(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102695740 B
(45)授权公告日 2015.03.25

(21)申请号 201180005677.9
(22)申请日 2011.01.06
(30)优先权数据
1000182.4 2010.01.07 GB
1004722.3 2010.03.22 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.07.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2011/050011 2011.01.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/083329 EN 2011.07.14
(73)专利权人 赫克塞尔合成有限公司
地址 英国剑桥达克斯福德
(72)发明人 J. 考斯
(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事务所（特殊普通合伙） 11484
代理人 张永新
(51)Int.Cl.
C08G 59/50(2006.01)
审查员 李曦

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

新的树脂固化剂

(57)摘要

一种含有固化剂的可固化树脂，其中该固化剂包含具有稳定的链状排列的可调节结构单元，所述稳定的链状排列能够调整至稳定的链状排列，其中该环状排列包含链状排列的组成部分，其中两个末端组成部分表现出化学相互吸引作用，并且该环状排列能够通过分开这两个末端组成部分由环状排列调整回链状排列。

CN 102695740 B

1. 一种包含固化剂的可固化树脂，其中该固化剂包含具有稳定的链状排列的可调节结构单元，所述稳定的链状排列能够调整至稳定的环状排列，其中该环状排列包含链状排列的组成部分，其中至少两个末端组成部分表现出化学相互吸引作用，并且该环状排列能够通过分开这两个末端组成部分由环状排列调整回链状排列；其中所述固化剂具有式 X1-B-X2，其中 X1 和 X2 基团上的反应性官能团相对于 B- 链区在间位或对位，并且所述反应性官能团是胺基团，所述反应性官能团与刚性的非官能性环状单元相连，B- 链区与每个 X1 和 X2 中的环状单元键合；B- 链区包括可调节结构单元和是连接 X1 和 X2 的原子组成部分的链的主链，全部的可调节结构单元存在于主链上，可调节结构单元是 -CO-NH- 或 -CO-O-，B- 链区包含两个被 2 个原子组成部分隔开的 -CO-NH- 基团或两个被 2 个原子组成部分隔开的 -CO-O- 基团，且主链包含脂环族基团中的两个相邻的碳。

2. 根据权利要求 1 的可固化树脂，其中所述化学相互吸引作用的强度为 1 ～ 200kJ/mol。

3. 根据权利要求 1 的可固化树脂，其中该可固化树脂为环氧树脂。

4. 根据权利要求 1 的可固化树脂，其熔点为 130 ～ 260℃。

5. 一种预浸件，包含纤维结构体和根据权利要求 1 的可固化树脂。

6. 一种通过固化权利要求 1 的可固化树脂的方法而得到的固化树脂。

7. 根据权利要求 6 的固化树脂，其具有大于 100℃的玻璃化转变温度。

8. 权利要求 1 的可固化树脂，其中所述脂环族基团为环己烷。

9. 权利要求 1 的可固化树脂，其中可调节结构单元是 -CO-O-，其中所述反应性官能团位于 B 的对位。

10. 权利要求 1 的可固化树脂，其中可调节结构单元是 -CO-O-，其中所述反应性官能团位于 B 的间位。

11. 权利要求 9 的可固化树脂，其中所述可固化树脂为环氧树脂，所述环氧树脂包括 Araldite MY0600。

12. 权利要求 9 的可固化树脂，其中所述可固化树脂为环氧树脂，所述环氧树脂包括 MY721。

13. 权利要求 10 的可固化树脂，其中所述可固化树脂为环氧树脂，所述环氧树脂包括 Araldite MY0600。

14. 权利要求 10 的可固化树脂，其中所述可固化树脂为环氧树脂，所述环氧树脂包括 MY721。

新的树脂固化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及新的树脂和固化剂，其能够提供既具有良好韧性又具有高玻璃化转变温度的固化树脂。

背景技术

[0002] 可固化树脂体系是众所周知的，并且在很多技术领域具有广泛的用途。这些树脂体系通过树脂分子与固化剂之间的反应而起作用。一旦活化，例如通过混合在一起或者通过加热而活化，固化剂上的官能团与树脂分子上的官能团反应，形成扩展的聚合物网状物，这就是被称作固化的过程。

[0003] 所得到的固化树脂的物理性质主要或者完全取决于树脂的选取、固化剂的选取以及所采用的固化方式。通过改变这些变量中的一个或多个，可以获得各式各样的物理性质。

[0004] 对于固化树脂而言，特别有用的物理性质是机械上坚韧并且能够承受冲击而不脆性断裂。这种树脂在生产结构体时特别有用。

[0005] 然而，众所周知的是，一般情况下，坚韧的固化树脂往往具有低玻璃化转变温度，这使其不适合应用于结构体中。提高玻璃化转变温度的已知方法一般会使材料变得较脆，这又使其不适合应用于结构体中。此外，增加脆性树脂韧度的已知方法通常同样降低玻璃化转变温度。

[0006] 由此看来，利用已知的树脂体系，并不容易实现既在机械上坚韧又具有高玻璃化转变温度而使其能够应用于结构应用中的树脂体系。

发明内容

[0007] 第一方面，本发明涉及含有固化剂的可固化树脂，其中所述固化剂包含具有稳定的链状排列的可调节结构单元，所述稳定的链状排列可以调整至稳定的环状排列，其中所述环状排列包含链状排列的组成部分 (constituent)，其中至少两个末端组成部分表现出化学相互吸引作用 (attractive chemical interaction)，并且所述环状排列可以通过分开这两个末端组成部分由环状排列调整回链状排列。

[0008] 可以制备包含这种可调节结构单元的固化树脂，该固化树脂具有良好的韧度和高的玻璃化转变温度。

[0009] 据信，这是通过可调节单元提供刚性和固体状固化环境而实现的，因为其每种形态即链状和环状均是稳定的，因而提供高的玻璃化转变温度。然而，当该固化树脂通过例如拉伸、剪切、冲击或弯曲模式而施加足够的应力时，可调节单元能够将其自身从一种形态调整至另一种形态（例如依据局部环境是处于压缩还是处于拉伸而定），使得该固化树脂做出响应而不碎裂，这展示了固化树脂自身较大的韧度和可能的屈服行为。

[0010] 通常可调节结构单元形成固化剂主链的整体组分。因为主链更可能承受局部压缩或拉伸的应力，这使得可调节单元在局部应力的条件下调整自身以提供上述的益处。

[0011] 重要的是，化学相互吸引作用要弱于共价键，使其在可固化树脂或固化剂受到应

力时首先断裂。化学相互吸引作用可以呈各种形式，并且可以为但不限于氢键、内盐、内铵盐 (betaine)、电荷转移相互作用、静电相互作用或其他能够为环状排列提供稳定性的非共价相互作用。

[0012] 优选化学相互吸引作用为氢键。这种键包含与诸如氮、氧或氟等电负性原子键合的氢原子，其中该氢原子于是与临近的氮、氧或氟原子形成氢键。

[0013] 为了可调节单元在其环状排列中形成氢键，优选可调节结构单元包含与氮、氧或氟键合的有效氢以及有效的氮、氧或氟组成部分，该有效氢与有效的氮、氧或氟相隔 3~10 个原子组成部分 (atomic constituent)。这样，通过在有效氢和有效的氮、氧或氟之间形成氢键，可以形成具有 5~12 个原子组成部分的环状排列。

[0014] 在优选的实施方案中，有效的氮、氧或氟为氧。有效的氧通常与一个或两个碳原子单元键合，但优选与单个碳原子单元双键键合。当与碳原子单元双键键合时，氧将不是主链的组成部分。

[0015] 在优选的实施方案中，有效氢与氮原子单元键合。显然，该氢将不是主链的组成部分。

[0016] 可以是可调节结构单元的组成的结构基团的适宜实例包括 -CO-NH-，-CO-O-，-CHOH-，$-CH_2NH-$，-CHSH-。特别有用的基团是 -CO-，尤其是 -CO-NH- 和 -CO-O-。

[0017] 在特别优选的实施方案中，可调节结构单元包含 -CO- 单元和 -NH- 单元，其中 C 和 N 由具有 1~8 个原子组成部分的链所分隔。

[0018] 鉴于上述情况，化学相互吸引作用的强度必须足以为环状排列提供稳定性，但又不至于强到在承受应力时不断裂。因此，优选化学相互吸引作用的强度为 1~200kJ/mol，更优选为 2~50kJ/mol，最优选为 5~30kJ/mol。

[0019] 环状排列可以精确地定义，在两个明确确认的相互作用体之间具有化学相互吸引作用。然而，环状排列可通过超过一个可确认的相互作用而稳定，这种情况下，每种相互作用可以具有上述强度。

[0020] 在固化树脂环境中，可固化树脂和固化剂分子彼此相当接近，因此可以阻碍可调节单元从一种排列运动到另一种排列。因此，已经发现，有利的是，固化剂能够各自由相应的链状排列形成超过一个的环状排列。例如，优选的实施方案是能够由两个不同的链状排列形成两个环状排列。

[0021] 可能的情况是，固化剂的一些组成部分属于超过一个链状结构，因而其可能属于超过一个环状结构。这种情况下，固化剂在任何时刻通常只形成一个这样的环状排列。换句话说，可能有两个可调节单元，但只有一个可以在任何时刻处于环状排列中。然而，这仍然是有利的，因为形成两个有效环状排列之一的能力，意味着该分子不被邻近分子所阻碍，在统计学上具有一个环状排列的更好的机会。

[0022] 固化剂从其链状结构调整到其环状结构时，该分子经历其长度的显著缩短。例如，若反应性官能团包含氮，则两个氮之间的距离在固化剂或可固化树脂从环状排列运动到链状排列时可以增加 5~150%，优选增加 20~120%。

[0023] 本发明同样适用于广泛的树脂和固化剂。适宜的可固化树脂包括环氧树脂，苯并噁嗪树脂，聚酯，聚氨酯，聚脲，双马来酰亚胺树脂，氰酸酯树脂，聚酰亚胺，甲亚胺树脂 (azomethine)，乙烯基酯树脂和聚碳酸酯。

[0024] 固化剂可以具有各种各样的用于与适宜的可固化树脂官能团反应的反应性官能团。适宜的固化剂官能团的实例包括胺基团，异氰酸酯基团，氰酸酯基团，环氧化物基团，酰卤基团，羧酸基团，羟基，巯基，醛基团，腈基团，氯磺酰基团，烯酮基团。

[0025] 优选环氧树脂固化体系，因而优选固化剂具有胺官能团。

[0026] 固化剂通常可以表示成：

[0027] X1-B-X2

[0028] 其中 X1 和 X2 各自包含至少一个如上所述的反应性官能团，该官能团可与刚性的非官能性环状单元如芳族基团、脂环族基团或杂环基团相连。其实例为苯、萘、蒽、环己烷、吡啶、呋喃、噻吩，优选为苯。环状单元可进而具有其它非反应性官能团，所述非反应性官能团包括烷基、卤素、酯基团和醚基团。B- 链区 (B-sequence) 与每个 X1 和 X2 中的环状单元键合。

[0029] X1 和 X2 基团上的反应性官能团相对于 B- 链区可以在邻位、间位或对位。优选间位和对位，最优选间位。

[0030] 在优选实施方案中，固化剂为具有 X1-B-X2 形式的固化剂，其中 X1 和 X2 各自为具有 $-NH_2$ 反应性官能团的苯环，$-NH_2$ 反应性官能团相对于 B- 链区在间位或对位。

[0031] B- 链区包含可调节结构单元，并且可以呈多种形式。其包括主链，该主链是连接 X1 和 X2 的原子组成部分的链。一些或全部的可调节单元存在于主链上。主链长度在某种程度上可以变化，适当的情况下，其包含具有 4~12 个原子组成部分、优选 5~10 个原子组成部分的链。

[0032] 通常 B- 链区的原子组成部分选自由碳、氧、硫、氮、磷和氟组成的原子组成部分。在优选的实施方案中，B- 链区包含至少两个 -CO- 基团。

[0033] 优选的 B- 链区包含两个被 1~8 个原子组成部分隔开的 -CO-NH- 基团，最优选的 B- 链区包含两个被 2~5 个原子组成部分隔开的 -CO-NH- 基团。

[0034] 优选的 B- 链区包含两个被 1~8 个原子组成部分隔开的 -CO-O- 基团，最优选的 B- 链区包含两个被 2~5 个原子组成部分隔开的 -CO-O- 基团。

[0035] 还发现 B- 链区包含脂环族基团尤其是环己烷基团是非常有利的。这种基团可使环状排列稳定，原因在于脂环族基团构象状态的受限性。同样，其通常位于具有化学相互吸引作用的两个末端组成部分之间。

[0036] 特别有利的是主链包含脂环族基团中的两个相邻的碳。换言之，主链的剩余部分和 B- 链区与脂环族基团的两个相邻的碳键合。在这种排列中，优选地，主链的剩余部分和 B- 链区在均为平伏位置或者均为轴向位置的两个碳上与脂环族基团键合。

[0037] 固化剂在结构性应用中特别有用。在这种应用中，有利的是，材料具有中等高的熔点。因此，在优选的实施方案中，固化剂的熔点为 130~260° C，更优选为 150~240° C。

[0038] 由于该材料可用于结构性应用中，所以它们特别适合作为预浸件 (prepreg) 的组分。除其它材料之外，预浸件包括用可固化树脂和固化剂预先浸渍的纤维结构体。通常，依需要将多层这种预浸件“铺叠”，将所得的层合体固化，得到固化的复合层合体 (composite laminate)。

[0039] 因此，本发明还涉及一种包含纤维结构体和本申请所述的包含固化剂的可固化树脂的预浸件。

[0040] 固化可以按本领域中已知的任何适宜方法进行，通常是通过暴露于升高的温度和任选的升高的压力。

[0041] 然而，固化剂在室温或接近室温时可能为液体，这对于树脂压铸 (resin transfer moulding) 应用特别有用。

[0042] 所得固化树脂的玻璃化转变温度优选大于 100° C，优选大于 120° C，更优选大于 140° C。

[0043] 现将以下附图并结合以下实施例说明本发明，附图中：

[0044] 图 1 是根据本发明的呈环状排列的固化剂的图像。

[0045] 图 2 是呈链状排列的图 1 所示固化剂的图像。

[0046] 图 3 是根据本发明的呈第一环状形式的另一固化剂的图像，其中主链中具有环己烷基团。

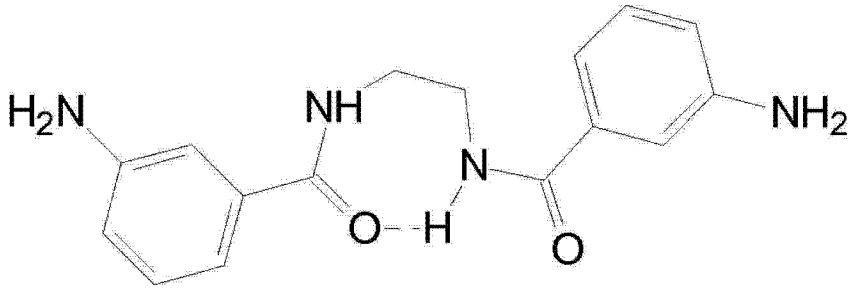
[0047] 图 4 是图 3 所示固化剂的图像，其中环己烷基团呈其船式。

[0048] 图 5 是呈链状排列的图 3 和图 4 所示固化剂的图像。

实施例

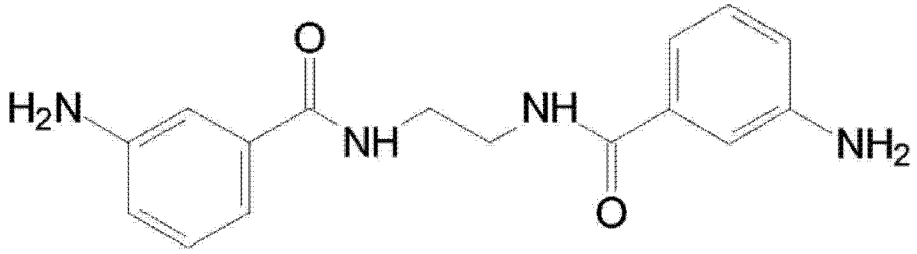
[0049] 下面制备并示出根据本发明的各种环氧固化剂。

[0050]



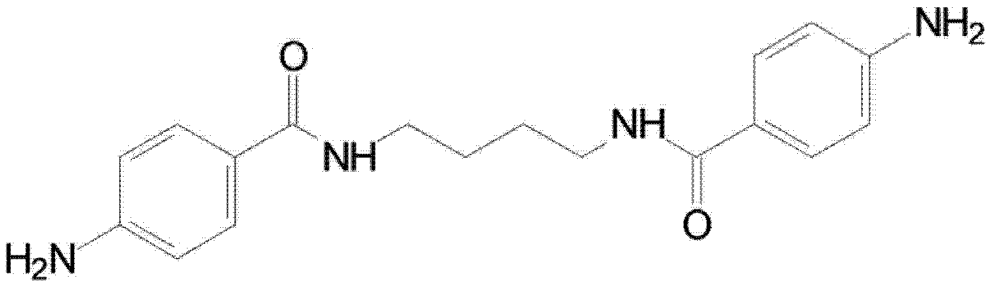
[0051] 呈环状排列的固化剂 A

[0052]



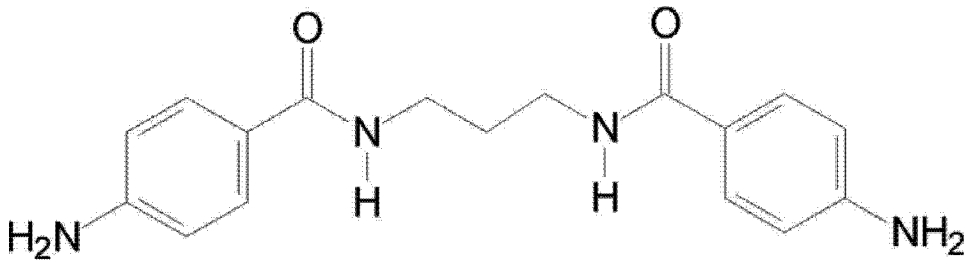
[0053] 呈链状排列的固化剂 A

[0054]



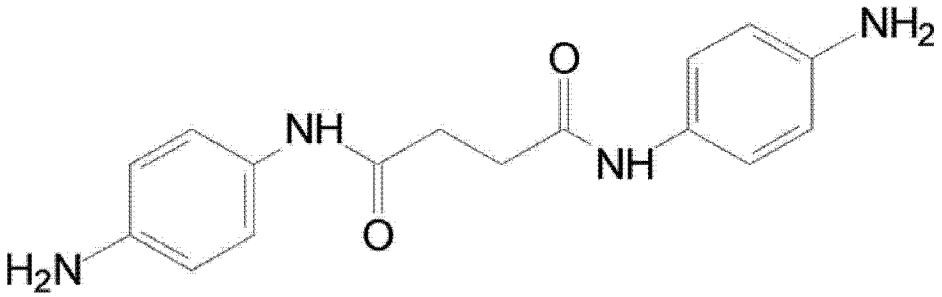
[0055] 呈链状排列的固化剂 B

[0056]



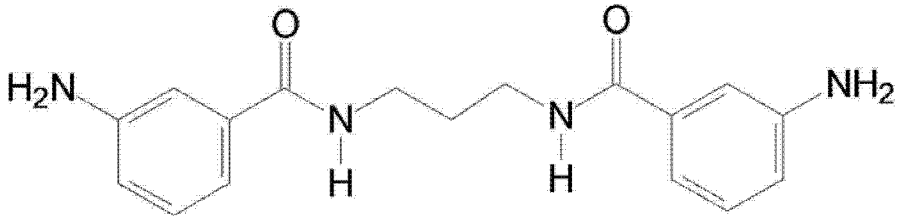
[0057] 呈链状排列的固化剂 C

[0058]



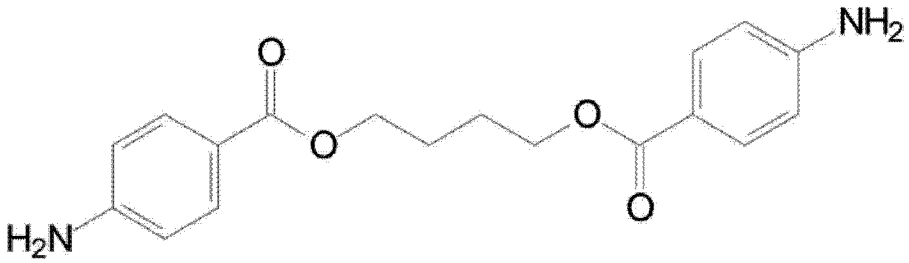
[0059] 呈链状排列的固化剂 D

[0060]



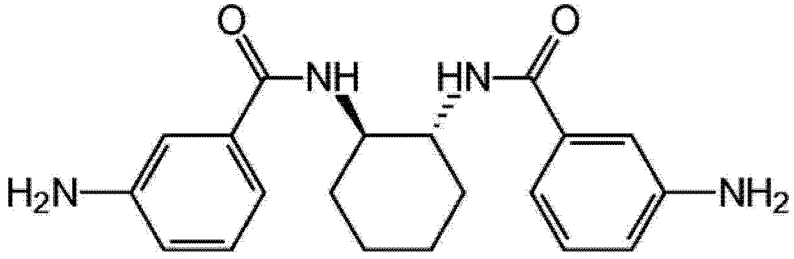
[0061] 呈链状排列的固化剂 E

[0062]



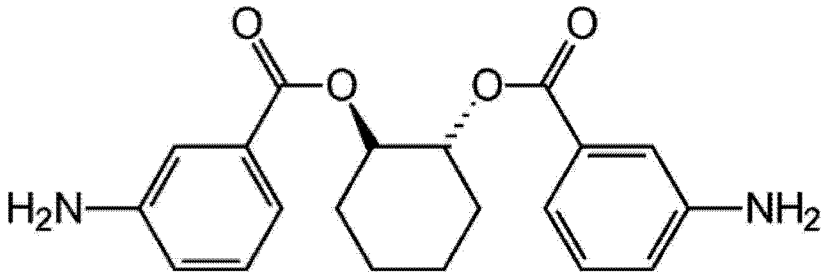
[0063] 呈链状排列的固化剂 F

[0064]



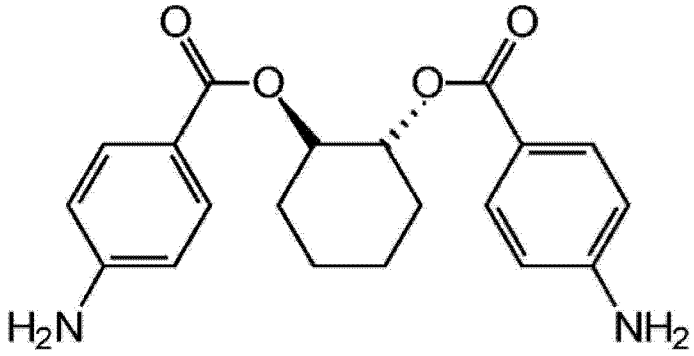
[0065] 呈链状排列的固化剂 G

[0066]



[0067] 呈链状排列的固化剂 H

[0068]



[0069] 呈链状排列的固化剂 I

[0070] 图 1 显示了一个由开源仿真软件 "Avogadro" 使用 MM94 力场产生的固化剂 A 的图像。该固化剂呈其环状排列，并在仿真软件中显示为稳定的排列。氮之间的距离为 12.85 埃。

[0071] 图 2 显示了由相同仿真软件所生成的固化剂 A 的另一图像。该固化剂呈链状排列，同样显示为稳定的排列。氮之间的距离为 13.73 埃。

[0072] 图 3 显示由相同仿真软件所产生的固化剂 G 的图像。该固化剂呈其第一环状排列，其中环己烷基团呈其椅式，且同样显示为稳定的排列。该结构的势能为 31.05kJ/mol(MMFF94 力场）。氮之间的距离为 7.8 埃。

[0073] 图 4 显示由相同仿真软件所产生的固化剂 G 的图像。该固化剂呈其第二环状排列，其中环己烷基团呈其船式，且同样显示为稳定的排列。该结构的势能为 55.19kJ/mol(MMFF94 力场）。氮之间的距离为 11 埃。

[0074] 图 5 显示由相同仿真软件所产生的固化剂 G 的图像。该固化剂呈其链状排列，且同样显示为稳定的排列。该结构的势能为 61.4kJ/mol(MMFF94 力场），且氮之间的距离为 16 埃。

[0075] 固化剂 A 的制备

[0076] 在室温和 30 分钟内，将 100 克 3- 硝基苯甲酰氯加到含有 15.43 克二氨基乙烷和 27.2 克三乙胺于 500 毫升氯苯中的搅拌容器中。记录至 38° C 的放热曲线。升温至 50° C，并保持 1 小时。将产物冷却，过滤，用丙酮和水洗涤，并在真空中干燥，得到 66 克浅黄色的粉末 (72.5%)。取该二硝基化合物 65 克，并且在带有氮排放的 1 升烧瓶中，将其分散于 250 毫升工业用甲基化酒精中，加入 3 克 10% 的钯 - 活性炭，并于 2 小时内滴加 50 毫升水合肼，进而将其还原。该混合物放热至 40° C，并且随着硝基化合物溶解而成为暗色。然后升温至 70° C 并保持 90 分钟，接着使之冷却。

[0077] 将目前已含有期望的氨基化合物 A 的该混合物过滤，将过滤器保留的产物浆化于

水中，将固体用稀盐酸进行酸化，直至其完全溶解。将该溶液过滤以除去 Pd/C，滤液用氨水中和。过滤分离出白色固体并用蒸馏水洗涤。将产物真空干燥，得到 44 克粉末，占理论收率的 81％，熔点为 210° C。

[0078] 类似地制备其它固化剂：固化剂 B，熔点 240° C；固化剂 C，熔点 246° C，固化剂的 D，熔点 140° C；固化剂 E，熔点 120° C。

[0079] 按与固化剂 A 相同的方式制备固化剂 B 至 E。固化剂 F 是通过 4- 氨基苯甲酸乙酯和 1,4- 丁二醇的酯交换制备的，所得为白色粉末，熔点 208° C，但是其同样可按类似固化剂 A 至 E 的方法，通过相应硝基化合物的催化氢化而制备。

[0080] 固化剂 G 的制备

[0081] 先制备二硝基前体。将一部分 28.44 克的反式 -1,2- 二氨基环己烷连同 26.4 克三乙胺和 300 克氯苯称量到 1000 毫升烧瓶中。在机械搅拌下，于室温和 1 小时内，加入 97 克粉状的 3- 硝基苯甲酰氯，并根据需要进一步加入氯苯以保持流动性。混合物放热至 30° C。将该混合物冷却，过滤，并用 IMS 和水洗涤。在 80° C 干燥之后，得到白色粉末，71 克，69％收率，熔点 266° C。

[0082] 从上述二硝基化合物制备胺的过程如下。向 1 升的烧瓶中加入 68 克二硝基化合物，250 毫升 IMS 和 2.7 克 10％的钯 / 碳（先用 50ml 的 IMS 润湿）。在氮气氛下充分搅拌，然后于 1 小时内滴加 45 毫升的水合肼，接着升温至 60° C 并保持 2 小时。将产物冷却，过滤，用 IMS 和水洗涤。将该粗产物固体精制，即溶解在温热的稀盐酸中，然后过滤以除去碳。淡黄色的滤液用氨水溶液中和，然后将所生成白色固体过滤，用水洗涤并真空干燥。得到白色粉末，收率 90％(52.3 克)，其熔点为 274~276° C。

[0083] ^{1}H NMR（DMSO-d6）：δ 1.24-1.93（多重峰，8H，环己烷 -CH_2-）；3.84(2H,-CH)；5.19（单峰，4H，-NH_2）；6.65(M,2H, 芳环上 5-H)；6.85(m,2H, 芳环上 4-H)；7.0(m,4H, 芳环）；8.00(d,2H 酰胺 H?)。

[0084] 固化剂 H 的制备

[0085] 在 1 小时内，通过向于氯苯 (500 毫升）中的反式 -1,2- 环己二醇 (20 克）和三乙胺 (36.5 克）中缓慢地加入 3- 硝基苯甲酰氯 (67.09 克)，制备二硝基前体。将温度升高到 50° C 并保持 2 小时。过滤产物以除去三乙胺盐酸盐。将滤液旋转蒸发，得到黄色的油状物，该油状物结晶、过滤并用 IMS 洗涤，得到白色粉末，41 克 (58％)，熔点 102~104° C。

[0086] 如上述那样，由 40 克二硝基前体，150 毫升 IMS，1.53 克钯 / 碳，并于 1.5 小时内加入 26 毫升水合肼，制备胺。泡沸是剧烈的。保持最大放热为 25° C。然后将该混合物加热到 60° C 并保持 2 小时。1 小时之后白色产物开始沉淀，并于冷却之后将其滤出。将该固体萃取于稀盐酸中并过滤以除去 Pd/C。将该酸性溶液用氨中和。干燥后得到白色固体，27 克 (79％)，熔点 137~139° C。

[0087] ^{1}H NMR（DMSO-d6）：δ 1.41-2.51（多重峰，8H，环己烷 -CH_2-）；5.08(2H,-CH)；5.34（单峰，4H，-NH_2）；6.75(m,2H, 芳环）；7.03(m, 芳环上的 6H)。

[0088] 固化剂 I 的制备

[0089] 对于前述的酯 - 胺，尝试用二醇和 p- 氨基苯甲酸酯的酯交换制备该化合物。没有分离出任何产物，设想是二醇空间位阻过大或者是太易挥发以至于在环境压力下不能反应。因此，需要采用通常的酰氯 / 醇的酯化反应。

[0090] 制备二硝基前体，即在 1 升烧瓶中和充分搅拌下，于 1 小时内，向于氯苯 (500 毫升）中的反式 -1,2- 环己二醇 (50 克）和三乙胺 (91.25 克）中，缓慢地加入 4- 硝基苯甲酰氯 (167.7 克）。温度放热至 50° C。在 50° C 进一步加热 90 分钟之后，将该混合物冷却并过滤以除去三乙胺盐酸盐。将滤液旋转蒸发，得到黄色固体，该黄色固体用 IMS 和水洗涤，得到白色粉末，真空干燥之后称重为 170 克 (96%)，熔点 124~126° C。

[0091] 按上述那样制备胺，即在 1 升烧瓶中，向于 300 毫升 IMS 中的 80 克二硝基前体和 3 克钯 / 碳中，于 1.5 小时内滴加 52 毫升的水合肼。泡沸剧烈。反应放热至 43° C。然后将该混合物加热至 60° C 并保持 1.5 小时。30 分钟之后白色产物开始沉淀，并于冷却之后将其滤出。将固体萃取于温热的稀盐酸中，并滤除 Pd/C。通过研磨，将该酸性溶液用氨中和。用水洗涤并干燥，得到熔点为 175~178° C 的白色粉末，59.2 克 (87%)。

[0092] ^{1}H NMR（DMSO-d6）：δ 1.38-2.04（多重峰，8H，环己烷 -CH_2-）；4.99(2H,-CH)；5.94（单峰，4H,-NH2)；6.5(m,4H, 芳环上的 2-H)；7.56(m, 芳环上的 3-H)。

[0093] 固化树脂的性能

[0094] 试验上述固化剂与环氧树脂的反应。制备下列混合物并在 180° C 固化 2 小时。试验在 TA Instruments 的 DMA 上进行，以 5° C/ 分钟的速度从 25° C 加热至 250° C，并采用 1Hz 的频率。

[0095] 所有配制物均为恒定一致的环氧当量 (EW)：胺 EW，使得能够进行不同体系之间的比较，且比率是基于理论的环氧当量和胺当量值。

[0096]

固化剂，克	环氧树脂				固化试样 Tg，℃
	MY0600，g	DER 332，g	Rutapox 0158，g	MY721，g	
C，4.0	4.74	0	0	0	166
B，5.0	0	10.4	0	0	156
E，5.0	5.92	0	0	0	185
A，5.0	6.2	0	0	0	166
A，3.72	4.0	0	1.0	0	174
A，7.45	0	0	0	10.5	206
A，6.6	0	0	2.0	8.0	193
A，3.72	0	8.51	0	0	155
F，6.0	6.76	0	0	0	144
F，6.56	0	0	0	8.44	197
G，3.52	0	0	0	2.11*	181
H，4.42	0	0	0	5.28	207
H，4.42	4.62	0	0	0	167
I，4.42	0	0	0	5.28	206
I，4.42	4.62	0	0	0	191

[0097] 该表格显示了所使用的各种树脂的比例以及固化试样的Tg。储能模量下降开始时记录Tg。

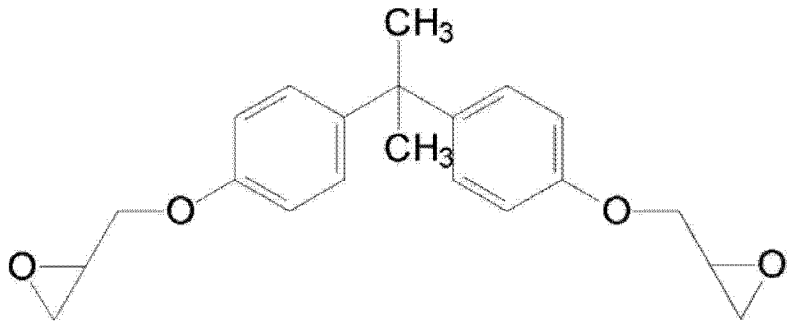
[0098] *在这种情形中，MY721与2.84g的二缩水甘油基-1.2-环己烷羧酸酯共混。

[0099] 所得固化树脂具有柔性，同时又获得有效的Tg。

[0100] Araldite MY0600是源自3-氨基苯酚的三缩水甘油基环氧树脂，MY721是4,4'-二氨基二苯基甲烷的四缩水甘油基衍生物。两者都由Huntsman提供。DER332是Dow提供的双酚A的二缩水甘油基醚。Rutapox 0158是由Hexion提供的双酚F的二缩水甘油基醚。

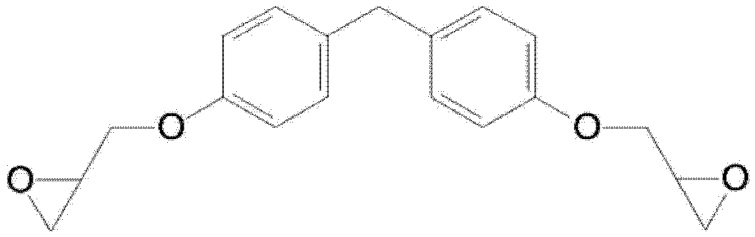
[0101] 所使用的可固化树脂具有以下结构：

[0102]



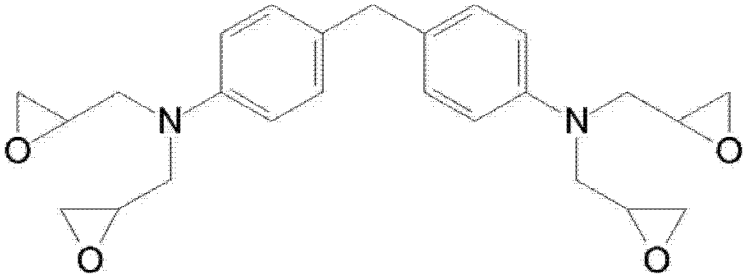
[0103] 双酚 A 的二缩水甘油基醚（例如 DER332）

[0104]



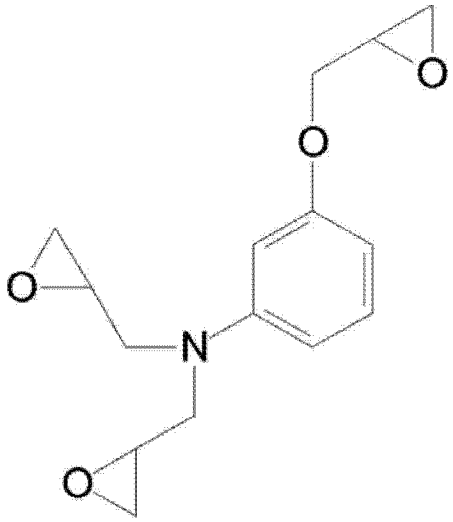
[0105] 双酚 F 的二缩水甘油基醚（例如 Rutapox0158）

[0106]



[0107] TGDDM（例如 MY721）

[0108]



[0109] m- 氨基苯酚的三缩水甘油基衍生物（例如 MY0600）

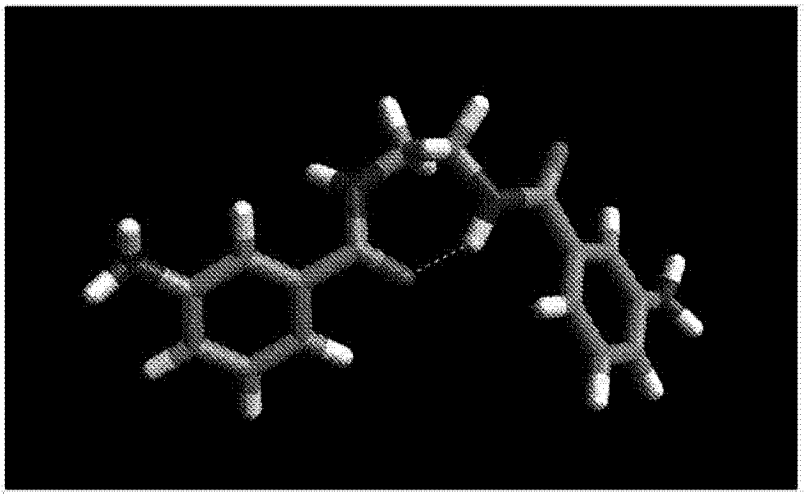


图 1

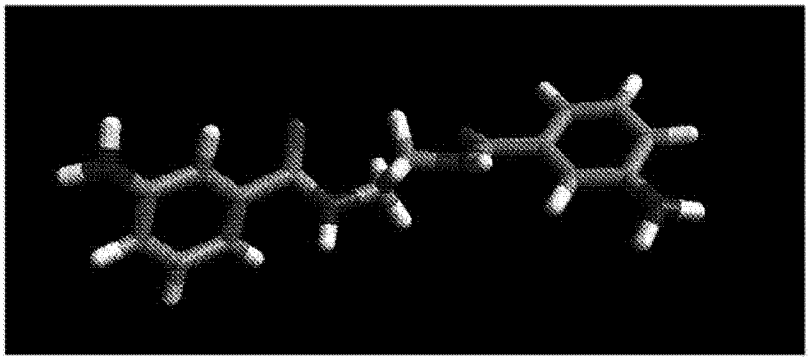


图 2

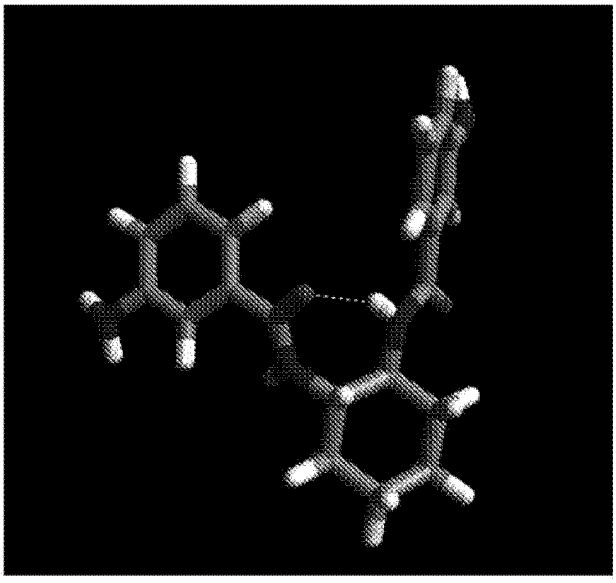


图 3

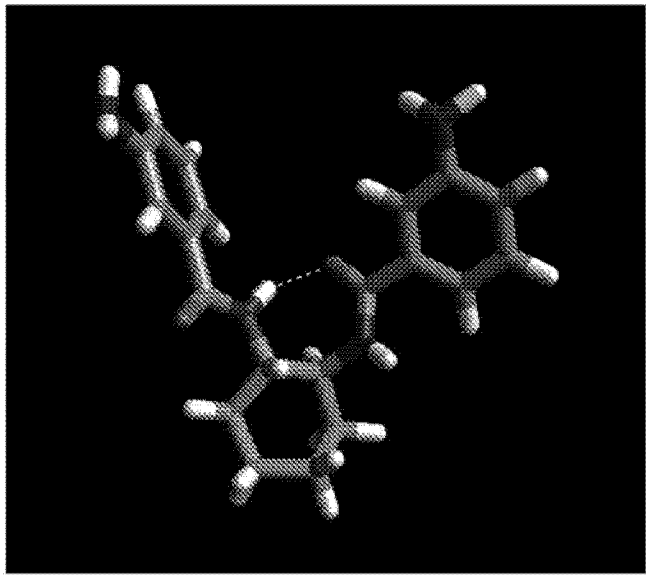


图 4

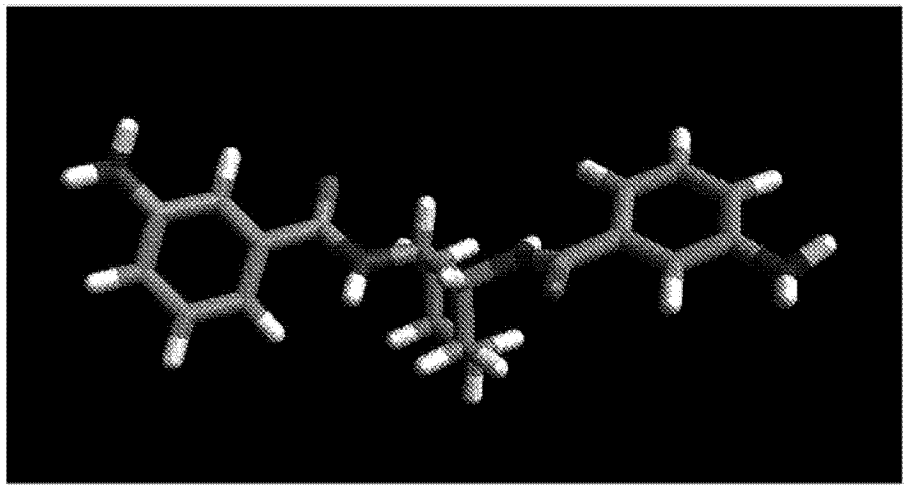


图 5