



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104024329 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201280054057. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 11. 01

C08L 51/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 63/00 (2006. 01)

61/557, 070 2011. 11. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/062937 2012. 11. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/070478 EN 2013. 05. 16

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 G. C. 雅各布 Y. N. 斯里瓦斯塔瓦

N. E. 弗吉斯 T. 西奥法诺斯

L. 瓦利特 H. Q. 帕姆

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

用于可热固环氧树脂组合物的双峰增韧剂

(57) 摘要

公开了包含 a) 第一预成型的芯皮增韧剂和
b) 第二预成型的芯皮增韧剂的双峰增韧剂, 其中
第二预成型的芯皮增韧剂的粒度为第一预成型的
芯皮增韧剂的粒度的至少两倍, 以及公开了双峰
增韧剂在可热固环氧树脂组合物中的用途。

1. 双峰增韧剂,其包含:

a) 第一预成型的芯皮增韧剂和

b) 第二预成型的芯皮增韧剂;

其中第二预成型的芯皮增韧剂的粒度是第一预成型的芯皮增韧剂的粒度的至少两倍。

2. 权利要求 1 的双峰增韧剂,其中所述第一预成型的芯皮增韧剂和所述第二芯皮增韧剂是弹性的。

3. 权利要求 1 的双峰增韧剂,其中所述第一预成型的芯皮增韧剂和所述第二预成型的芯皮增韧剂彼此独立地包括皮和芯,其中皮选自聚甲基丙烯酸甲酯、改性的丙烯酸类树脂、及其组合,芯选自聚丁二烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸丁酯、及其组合。

4. 权利要求 1 的双峰增韧剂,其中第一预成型的芯皮增韧剂的存在量为 0.1wt% 至 15wt%,基于所述双峰增韧剂的总重量,其中第二预成型的芯皮增韧剂的存在量为 0.1wt% 至 15wt%,基于所述双峰增韧剂的总重量。

5. 权利要求 1 的双峰增韧剂,其中第一预成型的芯皮增韧剂的粒度为 5nm 至 300nm,第二预成型的芯皮增韧剂的粒度为 400nm 至 1000nm。

6. 可热固环氧树脂组合物,其包含:

(a) 环氧树脂;

(b) 固化剂;和

(c) 双峰增韧剂;其中所述双峰增韧剂包含

i) 第一预成型的芯皮增韧剂,和

ii) 第二预成型的芯皮增韧剂;

其中第二预成型的芯皮增韧剂的粒度为第一预成型的芯皮增韧剂的粒度的至少两倍。

7. 权利要求 6 的可热固环氧树脂组合物,其中所述第一预成型的芯皮增韧剂和所述第二预成型的芯皮增韧剂彼此独立地包括皮和芯,其中皮选自聚甲基丙烯酸甲酯、改性的丙烯酸类树脂、及其组合,芯选自聚丁二烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸丁酯、及其组合。

8. 权利要求 6 的可热固环氧树脂组合物,其中第一预成型的芯皮增韧剂的存在量为 0.1wt% 至 15wt%,基于所述双峰增韧剂的总重量,其中第二预成型的芯皮增韧剂的存在量为 0.1wt% 至 15wt%,基于所述双峰增韧剂的总重量。

9. 权利要求 6 的可热固环氧树脂组合物,其中所述环氧树脂的浓度为 40wt% 至 99wt%,所述固化剂的浓度为 1wt% 至 60wt%,所述增韧剂的浓度为 1wt% 至 30wt%。

10. 权利要求 6 的可热固环氧树脂组合物,其进一步包含:

(d) 至少一种催化剂。

11. 权利要求 10 的可热固环氧树脂组合物,其中所述催化剂选自咪唑和胺。

12. 权利要求 10 的可热固环氧树脂组合物,其中所述催化剂的浓度为 0.1wt% 至 5wt%。

13. 制备可热固环氧树脂组合物的方法,包括:

混合

(a) 至少一种热固性树脂;

(b) 至少一种固化剂和

(c) 至少一种双峰增韧剂,其中所述双峰增韧剂包含第一预成型的芯皮增韧剂和第二

预成型的芯皮增韧剂,其中第二预成型的芯皮增韧剂的粒度为第一预成型的芯皮增韧剂的粒度的至少两倍。

14. 通过使权利要求 12 的组合物固化制备的产品。

用于可热固环氧树脂组合物的双峰增韧剂

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求 2011 年 11 月 8 日提交的美国临时申请 61/557,070 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及环氧树脂组合物；更具体地涉及含有双峰增韧剂的环氧树脂组合物。本发明的环氧树脂组合物用于多种其中需要韧性的应用，例如复合材料，涂料和粘合剂。

背景技术

[0004] 在所有的热固性树脂之中，环氧树脂是独特的且具有特殊的化学特征：在固化反应过程中没有形成副产物或挥发物，因此收缩率低；它们可以在宽的温度范围内固化；并且可以控制交联程度。由于这些独特性质，即提高的温度服务能力和适当的电学性质，环氧树脂可广泛用于结构粘合剂，表面涂层，加工的复合材料，和电层压件。但是，环氧树脂的主要缺点是，它们在固化状态时是脆性材料，其断裂能比加工的热塑性材料的断裂能低约两个数量级，比金属的断裂能低三个数量级。

[0005] 在过去十年中，已经投入相当多的努力来改善环氧树脂热固性材料的韧性。很多典型的增韧剂例如弹性体或热塑性材料、无机 / 混合粒子已经在改善韧性方面表现出良好的性能。但是这种改善常常会损害未固化制剂的其它所需机械 / 热性质和 / 或易于加工性。

[0006] 最成功的是通过引入作为微观粒子独特相的弹性体填料来使环氧树脂增韧。这可以按两种方式实现：1) 与官能化的液体橡胶共混，该液体橡胶在开始时是易溶混的，但是在交联过程中由于在逐渐形成的连续相中有限的溶解度而从环氧树脂连续相中析出（通常称为反应诱导的相分离）和 2) 通过将预成型的弹性体粒子直接分散在环氧基质中。尽管 CTBN 或 ATBN 类型的液体橡胶非常有效地用于改善环氧树脂的断裂性质而又不会过度损害模量和强度，但是这些不饱和的弹性体改性剂具有一些缺点。这些低聚物的主要缺点是在它们结构中高的不饱和水平，这提供用于在氧化和高温环境中进行降解反应的位点。在链中存在的双键可导致氧化反应和 / 或进一步交联，从而损失沉淀粒子的弹性性质和延展性。其次，其用途具有局限性，这是由于可能存在痕量致癌性的游离的丙烯腈。因此，在近十年已经投入相当多的努力来使用预成型的粒子作为改善韧性的改性剂。

发明内容

[0007] 在本发明的一种实施方式中公开了双峰增韧剂，其包含以下组分、由以下组分组成、或基本上由以下组分组成：(a) 第一预成型的芯皮增韧剂和 (b) 第二预成型的芯皮增韧剂，其中第二预成型的芯皮增韧剂的粒度为第一预成型的芯皮增韧剂的粒度的至少两倍。

[0008] 因此，本发明涉及由于使用预成型的芯皮类型增韧剂的双峰粒度分布产生的协同作用而改善断裂韧性。

具体实施方式

[0009] 在一种实施方式中,公开了双峰增韧剂,其包含以下组分、由以下组分组成、或基本上由以下组分组成:(a) 第一预成型的芯皮增韧剂和 (b) 第二预成型的芯皮增韧剂,其中第二预成型的芯皮增韧剂的粒度为第一预成型的芯皮增韧剂的粒度的至少两倍。

[0010] 本发明的另一种实施方式包括可热固树脂组合物,其包含 (i) 至少一种环氧树脂, (ii) 至少一种固化剂和 (iii) 上述预成型的增韧剂。

[0011] 增韧剂

[0012] 本发明的一种实施方式包括预成型的双峰增韧剂,其包含 (a) 至少一种第一芯皮增韧剂和 (b) 至少一种第二芯皮增韧剂。第一芯皮增韧剂和第二芯皮增韧剂中至少之一是弹性的。在一种实施方式中,第一芯皮增韧剂和第二芯皮增韧剂都是弹性的。

[0013] 弹性体是具有天然橡胶的弹性性质的聚合物。

[0014] 本申请的“芯皮橡胶粒子”或“芯皮橡胶”表示包括内含比皮软的芯的皮的粒子。

[0015] 本申请的“预成型的”表示粒子在添加到制剂中之时就具有形状和性质,而在固化工艺过程中不会成型。

[0016] 第一芯皮增韧剂

[0017] 皮的实例包括但不限于任何类型的丙烯酸类树脂,例如,聚甲基丙烯酸甲酯,改性的丙烯酸类树脂,及其组合。

[0018] 芯的实例包括但不限于聚丁二烯,聚苯乙烯,聚丙烯酸丁酯,及其组合。在一种实施方式中,使用 Paraloid™ 芯皮粒子。

[0019] 通常,第一芯皮增韧剂的粒度可以为 5 至 600 纳米,优选为 10 至 400nm,更优选为 50 至 200nm。为观察到双峰性的协同效果,第一和第二芯皮增韧剂的尺寸差必须为至少 100nm。

[0020] 通常,预成型的增韧剂可以包括 1 重量百分比 (wt%) 至 30wt% 的第一芯皮增韧剂。在其它实施方式中,预成型的增韧剂可以包括 1wt% 至 20wt% 的第一芯皮增韧剂;和在其它实施方式中包括 1wt% 至 10wt% 的第一芯皮增韧剂。低于 1wt% 的装载量可能不会在断裂韧性方面显示出显著改善,高于 30wt% 的增韧剂浓度可降低玻璃化转变温度和模量,并且也可导致树脂的粘度增加且会不利地影响其加工性。

[0021] 第二芯皮增韧剂

[0022] 预成型的双峰增韧剂也包括至少一种第二芯皮增韧剂。这些可以具有通常选自上述实例的芯和皮。通常,第二芯皮增韧剂的粒度可以为 100nm 至 5000nm,优选为 200nm 至 2000nm,更优选为 300nm 至 1000nm。

[0023] 通常,预成型的增韧剂可以包括 1wt% 至 30wt% 的第一芯皮增韧剂。在其它实施方式中,预成型的增韧剂可以包括 1wt% 至 20wt% 的第一芯皮增韧剂;和在其它实施方式中,预成型的增韧剂可以包括 1wt% 至 10wt% 的第一芯皮增韧剂。

[0024] 在一种实施方式中,第二预成型的芯皮增韧剂的粒度为第一预成型的芯皮增韧剂的粒度的至少两倍。在另一种实施方式中,第二预成型的芯皮增韧剂的粒度为第一预成型的芯皮增韧剂的粒度的至少三倍。尽管不希望受理论限制,但是认为通过将粒子分布由单峰改变为双峰,对于相同的增韧剂量可以获得环氧树脂较高的断裂韧性。这使得可以在较低成本得到较高的断裂韧性,而又不会损害其它关键的性能特征例如 Tg 和模量。与其中难以控制形态的液体橡胶改性体系相比,可以通过使用预成型的粒子容易地控制影响改性的

环氧树脂的断裂韧性的因素,例如形态、粒度、组成和相容性。在液体橡胶增韧的情况下,相分离取决于制剂、加工和固化条件。不完全的相分离可以导致玻璃化转变温度 (T_g) 的显著降低。此外,在固化过程中分离的橡胶相是难以控制的并且可能得到不均匀的粒度。分离相的形态和体积的差异影响产品的机械性能。这些问题可通过使用预成型的弹性体粒子而最小化。

[0025] 包含增韧剂的环氧树脂组合物

[0026] 本发明的另一种实施方式是可热固树脂组合物,其包含 (i) 至少一种环氧树脂, (ii) 至少一种固化剂和 (iii) 上述预成型的增韧剂。

[0027] 本发明的环氧树脂组合物可以用多种固化剂在室温固化或热固化。而且,本发明的增韧剂可以用在其它热固化化学中,其它热固化化学可以是光学固化或湿气固化。

[0028] 环氧树脂

[0029] 本发明组合物包括至少一种环氧树脂。环氧树脂是包含至少一个连位环氧基团的那些化合物。环氧树脂可以是饱和或不饱和的、脂族的、脂环族的、芳族的或杂环的,并且可以是取代的。环氧树脂也可以是单体的或聚合的。

[0030] 在本申请公开的实施方式中用于本发明组分 (i) 的环氧树脂可以变化并且包括常规和可商购的环氧树脂,环氧树脂可以单独使用或以两种或更多种的组合使用。在选择用于本申请公开的组合物的环氧树脂中,不仅应该考虑最终产品的性质,而且也应考虑可能影响树脂组合物的加工的粘度和其它性质。

[0031] 本领域技术人员已知的特别适宜的环氧树脂基于以下物质与表氯醇的反应产物:多官能的醇,酚,脂环族羧酸,芳族胺,或氨基酚。几种非限制性实施方式包括,例如,双酚 A 二缩水甘油醚,双酚 F 二缩水甘油醚,间苯二酚二缩水甘油醚,和对氨基酚的三缩水甘油醚。本领域技术人员已知的其它适宜的环氧树脂分别包括表氯醇与邻-甲酚的反应产物,和苯酚线性酚醛清漆。也可以使用两种或更多种环氧树脂的混合物。

[0032] 在本发明中用于制备可固化组合物的环氧树脂可以选自可商购的产品。例如,可以使用购自 The Dow Chemical Company 的 D. E. R. TM331, D. E. R. TM332, D. E. R. TM334, D. E. R. TM580, D. E. N. TM431, D. E. N. TM438, D. E. R. TM736, 或 D. E. R. TM732。作为本发明的说明,环氧树脂组分 (a) 可以是液体环氧树脂, D. E. R. TM383 (DGEBA), 其环氧当量为 175-185, 粘度为 9.5Pa-s, 和密度为 1.16 克/cc。可用于环氧树脂组分的其它商业环氧树脂可以是 D. E. R. TM330, D. E. R. TM354, 或 D. E. R. TM332。

[0033] 用作组分 (a) 的其它适宜的环氧树脂公开于,例如,美国专利 3,018,262, 7,163,973, 6,887,574 ; 6,632,893, 6,242,083, 7,037,958, 6,572,971, 6,153,719, 和 5,405,688, PCT 公开 W02006/052727 ; 美国专利申请公开 2006/0293172 和 2005/0171237。

[0034] 在一种实施方式中,用于本发明组合物的环氧树脂包括任何芳族或脂族缩水甘油醚或缩水甘油胺或脂环族环氧树脂。本发明的组合物可以包括其它树脂,例如双酚 A 的二缩水甘油醚,双酚 F 的二缩水甘油醚,脂环族环氧树脂,多官能的环氧树脂,或含有反应性或无反应性稀释剂的树脂。

[0035] 通常,对用于本发明的环氧树脂的选择取决于应用。但是,双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA) 及其衍生物是特别优选的。其它环氧树脂可以选自但不限于:双酚 F 环氧树脂,线性酚醛清漆环氧树脂,基于缩水甘油胺的环氧树脂,脂环族环氧树脂,线性脂族和脂环族环

氧树脂,四溴双酚 A 环氧树脂,及其组合。

[0036] 通常,组合物可以包括 1wt%至 99wt%的环氧树脂,基于组合物的总重量。在其它实施方式中,组合物可以包括 1wt%至 50wt%的环氧树脂;在其它实施方式中包含 1wt%至 30wt%的环氧树脂;在其它实施方式中包含 1wt%至 20wt%的环氧树脂;再在其它实施方式中包含 1wt%至 10wt%的环氧树脂。

[0037] 固化剂

[0038] 用于本发明可固化环氧树脂组合物的固化剂可以包括本领域已知用于使环氧树脂固化的任何常规固化剂。用于可热固组合物的固化剂(也称为硬化剂或交联剂)可以选自,例如,本领域公知的那些固化剂,这包括但不限于,酐类,羧酸类,胺化合物,酚类化合物,多元醇,或其混合物。

[0039] 用于本发明的固化剂的实例可以包括已知用于使基于环氧树脂的组合物固化的任何共反应性或催化性固化材料。这样的共反应性固化剂包括但不限于多胺,聚酰胺,多氨基酰胺,双氰胺,多酚,聚合的硫醇,多羧酸和酸酐,及其任何组合等。适宜的催化性固化剂包括叔胺,季铵卤化物, Lewis 酸例如三氟化硼,及其任何组合等。共反应性固化剂的其它具体实例包括但不限于苯酚线性酚醛清漆,双酚-A 线性酚醛清漆,二环戊二烯的苯酚线性酚醛清漆,甲酚线性酚醛清漆,二氨基二苯基砜,苯乙烯-马来酸酐(SMA)共聚物;及其任何组合。在常规的共反应性环氧树脂固化剂之中,优选胺和包含氨基或酰氨基的树脂和酚醛塑料。

[0040] 优选地,本发明的树脂体系可以使用各种标准固化剂固化,所述固化剂包括,例如,胺,酐和酸,及其混合物。

[0041] 双氰胺可以是用于本发明的固化剂的一种优选的实施方式。双氰胺的优点是提供延迟的固化,因为双氰胺在活化其固化性质时需要相对高的温度;因此,可以将双氰胺添加到环氧树脂中并在室温(约 25°C)储存。

[0042] 通常,组合物可以包括 1 wt%至 80 wt%的固化剂,基于组合物的总重量。在其它实施方式中,组合物可以包括 1 wt%至 60 wt%的固化剂;在其它实施方式中包含 1 wt%至 40 wt%的固化剂;在其它实施方式中包含 1 wt%至 30wt%的固化剂;和再在其它实施方式中包含 1 wt%至 20 wt%的固化剂。

[0043] 增韧剂

[0044] 用于本发明的可固化环氧树脂组合物的增韧剂,即组分(iii),包括以上详述的增韧剂。

[0045] 在制备本发明的环氧树脂组合物中,组合物通常可以包括 1 wt%至 30wt%、优选为 1 wt%至 20 wt%、更优选为 1 wt%至 10 wt%的增韧剂,基于组合物的总重量。低于 1 wt%的装载量可能在断裂韧性方面未显示出显著的改善,高于 30 wt%的 TAs 的浓度可降低 T_g 和模量,导致树脂的粘度增加并且不利地影响其加工性。

[0046] 任选组分

[0047] 本发明的环氧树脂组合物可以包括任选的组分或添加剂,例如反应性或无反应性稀释剂、催化剂和填料。

[0048] 稀释剂

[0049] 在一些实施方式中,如果需要,可以使用少量较高分子量的、相对低挥发性的一元

醇、多元醇、和其它环氧 - 反应性或异氰酸基 - 反应性稀释剂,从而在本申请公开的环氧树脂组合物中用作增塑剂。例如,在一些实施方式中,可以使用异氰酸酯,异氰脲酸酯,氰酸酯,含烯丙基的分子或其它烯键式不饱和化合物,和丙烯酸酯。示例性的无反应性热塑性树脂包括聚苯砜,聚砜,聚醚砜,聚偏二氟乙烯,聚醚酰亚胺,聚邻苯二甲酰胺,聚苯并咪唑,丙烯酸类 (acrylics),苯氧基物质,和氨基甲酸酯。在其它实施方式中,本申请公开的组合物也可以包括粘合促进剂,例如改性的有机硅烷 (环氧化的、甲基丙烯酰基、氨基),乙酰丙酮化物 (acytlacetones),和含硫分子。

[0050] 催化剂

[0051] 任选地,可以将催化剂添加到上述可固化的组合物中。催化剂可以包括但不限于,咪唑化合物,包括每分子具有一个咪唑环的化合物,例如咪唑,2- 甲基咪唑,2- 乙基 -4- 甲基咪唑,2- 十一烷基咪唑,2- 十七烷基咪唑,2- 苯基咪唑,2- 苯基 -4- 甲基咪唑,1- 苄基 -2- 甲基咪唑,2- 乙基咪唑,2- 异丙基咪唑,2- 苯基 -4- 苄基咪唑,1- 氰基乙基 -2- 甲基咪唑,1- 氰基乙基 -2- 乙基 -4- 甲基咪唑,1- 氰基乙基 -2- 十一烷基咪唑,1- 氰基乙基 -2- 异丙基咪唑,1- 氰基乙基 -2- 苯基咪唑等;和每分子包含 2 个或多个咪唑环的化合物,其通过使以上指定的含羟基甲基的咪唑化合物脱水获得,所述以上指定的含羟基甲基的咪唑化合物例如 2- 苯基 -4, 5- 二羟基甲基咪唑,2- 苯基 -4- 甲基 -5- 羟基甲基咪唑和 2- 苯基 -4- 苄基 -5- 羟基 - 甲基咪唑;和使它们与甲醛缩合获得,例如,4, 4'- 亚甲基 - 二 - (2- 乙基 -5- 甲基咪唑) 等。

[0052] 在其它实施方式中,适宜的催化剂可以包括胺催化剂,例如 N- 烷基吗啉, N- 烷基链烷醇胺, N, N- 二烷基环己基胺,和烷基胺,其中烷基是甲基、乙基、丙基、丁基及其异构形式,和杂环胺。

[0053] 也可以使用上述催化剂中一种或多种的混合物。

[0054] 其它任选组分

[0055] 本申请公开的可固化组合物可以任选地包括常规添加剂和填料。添加剂和填料可以包括,例如,二氧化硅,玻璃,滑石,金属粉末,二氧化钛,润湿剂,颜料,着色剂,脱模剂,偶联剂,离子清除剂,UV 稳定剂,软化剂 (flexibilizing agent),和增粘剂。添加剂和填料也可以包括蒸气沉积二氧化硅,集合体例如玻璃珠,聚四氟乙烯,多元醇树脂,聚酯树脂,酚类树脂,石墨,二硫化钼,研磨颜料,粘度降低剂,氮化硼,云母,成核剂,和稳定剂等。填料也可以包括颗粒状填料,并且可以包括,例如,三水合氧化铝,氧化铝,氢氧化铝氧化物,金属氧化物,和纳米填料例如纳米管。

[0056] 通常,组合物可以包括 0wt% 至 60wt% 的任选添加剂。在其它实施方式中,组合物可以包括 1wt% 至 30wt% 的任选添加剂;在其它实施方式中包含 1wt% 至 20wt% 的任选添加剂,再在其它实施方式中包含 1wt% 至 10wt% 的任选添加剂。

[0057] 制备组合物的方法

[0058] 本发明的组合物通常通过将各组分混合制备。可以将各组分按任何组合或子组合混合在一起。

[0059] 最终用途应用

[0060] 最终用途应用包括但不限于,涂层,铸件,复合件,印刷电路板,和粘合剂。

实施例

[0061] 实验方法

[0062] 断裂韧性

[0063] 为确定聚合物的模式 I 断裂韧性,遵循 ASTM 5045 标准。使用紧拉试样。所有的试验样片使用喷水式切割机器切割。通过轻轻拍打用干冰冷却的剃刀片小心产生起始开裂(starter crack)。裂缝尖端应该是尖锐的,以获得应力场的奇异性(singularity)。机电测试机器用于所有测试,其中使用 1000 N 的载荷架(load frame)。5 mm/min 的十字头速度用于所有试样。使用计算机控制的数据获取系统记录试验过程中的载荷和位移。每个样品试验样片使用五到六个样品。

[0064] DMTA(动态力学热分析)

[0065] 玻璃化转变温度通过动态力学热分析测定,该分析以扭曲模式使用装备有矩形试样固定设备的 TA 仪器 ARES 流变仪基于 ASTM D4065 进行。1 Hz 的频率用于试验,每个试验以 10°C/min 的加热速率的跨越 25 至 180°C 的温度范围。

[0066] 光学显微镜法

[0067] 最初用金刚石锯从固化的试验样片切割样品,将所得的样片抛光成可测量尺寸。用未用过的剃刀片将有用区域进行修整,在 -70°C 使用金刚石刀在装备有 FCS 冷冻切片室的 Leica UCT 显微镜切片机上收集约 3 微米厚的光学断面。将断面转移至包含一滴 Dow Corning E200 硅油的显微镜载物片并用盖玻片覆盖。使用 Carl Zeiss AxioImager Z1m 复合显微镜在差分干涉对比照明模式下采用透射光亮视场的光来观察光学断面,借助于 HR 数码相机获得图像。

[0068] 扫描电子显微镜法(SEM)

[0069] 抛光的环氧树脂试验样片的块断面(block face)用 0.5% 四氧化钌(RuO₄)原液后染色 30 分钟,然后安装在 SEM 样品托上。使用“Emitech K575X”等离子体涂布机用铱涂布块断面 25 秒以便于使试样具有导电性。在 10kV 使用 4 的斑点大小和在 4-5mm 的工作距离操作“FEI Nova600”扫描电子显微镜以检查抛光的块断面。

[0070] 增韧剂

[0071] 芯皮橡胶(CSR):

[0072] Kumoho(0.6 微米)、PC GRC(0.1 微米)芯皮粒子用作增韧剂。GRC310 是用作对照的双峰增韧剂。

[0073] 制剂和试验样片制备

[0074] 用于该项研究的环氧树脂是风力级(windmill grade)Airstone™780E,它是 Dow Epoxy Resin DER™383 和反应性稀释剂 BDDGE(丁二醇二缩水甘油醚)的混合物。用于该体系的硬化剂是 Airstone™785,它是以下表 1 的部分 B 所示的三种胺的组合。

[0075] 表 1 环氧树脂 Airstone780E 和胺硬化剂的组合物

[0076]

部分 A	实际重量(克)	
Airstone™ 780E	251.9	251
部分 B		
Jeffamine D230	50	50
Vestamin IPD	22.6	22.5
DOW D.E.H. 52	5.5	5.5
总克数	330	329
总计	78.1	78

[0077] 含有和不含有增韧剂的环氧树脂的试验样品制造技术如下所述。

[0078] 对照

[0079] 将部分 A (Airstone™780E) 称重放入 26oz. 塑料容器中。根据配方, 将所需量的部分 B 组分添加到部分 A 中并以 2000rpm 在均质混合器中在环境温度混合, 直到其均质化。将不带盖子的塑料容器放进环境温度的烘箱中, 并通过关闭排气口以产生密封来脱气。一旦在样品中观察到泡沫产生就打开排气口来释放真空。重复该过程, 直到停止形成泡沫或气泡。将制得的混合物倒入预装配的固定设备中并在 70℃ 固化 7 小时, 使其在烘箱中冷却。

[0080] 增韧剂 (TA) 改性的制剂

[0081] 制备含有 TAs 的对照的试验样片的方法与制备基础环氧树脂的方法非常类似, 所不同的是使用钻床 (drill press) 在 2000rpm 将部分 A 和 TAs 共混并将其加热以有助于分散 TAs。将 TAs 在部分 A 中混合需要约 8 小时。

[0082] 实施例 1 和对比实施例 A-C

[0083] 表 2

[0084]

样品	对比实施例 A (对照-纯环氧树脂)	对比实施例 B (单峰) 环氧树脂 +5wt% Kuhmo 芯皮 橡胶(600 nm)	对比实施例 C (单峰 环氧树脂 +5wt% PC GRC (100 nm)	实施例 1 (双峰)环氧树脂 +2.5wt% PC GRC(100 nm) + 2.5wt% Kuhmo 芯皮橡 胶(600 nm)
DMTA-在 35 °C 的模 量(GPa)	1.05	1.29	1.04	1.14
DMTA-tan δ 峰的最 终 Tg(°C)	102.00	77.00	99.00	98.00
K1c (MPa m ^{0.5})	1.1(标准偏差=0.14)	2.37 至 2.39	2.49 至 2.52	3.31 至 3.52

[0085] 表 3 :双峰和单峰体系的测量值总结。空间分布的特征在于粒子间表面对表面的近邻距离 (surface-to-surface near-neighbor distances) 以及粒子间有效敞开面积 (open areas) 的最大内接圆的直径。

[0086]

TAs	PCGRC 单峰	Kumho 单峰	GRC310 双峰	PCGRC/Kumho 双峰
体积%	19.23%	7.07%	6.46%	3.09%
平均直径	0.147	0.432	0.292	0.159
标准偏差直径	0.076	0.251	0.265	0.113
近邻(EDM 鞍点), 以微米计				
TAs	PCGRC 单峰	Kumho 单峰	GRC310 双峰	PCGRC/Kumho
平均值	0.182	1.349	0.853	0.876
标准偏差	0.113	0.973	0.952	0.563
RSD	62.3%	72.1%	111.6%	64.3%
Q 扩 散 (spread)	0.96	0.84	0.36	0.93
有效敞开面积(最大内接圆的直径), 以微米计				
TAs	PC_GRC_单峰	Kumho 单峰	GRC310 双峰	PC_GRC/Kumho
平均值	0.282	1.861	1.378	1.258
标准偏差	0.103	0.911	1.078	0.547
RSD	36.7%	49.0%	78.3%	43.4%
Q 扩散	1.79	1.51	0.82	1.54

[0087] 表 4 :对比双峰 (GRC310) 体系和本发明双峰 (PC GRC/Kumho) 体系的测量值的比

较。

[0088]

TAs	PC_GRC/Kumho	GRC310_双峰
平均值	0.876	0.853
标准偏差	0.563	0.952
RSD	64.3%	111.6%
Q 扩散	0.93	0.36
平均值	1.258	1.378
标准偏差	0.547	1.078
RSD	43.4%	78.3%
Q 扩散	1.54	0.82

[0089] 近邻距离记录在表 2 的中间部分。这里展示了平均值和平均值的标准偏差,但是也给出相对标准偏差 (RSD) :

[0090] $RSD = 100\% \times \text{标准偏差} / \text{平均值}$

[0091] 这是将总体的扩散特征标准化为总体的固有幅值 (inherent magnitude) 的典型方法。

[0092] 基于四分位数 (quartile) 测量增加另外的特征 :Q 扩散。

[0093] 意在以下述方式表征中值周围数据的扩散,该方式以较高的值表示较窄的分布——即,分布中的较尖锐峰。这类似于对调谐电子电路的“Q 因子”的表示。确定分布中四分位数的值 :

[0094] 第 1 四分位数是下述值,该值的 25% 较低,而 75% 较高

[0095] 第 2 四分位数是下述值,该值的 50% 较低,而 50% 较高 (通常称为中值)

[0096] 第 3 四分位数是下述值,该值的 75% 较高,而 25% 较低。

[0097] Q 扩散值是第 2 四分位数的值 (中值) 与第 1 和第 3 四分位数之差的比率。当分布的扩散变窄时,Q 扩散将上升。该数值应该类似于相对标准偏差的倒数,但是不依赖于正态分布的统计学假设。如果总体的宽度降至 0,则 Q 扩散的形式本身是不稳定的,但是将以其它方式显示分布的宽度,其中较大的值表示较窄的分布。

[0098] 报告的 PCGRC/Kumho_双峰体系具有较均匀的粒子的空间分布,与参照 GRC310 环氧树脂双峰体系相比。这一结论基于在 RSD 和 Q 扩散值的发现,并且通过将这些结论与图像的外观进行比较来验证。空间分布的特征在于粒子间表面对表面的近邻距离以及粒子间有效敞开面积的最大内接圆的直径。报告的 PCGRC/Kumho 双峰体系的 RSD 远远较低 (64.3%),与参照 GRC310 体系的 111.6% 的值相比。Q 扩散值是描述柱状图宽度的其它尝

试。它们是第 50 四分位数（中值）值与第 75 四分位数和第 25 四分位数之差的比率。较高的 Q 扩散值表示较尖锐的柱状图峰。从表中可以看出，PCGRC/Kumho 双峰体系具有的 0.93 的 Q 扩散值远远高于参照 GRC310 体系 0.36 的 Q 扩散值。

[0099] 在一种实施方式中，按照 ASTM D5045 测定的断裂韧性为 0.5MPa 至 5MPa。在一种实施方式中，按照 DMTA 测定的模量为 1 至 4GPa，其中按照 DMTA 测定的玻璃化转变温度为 50℃至 95℃。在一种实施方式中，Q 扩散值大于 0.4。