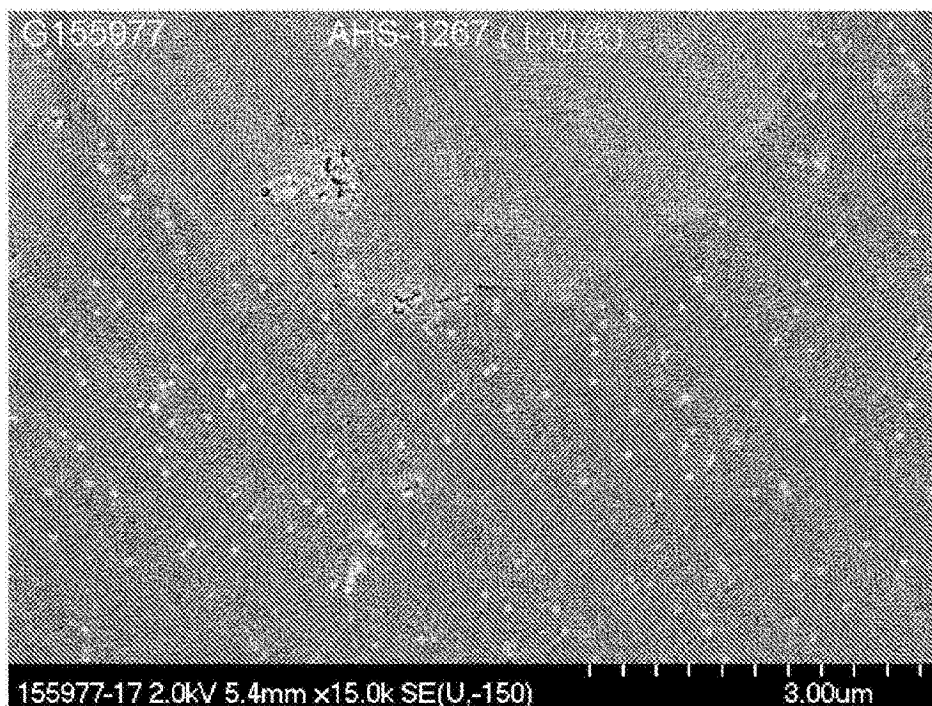


图4