



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101111560 B

(45) 授权公告日 2013.02.13

(21) 申请号 200580038542.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.11.02

C08L 63/00(2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

60/626,607 2004.11.10 US

ASTM International. Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials. 《ASTM D 5045-99》. 1999, 1-9.

60/704,760 2005.08.02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.05.10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/039965 2005.11.02

(87) PCT申请的公布数据

W02006/052729 EN 2006.05.18

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

专利权人 明尼苏达大学董事会

审查员 田振

(72) 发明人 F·S·贝茨 S·F·哈恩

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

11314

代理人 程伟

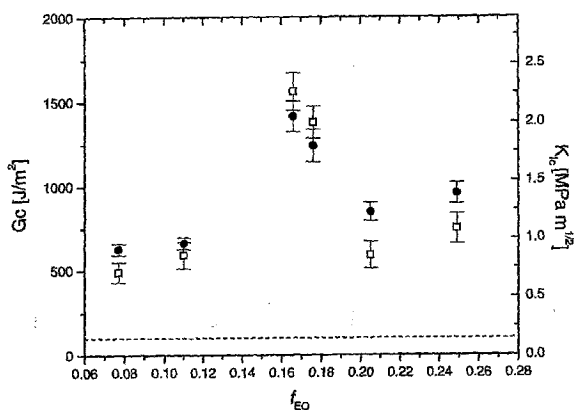
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

两性嵌段共聚物 - 增韧的环氧树脂

(57) 摘要

一种可固化的环氧树脂组合物,包括 (a) 可热固化的环氧树脂;和 (b) 两性嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含至少一个环氧树脂可混溶的嵌段部分和至少一个环氧树脂不混溶的嵌段部分;其中不混溶的嵌段部分包括至少一个聚醚结构,条件是所述不混合的嵌段部分的聚醚结构包含至少一个或多个具有至少四个碳原子的环氧烷单体单元,以便当该环氧树脂组合物固化时使所得固化环氧树脂组合物的韧性增强。该两性嵌段共聚物优选是完全的聚醚嵌段共聚物,如 PEO-PBO 二嵌段共聚物或 PEO-PBO-PEO 三嵌段共聚物。



1. 一种用于制备增韧热固性材料的环氧树脂组合物,包括:
 - (a) 环氧树脂;和
 - (b) 两性聚醚嵌段共聚物,其包含至少一个环氧树脂可混溶的嵌段部分和至少一个环氧树脂不混溶的嵌段部分;其中所述不混溶的嵌段部分包括至少一个聚醚结构,条件是说不混溶的嵌段部分的聚醚结构包含至少一或多个具有至少四个碳原子的环氧烷单体单元;其中所述可混溶的嵌段部分包括至少一个聚醚结构;且其中该两性聚醚嵌段共聚物的可混溶部分与该两性聚醚嵌段共聚物的不混溶部分之间的比例以重量计是 10 : 1 到 1 : 10;以便当该环氧树脂组合物固化时,使所得固化环氧树脂组合物的由试验 ASTM D5045 测定的临界应力强度因子 K_{Ic} 和应变能释放率 G_c 所示的韧性得以增加。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该两性聚醚嵌段共聚物选自二嵌段、线性三嵌段、线性四嵌段、高阶多嵌段结构、支化嵌段结构或星形嵌段结构。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该可混溶的嵌段部分包含聚环氧乙烷嵌段、环氧丙烷嵌段、或聚(环氧乙烷-co-环氧丙烷)嵌段;而该不混溶的嵌段部分包含聚环氧丁烷嵌段、聚环氧己烷嵌段、聚环氧十二烷嵌段、或聚环氧十六烷嵌段。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该两性聚醚嵌段共聚物的至少一个可混溶部分是聚(环氧乙烷);而该两性聚醚嵌段共聚物的至少一个不混溶部分是聚(环氧丁烷)。
5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该两性聚醚嵌段共聚物是聚(环氧乙烷)-b-聚(环氧丁烷)或聚(环氧乙烷)-b-聚(环氧丁烷)-b-聚(环氧乙烷)。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该两性聚醚嵌段共聚物是聚(环氧乙烷)-b-聚(环氧己烷)。
7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该两性聚醚嵌段共聚物是两个或更多个嵌段共聚物的混合物。
8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该两性聚醚嵌段共聚物具有 1000 至 30,000 的数均分子量。
9. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该两性聚醚嵌段共聚物以 0.1 重量%到 50 重量%的量存在,以该组合物的重量为基准。
10. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该环氧树脂选自多元醇的聚缩水甘油醚、多元酚的聚缩水甘油醚、聚缩水甘油胺、聚缩水甘油酰胺、聚缩水甘油酰亚胺、聚缩水甘油乙内酰脲、聚缩水甘油硫醚、环氧化的脂肪酸或干性油、环氧化的聚烯烃、环氧化的二不饱和酸酯、环氧化的不饱和聚酯、或其混合物。
11. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该环氧树脂是多元醇的缩水甘油基聚醚或多元酚的缩水甘油基聚醚。
12. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该环氧树脂选自 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基羧酸酯;1,2-环氧-4-乙烯基环己烷;双(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基甲基己二酸酯);3,4-环氧环己基羧酸甲酯;或其混合物。
13. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括为组合物的 1 重量%至 50 重量%的来自两性聚醚嵌段共聚物的每个相应嵌段部分的均聚物。
14. 根据权利要求 13 所述的组合物,其中所述均聚物与嵌段共聚物的重量比是 0.1 至 300。

15. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括与环氧树脂不混溶嵌段部分的组成相同的均聚物。

16. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括与环氧树脂混溶嵌段部分的组成相同的均聚物。

17. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括可混溶于环氧树脂不混溶嵌段内的聚合物并由此改变该不混溶嵌段在热固性网状物内的形态。

18. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括能够改变嵌段共聚物的胶束尺寸的聚合物。

19. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该环氧树脂具有 150 到 3000 的环氧当量。

20. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括硫化促进剂。

21. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括固化剂。

22. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括光致引发剂化合物。

23. 根据权利要求 1 所述的组合物,该组合物包括颜料。

24. 一种制备可用于制备增韧热固性材料的可固化环氧树脂组合物的方法,包括使下列混合:

(a) 环氧树脂;和

(b) 两性聚醚嵌段共聚物,其包含至少一个环氧树脂可混溶的嵌段部分和至少一个环氧树脂不混溶的嵌段部分;其中所述不混溶的嵌段部分包括至少一个聚醚结构,条件是所述不混溶嵌段部分的聚醚结构包含至少一或多个具有至少四个碳原子的环氧烷单体单元;其中所述可混溶的嵌段部分包括至少一个聚醚结构;且其中该两性聚醚嵌段共聚物的可混溶部分与该两性聚醚嵌段共聚物的不混溶部分之间的比例以重量计是 10 : 1 到 1 : 10;以便当该环氧树脂组合物固化时,使所得固化环氧树脂组合物的由试验 ASTM D5045 测定的临界应力强度因子 K_{Ic} 和应变能释放率 G_c 所示的韧性得以增加。

25. 一种包括根据权利要求 1 所述组合物的复合材料。

26. 一种包括根据权利要求 1 所述组合物的叠层制品。

两性嵌段共聚物 - 增韧的环氧树脂

[0001] 本发明涉及用嵌段共聚物改性的环氧树脂。更具体的说,该本发明涉及为增加固化环氧树脂抗断裂性或韧性而用两性聚醚嵌段共聚物改性的环氧树脂。

[0002] 一般用硬化剂或固化剂固化环氧树脂,当固化时,该树脂的耐热性和耐化学性是众所周知的。该固化环氧树脂还显示出良好的机械性能但是它们没有韧性,往往当固化时非常易断。当该树脂的交联密度或 T_g 增加时,该树脂缺乏韧性是尤其真实的。

[0003] 已经广泛地研究了环氧树脂,从而尤其改善了它们的化学和热性质,包括韧性。迄今为止,已经将不同组成和尺寸的橡胶微粒添加到环氧树脂中以求改善固化环氧化物的韧性。主要地,增韧环氧化物的努力集中在使用液态橡胶,如羧基封端的丁二烯-丙烯腈共聚物。然而,该橡胶首先必须与环氧树脂预反应以确保相容性和最佳固化性质。

[0004] 最近,已有一些涉及通过向环氧树脂中添加不同的嵌段共聚物来增加环氧树脂抗断裂性或韧性的研究。许多先前的工作集中在使用具有环氧化物可混溶嵌段和环氧化物不混溶嵌段的两性二嵌段共聚物,其中该环氧化物可混溶的嵌段是聚(环氧乙烷)(PEO),而该不混溶的嵌段是饱和的聚合烃。尽管在提供具有诱人性质的模板化环氧树脂方面是有效的,但是已知的嵌段共聚物材料太贵以致不能在一些应用中使用。

[0005] 例如, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(23), 2996-3010 公开了通过使用聚(环氧乙烷)-*b*-聚(乙烯-*alt*-丙烯)(PEO-PEP)二嵌段共聚物,从而在固化环氧化物体系中提供胶束结构;而且自组合成小泡和球状胶束的嵌段共聚物可以显著增加用四官能团芳香胺固化剂固化的样品双酚 A 环氧树脂类的抗断裂性。而且, *Journal of The American Chemical Society*, 1997, 119(11), 2749-2750 描述了使用两性 PEO-PEP 和聚(环氧乙烷)-*b*-聚(乙基乙烯)(PEO-PEE)二嵌段共聚物生产具有自组合微米结构的环氧化物体系。这些含嵌段共聚物的体系说明了自组合的特性。

[0006] 在一个嵌段中引入环氧反应官能度的其它嵌段共聚物已经用作环氧树脂的改性剂以获得纳米结构的环氧热固性材料。例如, *Macromolecules*, 2000, 33(26) 9522-9534 描述了使用聚(环氧异戊二烯)-*b*-聚丁二烯(BI_xn)和聚(甲基丙烯酸酯-*co*-甲基丙烯酸缩水甘油酯)-*b*-聚异戊二烯(MG-I)二嵌段共聚物,这些二嵌段共聚物本质上是两性的并且将它以这样的方式设计以便当固化树脂时一个嵌段可以反应进入环氧化物基体之内。此外, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54, 815 描述了环氧化物体系,该环氧化物体系具有聚(己内酯)-*b*-聚(二甲基硅氧烷)-*b*-聚(己内酯)三嵌段共聚物的亚微米级的分散体系。

[0007] 当一些上述以前已知的二嵌段和三嵌段共聚物可用于改善环氧树脂的韧性时,这些以前已知的嵌段共聚物的制备是复杂的。这些以前已知的嵌段共聚物需要多个步骤来合成,因此从商业的观点来看经济吸引力更少。

[0008] 还有其它用于改性热固性环氧树脂以形成纳米结构环氧热固性材料的自组合两性嵌段共聚物是已知的。例如, *Macromolecules*, 2000, 33, 5235-5244 和 *Macromolecules*, 2002, 35, 3133-3144 描述了将聚(环氧乙烷)-*b*-聚(环氧丙烷)(PEO-PP0)二嵌段和聚(环氧乙烷)-*b*-聚(环氧丙烷)-*b*-聚(环氧乙烷)(PEO-PP0-PEO)三嵌段添加到用亚甲基双

苯胺固化的环氧化物中,其中在含二嵌段的混合物中的分散相的平均粒径具有 10-30 纳米 (nm) 的数量级。而且,聚醚嵌段共聚物如 PEO-PPO-PEO 三嵌段与环氧树脂一起使用也是已知的,如日本专利申请出版物 No. H9-324110 所公开的。

[0009] 当一些上述以前已知的二嵌段和三嵌段共聚物用于改善环氧树脂的韧性时,仍然需要进一步提高用于某些应用的环氧树脂的韧性而同时保持该树脂所有其它重要的性质。

[0010] 因此,希望提供一种可替换的嵌段共聚物,该嵌段共聚物可用于通过自组合 (self assembly) 法来改善热固性环氧树脂的韧性而没有任何以前已知嵌段共聚物的缺点。

[0011] 本发明提供一种可固化的环氧树脂组合物,包括:

[0012] (a) 环氧树脂;和

[0013] (b) 两性嵌段共聚物,它包含至少一个环氧树脂可混溶的嵌段部分和至少一个环氧树脂不混溶的嵌段部分;其中不混溶的嵌段部分包括至少一个聚醚结构,条件是所述不混溶嵌段部分的聚醚结构包含至少一或多个具有至少四个碳原子的环氧烷单体单元,以便当该环氧树脂组合物固化时使所得固化环氧树脂组合物的韧性增强。

[0014] 本发明的一个实施方案是提供一种用两性聚醚嵌段共聚物改性的环氧树脂,该两性聚醚嵌段共聚物包含至少一个环氧树脂可混溶的嵌段部分和至少一个环氧树脂不混溶的嵌段部分;其中该可混溶嵌段部分和该不混溶嵌段部分均包括至少一个聚醚结构。

[0015] 使用本发明两性聚醚嵌段共聚物来增韧环氧树脂的一些有利特征包括,例如:(1) 两性嵌段共聚物的自组合特性,(2) 该嵌段共聚物能够以纳米长度范围进行组合,(3) 该嵌段共聚物能够穿过整个树脂单体基体而形成非常均匀的分散体系,和(4) 能够使用低填充量的嵌段共聚物增韧剂来获得增韧结果。

[0016] 使用本发明两性聚醚嵌段共聚物的一些优点包括,例如:(1) 该嵌段共聚物能够改善主树脂的韧性而不会不利地影响该主树脂其它的主要性能如玻璃转变温度、模数和粘度;(2) 该树脂能够保留某些美学性质如在某些应用中重要的外观;和(3) 使用恰当设计的共聚物结构,能够在固化树脂本身之前或期间一致地和重复地形成形态。

[0017] 图 1 是显示 D. E. R. *383 环氧树脂的应变能释放率 (G_c) (开口矩形) 和临界应力强度因子 (K_{Ic}) (实体圈) 的图解说明,其中该环氧树脂是使用具有 5 重量%聚(环氧乙烷)-b-聚(环氧丁烷) (PEO-PBO) 二嵌段的苯酚酚醛清漆 (Durite SD 1731) 固化的,且在该二嵌段中具有不同体积分数的环氧乙烷 (EO)。图 1 所示的虚线表示没有嵌段共聚物添加剂的苯酚酚醛清漆固化的环氧化物的 (G_{Ic})。

[0018] 图 2 是在固化 D. E. R. *383/酚醛的酚醛清漆 (Durite SD 1731) 环氧化物配方中自组合的小泡状胶束的透射电子显微术 (TEM) 影像,该配方是用与图 1 中体积分数 f_{EO} 0.11 对应的 PEO-PBO 二嵌段固化该环氧化物而制备的。

[0019] 图 3 是在固化 D. E. R. *383/酚醛的酚醛清漆 ((Durite SD 1731) 环氧化物配方中自组合的蠕虫状胶束的 TEM 影像,该配方是用与图 1 中体积分数 f_{EO} 0.18 对应的 PEO-PBO 二嵌段固化该环氧化物而制备的。

[0020] 图 4 是在固化 D. E. R. *383/酚醛的酚醛清漆 ((Durite SD 1731) 环氧化物配方中自组合的球状胶束的 TEM 影像,该配方是用与图 1 中体积分数 f_{EO} 0.25 对应的 PEO-PBO 二嵌段固化该环氧化物而制备的。

[0021] 本发明包括具有改善韧性的组合物,该组合物包括用作为树脂体系增韧剂的两性

嵌段共聚物如聚醚嵌段共聚物改性的环氧树脂单体体系。当固化时,这些改性环氧树脂树脂显示了印象深刻的断裂韧性(由 K_{Ic} 确定的)的改善,并且仅仅较少改变了模数和玻璃转变温度(T_g)性能。

[0022] 具有纳米级的自组合形态的模板化(Templated)热固性环氧聚合物显示了改善的韧性与材料性质如模数和 T_g 保持的诱人结合。环氧热固性聚合物可以,例如,通过将两性嵌段共聚物分散在环氧树脂单体基体中,其中该共聚物可以进行自组合,然后固化该树脂而制备。显示与表面活性剂相似形态的自组合树脂以极低(例如,1到5重量%)的嵌段共聚物含量就能提供增加的断裂韧性。当与该树脂单体混合时能够自组合的两性嵌段共聚物必须具有至少一个在固化前与树脂/固化剂混合物可混溶的嵌段,和至少一个在固化前与树脂/固化剂混合物不混溶的嵌段。

[0023] 本发明的一个实施方案目的在于制备一种完全两性的聚醚嵌段共聚物,例如,在环氧树脂体系中自组合的二嵌段共聚物,如基于聚(环氧乙烷)-b-(环氧丁烷)(PEO-PBO)的那些。在足够高的环氧丁烷嵌段长度(例如, $M_n = 1000$ 或更大),发现这些嵌段结构在将环氧树脂单体模板成胶束结构如球状胶束方面是有效的。

[0024] 可用于本发明的两性聚醚嵌段共聚物包括一或多个聚醚嵌段共聚物,该一或多个聚醚嵌段共聚物包括至少一个源于环氧烷(如环氧乙烷(EO))的环氧化物可混溶的聚醚嵌段部分和至少一个源于具有至少大于3个碳原子的环氧烷(例如通常称为环氧丁烷(BO)的1,2-环氧丁烷)的环氧化物不混溶的聚醚嵌段部分。该不混溶的嵌段部分也可以由 C_4 或更高级碳同系物单体的混合物组成,这些单体一起共聚以提供该不混溶的嵌段部分。通过利用在树脂不混溶的嵌段部分中的 C_4 或更高级的环氧烷,有利地提供了良好的或比相应的 C_3 环氧烷基类似物好的性能。该不混溶的嵌段还可以包含较低分子量的共聚单体如EO。该聚醚嵌段共聚物包含至少一个环氧树脂可混溶的聚醚嵌段部分E和至少一个环氧树脂不混溶的聚醚嵌段部分M。

[0025] 本发明的聚醚嵌段共聚物组分可以包含至少两个或更多个两性聚醚嵌段共聚物部分。该两性聚醚嵌段共聚物的实例可以选自二嵌段(EM);线性三嵌段(EME或MEM);线性四嵌段(EMEM);高阶多嵌段结构(EMEM) x E或(MEME) x M,其中 x 是1-3的整数;支化嵌段结构;或星形嵌段结构,和其任何组合。由支化嵌段结构或星形嵌段结构组成的两性聚醚嵌段共聚物包含至少一个环氧单体可混溶的嵌段和至少一个环氧单体不混溶的嵌段。

[0026] 该环氧树脂可混溶的聚醚嵌段部分E的实例包括聚环氧乙烷嵌段、环氧丙烷嵌段、聚(环氧乙烷-co-环氧丙烷)嵌段、聚(环氧乙烷-ran-环氧丙烷)嵌段、和其混合物。优选,可用于本发明的环氧树脂可混溶的聚醚嵌段部分是聚环氧乙烷嵌段。

[0027] 一般,可用于本发明的该环氧树脂不混溶的聚醚嵌段部分M是具有 C_4 到 C_{20} 碳原子的环氧 α -烯烃。该环氧树脂不混溶聚醚嵌段部分M的实例包括聚环氧丁烷嵌段、源于1,2-环氧己烷的聚环氧己烷嵌段、源于1,2-环氧十二烷的聚环氧十二烷嵌段、和其混合物。优选,可用于本发明的环氧树脂不混溶的聚醚嵌段部分是聚环氧丁烷嵌段。

[0028] 在本发明的又一个实施方案中,当该聚醚嵌段共聚物具有多嵌段共聚物结构时,除了E和M之外的其它嵌段部分可以存在于该嵌段共聚物中。其它该嵌段共聚物的可混溶部分的实例包括聚环氧乙烷、聚丙烯酸甲酯和其混合物。其它该嵌段共聚物的不混溶部分的实例包括聚乙烯丙烯(PEP)、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚二甲基硅氧烷、聚环氧丁烷、聚环

氧己烷、聚烷基甲基丙烯酸甲酯如聚乙基己基甲基丙烯酸酯、和其混合物。

[0029] 可用于实践本发明的两性聚醚嵌段共聚物包括例如,但是不局限于,二嵌段共聚物、线性三嵌段、线性四嵌段、高阶多嵌段结构、支化嵌段结构、或星形嵌段结构。例如,该聚醚嵌段共聚物可以包含聚(环氧乙烷)嵌段、聚(环氧丙烷)嵌段或聚(环氧乙烷-co-环氧丙烷)嵌段;和基于C4或更高级碳类似物嵌段的环氧烷嵌段,如,例如,1,2-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧十二烷、或1,2-环氧十六烷嵌段。该环氧烷嵌段的其它实例可以包括购自Arkema的Vikolox™环氧 α -烯烃,包括C10-C30+烯烃。

[0030] 适合的可用于本发明的嵌段共聚物的优选实例包括两性聚醚二嵌段共聚物如,例如,聚(环氧乙烷)-b-聚(环氧丁烷)(PEO-PBO)或两性聚醚三嵌段共聚物如,例如,聚(环氧乙烷)-b-聚(环氧丁烷)-b-聚(环氧乙烷)(PEO-PBO-PEO)。

[0031] 用于本发明的两性聚醚嵌段共聚物可以具有1,000至30,000的数均分子量(Mn),对于两个嵌段长度的结合而言。优选,该聚醚嵌段共聚物的分子量为2,000和20,000之间、和更优选在3,000到20,000之间。在固化前将源于嵌段共聚物的现有技术材料进行微相(microphase)分离,其中在该嵌段共聚物中该不混溶的嵌段具有极低的溶解度参数(聚合焓)。另一方面,可以在固化之前将本发明的含聚醚的嵌段结构在优选的分子量进行微相分离,或当正在进行固化过程时将本发明的含聚醚的嵌段结构形成胶束。

[0032] 该两性聚醚嵌段共聚物的可混溶部分与不混溶部分之间的比例以重量计是10:1到1:10。该嵌段共聚物的配方可以是90%的环氧树脂可混溶的聚环氧烷嵌段和10%的环氧树脂不混溶的聚环氧烷嵌段至10%的环氧树脂可混溶的聚环氧烷嵌段和90%的环氧树脂不混溶的聚环氧烷嵌段。

[0033] 来自每个相应嵌段部分的少量均聚物可以存在于本发明最终的两性聚醚嵌段共聚物内。例如,可以将1重量%至50重量%、优选1重量%至10重量%的均聚物添加到本发明包括环氧单体体系和两性聚醚嵌段共聚物的组合物中,而没有不利地影响该嵌段共聚物的性能,该均聚物具有与可混溶或不混溶的嵌段类似或相同的结构。所述均聚物与嵌段共聚物的重量比是0.1至300。此外,可以大量(例如大于50重量%)添加可混溶于该相分离嵌段共聚物的环氧化物不混溶的组分内的均聚物(或其它的添加剂)以便实际上改善该热固性材料的性能。例如,可以使用重量比为0.5至4.0、优选重量比为1.0到2.0的上述均聚物或其它的添加剂与嵌段共聚物来改善热固性材料的韧性。

[0034] 用于本发明环氧树脂组合物的两性聚醚嵌段共聚物的用量取决于各种因素,包括该聚合物的当量,以及由该组合物制成的产物的期望性质。通常,用于本发明的两性聚醚嵌段共聚物的用量可以是0.1重量%至30重量%、优选0.5重量%至10重量%和、最优选1重量%到5重量%,以该树脂组合物的重量计。

[0035] 本发明的两性聚醚嵌段共聚物优选增加该环氧树脂的韧性或抗断裂性,优选在环氧树脂组合物中低填充量(例如,小于5重量%)的嵌段共聚物。一般,将1wt%至5wt%的聚醚嵌段共聚物添加到该环氧树脂组合物中,可以使该树脂组合物的韧性比对照物增加1.5倍至2.5倍因子。

[0036] 本发明的环氧树脂组合物可以包含至少一或多个与该环氧树脂混合的两性聚醚嵌段共聚物。另外,两个或更多个不同的两性嵌段共聚物可以一起混合以组成本发明的嵌段共聚物组分,只要一个嵌段共聚物是聚醚嵌段共聚物。可以混合一个以上的嵌段共聚物

以得到另外控制的纳米结构,即,形状和尺寸。

[0037] 除了用于树脂组合物的聚醚嵌段共聚物之外,可以使用其它的两性嵌段共聚物作为本发明树脂组合物中的第二个嵌段共聚物组分。除了本发明的聚醚嵌段共聚物之外,另外的可用于实践本发明的两性嵌段共聚物的实例包括例如,但是不局限于,聚(环氧乙烷)-b-聚(乙烯-alt 丙烯)(PEO-PEP)、聚(异戊二烯-环氧乙烷)嵌段共聚物(PI-b-PEO)、聚(乙烯丙烯-b-环氧乙烷)嵌段共聚物(PEP-b-PEO)、聚(丁二烯-b-环氧乙烷)嵌段共聚物(PB-b-PEO)、聚(异戊二烯-b-环氧乙烷-b-异戊二烯)嵌段共聚物(PI-b-PEO-PI),聚(异戊二烯-b-环氧乙烷-b-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物(PI-b-PEO-b-PMMA);和其混合物。一般,用于该树脂组合物的第二个两性嵌段共聚物的用量可以是 0.1 重量%到 30 重量%。

[0038] 本发明的聚醚嵌段共聚物提供了均匀分散和均匀比例的纳米尺寸的结构,由于一个嵌段部分的不溶混性与另一个嵌段部分的溶混性之间的平衡而产生的微胶粒作用,该结构优选在液态树脂基体中形成(模板化)。保持该胶束结构进入该固化的环氧热固性材料之内或在固化过程期间形成,从而产生显示出改善韧性、改善抗断裂性和改善冲击阻力的环氧热固性材料,并且同时该环氧热固性材料的 Tg、模数和其它性质与未改性的环氧热固性材料保持相同的水平。该纳米模板化树脂的胶束形态可以是,例如,球状,蠕虫状,和小泡。有利地以低(例如,小于 5wt%)浓度的嵌段共聚物就能获得胶束形态;即,该形态特征不是彼此相关的或与挤入三维晶格内是没有联系的。在较高浓度下自组合结构可以形成球状、圆柱形、或薄片状的形态特征,通过晶格交互作用使这些形态特征彼此相关,这些形态特征也处于纳米尺寸范围。

[0039] 应该相信,当该嵌段共聚物自组合形成纳米级的形态如蠕虫状、小泡或球状胶束形态时,抗断裂性增加。虽然没有更透彻地理解如何预测哪个胶束形态时,即使有,会发生在不同的树脂中,但是应该相信,测定自组合形态的一些因素可以包括,例如,(i) 选择嵌段共聚物中的单体,(ii) 该嵌段共聚物中的不对称度,(iii) 嵌段共聚物的分子量,(iv) 环氧树脂的组成,和(v) 用于该树脂的固化剂的选择。显然,纳米级的形态对在本发明环氧树脂产物中形成韧性起重要作用。

[0040] 如本发明一个实施方案所说明的,环氧树脂可以与聚醚嵌段共聚物混合,例如,聚(环氧乙烷)-b-聚(环氧丁烷)(PEO-PBO)二嵌段共聚物,其中 PBO 是该二嵌段共聚物的环氧树脂不混溶的疏水软性部分,而 PEO 是该二嵌段共聚物的环氧树脂可混溶的组分。包括 PEO-PBO 二嵌段共聚物的可固化环氧树脂组合物增加了固化环氧树脂主体的耐冲击性。

[0041] 该 PEO-PBO 二嵌段共聚物一般用化学式 $(PEO)_x-(PBO)_y$ 表示,其中下标 x 和 y 分别是在每个嵌段中聚环氧乙烷和聚环氧丁烷的单体单元数并且它们是正数。一般, x 应该是 15 至 85 并且该结构部分 $(PEO)_x$ 的分子量应该是 750 至 100,000。下标 y 应该是 15 至 85,且结构部分 $(PBO)_y$ 的分子量应该是 1,000 到 30,000。此外,可以单独使用单个 PEO-PBO 二嵌段共聚物,或也可以混合使用一个以上的 PEO-PBO 二嵌段共聚物。

[0042] 在本发明的一个实施方案中,使用 PEO-PBO 二嵌段共聚物,其中该二嵌段共聚物具有 20%的 PEO 和 80%的 PBO 至 80%的 PEO 和 20%的 PBO;并且具有 PBO 2000 或更高分子量和 PEO 750 或更高分子量的嵌段大小;并且提供不同的自组合形态。例如,本发明包括具有 PBO 嵌段长度为 2,500 到 3,900 的二嵌段,它提供球状的胶束。本发明的另一个实例

包括具有 PBO 部分为 6,400 的二嵌段,它提供蠕虫状的胶束。本发明的又一个实例是具有短 ($M_n = 750$) PEO 嵌段部分的二嵌段,它提供凝聚的小泡形态。

[0043] 本发明的又一个实例包括 PEO-PBO 二嵌段与低分子量 PBO 均聚物的混合物,它提供球状胶束,其中 PBO 均聚物隔离进入该胶束之内而没有形成分离的宏观相位 (macrophase);当添加该 PBO 均聚物时,该 PBO 均聚物宏观相位分离,而不存在该二嵌段。

[0044] 其次本发明的又一个说明是聚环氧己烷 (PHO) 均聚物与两性二嵌段共聚物聚(环氧己烷)-聚(环氧乙烷)(PHO-PEO)的混合物。在环氧树脂中,如用硬化剂固化的双酚-A 环氧树脂,该 PHO-PEO 二嵌段自组合形成球状的胶束。通过用 PHO 均聚物改性该二嵌段,可以使该二嵌段的球状胶束的尺寸从 20 至 30nm 增加到 0.5 到 10 微米。可以通过改变或变化该二嵌段共聚物的球状胶束的尺寸来控制环氧树脂的断裂韧性。

[0045] 本发明的又一个实例包括两性聚醚嵌段共聚物和可混溶于该两性嵌段共聚物的环氧树脂不混溶组分内的添加剂的结合,以便使用比其他方面需要的量更少的两性聚醚嵌段共聚物来增加该固化环氧树脂树脂的抗断裂性或韧性。上述添加剂可以包括,例如,角鲨烷、十二烷或聚四氢呋喃。

[0046] 通常,用于本发明的两性聚醚嵌段共聚物可以以单个连续的合成聚合过程来制备,其中聚合一个单体以制备初始的嵌段,随后简单引入第二个单体类型,然后将它聚合在第一嵌段共聚物的末端上,直到完成聚合过程。此外分别生产嵌段,制备第一个嵌段、然后在第二个合成步骤中将第二个嵌段聚合在第一个嵌段的末端上也是可能的。这两个嵌段部分的溶解度差异是足够的以便可以使用该嵌段共聚物来改性各种环氧树脂材料。

[0047] 该嵌段共聚物可以通过族 I 金属如钠、钾或铯中和 (moderate) 的阴离子聚合来制备。该聚合可以纯净或使用溶剂来进行。在大气压至稍微高于大气压下该聚合反应的温度可以是例如 70°C 至 140°C。可以,例如,按 Whitmarsh, R. H., In *Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers*; Nace, V. M., Ed.; *Surfactant Science Series*; 第 60 卷; Marcel Dekker, N. Y., 1996; 第 1 章所描写的方法来进行该嵌段共聚物的合成。

[0048] 在优选方案中,该嵌段共聚物的嵌段部分可以通过开环聚合 1,2-环氧烯烃来制备。

[0049] 热固性材料定义为是由通过共价键彼此结合以便形成三维网络的可变长度的聚合物链形成的。热固性环氧树脂材料可以,例如,通过使热固性环氧树脂与硬化剂如胺类反应而获得的。

[0050] 可用于本发明的环氧树脂包括多种的环氧化合物。一般,该环氧化合物是亦称为聚环氧化物的环氧树脂。此处有用的聚环氧化物可以是单体(例如,双酚 A 的二环氧甘油醚、酚醛清漆基环氧树脂、和三环氧树脂)、较高分子量的高级树脂(例如,用双酚 A 提升 (advanced) 的双酚 A 的二环氧甘油醚)或聚合的不饱和单环氧化物(例如,丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、等等),均聚物或共聚物。最希望,环氧化合物每分子包含平均至少一个侧或末端 1,2-环氧基(即,邻位的环氧基)。

[0051] 可用于本发明的聚环氧化物的实例包括多元醇和多元酚二者的聚缩水甘油醚;聚缩水甘油胺;聚缩水甘油酰胺;聚缩水甘油酰亚胺;聚缩水甘油乙内酰脲;聚缩水甘油硫醚;环氧化的脂肪酸或干性油;环氧化的聚烯烃;环氧化的二不饱和酸酯;环氧化的不饱和聚酯;和其混合物。

[0052] 许多的自多元酚制备的聚环氧化物包括,例如,在美国专利 No. 4, 431, 782 中公开的那些。聚环氧化物可以由单、二和三羟基的苯酚来制备,并且可以包括酚醛清漆树脂。聚环氧化物可以包括环氧化的环烯;以及聚合的聚环氧化物,这些聚合的聚环氧化物是丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚的聚合物和共聚物。适合的聚环氧化物公开于美国专利 Nos. 3, 804, 735 ;3, 892, 819 ;3, 948, 698 ;4, 014, 771 和 4, 119, 609 中以及 Lee 和 Neville 的 Handbook of EpoxyResins, 第 2 章, McGraw Hill, N. Y. (1967) 中。

[0053] 当本发明通常适用于聚环氧化物时,优选的聚环氧化物是具有环氧当量 (EEW) 为 150 至 3,000、优选 EEW 为 170 至 2,000 的多元醇或多元酚的缩水甘油基聚醚。这些聚环氧化物通常是通过使至少 2 摩尔的表卤代醇或二卤素甘油与 1 摩尔的多元醇或多元酚、以及与该卤代醇结合的足够量的苛性碱反应来生产的。该产品的特征为存在一个以上的环氧基团,即,1,2-环氧基当量大于 1。

[0054] 可用于本发明的聚环氧化物还可以是衍生自脂环族二烯烃的环氧化物。这些聚环氧化物可以热固化、阳离子固化或光致引发固化(实例是 UV 引发固化)。已经有一些由 DowChemical Company 生产和销售的脂环族环氧化物,如 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基羧酸酯;1,2-环氧基-4-乙烯基环己烷;双(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基甲基)二酸酯;3,4-环氧环己基羧酸甲酯;和其混合物。

[0055] 该聚环氧化物还可以包括少量作为活性稀释剂的单环氧化物,如丁基和高级脂肪族的缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚或甲基苯基缩水甘油醚。通常将上述活性稀释剂添加到聚环氧化物配方中以减少其操作粘度和对该配方产生较好的润湿。如本领域已知的,单环氧烷影响聚环氧化物配方的化学计量并且以固化剂的量和其它反映变化的参数来进行校正。

[0056] 一般,用于本发明的聚环氧化物的量可以是 30 重量%至 99 重量%。

[0057] 可用于本发明的一个任选组分可以是固化剂。可用于本发明的固化剂组分(也称为硬化剂或交联剂)可以是任何具有活性基团的化合物,该活性基团是与环氧树脂的反应环氧基具有反应性。上述固化剂的化学性质已经描述于以前关于环氧树脂的参考书中。可用于本发明的固化剂包括含氮的化合物如胺和它们的衍生物;含氧化合物如羧酸封端的聚酯、酐、苯酚-甲醛树脂、氨基树脂、苯酚、双酚 A 和甲酚酚醛清漆、酚醛-封端的环氧树脂;含硫的化合物如多硫化物、聚硫醇;以及催化固化剂如叔胺、路易斯酸、路易斯碱和两个或更多个上述固化剂的组合。

[0058] 实际上,在本发明中可以使用,例如,多胺、双氰胺、二氨基苯砒和它们的异构体、氨基苯甲酸酯、各种酸酐、苯酚-酚醛清漆树脂和甲酚-酚醛清漆树脂,但是本发明不局限于使用这些化合物。

[0059] 一般,用于本发明的固化剂的量可以是 1 重量%至 70 重量%。

[0060] 可用于本发明的又一个任选的组分是硫化促进剂。可以将该硫化促进剂添加到该环氧树脂组分中,或者可以将该硫化促进剂混入该可固化的组合物中。该硫化促进剂的实例包括咪唑衍生物如 2-乙基-4-甲基咪唑;叔胺;有机金属盐类;和阳离子的光引发剂,例如,二芳基碘鎓盐如购自 Ciba-Geigy 的 Irgacure™250 或三芳基铈盐如购自 DowChemical Company 的 Cyacure*6992。

[0061] 一般,该硫化促进剂的用量是 0 到 6 重量份,以该可固化组合物的总重量为基准。

[0062] 根据本发明的该可固化的环氧树脂组合物还可以包含添加剂如填料、染料、颜料、触变剂、光致引发剂、潜在催化剂、抑制剂、溶剂、表面活性剂、流动控制剂、稳定剂、有助于加工的稀释剂、增粘剂、增韧剂、其它的增韧剂和阻燃剂。

[0063] 用于该环氧树脂组合物的任选添加剂的数值一般可以是 0 重量%到 70 重量%，这取决于最终配方和最终用途应用。

[0064] 在制备本发明的增韧混合物或组合物的过程中，用本领域已知的方式在形成可固化组合物的条件下优选以液态将这些组分融合。可以通过以任何顺序将该组合物的所有组分混合在一起来生产本发明的可固化两性聚醚嵌段共聚物改性的环氧树脂组合物。

[0065] 替换地，本发明的可固化的树脂组合物可以通过制备包括环氧树脂组分和嵌段共聚物组分的第一组合物以及包括该固化剂组分的第二组合物来生产。在上述组合物中可以存在所有可用于生产该树脂组合物的其它组分，或一些可以存在于第一组合物中而一些存在于第二组合物中。然后将第一组合物与第二组合物混合形成可固化的树脂组合物。然后固化该可固化的树脂组合物混合物以产生环氧树脂热固性材料。

[0066] 任选，可以在该混合物中使用中性溶剂以便均匀混合该嵌段共聚物、环氧树脂、和固化剂。优选的用于本发明的任选溶剂可以包括，例如，丙酮和甲基乙基酮 (MEK)。另外，也可以使用其它的溶剂，只要该溶剂溶解所有的组分。

[0067] 该改性环氧树脂组合物制备方法的时间和温度不是决定性的，但是一般这些组分可以在 10°C 至 60°C、优选 20°C 至 60°C 和更优选 25°C 到 40°C 的温度下混合足够的时间周期，直到获得完全的均一性。

[0068] 可以根据工业实施的典型工艺来固化环氧树脂、固化剂、嵌段共聚物 and 任何本发明组合物中存在的其它改性剂的混合物。固化温度一般可以是 10°C 至 200°C。这些方法包括室温固化（例如，20°C）至使用加热、辐射能或组合能量源的高温固化（例如，100°C 至 200°C）。如一般已知的，固化时间一般可以是几秒钟，例如在阳离子光致固化的情况下至好几个小时。可以以一步或多步法来固化该可固化的组合物或可以在初期固化周期之后使用不同的温度或能源二次固化该可固化的组合物。

[0069] 本发明的含该聚醚嵌段共聚物的可固化环氧树脂组合物可用于各种应用如，例如制备复合材料或叠层。

[0070] 为了说明本发明，给出下列操作实施例，但是不应该认为它们限制了本发明的范围。除非另有陈述，所有的份数和百分数以重量计。

[0071] 实施例中使用的一些原材料如下：

[0072] D. E. R. *383 是具有 EEW 为 180 的环氧树脂，购自 DowChemicalCompany。

[0073] D. E. R. *560 是具有 EEW 为 455 的环氧树脂，购自 DowChemicalCompany。

[0074] Durite™ SD 1731 是用作固化剂的苯酚酚醛清漆，购自 BordenChemical。

[0075] 实施例 1-4 和比较例 A

[0076] 部分 A :PBO 均聚物的合成

[0077] 通过在室温下 (25°C) 在净化烧瓶中使 B0 单体与 CaH₂ 接触然后使该 B0 单体与二丁基镁接触分别 24 小时、然后再接触 2 小时来净化环氧丁烷 (B0) 单体。用三个冻融循环使烧瓶中的大气去氧，然后将 B0 单体蒸馏进入预干燥的净化滴管之内。

[0078] 在干燥的 1 公升 (L) 反应器中在氩气氛下进行该聚合反应。使用气密的注射器向

该反应器中添加 0.156mL (0.002mol) 的共引发剂 2-甲氧基乙醇,它已经溶于 200mL 的洁净四氢呋喃 (THF) 中。用萘基钾滴定 2-甲氧基乙醇和 THF 的合成溶液,直到该溶液中轻微的绿色保持 30 分钟。该溶液是混浊的,因为该引发剂钾 2-甲氧基乙醇不溶于 THF。

[0079] 通过将 220 克 (g) B0 单体添加到该溶液中来进行该聚合反应;该溶液的绿色消失并且在 1 小时之后该溶液变得清澈,这表明聚合继续进行。使该聚合在 50°C 下继续进行 72 小时。用酸性甲醇终止该聚合反应。

[0080] 浓缩所得的聚合物并且将它再溶于氯仿中,用蒸馏水洗涤以提取 KCl 盐,然后真空干燥以去除残基如剩余的萘和其它剩余的溶剂。所得的 PBO 均聚物是无色的可倾倒的液态聚合物。通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析表明,在 50% 的 B0 单体转化率下最终的聚环氧丁烷 (PBO) 均聚物的分子量是 $M_n = 21,000\text{g/mol}$ 。

[0081] 部分 B(1): 由 PBO 均聚物合成 PBO-PEO 二嵌段共聚物

[0082] 将在上述部分 A 中制备的 PBO (10.87g, 21,000 克 / 摩尔) 溶于 300mL THF 中。用萘基钾滴定所得的溶液,直到在该溶液中出现稳定的浅色。在 30 分钟之后,向该溶液中添加 3.47g 的环氧乙烷 (EO) 单体。在 EO 和 PBO 之间的聚合反应继续进行 12 小时。用甲醇的 HCl 终止该聚合反应。GPC 结果表明,所得完全净化的二嵌段共聚物的分子量是 $M_n = 28,300\text{g/mol}$ 。

[0083] 部分 B(2): 自 PEO 均聚物合成 PEO-PBO 二嵌段共聚物

[0084] 自预成形的聚乙二醇一甲基醚制备聚醚二嵌段共聚物,将预成形的聚乙二醇一甲基醚溶于甲苯并干燥,然后用萘基钾去除质子化并用来引发环氧丁烷聚合。

[0085] 该 PEO-PBO 二嵌段共聚物的典型的合成是在 250mL 圆底烧瓶内进行的,该圆底烧瓶配备有磁性的聚四氟乙烯涂布的搅拌棒和带有隔膜的隔膜入口。将该烧瓶在 115°C 的增压空气箱中干燥并且使其在干氮流下冷却。然后向该烧瓶中加入 15g 的聚乙二醇一甲基醚 (MPEG, $M_n = 2,000$, Aldrich Chemical), 并给该烧瓶装备迪安-斯达克榻分水器 and 回流冷凝器。将 100mL 的干燥甲苯 (Fisher Scientific, 通过活性氧化铝来干燥) 添加到该烧瓶中,并在氮气下将该烧瓶加热到 125°C 以除去甲苯 / 水共沸物。在除去 50mL 蒸馏物后,向该烧瓶中添加另外的 100mL 甲苯并去除另外的 105mL 蒸馏物。

[0086] 在 100mL 的圆底烧瓶中制备萘基钾,该圆底烧瓶配备有玻璃搅拌棒和带有隔膜的隔膜入口,将该圆底烧瓶在增压空气箱中干燥并使其在干氮流下冷却。将这个干燥烧瓶放置在充满氮气的手套袋中,然后向该烧瓶中与 1.9g 萘 (Aldrich Chemical, F. W. 128.17, 14.8 毫摩尔) 和 50mL 干燥的 THF (Aldrich Chemical, 在使用之前通过矾土) 一起添加 0.5g 钾金属 (Aldrich Chemical, A. W. 39.10, 12.8 毫摩尔)。将该烧瓶中的混合物在氮气之下搅拌整夜,变成深绿。

[0087] 将混合物的 1mL 样本从该烧瓶中移走并且用 2.3mL 的 0.1N HCl 溶液 (浓度 0.23N) 滴定到酚酞终点。

[0088] 在 40°C 下将 29mL 的萘基钾溶液添加到 MPEG 甲苯溶液,当它进入该溶液中时绿色消失 (6.7 摩尔的 K 添加到 7.5 摩尔的 OH 链端)。然后通过套管将 65.4g 的环氧丁烷 (1,2-环氧丁烷, Aldrich Chemical 99%, 在氮气之下从 CaH_2 蒸馏出的) 添加到该烧瓶中,然后将混合物加热到 65°C。使所得的聚合反应继续进行 68 小时,在取消加热之后并且用 100ml 的含 2mL 浓缩 HCl 的甲醇中和该反应。通过旋转蒸发从所得的聚合物中去除溶剂。

所得的 PEO-PBO 聚合物具有分子量为 $M_n = 11,350\text{g/mol}$ ，该分子量是使用 GPC 对照聚苯乙烯标准测定的，并且该聚合物具有由 $^1\text{H NMR}$ 分析测定的 20% 重量的聚环氧乙烷。

[0089] 部分 B(3) : 通过直接嵌段共聚来合成 PBO-PEO 二嵌段共聚物

[0090] 在 5 加仑反应器中进行聚环氧乙烷 -b- 聚环氧丁烷共聚物的合成。通过使二乙二醇一甲醚与氢氧化钾在 120°C 反应并且在真空中除去水（通过 Karl Fisher 滴定法降至 200ppm）来制备催化引发剂。

[0091] 将以上制备的催化引发剂（123.9 克；大约 1 摩尔的二乙二醇一甲醚）加热到 120°C 。慢慢地将环氧丁烷（5355 克；74.38 摩尔）装入该反应器中以致使该反应温度保持在 120°C 。在完成添加之后，蒸煮该混合物直到反应器内的压力不再减少。除去一部分反应混合物，在该反应器中保留 3052 克的产品。以使反应温度保持在 120°C 的速度慢慢地添加更多环氧丁烷（1585 克；22.01 摩尔）。当完成添加时，再次蒸煮该混合物直到压力稳定。

[0092] 将环氧乙烷（1830 克；41.59）慢慢地添加到以上制备的环氧丁烷嵌段共聚物（4016 克）中以便使反应温度维持在 120°C 。当完成添加时，蒸煮该混合物直到压力平稳。然后将足够的冰醋酸添加到该混合物中以使该混合物的 pH 达到 6-7 (ASTM E70-90)。然后通过输送管路将该产品转移到贮藏容器中，同时将产品温度保持高于 50°C 以防止输送管路中产品的凝固。该最终产品（PEO-PBO 嵌段共聚物）具有 5397 的数均分子量，如通过聚合物 OH 末端基滴定法测定的 (ASTM D 4274-94, 方法 D)。

[0093] 部分 D 嵌段共聚物 - 改性的环氧树脂的浇铸

[0094] 使用丙酮作为溶剂如下制备含 PBO-PEO、D. E. R. *383 环氧树脂和 Durite SD 1731 固化剂的部分：

[0095] 步骤 1. 将在以上部分 B(2) 中制备的 PBO-PEO 二嵌段共聚物 (2g) 和丙酮 (23mL) 搅拌在一起。在该二嵌段共聚物完全溶于丙酮之后，向丙酮 /PBO-PEO 二嵌段溶液中添加 Durite SD 1731 苯酚酚醛清漆 (14g) 和 D. E. R. *383 环氧树脂 (24g)。搅拌所得的溶液直到该溶液变成均质的。

[0096] 步骤 2. 将该溶液真空干燥以除去溶液中存在的丙酮溶剂。通过将该溶液在 50°C 加热 30 分钟、然后在 75°C 加热 2 小时、然后在 100°C 加热 30 分钟来真空干燥该溶液。

[0097] 步骤 3. 将该混合物热 (145°C) 倒入预加热的模具 (150°C) 内，在使用之前该模具的内表面立即用干燥的四氟乙烯脱膜喷涂层处理。将该环氧树脂在 150°C 固化至少 12 小时。在将该烘箱冷却到室温之后将所得的改性环氧树脂板脱模。并且在真空下将该环氧树脂板在 220°C 下二次固化 2 小时。通过自环氧树脂板获得用于测试的部分。

[0098] 根据 ASTM D-5045 方法测试这些部分从而测定断裂韧性、或临界应力强度因子 (K_{Ic}) 和杨氏模量，并且从临界应力强度因子 (K_{Ic}) 和杨氏模量计算得到应变能释放率 (G_c)。使用拉伸强度试验系统型号 1101 来进行这些实验。

[0099] 表 1 提供了一些用各种的 E0-B0 嵌段共聚物改性剂改性的环氧树脂的机械性能数据。

[0100] 表 1 PBO-PEO 改性的 D. E. R. *383 和

[0101] D. E. R. *560 环氧树脂的机械性能

[0102]

树脂组合物	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 A
组分					
环氧树脂	D. E. R. *383	D. E. R. *383	D. E. R. *383	D. E. R. *383 : D. E. R. *560 (1 : 1)	D. E. R. *383
二嵌段共聚物改性剂	EO ₁₁₃ BO ₈₀	EO ₁₁₃ BO ₉₁	EO ₁₁₃ BO ₁₀₈	EO ₁₁₃ BO ₉₁	无
EO 体积分数	0.45	0.42	0.38	0.42	--
性质					
杨氏模量 (Pa×10 ⁻⁹)	2.24	2.65	2.26	3.07	2.5
K _{1c} (MPa/m ^{1/2})	0.9407	1.063	1.1075	1.0768	0.52
G _c (J/m ²)	305	380	527	335	81.2

[0103] 实施例 5

[0104] 在这个实施例 5 中,制备浇铸的嵌段共聚物 / 均聚物改性的环氧树脂。

[0105] 使用 THF 作为分散溶剂来制备含 D. E. R. *383 环氧树脂、Durite SD-1731 固化剂、PEO-PBO 二嵌段共聚物、2-乙基-4-甲基咪唑催化剂和聚环氧丁烷的部分。

[0106] 称重 77.5g 的 D. E. R. *383 和 45.4g Durite SD-1731,将它们放入 500mL 的配备有聚四氟乙烯搅拌棒的圆底烧瓶中。向该烧瓶内加入 60mL 的 THF 以使 D. E. R. *383 和 Durite SD-1731 溶解。然后首先将在上述部分 B(3) 中制备的 6.1g PEO-PBO 二嵌段共聚物 (Mn = 5400g/摩尔, 34 重量% PEO) 和 2.5g 的聚环氧丁烷 (Mn = 1900) 溶于 THF 中,之后将所得的溶液添加到环氧树脂 / 固化剂溶液中。

[0107] 将所得的单体混合物在 83°C 下脱气 5-6 小时以除去剩余溶剂。然后将 1.26g 的 2-乙基-4-甲基咪唑催化剂添加到混合物中。然后将所得的单体混合物倒入加热 (100°C) 的模具内,然后将该模具放入压缩氮气吹洗的烘箱中并通过固化周期 (在 100°C 下一个小时,在 125°C 下 1 小时和在 150°C 下 2 小时) 加热。由用硅胶垫圈分隔并用 C- 夹具固定在一起的抛光不锈钢板来制备该模具。该模具的内表面用 Freekote 44-NC(Loctite) 脱模剂处理以防止所得的铸件粘附于模具上。

[0108] 由上述方法制造的聚合物清澈铸件的尺寸是大约 5 英寸 (12.7 厘米) × 6 英寸 (15.2 厘米) × 1/8 英寸 (0.32 厘米)。完全固化的铸件具有 148.5°C 的玻璃转变温度,如通过动态力学分析测定的;和 1.85MPa/m^{1/2} 的临界应力强度因子 (K_{1c})。

[0109] 实施例 6-8 和比较例 A

[0110] 在实施例 6 和 7 中的嵌段共聚物是使用上述实施例 1 的 Part A 和部分 B(1) 的工序生产的,除了使用环氧己烷 (HO) 单体代替环氧丁烷 (BO) 单体之外。实施例 8 是两个单独的 PHO-PEO 二嵌段共聚物的混合物。比较例 A 是没有改性的环氧树脂 (DER-383)。这些实施例的机械性能在下表 2 中显示。实施例 8 显示了相对于实施例 6 和 7 所示的单个嵌段共聚物,混合两个嵌段共聚物的方式可用来控制形态和最终的性质性能。

[0111] 表 2PHO-PEO 改性的 D. E. R. *383 的机械性能

[0112]

树脂组合物	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 A
组分				
环氧树脂	D. E. R. *383	D. E. R. *383	D. E. R. *383	D. E. R. *383
二嵌段共聚物 改性剂	EO ₆ HO ₂₇	EO ₃₆ HO ₉₁	20wt% 的 EO ₆ HO ₂₇ 和 80wt% 的 EO ₃₆ HO ₉₁	无
EO 体积分数	0.11	0.41	--	--
在固化环氧树脂中嵌段共聚物的总重量%	5	5	5	0
性质				
胶束形态	小泡	球状	蠕虫状	--
K _{1c} (MPa/m ^{1/2})	1.26	0.61	2.16	0.52
G _c (J/m ²)	920	160	1830	81.2

[0113] 实施例 9-13 和比较例 A

[0114] 在实施例 9-13 中通过添加 PHO 均聚物来改性嵌段共聚物胶束的尺寸并且测量该改性嵌段共聚物的性能。在实施例 10-13 中使用的 PHO 均聚物是使用实施例 1 部分 A 的方法制备的,它具有 2,000g/mol 的 Mn。实施例 9-13 的 PHO-PEO 嵌段共聚物是使用实施例 1 的部分 B(1) 的方法从 PHO 均聚物 (Mn = 2000g/mol) 开始制备的。该 PHO-PEO 嵌段共聚物包含 30 重量%的环氧乙烷。与 PHO 均聚物混合的 PHO-PEO 嵌段共聚物实施例的机械性能结果如下表 3 所示。

[0115] 表 3 PHO-PEO/PHO 均聚物改性的 D. E. R. *383 的机械性能

[0116]

树脂组合物	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	比较例 A
组分						
环氧树脂	D. E. R. * 383	D. E. R. * 383	D. E. R. * 383	D. E. R. * 383	D. E. R. * 383	D. E. R. *383
PHO 与 PHO-PEO 的 重 量 比	0	1	2	30	300	无
在板中结合的 PHO 与 PHO-PEO 聚 合物的重 量 %	5	5	5	5	5	--
性质						
球状胶束的直径	23-30n m	30-50n m	0.1-1 μ m	0.5-3 μ m	0.5-10 μ m	--
G _c (J/m ²)	1160	1300	1420	777	444	81.2

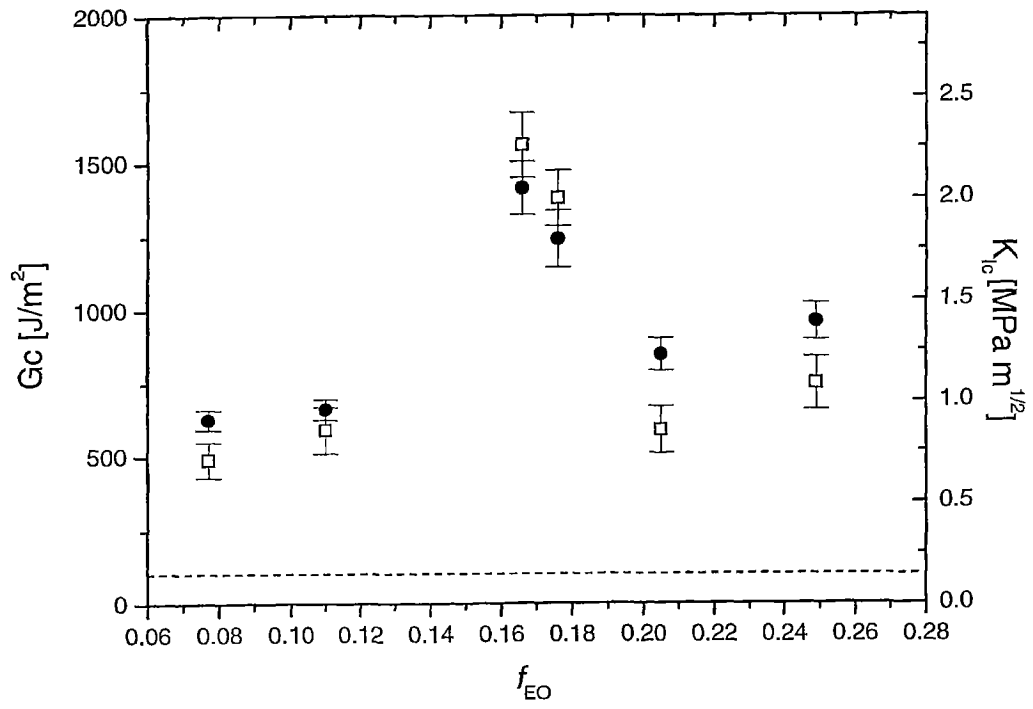


图 1

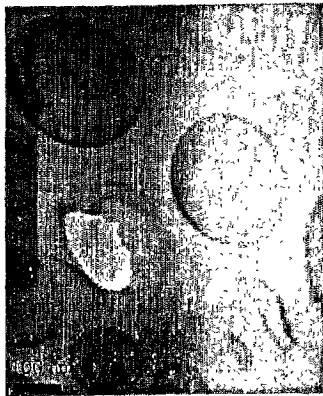


图 2



图 3

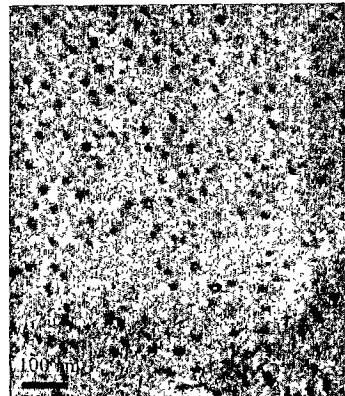


图 4