

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 17 日 (17.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/011244 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 293/00 (2006.01) **C08G 63/91** (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01) **C08G 63/695** (2006.01)

C08G 77/445 (2006.01)

衡正光 (**HENG, Zhengguang**); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。梁梅 (**LIANG, Mei**); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/095179

(22) 国际申请日: 2018 年 7 月 10 日 (10.07.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710562687.1 2017 年 7 月 11 日 (11.07.2017) CN

(71) 申请人: 四川大学 (**SICHUAN UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。

(72) 发明人: 邹华维 (**ZOU, Huawei**); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。陈洋 (**CHEN, Yang**); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。

(74) 代理人: 成都高远知识产权代理事务所 (普通合伙) (**GAOYUNG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)**); 中国四川省成都市高新区衣冠庙邮局 A-42 号信箱, Sichuan 610041 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING HIGH-STRENGTH AND HIGH-TOUGHNESS THERMOSETTING RESIN-BASED COMPOSITE MATERIAL AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种高强高韧热固性树脂基复合材料的制备方法及应用

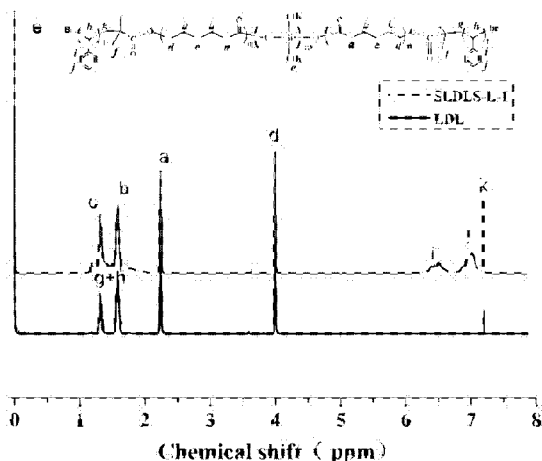
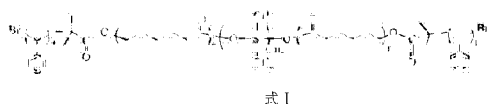


图 1



式 I

(57) **Abstract:** Provided are a high molecular weight block copolymer PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS and a method for modifying epoxy resin. The block copolymer PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS has a structure represented by formula I. When the block copolymer PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS is used for modifying epoxy resin, the tensile strength of the epoxy resin can be greatly improved, and the toughness and dynamic rigidity can also be improved.

(57) **摘要:** 提供了一种高分子量嵌段共聚物 PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 和改性环氧树脂的方法, 该嵌段共聚物 PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 具有如式 I 所示结构: 用该嵌段共聚物 PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 改性环氧树脂时, 环氧树脂的拉伸强度会大幅提高, 同时韧性和动态刚性也得到了提高。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种高强高韧热固性树脂基复合材料的制备方法及应用

技术领域

本发明涉及一种高分子量嵌段共聚物 PS-PCL-PDMS-PCL-PS 改性环氧树脂的制备方法及应用。

背景技术

环氧树脂作为一类重要的热固性树脂，由于其优良的性能广泛的应用于各个领域。但高交联度带来的固有脆性及差的阻尼性能限制了其在高性能复合材料中的应用。近年来，嵌段共聚物因其可以在选择性溶剂中形成不同的形状而广受关注，在改性环氧树脂方面也有研究，但很少有报道通过设计嵌段共聚物及其在环氧基体中的形态来获得所需性能的研究。

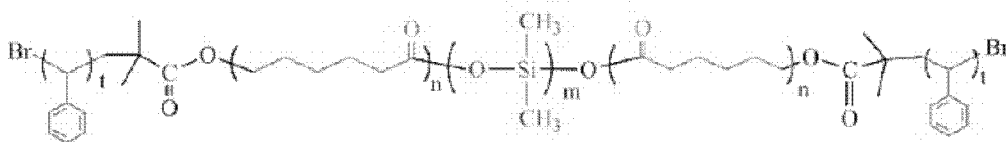
壳核结构是一种比较经典的增韧环氧树脂的方法。传统的壳核结构是通过乳液聚合反应控制投料比来控制粒子的尺寸大小，一般选用橡胶态的柔性物质为核，刚性聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）为壳，加入到环氧树脂中可以有效的改善环氧树脂的韧性，但其拉伸强度及模量会大大降低。

目前，衡正光等（Heng Z, Zeng Z, Zhang B, et al. Enhancing mechanical performance of epoxy thermosets via designing a block copolymer to self-organize into “core-shell” nanostructure[J]. RSC Advances, 2016, 6(80): 77030-77036.）人提供了一种低分子量的嵌段共聚物 PS-PCL-PDMS-PCL-PS（SLDLS-S）及环氧复合材料的制备方法。在增韧环氧树脂的同时提升了复合材料的拉伸强度，但是效果并不明显，有待进一步改进。

发明内容

本发明通过控制反应时产物不同的投量比来制备高分子量的嵌段共聚物 SLDLS（聚苯乙烯-聚己内酯-聚二甲基硅氧烷-聚己内酯-聚苯乙烯），将其加入到环氧树脂中不仅提高了复合材料的拉伸强度，同时也提升了其韧性及动态刚性。

本发明提供了式 I 所示的嵌段共聚物，



式 I

所述嵌段共聚物 n 为 18~645, t 为 10~706, m 为 5~100, 数均分子量为 50000~150000 g/mol。

优选地，所述嵌段共聚物 n 为 46~60， t 为 348~436， m 为 42，数均分子量为 89162~104158 g/mol。

优选地，所述嵌段共聚物的分子量分布指数为 1~2，优选为 1.23~1.52。

优选地，它是由如下原料制备而成：端羟基聚二甲基硅油、己内酯、2-溴异丁基酰溴、苯乙烯。进一步优选地，它是由如下原料制备而成：

1) 由端羟基聚二甲基硅油和己内酯生成 PCL-b-PDMS-b-PCL，端羟基聚二甲基硅油和己内酯的摩尔比为 1.36:(140~237)；

2) PCL-b-PDMS-b-PCL 与 2-溴异丁基酰溴反应，得 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br，PCL-b-PDMS-b-PCL 与 2-溴异丁基酰溴的摩尔比为 1: 10；

3) Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 与苯乙烯反应，即得所述嵌段共聚物，Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 与苯乙烯的摩尔比为 0.7: (540~567)。

本发明还提供了一种环氧树脂复合材料，它是以前述的嵌段共聚物作为添加剂，加上环氧预聚体与固化剂，制备得到的环氧树脂复合材料。

优选地，所述嵌段共聚物的添加量为环氧预聚体的 1wt%~60wt%，优选为 5wt%~20wt%。

优选地，环氧预聚体与固化剂的重量比为 1.37:1~3:1。

本发明还提供了一种制备前述的嵌段共聚物的方法，其特征在于：它包括如下步骤：

(1) 取端羟基聚二甲基硅油，与己内酯反应，得到 PCL-b-PDMS-b-PCL；

(2) 将 PCL-b-PDMS-b-PCL 与 2-溴异丁基酰溴反应，得 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br；

(3) 将 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 与苯乙烯反应，即得所述嵌段共聚物。

优选地，

步骤 (1) 的反应方法是：取端羟基聚二甲基硅油和干燥的甲苯在无水无氧瓶中煮沸除水，蒸出多余的甲苯；然后将己内酯和辛酸亚锡加入到上述纯化后的端羟基聚二甲基硅油中；经过三次液氮冷冻-真空脱气-解冻循环后，将负压状态下的烧瓶置入 120℃ 恒温油浴中搅拌反应 36h；待反应结束后，将粗产物溶解于二氯甲烷 (DCM) 溶液中，然后逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀，过滤；优选地，所述辛酸亚锡的添加量为己内酯的 1wt%；

步骤 (2) 的反应方法是：将溶有三乙胺、PCL-b-PDMS-b-PCL 和 4-二甲氨基吡啶的二氯甲烷溶液加入到三口圆底烧瓶中，在氩气及冰浴的状态下，搅拌混合均匀；将 2-溴异丁基酰溴溶于二氯甲烷溶液中，冰浴状态下通过恒压漏斗逐滴加入到上述混合液中，滴加完成后室温继续搅拌反应 24h；反应结束后将溶液旋蒸除去一半溶剂，将剩

余产物逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀，过滤；重复此溶解-沉淀-过滤过程三次，将纯化后的产物在 30℃ 的真空烘箱中干燥至恒重；

步骤（3）的反应方法是：向无水无氧瓶中依次加入 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br、苯乙烯单体、溴化亚铜、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙烯三胺，经过三次液氮冷冻-真空脱气-解冻循环后，将负压状态下的烧瓶置入 110℃ 恒温油浴中磁力搅拌 16h；待反应结束后，将产物暴露在空气中冷却至室温至反应停止；将产物溶于 DCM 并通过中性氧化铝柱子以除去催化剂；旋蒸浓缩溶液并逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀，过滤；经三次溶解-沉淀-过滤过程后，将最终产物在 30℃ 的真空烘箱中干燥至恒重，即可。

本发明制备得到了一种高分子量的嵌段共聚物，其与环氧树脂的复合材料拉伸强度大，韧性好，动态刚性强，应用前景良好。

显然，根据本发明的上述内容，按照本领域的普通技术知识和惯用手段，在不脱离本发明上述基本技术思想前提下，还可以做出其它多种形式的修改、替换或变更。

以下通过实施例形式的具体实施方式，对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。凡基于本发明上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。

附图说明

图 1 为根据本发明实施例 1 的嵌段共聚物 LDL 及 SLDLS-L-1 的 NMR。

图 2 为根据本发明实施例 1 的嵌段共聚物 LDL 及 SLDLS-L-1 的 GPC。

图 3 为根据本发明实施例 2 的嵌段共聚物 LDL 及 SLDLS-L-2 的 NMR。

图 4 为根据本发明实施例 3 的嵌段共聚物 LDL 及 SLDLS-L-2 的 GPC。

图 5 为根据本发明实施例 3 含 10wt% (a, a') 和 20wt% (b, b') SLDLS-L-1 的环氧树脂的 TEM 照片。

图 6 不同材料的拉伸强度嵌段共聚物添加量的变化图。

图 7 不同材料的断裂伸长率随嵌段共聚物添加量的变化图。

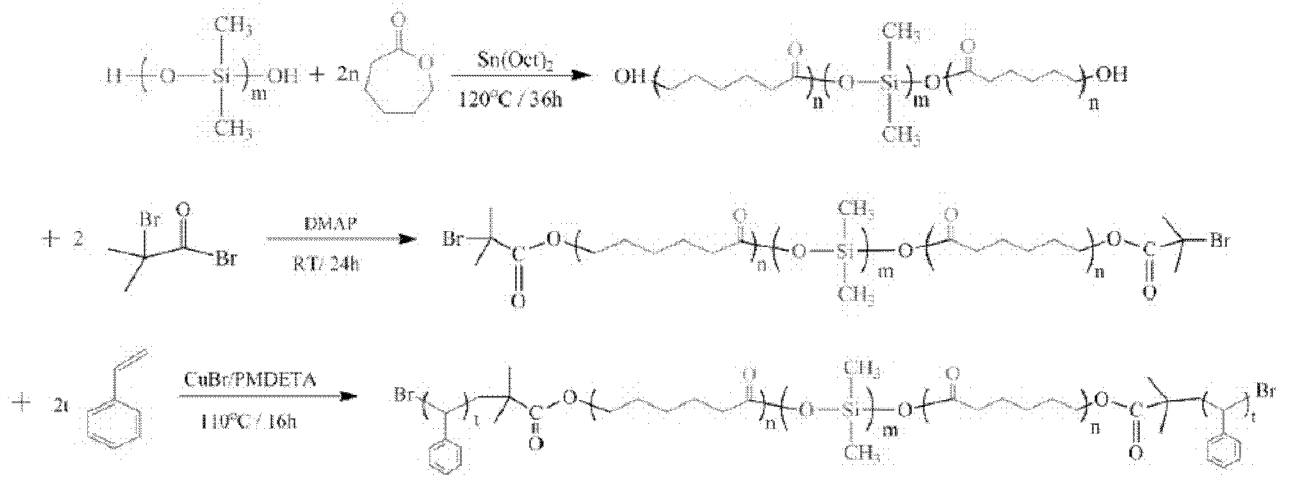
图 8 不同材料的断裂韧性(K_{IC})随嵌段共聚物添加量的变化图。

具体实施方式

实施例 1、高分子量嵌段共聚物 PS-PCL-PDMS-PCL-PS 的制备 (SLDLS-L1)

一、制备方法

高分子量嵌段共聚物 SLDLS 的合成过程如下：



1、PCL-b-PDMS-b-PCL 的制备

HTPDMS 的分子量为 3123，己内酯的分子量为 114，2-溴异丁基酰溴的分子量为 229.91，苯乙烯的分子量为 104。

取 4.234g 端羟基聚二甲基硅油 (HTPDMS, $m=42$) 和干燥的甲苯在 250ml 无水无氧瓶中煮沸除水，蒸出多余的甲苯，然后将 16g 己内酯 (ϵ -CL) 和辛酸亚锡 [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$] (添加量为 1wt% ϵ -CL) 加入到上述纯化后的 HTPDMS 中。经过三次液氮冷冻-真空脱气-解冻循环后，将负压状态下的烧瓶置入 120°C 恒温油浴中搅拌反应 36h。待反应结束后，将粗产物溶解于二氯甲烷 (DCM) 溶液中，然后逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀，过滤。重复此溶解-沉淀-过滤过程三次以除去体系中可能存在的副产物和残余单体。将纯化后的产物在 30°C 的真空烘箱中干燥至恒重，产率为 90~99%。得到的 PCL-b-PDMS-b-PCL 的分子量为 13582。

2、大分子引发剂 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 的制备

将溶有 447mg 三乙胺 (TEA)、15g HO-PCL-b-PDMS-b-PCL-OH 和 810mg 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 的 DCM (二氯甲烷) 溶液加入到三口圆底烧瓶中，在氩气及冰浴的状态下，搅拌混合均匀。将 2.539g 的 2-溴异丁基酰溴 (2-BiB) 溶于 DCM 溶液中，冰浴状态下通过恒压漏斗逐滴加入到上述混合液中，滴加完成后室温继续搅拌反应 24h。反应结束后将溶液旋蒸除去一半溶剂，将剩余产物逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀，过滤。重复此溶解-沉淀-过滤过程三次，将纯化后的产物在 30°C 的真空烘箱中干燥至恒重，产率为 95%~99%。

Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 的分子量为 13732。

3、PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 的制备

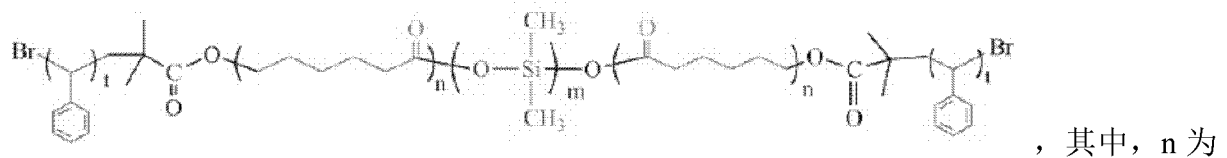
向无水无氧瓶中依次加入 10g 大分子引发剂、66g 苯乙烯单体、105mg 溴化亚铜 (CuBr)、126mg N,N,N',N',N''-五甲基二乙烯三胺 (PMDTA)，经过三次液氮冷冻-真空脱气-解冻循环后，将负压状态下的烧瓶置入 110°C 恒温油浴中磁力搅拌 16h。待反应结束

后,将产物暴露在空气中冷却至室温至反应停止。将产物溶于 DCM 并通过中性氧化铝柱子以除去催化剂。旋蒸浓缩溶液并逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀,过滤。经三次溶解-沉淀-过滤过程后,将最终产物在 30℃ 的真空烘箱中干燥至恒重,产率为 60~70%。

二、基本性质 (PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 的化学结构及分子量检测)

通过 $^1\text{H NMR}$ 及 GPC 对 PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 的化学结构及分子量进行表征,结果如图 1 及图 2 所示。

结果表明: PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 成功合成,其数均分子量为 104158,分子量分布指数 1.52,其结构式为



46, t 为 436, m 为 42。

实施例 2、高分子量嵌段共聚物 PS-PCL-PDMS-PCL-PS 的制备(SLDLS-L2)

一、制备方法

高分子量嵌段共聚物 SLDLS 的合成过程同实施例 1。

HTPDMS 的分子量为 3123, 己内酯的分子量为 114, 2-溴异丁基酰溴的分子量为 229.91, 苯乙烯的分子量为 104。

1、PCL-b-PDMS-b-PCL 的制备

取 4.234g 端羟基聚二甲基硅油 (HTPDMS, $m=42$) 和一定量干燥的甲苯在 250ml 无水无氧瓶中共沸除水,蒸出多余的甲苯,然后将 26.96g 己内酯(ϵ -CL)和辛酸亚锡[$\text{Sn}(\text{Oct})_2$] (添加量为 1wt% ϵ -CL) 加入到上述纯化后的 HTPDMS 中。经过三次液氮冷冻-真空脱气-解冻循环后,将负压状态下的烧瓶置入 120℃ 恒温油浴中搅拌反应 36h。待反应结束后,将粗产物溶解于适量的二氯甲烷 (DCM) 溶液中,然后逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀,过滤。重复此溶解-沉淀-过滤过程三次以除去体系中可能存在的副产物和残余单体。将纯化后的产物在 30℃ 的真空烘箱中干燥至恒重,产率为 90~99%。得到的 PCL-b-PDMS-b-PCL 的分子量为 16874。

2、大分子引发剂 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 的制备

同实施例 1。 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 的分子量为 17024。

3、PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 的制备

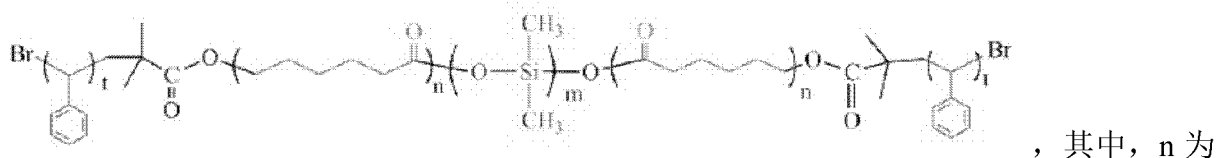
向无水无氧瓶中依次加入 12g、大分子引发剂 56.896g 苯乙烯单体、204mg 溴化亚铜 (CuBr)、247mg $\text{N,N,N',N'',N'''}\text{-五甲基二乙烯三胺 (PMDETA)}$, 经过三次液氮冷冻-真空

脱气-解冻循环后,将负压状态下的烧瓶置入 110℃ 恒温油浴中磁力搅拌 16h。待反应结束后,将产物暴露在空气中冷却至室温至反应停止。将产物溶于 DCM 并通过中性氧化铝柱子以除去催化剂。旋蒸浓缩溶液并逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀,过滤。经三次溶解-沉淀-过滤过程后,将最终产物在 30℃ 的真空烘箱中干燥至恒重,产率为 50~60%。

二、基本性质 (PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 的化学结构及分子量检测)

通过 ^1H NMR 及 GPC 对 PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 的化学结构及分子量进行表征,结果如图 3 及图 4 所示。

结果表明: PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS 成功合成,其数均分子量为 89162,分子量分布指数 1.23,其结构式为



60, t 为 348, m 为 42。

实施例 3、环氧树脂基复合材料的制备

按表1所示比例,将实施例1制备的嵌段共聚物PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS (SLDLS-L1) 加入到环氧预聚体 (DGEBA) 中,在 120℃ 下剧烈搅拌至形成均匀透明的溶液,再将固化剂MOCA加入体系中,快速剧烈搅拌直至获得均匀透明的溶液。将所得共混溶液放入 120℃ 真空烘箱 1h 以除去体系内气泡,然后将其倒入聚四氟乙烯模具, 150℃ 固化 2h, 然后升温至 180℃ 固化 2h, 固化反应结束后,脱模得到含嵌段共聚物的环氧热固性树脂。

实施例 4 环氧树脂基复合材料的制备

按表1所示比例,将实施例2制备的嵌段共聚物PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS (SLDLS-L2) 加入到环氧预聚体 (DGEBA) 中,在 120℃ 下剧烈搅拌至形成均匀透明的溶液,再将固化剂MOCA加入体系中,快速剧烈搅拌直至获得均匀透明的溶液。将所得共混溶液放入 120℃ 真空烘箱 1h 以除去体系内气泡,然后将其倒入聚四氟乙烯模具, 150℃ 固化 2h, 然后升温至 180℃ 固化 2h, 固化反应结束后,脱模得到含嵌段共聚物的环氧热固性树脂。

表 1：不同混合液的用料配比

	DGEBA (g)	MOCA (g)	嵌段共聚物 (SLDLS-L) (g)
5wt%	60	24	3
10wt%	60	24	6
15wt%	60	24	9
20wt%	60	24	12

以下用试验例的方式来说明本发明的有益效果：

试验例 1 本发明制备的嵌段共聚物及环氧树脂基复合材料所做的性质检测

一、材料制备

1、本发明材料：分别取实施例 3 和实施例 4 制备的复合材料；

2、对比材料1：不含嵌段共聚物的环氧树脂的制备

将60g环氧预聚体DGEBA、24g固化剂MOCA在120℃下剧烈搅拌，直至形成均匀透明的溶液。将所得共混溶液放入120℃真空烘箱1h以除去体系内气泡，然后将其倒入聚四氟乙烯模具，150℃固化2h，然后升温至180℃固化2h，固化反应结束后，脱模得到不含嵌段共聚物的环氧热固性树脂

3、对比材料2：LDL/EP复合材料

制备方法为：按表2将嵌段共聚物PCL-b-PDMS-b-PCL (LDL) 加入到环氧预聚体 (DGEBA) 中，在120℃下剧烈搅拌至形成均匀透明的溶液，再将固化剂MOCA加入体系中，快速剧烈搅拌直至获得均匀透明的溶液。将所得共混溶液放入120℃真空烘箱1h以除去体系内气泡，然后将其倒入聚四氟乙烯模具，150℃固化2h，然后升温至180℃固化2h，固化反应结束后，脱模得到含嵌段共聚物的环氧热固性树脂。

表 2：不同混合液的用料配比

	DGEBA (g)	MOCA (g)	嵌段共聚物 (LDL) (g)
5wt%	60	24	3
10wt%	60	24	6
15wt%	60	24	9
20wt%	60	24	12

4、对比材料 3：含低分子量的嵌段共聚物的环氧树脂的制备 (SLDLS-S)

制备方法为：低分子量嵌段共聚物的制备方法同文献 Heng Z, Zeng Z, Zhang B, et al. Enhancing mechanical performance of epoxy thermosets via designing a block copolymer to self-organize into “core-shell” nanostructure[J]. RSC Advances, 2016, 6(80): 77030-77036，按表 3 将低分子量嵌段共聚物 PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS (SLDLS-S) 加入到环氧预聚体 (DGEBA) 中，在 120℃ 下剧烈搅拌至形成均匀透明的溶液，再将固化剂 MOCA 加入体系中，快速剧烈搅拌直至获得均匀透明的溶液。将所得共混溶液放入 120℃ 真空烘箱 1h 以除去体系内气泡，然后将其倒入聚四氟乙烯模具，150℃ 固化 2h，然后升温至 180℃ 固化 2h，固化反应结束后，脱模得到含嵌段共聚物的环氧热固性树脂。

表 3：不同混合液的用料配比

	DGEBA (g)	MOCA (g)	低分子量嵌段共聚物 (SLDLS-S) (g)
5wt%	60	24	3
10wt%	60	24	6
15wt%	60	24	9
20wt%	60	24	12

二、检测方法

1、透射电镜

利用徕卡 UC7 低温超薄切片机在 -120℃ 下对样品进行切片，所得式样厚度 100~150nm。经过 15min 四氧化钨常温熏染后，在 Tecnai G2 F20 型透射电镜上进行观察，低电子束流小于 10 mA，加速电压为 120keV。

由图 5 可知，球状嵌段共聚物均匀的分布在环氧树脂基体内，尺寸为 20~40nm。表明嵌段共聚物 SLDLS-L1 在环氧基体内发生微观相分离，形成以柔性 PDMS 为核、刚性 PS 为壳的“核-壳”结构，成功制备了含嵌段共聚物的环氧纳米复合材料。

2、拉伸性能

采用 Instron 5567 万能材料拉伸试验机，根据 GB/T 2567-2008 标准测试试样的拉伸性能，测试速度为 10mm/min。

由图 6 可知，随嵌段共聚物 SLDLS 含量的增加，纳米复合材料的断裂伸长率先增加后基本保持不变，拉伸强度先增加后降低。比如，当 SLDLS-L1 添加量为 10wt% 时，复合材料的拉伸强度达到最大值 89.45MPa；当添加量为 15wt% 时，复合材料的断裂伸长率达到最大值 6.43%。

由图 7 可知，相比于 LDL 改性环氧树脂来说，SLDLS-L 对复合材料的拉伸性能贡献

更大。当 SLDLS-L 嵌段共聚物的添加量为 10wt%时，复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均高于 LDL/EP 复合材料。

3、动态机械性能分析

采用 TA Q800 动态机械性能测试仪的三点弯曲梯度升温模式进行测试，升温速率为 3℃/min，测试温度范围为 30~250℃。

表 4 为添加不同嵌段共聚物含量的复合材料的动态机械性能测试结果。随着高分子量嵌段共聚物添加量的增加，复合材料的玻璃化转变温度逐渐降低，同时，复合材料的有效阻尼温域明显增加。加入高分子量嵌段共聚物，使复合材料的储能模量增加，动态刚性增加。当添加量为 15wt%时，复合材料的储能模量达到最大值。

表 4、不同嵌段共聚物含量的复合材料的动态机械性能测试		
测试结果		
样品	阻尼温域/℃	储能模量/MPa
EP	24.6	2297
SLDLS-S-5	29.5	2508
SLDLS-S-10	36	2636
SLDLS-S-15	39.2	2746
SLDLS-S-20	42.7	2464
SLDLS-L1-5	26.26	2506
SLDLS-L1-10	29.98	2616
SLDLS-L1-15	30.8	2874
SLDLS-L1-20	32.45	2578
SLDLS-L2-5	28.7	2510
SLDLS-L2-10	33.2	2627
SLDLS-L2-15	35.1	2837
SLDLS-L2-20	39.4	2513

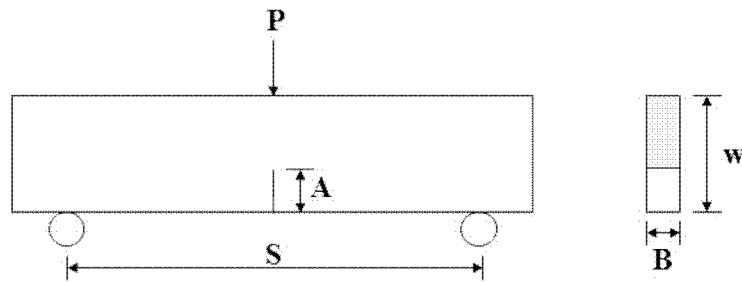
4、断裂韧性分析

断裂韧性测试样条如图所示。按照 ASTM E399 标准，采用三点弯曲模式，测试速率为 2 mm/min。材料的断裂韧性(K_{IC}) 可由下式计算得到:

$$K_{IC} = \frac{SP}{BW^{\frac{3}{2}}} f(x)$$

$$f(x) = \frac{3\delta^{1/2}[1.99 - \delta(1 - \delta)(2.15 - 3.93\delta + 2.7\delta^2)]}{2(1 + 2\delta)(1 - \delta)^{3/2}}$$

$$\delta = \frac{A}{W}$$



由图 8 可知，嵌段共聚物的加入使环氧纳米复合材料的 K_{IC} 值均高于纯环氧树脂且随着嵌段共聚物含量的增加， K_{IC} 值先增加后基本保持不变。比如，当 SLDLS-L1 嵌段共聚物添加量为 20wt% 时，复合材料的 K_{IC} 值达到 $1.43\text{MN/m}^{3/2}$ 。复合材料的断裂韧性得到显著提高。

三、总结

以双端羟基聚二甲基硅氧烷, ϵ -己内酯和苯乙烯为原料，通过控制反应物不同的投料比，得到了一种既有柔性段（PCL 和 PDMS）又有刚性段（PS）的两亲性高分子嵌段共聚物 PS-b-PCL-b-PDMS-b-PCL-b-PS。将上述嵌段共聚物与环氧树脂共混，制备了具有纳米结构的环氧树脂复合材料。透射电镜的结果表明嵌段共聚物在环氧树脂基体内发生微相分离，嵌段共聚物自发形成的“壳-核”结构均匀分散在环氧树脂基体内。

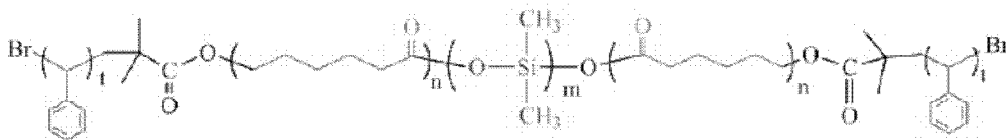
对纳米复合材料进行的机械性能测试结果表明：相比于纯环氧树脂，嵌段共聚物的引入有效的提高了纳米复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和断裂韧性。动态机械性能分析结果表明，随嵌段共聚物添加量的增加，复合材料的玻璃化转变温度逐渐降低，有效阻尼温域和储能模量明显增加。断裂韧性分析表明，嵌段共聚物的引入使纳米复合材料的断裂韧性得到显著提高。

并且，与低分子量嵌段共聚物与环氧树脂的复合材料相比，本发明高分子量嵌段共聚物与环氧树脂的复合材料，其拉伸强度大幅提高，同时韧性和动态刚性也得到了提高。

综上，本发明方法制备得到了一种高分子量的嵌段共聚物，还制备得到了它与环氧树脂的复合材料，该复合材料的拉伸强度大，韧性好，动态刚性强，应用前景良好。

权 利 要 求 书

1、式 I 所示的嵌段共聚物，其特征在于：



式 I

所述嵌段共聚物 n 为 18~645, t 为 10~706, m 为 5~100, 数均分子量为 50000~150000 g/mol。

2、根据权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于：所述嵌段共聚物 n 为 46~60, t 为 348~436, m 为 42, 数均分子量为 89162~104158 g/mol。

3、根据权利要求 2 所述的嵌段共聚物，其特征在于：所述嵌段共聚物的分子量分布指数为 1~2, 优选为 1.23~1.52。

4、根据权利要求 1~3 任意一项所述的嵌段共聚物，其特征在于：它是由如下原料制备而成：端羟基聚二甲基硅油、己内酯、2-溴异丁基酰溴、苯乙烯。

5、根据权利要求 4 所述的嵌段共聚物，其特征在于：它是由如下原料制备而成：

1) 由端羟基聚二甲基硅油和己内酯生成 PCL-b-PDMS-b-PCL, 端羟基聚二甲基硅油和己内酯的摩尔比为 1.36:(140~237);

2) PCL-b-PDMS-b-PCL 与 2-溴异丁基酰溴反应，得 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br, PCL-b-PDMS-b-PCL 与 2-溴异丁基酰溴的摩尔比为 1: 10;

3) Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 与 苯乙烯 反应，即得所述嵌段共聚物，Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 与 苯乙烯 的摩尔比为 0.7: (540~567)。

6、一种环氧树脂复合材料，其特征在于：它是以权利要求 1~5 任意一项所述的嵌段共聚物作为添加剂，加上环氧预聚体与固化剂，制备得到的环氧树脂复合材料。

7、根据权利要求 6 所述的环氧树脂复合材料，其特征在于：所述嵌段共聚物的添加量为环氧预聚体的 1wt%~60wt%，优选为 5wt%~20wt%。

8、根据权利要求 6 所述的环氧树脂复合材料，其特征在于：环氧预聚体与固化剂的重量比为 1.37:1~3:1。

9、一种制备权利要求 1~5 任意一项所述的嵌段共聚物的方法，其特征在于：它包括如下步骤：

(1) 取端羟基聚二甲基硅油，与己内酯反应，得到 PCL-b-PDMS-b-PCL;

(2) 将 PCL-b-PDMS-b-PCL 与 2-溴异丁基酰溴反应，得 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br;

(3) 将 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br 与 苯乙烯 反应，即得所述嵌段共聚物。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于：

步骤（1）的反应方法是：取端羟基聚二甲基硅油和干燥的甲苯在无水无氧瓶中共沸除水，蒸出多余的甲苯；然后将己内酯和辛酸亚锡加入到上述纯化后的端羟基聚二甲基硅油中；经过三次液氮冷冻-真空脱气-解冻循环后，将负压状态下的烧瓶置入 120℃ 恒温油浴中搅拌反应 36h；待反应结束后，将粗产物溶解于二氯甲烷（DCM）溶液中，然后逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀，过滤；优选地，所述辛酸亚锡的添加量为己内酯的 1wt%；

步骤（2）的反应方法是：将溶有三乙胺、PCL-b-PDMS-b-PCL 和 4-二甲氨基吡啶的二氯甲烷溶液加入到三口圆底烧瓶中，在氩气及冰浴的状态下，搅拌混合均匀；将 2-溴异丁基酰溴溶于二氯甲烷溶液中，冰浴状态下通过恒压漏斗逐滴加入到上述混合液中，滴加完成后室温继续搅拌反应 24h；反应结束后将溶液旋蒸除去一半溶剂，将剩余产物逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀，过滤；重复此溶解-沉淀-过滤过程三次，将纯化后的产物在 30℃ 的真空烘箱中干燥至恒重；

步骤（3）的反应方法是：向无水无氧瓶中依次加入 Br-PCL-b-PDMS-b-PCL-Br、苯乙烯单体、溴化亚铜、N,N,N',N'',N'''-五甲基二乙烯三胺，经过三次液氮冷冻-真空脱气-解冻循环后，将负压状态下的烧瓶置入 110℃ 恒温油浴中磁力搅拌 16h；待反应结束后，将产物暴露在空气中冷却至室温至反应停止；将产物溶于 DCM 并通过中性氧化铝柱子以除去催化剂；旋蒸浓缩溶液并逐滴滴入冷冻甲醇中沉淀，过滤；经三次溶解-沉淀-过滤过程后，将最终产物在 30℃ 的真空烘箱中干燥至恒重，即可。

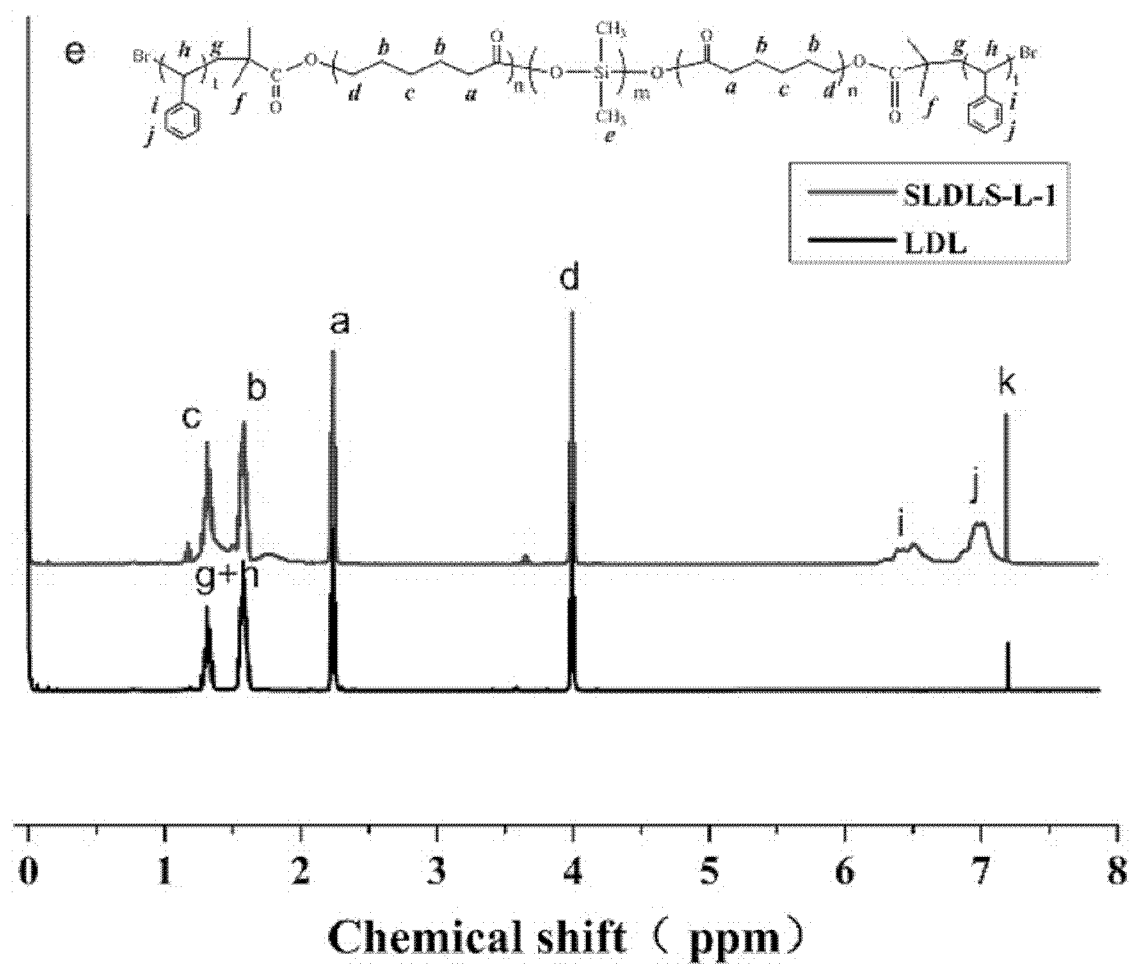


图 1

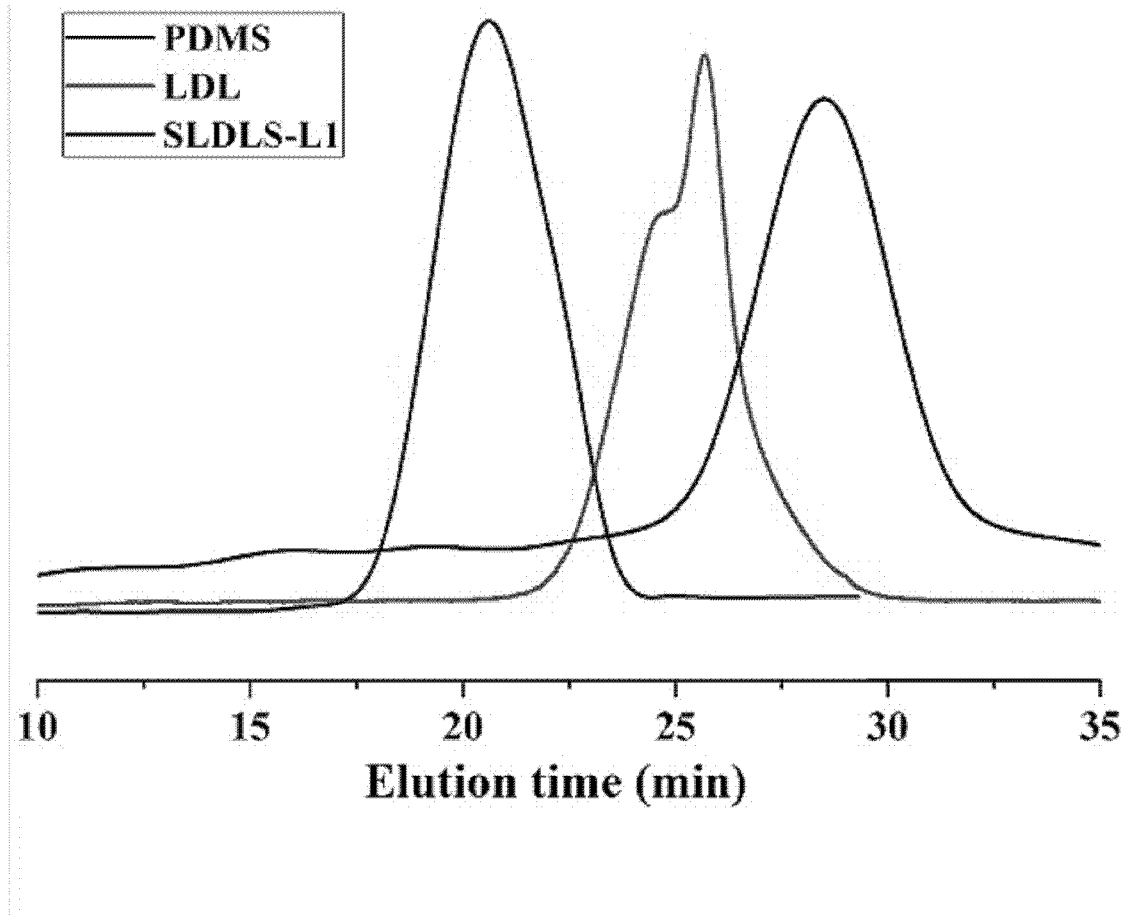


图 2

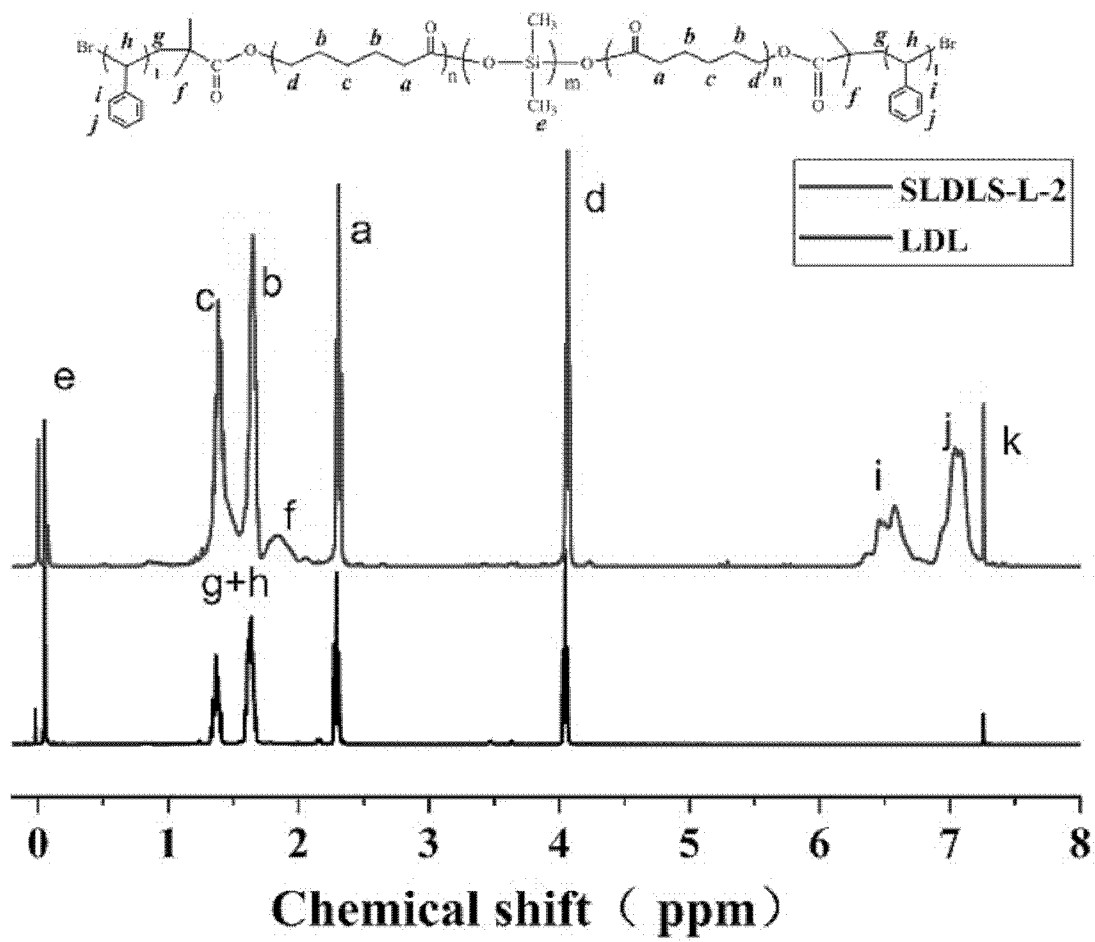


图 3

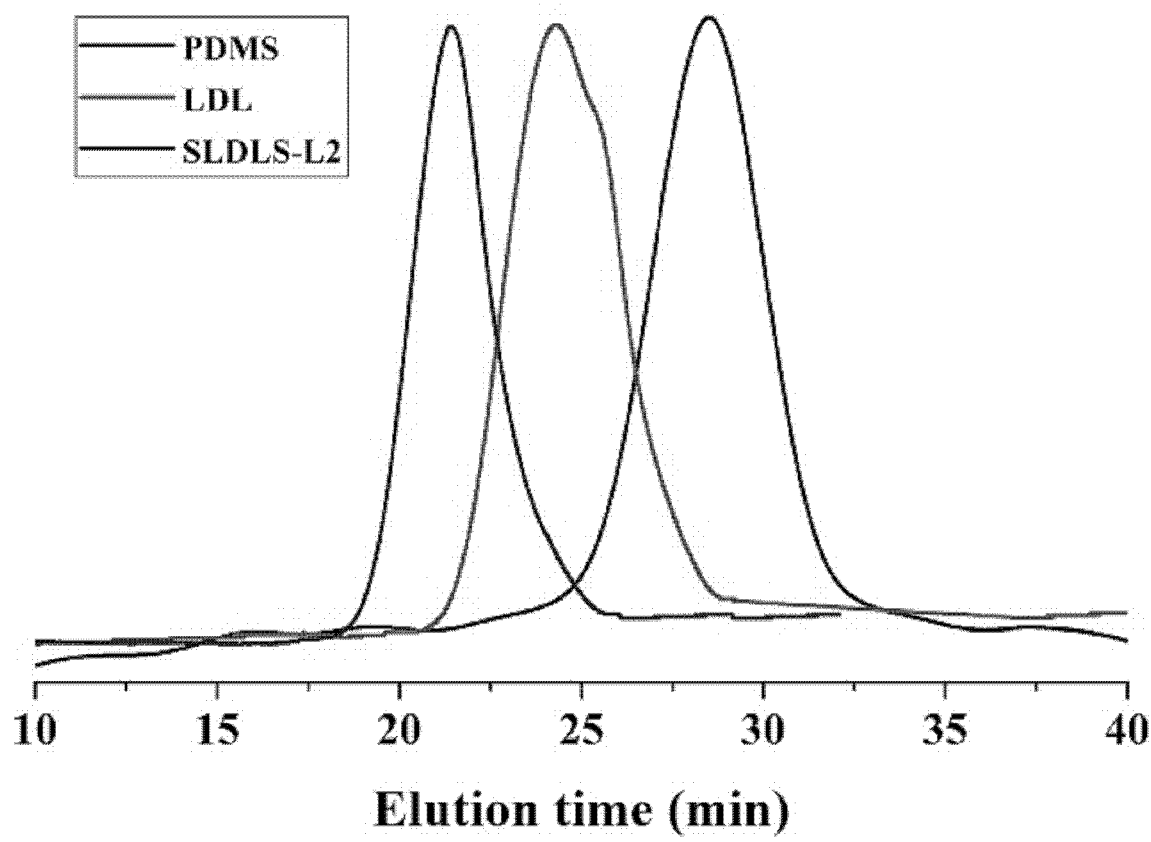


图 4

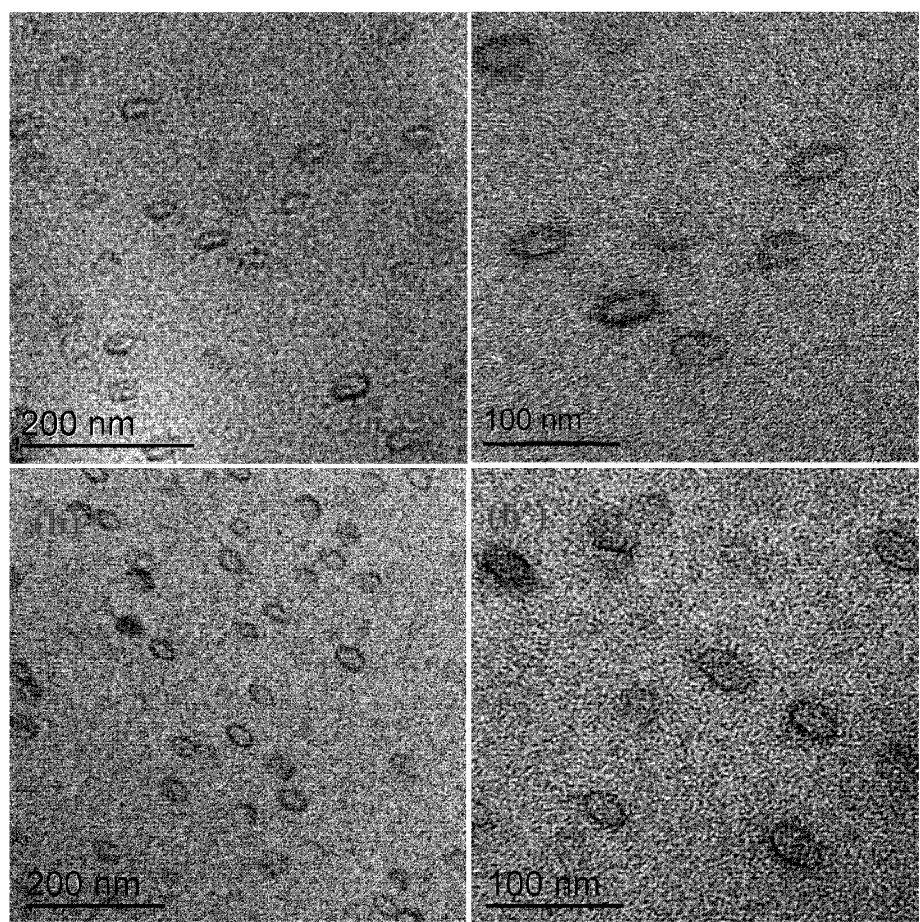


图 5

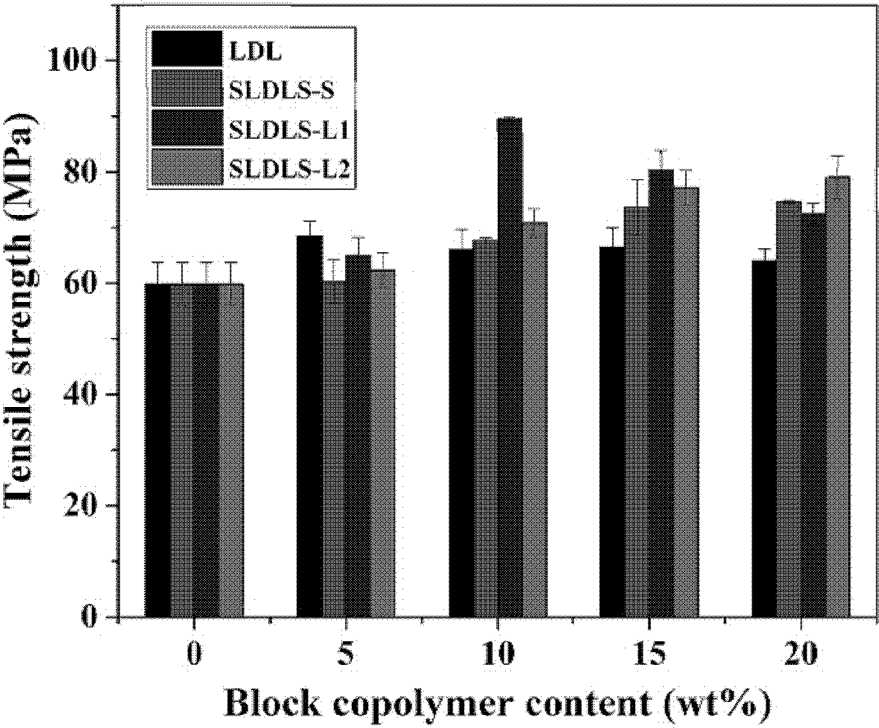


图 6

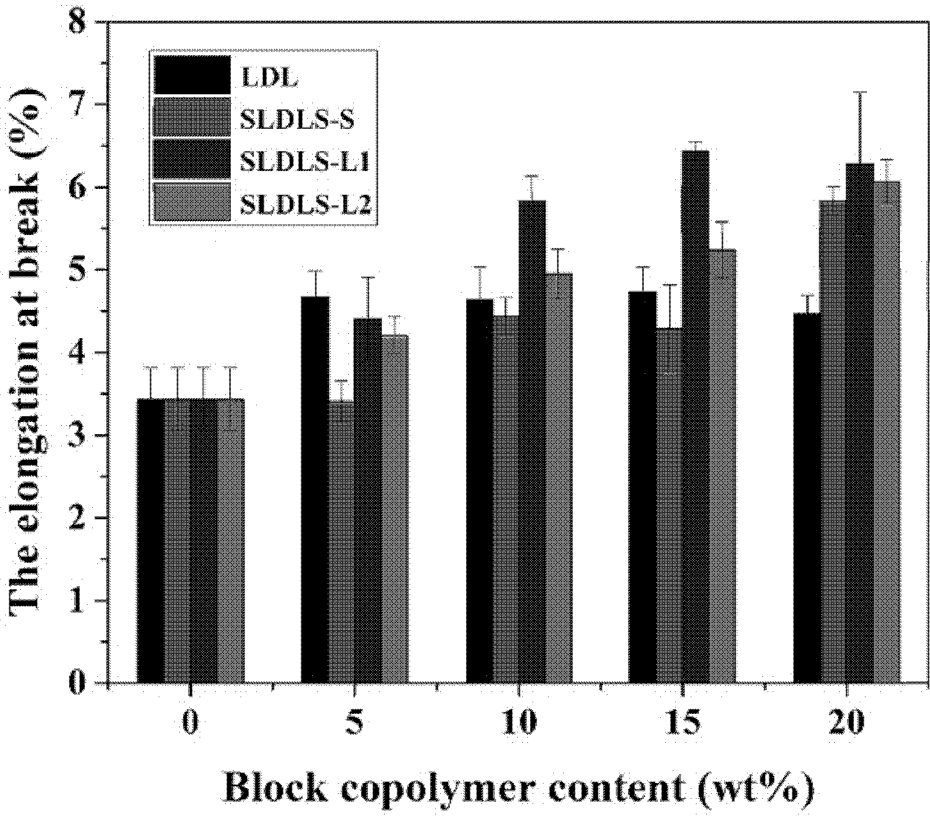


图 7

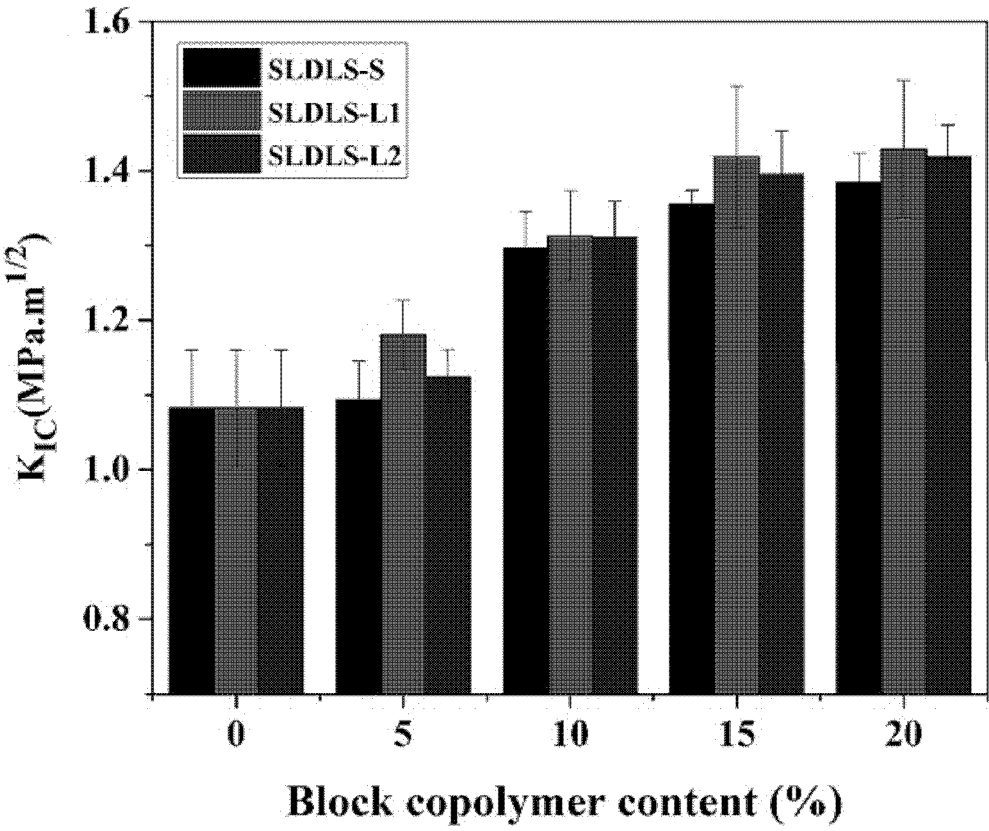


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/095179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 293/00(2006.01)i; C08F 212/08(2006.01)i; C08G 77/445(2006.01)i; C08G 63/91(2006.01)i; C08G 63/695(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 293/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT; WPI; EPODOC; ISI Web of Knowledge; CNKI: 四川大学, 衡正光, 环氧树脂, 嵌段, 苯乙烯, 聚硅氧烷, 己内酯, 溴异丁基酰溴, zhengguang heng, epoxy, block copolymer, polystyrene, caprolactone, polydimethylsiloxane, bromo-isobutyryl bromide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107163204 A (SICHUAN UNIVERSITY) 15 September 2017 (2017-09-15) claims 1-10	1-10
X	HENG, Zhengguang et al. "Enhancing Mechanical Performance of Epoxy Thermosets via Designing a Block Copolymer to Self-Organize into "Core-Shell" Nanostructure" <i>RSC Advances</i> , Vol. 6, No. (80), 09 August 2016 (2016-08-09), page 77031, left-hand column, line 9 from the bottom to right-hand column, last line and page 77032, figure 1	1-10
A	CN 105331104 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 17 February 2016 (2016-02-17) entire description	1-10
A	FAN, Wenchun et al. "Nanostructures in Thermosetting Blends of Epoxy Resin with Polydimethylsiloxane-block-poly(ϵ -caprolactone)-block-polystyrene ABS Triblock Copolymer" <i>Macromolecules</i> , Vol. 42, No. (1), 13 January 2009 (2009-01-13), pages 327-336	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 September 2018

Date of mailing of the international search report

25 September 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/095179

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107163204	A	15 September 2017	None	
CN	105331104	A	17 February 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/095179

A. 主题的分类

C08F 293/00(2006.01)i; C08F 212/08(2006.01)i; C08G 77/445(2006.01)i; C08G 63/91(2006.01)i; C08G 63/695(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08F 293/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT;WPI;EPDOC;ISI Web of Knowledge;CNKI: 四川大学, 衡正光, 环氧树脂, 嵌段, 苯乙烯, 聚硅氧烷, 己内酯, 溴异丁基酰溴, zhengguang heng, epoxy, block copolymer, polystyrene, caprolactone, polydimethylsiloxane, bromo-isobutyryl bromide

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107163204 A (四川大学) 2017年 9月 15日 (2017 - 09 - 15) 权利要求1-10	1-10
X	Zhengguang HENG等. "Enhancing mechanical performance of epoxy thermosets via designing a block copolymer to self-organize into "core-shell" nanostructure" RSC Advances, 第6卷, 第80期, 2016年 8月 9日 (2016 - 08 - 09), 第77031页左栏倒数第9行至右栏最后1行, 第77032页图1	1-10
A	CN 105331104 A (苏州大学) 2016年 2月 17日 (2016 - 02 - 17) 说明书全文	1-10
A	Wenchun FAN等. "Nanostructures in Thermosetting Blends of Epoxy Resin with Polydimethylsiloxane-block-poly(ϵ -caprolactone)-block-polystyrene ABS Tri-block Copolymer" Macromolecules, 第42卷, 第1期, 2009年 1月 13日 (2009 - 01 - 13), 第327-336页	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 9月 5日

国际检索报告邮寄日期

2018年 9月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

贺峰

电话号码 86-(10)-53962292

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/095179

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107163204	A	2017年 9月 15日	无	
CN	105331104	A	2016年 2月 17日	无	