



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I431031 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 21 日

(21) 申請案號：099133556 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(51) Int. Cl. : C08G59/32 (2006.01) C08G59/40 (2006.01)
 C08J5/24 (2006.01) C08L63/00 (2006.01)

(30) 優先權：2009/10/02 日本 2009-230524

(71) 申請人：三菱麗陽股份有限公司 (日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)
 日本

(72) 發明人：三浦鐵平 MIURA, TEPPEI (JP) ; 金子學 KANEKO, MANABU (JP)

(74) 代理人：詹銘文

(56) 參考文獻：
 EP 1275674A1

審查人員：黃琳絹

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 0 頁

(54) 名稱

纖維強化複合材料的製造方法以及使用該纖維強化複合材料的耐熱型材與耐熱構造材

FABRICATING METHOD OF FIBER REINFORCED COMPOSITION AND HEAT-RESISTANT DIE AND HEAT-RESISTANT STRUCTURAL MATERIAL USING FIBER REINFORCED COMPOSITION

(57) 摘要

一種可於一次硬化中使用石膏模的具備高機械物性與高耐熱性的纖維強化複合材料的製造方法，該製造方法中，將使包含三苯基甲烷型環氧樹脂(A)、N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷(B)及二胺基二苯基砒(C)的環氧樹脂組成物含浸於強化纖維中而成的纖維強化預浸體在 110°C ~ 130°C 下進行一次硬化，進而在一一次硬化溫度以上的溫度下進行二次硬化。

A fabricating method of fiber reinforced composites having high mechanical properties and thermal tolerance is capable of using plaster mold in first hardening. In the fabricating method, epoxy-resin compositions include triphenylmethane type of epoxy-resin(A), N,N,N',N'-tetraglycidyl-diaminodiphenylmethane(B), and diaminodiphenylsulfone(C) impregnate with reinforced fibers to form fiber reinforced pre-pregs. The fiber reinforced pre-pregs proceed first hardening in 110°C ~ 130°C, and then proceed second hardening in the temperature higher than first hardening temperature.

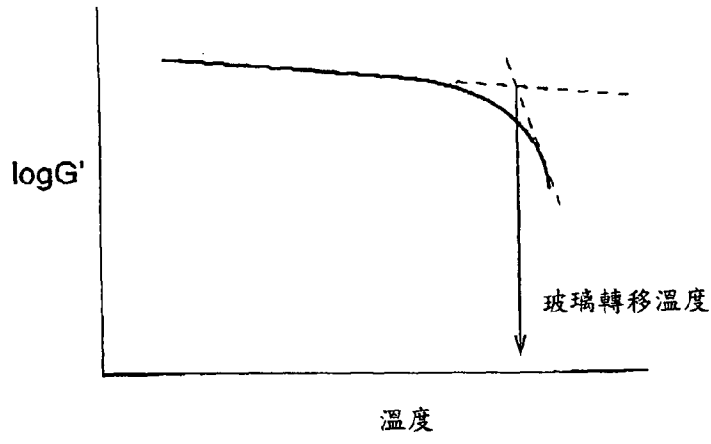


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99133556

C08G 5P/32 (2006.01)

※申請日：99.10.1

※IPC分類：

5P/40 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

纖維強化複合材料的製造方法以及使用該纖維強化
複合材料的耐熱型材與耐熱構造材

FABRICATING METHOD OF FIBER REINFORCED
COMPOSITION AND HEAT-RESISTANT DIE AND
HEAT-RESISTANT STRUCTURAL MATERIAL
USING FIBER REINFORCED COMPOSITION

二、中文發明摘要：

一種可於一次硬化中使用石膏模的具備高機械物性
與高耐熱性的纖維強化複合材料的製造方法，該製造方法
中，將使包含三苯基甲烷型環氧樹脂(A)、N,N,N',N'-四
縮水甘油基二胺基二苯基甲烷(B)及二胺基二苯基砜(C)
的環氧樹脂組成物含浸於強化纖維中而成的纖維強化預浸
體在110°C~130°C下進行一次硬化，進而在一度硬化溫度
以上的溫度下進行二次硬化。

三、英文發明摘要：

A fabricating method of fiber reinforced composites having high mechanical properties and thermal tolerance is capable of using plaster mold in first hardening. In the fabricating method, epoxy-resin compositions include triphenylmethane type of epoxy-resin(A), N,N,N',N'-tetraglycidyl-diaminodiphenylmethane(B), and diaminodiphenylsulfone(C) impregnate with reinforced fibers to form fiber reinforced pre-pregs. The fiber reinforced pre-pregs proceed first hardening in $110^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$, and then proceed second hardening in the temperature higher than first hardening temperature.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種纖維強化複合材料的製造方法。本發明尤其是有關於一種適合用作耐熱型材與耐熱構造材的纖維強化複合材料的製造方法、以及藉由該製造方法所獲得的耐熱型材與耐熱構造材。

【先前技術】

作為纖維強化複合材料的成形法之一，有利用使強化用纖維含浸主要由熱硬化性樹脂構成的基質樹脂而成的預浸體 (pre-preg) 的方法，且被供於運動休閒 (sports leisure) 相關用途至飛機用途的廣範用途。而且，使用由上述預浸體形成的中間基材的纖維強化複合材料的成形是藉由將預浸體積層後，對其進行加熱或加熱及加壓，使作為基質樹脂的熱硬化性樹脂硬化來進行。

預浸體可根據硬化溫度而分為低溫硬化系 (80°C ~ 100°C)、中溫硬化系 (110°C ~ 150°C)、高溫硬化系 (160°C ~ 200°C)。

低溫硬化系的預浸體可於 90°C 附近硬化成形，用於成形的輔助資材的選擇範圍亦相當廣，而且成形時可使用樹脂製的成形模，設備投資較少即可。因此，於進行多品種、少量的成形的方面有利。然而，由於在 90°C 附近進行硬化成形，因此無法獲得具有優異耐熱性的纖維強化複合材料。

中溫硬化系的預浸體主要用於成形被供於運動休閒用途的所謂的通用品，且可於 130°C 附近進行硬化成形，

所得的纖維強化複合材料雖具有優異的機械物性，但無法獲得優異的耐熱性。

高溫硬化系的預浸體是於 180°C 附近進行硬化成形，例如主要用於成形被供於飛機用途等的要求優異耐熱性的領域的纖維強化複合材料，形成具有非常優異的耐熱性的成形品。

如上所述，為了獲得高耐熱性的纖維強化複合材料，而進行高溫硬化，藉此使高機械物性與高耐熱性並存。但是，高溫硬化系存在兩大問題。

其中之一是樹脂流動的問題。通常，對於纖維強化複合材料的預浸體，考慮室溫下的操作性而決定樹脂黏度。對於高溫硬化系而言，由於室溫與硬化溫度的差大，因此所含浸的樹脂的黏度下降，易產生樹脂的流動。由此，於纖維強化複合材料中產生樹脂的不足部分或過剩部分。基質樹脂分佈的不均不僅會影響成形體的厚度或成形體的外觀，而且導致機械物性的下降或龜裂（crack）的產生。尤其對於耐熱材料而言，有對長期耐熱性造成不良影響的憂慮。

另一問題是模材、輔助資材的耐熱的問題。纖維強化複合材料通常是使用成形模來成形。對於成形方法，例如可列舉以下方法等：反覆進行一面使布（cloth）等的強化用纖維材料含浸樹脂一面沿著成形模貼附的操作、或者將使強化用纖維材料預先含浸樹脂而成的所謂預浸體沿著成形模貼附的操作後，使其硬化，繼而自成形模脫模而獲得

成形物的所謂的手工積層 (hand lay up) 法；於成形模中設置布等的強化用纖維材料後，向其中注入樹脂進行硬化，繼而進行脫模而獲得成形物的樹脂轉注成形 (resin transfer molding) 法；將使切斷成短纖維的強化用纖維材料與樹脂混合的成形原料注入至成形模中後，使其硬化，繼而進行脫模而獲得成形物的模製化合物 (molding compound) 法；以及將稜柱狀成形模 (心軸) 用作嵌套並將預浸體保持為 I 光束或 H 光束形狀進行硬化，繼而使其自成形模脫模而獲得成形物的方法等。

此種成形方法中所使用的成形模例如有金屬製、樹脂製、木製或石膏製等的各種材質的成形模。金屬製的成形模雖然耐熱性及耐久性優異，但存在如下問題：其製作需要時間與勞力故價格變高，且由於比重大而變重。另一方面，樹脂製的成形模或木製的成形模的耐熱性及耐久性差。因此，目前廣泛使用性能與價格的平衡良好的石膏製的成形模。

於使用上述石膏製的成形模的成形方法中，由於成形模本身或輔助資材的耐熱性，較理想的是 130°C 以下的成形，使用通常需要 180°C 以上的成形溫度的高溫硬化系的預浸體的高耐熱材料的成形較困難。另外，若欲使該高溫硬化系的預浸體在低溫或中溫下硬化成形，則通常存在如下問題：無法成形，或者不僅需要非常長的時間，而且成形品的耐熱性大幅度地下降。

因此，廣泛進行了使於樹脂組成物中添加有硬化劑、

硬化促進劑的高溫硬化系的預浸體在低溫或中溫下進行一次硬化，其後在高溫下進行二次硬化的嘗試，但通常無法避免機械物性、耐熱性的下降，即便可維持機械物性，亦無法避免由添加硬化劑、硬化促進劑所引起的耐熱性的下降。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2003-96163 號公報

【發明內容】

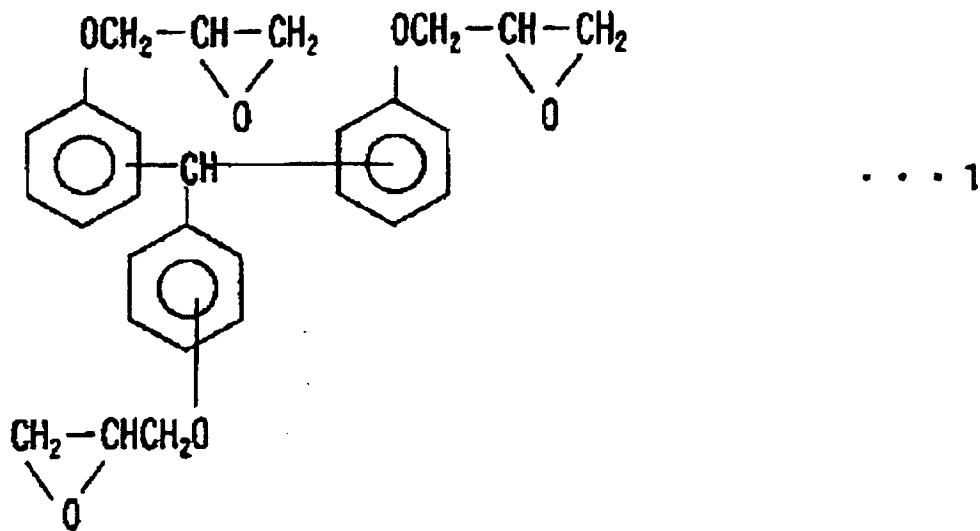
鑒於如上所述的先前技術的問題，本發明的課題在於提供一種可於一次硬化中使用石膏模、具有高機械物性與高耐熱性的纖維強化複合材料的製造方法。

本發明者等人為了解決上述課題而進行了努力研究，結果完成了本發明。

因此，本發明例如是由下述 (1) ~ (9) 構成。

(1) 一種纖維強化複合材料的製造方法，其包括：將使包含下述式 1 所表示的三苯基甲烷型環氧樹脂 (A)、N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷 (B) 及二胺基二苯基砜 (C) 的環氧樹脂組成物含浸於強化纖維中而成的纖維強化預浸體在 110°C ~ 130°C 下進行一次硬化，進而一次硬化溫度以上的溫度下進行二次硬化，

[化 1]



(2) 如上述 (1) 所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中二次硬化溫度為 180°C 以上。

(3) 如上述 (1) 所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中纖維強化複合材料的纖維基材是由碳纖維構成。

(4) 如上述 (1) 所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中纖維強化複合材料的纖維基材為織物。

(5) 如上述 (1) 所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中纖維強化複合材料的纖維基材是由短切材料構成。

(6) 如上述 (1) 至 (5) 中任一項所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中於一次硬化後自母模脫模，以獨立式 (free stand) 進行二次硬化，藉此獲得耐熱型材作為纖維強化複合材料。

(7) 如上述 (1) 至 (5) 中任一項所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中於一次硬化後自母模脫模，以獨立式進行二次硬化，藉此獲得耐熱構造材作為纖維強化複合材料。

(8) 一種耐熱型材，其是藉由如上述(6)所述之方法而獲得。

(9) 一種耐熱構造材，其是藉由如上述(7)所述之方法而獲得。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種表現出高機械物性及高耐熱性的複合材料。藉由本發明的方法所獲得的複合材料作為需要高機械物性與高耐熱性的耐熱型材及耐熱構造材而有用。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【實施方式】

以下，對本發明的較佳實施態樣進行說明，但本發明並非僅限定於該些態樣，應理解，於本發明的精神及其實施範圍內可進行多種變形。

本發明中所使用的環氧樹脂組成物包含上述式1所表示的三苯基甲烷型環氧樹脂(A)、N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷(B)及二胺基二苯基砜(C)。該環氧樹脂組成物的(A)與(B)的調配比就使高樹脂物性與高耐熱性並存的觀點而言，以重量比計較佳為90:10~10:90，更佳為60:40~20:80，進而更佳為50:50~20:80。就二次硬化物的彎曲彈性模數的觀點而言，較佳為90:10~30:70。就耐熱性的觀點而言，較佳為90:10~40:60，更佳為90:10~60:40，進而更佳為90:10~80:

20。就一次硬化度的觀點而言，較佳為 80：20～10：90。

作為於本發明中有用的二胺基二苯基砜 (C)，可列舉 4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜等。較佳為 4,4'-二胺基二苯基砜。二胺基二苯基砜 (C) 的調配量較佳為胺當量相對於上述環氧樹脂組成物的環氧當量的比達到 0.8 倍當量～1.5 倍當量的量。若為 0.8 倍當量～1.5 倍當量，則可認為彈性模數不會過於上升，不易對纖維強化複合材料的耐熱龜裂性造成不良影響。更佳為上述比達到 0.8 倍當量～1.2 倍當量的量。

較佳為於本發明中所使用的上述環氧樹脂組成物中調配二氧化矽 (D)。二氧化矽 (D) 只要是二氧化矽，則並無特別限制。其形狀可使用無定形或球狀，表面基質可使用疏水性或親水性等的各種表面基質。較佳為球狀且親水性的二氧化矽。調配量可適當選擇。較佳的調配量為，相對於上述式 1 所表示的三苯基甲烷型環氧樹脂 (A) 與 N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷 (B) 的合計量 100 重量份而為 1 重量份～20 重量份。若調配量少於 1 重量份，則存在複合材料的線膨脹係數變高的傾向，且存在複合材料的層間的剝離強度變低的傾向。若調配量多於 20 重量份，則存在複合材料的耐熱性下降的傾向，且有時樹脂組成物的黏度變得過高而無法形成為預浸體。調配量更佳為 4 重量份～8 重量份。

較佳為於本發明中所使用的上述環氧樹脂組成物中調配熱塑性樹脂 (E)。藉由調配熱塑性樹脂 (E)，可抑制

樹脂組成物的黏性，將預浸體的黏度調整為適當水平，或者可抑制黏度的時效變化。此種熱塑性樹脂例如可列舉苯氧樹脂 (phenoxy resin)、聚乙烯甲醛 (polyvinyl formal)、聚醚砜 (polyethersulfone) 等。較佳為苯氧樹脂。較佳的調配量為，相對於上述式 1 所表示的環氧樹脂 (A) 與 N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷 (B) 的合計量 100 重量份而為 0.1 重量份~20 重量份，更佳為 3 重量份~7 重量份。

另外，較佳為於本發明中所使用的上述環氧樹脂組成物中調配其他環氧樹脂 (F)。其他環氧樹脂 (F) 較佳為 2 官能以上的環氧樹脂，2 官能以上的環氧樹脂並無特別限制，例如可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、胺基縮水甘油基型環氧樹脂、胺基苯酚型環氧樹脂、胺基甲酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、環戊二烯型環氧樹脂等的環氧樹脂。較佳為雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂，更佳為雙酚 A 型環氧樹脂。較佳的調配量為，相對於上述式 1 所表示的環氧樹脂 (A) 與 N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷 (B) 的合計量 100 重量份而為 0.1 重量份~20 重量份，更佳為 5 重量份~15 重量份。

本發明中所使用的環氧樹脂組成物的製造方法並無特別限定，可藉由公知的技術、例如使用混合輥 (mixing roll) 或捏合機 (kneader) 等的方法製造。

於本發明的方法中，在 $110^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行上述環氧樹脂組成物的一次硬化。若為 110°C 以上，則為工業上無問題的硬化時間。若為 130°C 以內，則一次硬化時的樹脂流動不會過多，而無損成形品的品質。具體而言，產生成形品厚度的不均（特別是外周部的厚度的下降）、基質樹脂分佈的不均，而有由該些不均所引起的成形體的外觀品質的下降、機械物性的下降或龜裂產生的憂慮。尤其對於耐熱材料而言，有對長期耐熱性造成不良影響的憂慮。

若考慮到成形模材或輔助資材的耐熱性、成本，則一次硬化溫度更佳為 $110^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。另外，後述的一次硬化度較佳為 $50\% \sim 80\%$ ，更佳為 $60\% \sim 75\%$ 。若為該範圍，則可自成形模中順暢地取出一次硬化後的成型品。

於本發明中，在進行一次硬化後，於一次硬化溫度以上的溫度下進行二次硬化。藉由在一次硬化溫度以上的溫度下進行二次硬化，基質樹脂的機械物性與耐熱性提昇，進而纖維強化複合材料的機械物性與耐熱性提昇。

若考慮到將所獲得的纖維強化複合材料用作耐熱型材、耐熱構造材，則二次硬化溫度較佳為 180°C 以上，更佳為 200°C 以上。二次硬化溫度並無上限，但就容易獲得的加熱爐的對應溫度來看，較佳為 300°C 以下。

纖維強化複合材料的纖維基材可使用玻璃纖維、碳纖維、金屬纖維、芳族聚醯胺纖維等各種無機纖維或有機纖維，為了降低複合材料的線膨脹係數，較佳為玻璃纖維及/或碳纖維。更佳為碳纖維。

纖維基材能以纖維束原本的形態、將纖維束朝一個方向聚攏的單向材料的形態、經編織的織物的形態、由經較短地裁剪的強化纖維形成的不織布的形態等來使用，若考慮到將纖維強化複合材料用作耐熱型材、耐熱構造材，則纖維基材較佳為織物、特別是賦形性高的織物。織物可例示：平紋織物、斜紋織物、緞紋織物（satin fabric）、或無皺褶織物（non-crimp fabric）所代表的將使纖維束朝一個方向聚攏的片材或改變角度進行積層的片材以不鬆開的方式縫合（stitch）的縫合片材等。

於將纖維強化複合材料用作切削加工用材料時，上述纖維基材較佳為由被稱為切股（chopped strand）、短纖維（chopped fiber）等的短切（chopped）材料構成的纖維基材。

本發明是高機械物性且高耐熱性的纖維強化複合材料的製造方法，較佳為用於耐熱型材的製造。

另外，本發明是高機械物性且高耐熱性的纖維強化複合材料的製造方法，較佳為用於耐熱構造材的製造。

於本發明的製造方法中，二次硬化能以在進行一次硬化母模上的二次硬化、自母模脫模後利用支撐材料加強的二次硬化、自母模脫模後以獨立式進行的二次硬化等多種形態來實施，若考慮到母模、輔助資材的耐熱性、成本，則較佳為於一次硬化後自母模脫模後，以獨立式進行二次硬化。

於製造作為纖維強化複合材料的中間材料的預浸體

時，可使用公知的方法。例如可列舉以下方法等：自纖維基材的單面或兩面供給樹脂，進行加熱、加壓而使樹脂含浸於纖維基材中來製造預浸體；預先使樹脂組成物成膜後與纖維基材重合，進行加熱、加壓使其含浸於纖維基材中來製造預浸體；將纖維基材浸漬於將樹脂組成物溶解於溶劑中而成的溶液中而含浸樹脂，其後進行乾燥來製造預浸體。

纖維強化複合材料的硬化可藉由公知的方法進行。硬化方法例如可列舉高壓釜成形法、烘箱成形法、真空袋（vacuum bag）成形法、壓製成形法等，但並不限定該些方法。較佳為高壓釜成形法。

[實例]

以下，根據實例，一面與比較例進行對比一面說明本發明的具體構成。

環氧樹脂組成物的製備

藉由以下方法進行用於預浸體的製造的基質樹脂組成物的製備。再者，實例及比較例的環氧樹脂組成物中所使用的各成分是以如下簡稱表示。

環氧樹脂（A）

Tx742：相當於式 1 的環氧樹脂，三(羥基苯基)甲烷三縮水甘油醚，環氧當量：160 g/eq，Huntsman Advanced Materials（股）製造

環氧樹脂（B）

jER604：N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲

烷，環氧當量：120 g/eq，Japan Epoxy Resins（股）製造
二胺基二苯基砜（C）

DDS：4,4'-二胺基二苯基砜，和歌山精化工業（股）
製造的 Seikacure S（粉碎品），胺活性氫當量：62 g/eq
二氧化矽（D）

A380：二氧化矽，日本 Aerosil（股）製造的
AEROSIL380PE

熱塑性樹脂（E）

YP50S：苯氧樹脂，東都化成（股）製造的 Phenotohto
YP-50S

其他環氧樹脂（F）

jER828：雙酚 A 型環氧樹脂，環氧當量：189 g/eq，
Japan Epoxy Resins（股）製造

HP-4032：萘型環氧樹脂，環氧當量：151 g/eq，DIC
（股）製造

硬化促進劑（G）

DCMU：DCMU99，保土谷化學（股）製造

其他硬化劑（F）

DICY：DICY15，Japan Epoxy Resins（股）製造

以表 1、表 2、表 7、表 8 所示的調配比調配各成分，
並於 60°C 下均勻分散，而獲得環氧樹脂組成物。

以表 3、表 4、表 6 所示的調配比使 jER828 與 YP50S
在 160°C 下均勻溶解，然後冷卻至室溫為止。進而，調配
Tx742、jER604、A380、DDS，並於 60°C 下均勻分散，而

獲得環氧樹脂組成物。

各溫度下的一次硬化度的測定

使用 TA Instrument 公司製造的 DSC Q-1000，以表 7 中所記載的各溫度、各時間對後述的實例 2 中所獲得的環氧樹脂組成物進行加溫後，冷卻至室溫為止，而獲得一次硬化樹脂。使用 TA Instrument 公司製造的 DSC Q-1000，於升溫速度 10°C/min，30°C~300°C 的條件下測定該一次硬化樹脂的殘存發熱量 (E1) 與未硬化的環氧樹脂組成物的硬化發熱量 (E0)。一次硬化度是根據下式求出。將結果示於表 7 及圖 2。

$$\text{一次硬化度 (\%)} = \{ (E0) - (E1) \} / (E0) \times 100$$

硬化樹脂的彎曲物性的測定

將上述所獲得的環氧樹脂組成物加熱至 60°C 並消泡後，於實施了脫模處理的玻璃板上澆鑄成 2 mm 厚，進而利用實施了相同處理的玻璃板夾持，然後自室溫起以升溫速度 1.7°C/min 進行一次硬化，一次硬化結束後，降溫至室溫為止並自玻璃板中取出，或者必要時於其他玻璃板上，自室溫起以升溫速度 1.7°C/min 進行二次硬化，而獲得 2 mm 厚的成形板。利用濕式金剛石切割器將所獲得的成形板切割成長 60 mm×寬 8 mm 的尺寸，製成試驗片。使用 Instron 公司製造的萬能試驗機 Instron5565 與分析軟體 Bluehill，於壓頭 R=3.2 mm、L/D=16、十字頭速度為 2 mm/min 的測定條件下對所獲得的試驗片進行 3 點彎曲試驗，計算出彎曲強度、彎曲彈性模數、彎曲斷裂伸長率。

將結果示於表 1、表 2、表 3、表 8。

硬化樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g) 的測定

為了測定上述硬化樹脂的彎曲物性，重複進行用以製作成形板的操作，獲得 2 mm 厚的成形板。利用濕式金剛石切割器將所獲得的成形板切割成長 55 mm×寬 12.7 mm 的尺寸，製成試驗片。使用 TA Instrument 公司製造的 DMA ARES-RDA，於升溫速度 5°C/min、頻率(Freq.)1 Hz、應變 0.05%的條件下測定 T_g。相對於溫度而對 logG'作圖，將根據 logG'轉移前的平坦區域的近似直線與 G'轉移的區域的近似直線之交點所求出的溫度記錄作 G'-T_g (參照圖 1)。另外，相對於溫度而對 tanδ 作圖，將表示 tanδ 的極大值的溫度記錄作 tanδ_{max}。將結果示於圖 3、表 1、表 2、表 3、表 8。

一次硬化成形板的一次硬化度的測定

將上述環氧樹脂組成物的製備中所獲得的環氧樹脂組成物加熱至 60°C 並消泡後，於實施了脫模處理的玻璃板上澆鑄成 2 mm 厚，進而利用實施了相同處理的玻璃板夾持，然後自室溫起以升溫速度 1.7°C/min (僅比較例 10 中升溫速度為 2.0°C/min) 進行一次硬化，自玻璃板中取出，獲得 2 mm 厚的一次硬化成形板。使用 TA Instrument 公司製造的 DSC Q-1000，於升溫速度 10°C/min、30°C~350°C 的條件下測定該一次硬化成形板的殘存發熱量 (E₂) 與未硬化的環氧樹脂組成物的硬化發熱量 (E₀)。一次硬化度是根據下式求出。將結果示於表 1、表 8。

$$\text{一次硬化度 (\%)} = \{ (E0) - (E2) \} / (E0) \times 100$$

3K 布預浸體用樹脂膜的製造

使用膜塗佈機，於 60°C 下，以樹脂單位面積重量為 133 g/m² 將上述環氧樹脂組成物的製備中所獲得的環氧樹脂組成物塗佈於脫模紙上，獲得樹脂膜。

12K 布預浸體用樹脂膜的製造

使用膜塗佈機，於 60°C 下，以樹脂單位面積重量為 194.4 g/m² ~ 216 g/m² 將上述環氧樹脂組成物的製備中所獲得的環氧樹脂組成物塗佈於脫模紙上，獲得樹脂膜。

3K 布預浸體的製造

使用三菱麗陽（股）製造的碳纖維織物 TR3110M（使用 TR30S3L，平紋織物，單位面積重量為 200 g/m²）作為纖維基材，於其單面上貼合上述所獲得的 3K 布預浸體用樹脂膜，進行加熱、加壓而使樹脂含浸，獲得樹脂含有率（RC）為 40% 的預浸體。

12K 布預浸體的製造

使用三菱麗陽（股）製造的碳纖維織物 TRK510M（使用 TR50S12L，2/2 斜紋織物，單位面積重量為 648 g/m²）作為纖維基材，於其兩表面上貼合上述所獲得的 12K 布預浸體用樹脂膜，進行加熱、加壓而使樹脂含浸，獲得樹脂含有率（RC）為 37.5% ~ 40% 的預浸體。

複合板的製造

將上述所獲得的 12K 布預浸體切割成長（碳纖維織物的經線方向）300 mm × 寬（碳纖維織物的緯線方向）300

mm、或者長 200 mm×寬 200 mm 的尺寸的圖案。將圖案相同的預浸體朝 0°方向（碳纖維織物的經線方向）對齊並積層 4 片，裝袋（bagging）後，使用高壓釜以表 4 的硬化條件進行一次硬化（加壓為 0.5 MPa，真空壓力為 0.1 MPa，升溫速度為 1.7°C/min），必要時使用烘箱以表 4 的硬化條件（升溫速度為 1.7°C/min）進行二次硬化，而獲得複合板（composite panel）。

複合板的彎曲物性的測定

利用濕式金剛石切割器將上述所獲得的複合板切割成長 127 mm×寬 12.7 mm 的尺寸而製成試驗片。使用 Instron 公司製造的萬能試驗機 Instron5565 與分析軟體 Bluehill，依據 ASTM D-790（壓頭 R=5.0、L/D=40、十字頭速度為 6.8 mm/min~7.3 mm/min）對所獲得的試驗片進行 3 點彎曲試驗，計算出彎曲強度、彎曲彈性模數。將結果示於表 4。

複合板的玻璃轉移溫度（T_g）的測定

利用濕式金剛石切割器將上述所獲得的複合板切割成長 55 mm×寬 12.7 mm 的尺寸而製成試驗片。使用 TA Instrument 公司製造的 DMA ARES-RDA，於升溫速度 5°C/min、頻率(Freq.)1 Hz、應變 0.05%的條件下測定 T_g。相對於溫度而對 logG'作圖，將根據 logG'轉移前的平坦區域的近似直線與 G'轉移的區域的近似直線之交點所求出的溫度記錄作 G'-T_g（參照圖 1）。另外，相對於溫度對 tanδ作圖，將表示 tanδ的極大值的溫度記錄作 tanδ_{max}。將結

果示於表 4。

使用不鏽鋼母模的成形的研究

於 SUS 製的凸型剖面的模上，將 3K 布預浸體以碳纖維織物的經線方向設定為 0° ，以 $0^\circ/45^\circ/0^\circ$ 方向的順序積層 3 片，進而再將 12K 布預浸體以碳纖維織物的經線方向設定為 0° ，以 $0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/-45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ$ 方向的順序積層 8 片，裝袋後，使用高壓釜以表 5 的硬化條件進行一次硬化（加壓為 0.5 MPa、真空壓力為 0.1 MPa、升溫速度為 $1.7^\circ\text{C}/\text{min}$ ），脫模後使用烘箱以表 5 的硬化條件以獨立式進行二次硬化（升溫速度為 $1.7^\circ\text{C}/\text{min}$ ），而獲得凹型的複合板。

厚度測定用複合板的製造

將上述所獲得的 12K 布預浸體切割成長（碳纖維織物的經線方向）800 mm×寬（碳纖維織物的緯線方向）100 mm、或者長 1000 mm×寬 800 mm 的尺寸的圖案。將 12K 布預浸體以碳纖維織物的經線方向設定為 0° ，以 $0^\circ/90^\circ/0^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ$ 方向的順序積層 6 片，裝袋後，使用高壓釜以表 6 的硬化條件進行一次硬化（加壓為 0.5 MPa，真空壓力為 0.1 MPa，升溫速度為 $1.7^\circ\text{C}/\text{min}$ ），獲得長 1000 mm×寬 800 mm 的複合板。將所獲得的複合板的邊分別修整 10 mm 後，必要時使用烘箱以表 6 的硬化條件（升溫速度為 $1.7^\circ\text{C}/\text{min}$ ）進行二次硬化，並對 1 塊板測定外周部 24 點、內面部 27 點的厚度。再者，外周部是設定為自各邊起朝內側 20 mm~25 mm 的任意位置，內面部是設定為

較外周部更朝內側 50 mm 以上的任意位置，於使各測定位置以無偏差的方式分散的位置進行測定。

實例 1～實例 12

藉由中溫一次硬化（120°C 下 8 小時）與高溫二次硬化（200°C 下 2 小時）將實例 1～實例 12 的樹脂組成物硬化，藉此獲得了兼具高機械強度（樹脂彎曲物性）與高耐熱性（DMA-Tg）的硬化樹脂（表 1、表 2、表 3）。於實例 2 中，測定各溫度下的硬化度，結果在 110°C 下加溫 6 小時多、在 120°C 下加溫 3 小時多、在 130°C 下加溫 2 小時多時，硬化度均超過 50%，相對於此，在 100°C 下即使加溫 12 小時，硬化度亦未超過 50%（圖 2、表 7）。另外，於實例 7 中，獲得了兼具高機械強度（12K 布複合板彎曲物性）與高耐熱性（12K 布複合板 DMA-Tg）的複合板（表 4）。進而，於實例 7 中，獲得了樹脂流動小、樹脂過剩的部分少的良好的成形體（表 5）。除此以外，於實例 7 中，獲得了外周部與內部的厚度差小的良好的成形板（表 6）。

比較例 1

於不使用作為環氧樹脂(B)的 jER604 的比較例 1 中，所獲得的樹脂組成物的硬化樹脂的 G'-Tg 下降（表 1）。

比較例 2

於不使用作為環氧樹脂(A)的 Tx742 的比較例 2 中，所獲得的樹脂組成物的彈性模數上升，並且耐熱性下降(表 1)。

比較例 3

將作為環氧樹脂 (B) 的 jER604 換成作為其他環氧樹脂 (F) 的 jER828。所獲得的樹脂組成物的硬化樹脂雖然表現出優異的彎曲斷裂伸長率,但耐熱性大幅度地下降(表 1)。

比較例 4

將作為環氧樹脂 (B) 的 jER604 換成作為其他環氧樹脂 (F)、具有剛直骨架、可預計有利於實現機械物性與耐熱性的並存的 HP-4032。所獲得的樹脂組成物的硬化樹脂雖然表現出優異的彎曲斷裂伸長率,但耐熱性大幅度地下降(表 1)。

比較例 5

若將進行了中溫一次硬化(120°C下 8 小時)及高溫二次硬化(200°C下 2 小時)的實例 2、與對與實例 2 相同組成的樹脂僅進行了作為先前方法的高溫硬化(200°C下 2 小時)的比較例 5 進行比較,則可確認比較例 5 雖然具有與實例 2 大致相同的樹脂彎曲物性與耐熱性,但成形板的品質略差於實例 2(表 2)。

比較例 6

若將對相同組成的樹脂進行了中溫一次硬化(120°C下 8 小時)及高溫二次硬化(200°C下 2 小時)的實例 7 與僅進行了低溫一次硬化(120°C下 8 小時)的比較例 6 進行比較,則比較例 6 的樹脂彎曲物性與耐熱性差於實例 7 中所獲得的樹脂彎曲物性與耐熱性(表 3)。另外,比較例 6 的 12K 布複合板彎曲物性與 12K 布複合板耐熱性差於

實例 7 中所獲得的 12K 布複合板彎曲物性與 12K 布複合板耐熱性 (表 4)。

比較例 7

若將對相同組成的樹脂進行了中溫一次硬化 (120°C 下 8 小時) 及高溫二次硬化 (200°C 下 2 小時) 的實例 7 與僅進行了高溫硬化 (180°C 下 2 小時) 的比較例 7 進行比較, 則可確認比較例 7 具有與實例 7 大致相同的樹脂彎曲物性與耐熱性 (表 3)。然而, 比較例 7 的 12K 布複合板彎曲物性與 12K 布複合板耐熱性略差於實例 7 中所獲得的 12K 布複合板彎曲物性與 12K 布複合板耐熱性 (表 4)。另外, 比較例 7 與實例 7 相比, 成形板的外周部與內部的厚度差變大 (表 6)。

比較例 8

於除了在 140°C 下進行 6 小時一次硬化以外重複進行與實例 7 相同的操作的比較例 8 中, 樹脂流動雖然與僅進行了高溫硬化的比較例 7 及後述的比較例 9 相比減少, 但若與實例 7 相比則增加 (表 5)。

比較例 9

於除了一次硬化、二次硬化均進行高溫硬化 (160°C 下 4 小時的一次硬化與 180°C 下 2 小時的二次硬化) 以外重複進行與實例 7 相同的操作的比較例 9 中, 樹脂流動大, 大量觀察到樹脂過剩的部分 (表 5)。

比較例 10

將二胺基二苯基砒 (C) 換成作為硬化促進劑 (G) 的

DCMU 及作為其他硬化劑 (H) 的 DICY。進行低溫一次硬化 (100°C 下 4 小時) 及高溫二次硬化 (200°C 下 2 小時) 而獲得的樹脂組成物的硬化樹脂的彈性模數上升，伸長率下降，並且耐熱性下降 (表 8)。

比較例 11

對與比較例 5 相同組成的樹脂進行中溫一次硬化 (120°C 下 8 小時) 及高溫二次硬化 (200°C 下 2 小時) 而獲得的樹脂組成物的硬化樹脂的彈性模數上升，伸長率下降，並且耐熱性下降 (表 8)。

[表 1]

表 1

		實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11	實例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組成	A	40	40	40	80	60	20	10	90	70	50	30	10	100	-	40	40
	B	60	60	60	20	40	80	90	10	30	50	70	90	-	100	-	-
	C	37.2	46.5	55.8	41.3	42.9	49.1	50.4	40.0	42.6	45.2	47.7	50.4	38.6	51.7	35.2	40.1
	F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-
HP-4032		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60
DDS (C) 的活性氫當量		0.8	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
二次硬化物的彎曲強度 (MPa)		158	171	171	153	151	172	162	168	166	160	166	172	155	172	152	181
二次硬化物的彎曲彈性模數 (GPa)		3.4	3.4	3.4	3.2	3.3	3.6	3.6	3.3	3.4	3.2	3.4	3.6	3.2	3.7	3.0	3.5
二次硬化物的彎曲斷裂伸長率 (%)		6.4	7.3	7.4	6.3	6	7	6.9	8.4	7.4	7.1	7.1	7	8.8	7.3	9.6	8.2
二次硬化物的玻璃轉移溫度 (°C)		269	266	259	301	278	257	253	315	287	268	258	253	234	251	223	222
DMA G'-Tg		286	281	273	316	293	271	268	328	303	285	274	268	337	266	238	241
DMA tanδmax		59	67	72	73	69	66	65	77	70	68	70	65	78	65	84	77
一次硬化度 (%)																	

硬化條件均為一次硬化 (120°Cx8 小時)、二次硬化 (200°Cx2 小時)

[表 2]

表 2

			實例 2	比較例 5
組成	A	Tx742	40	40
	B	jER604	60	60
	C	DDS	46.5	46.5
一次硬化條件	溫度 (°C)		120	200
	時間 (h)		8	2
二次硬化條件	溫度 (°C)		200	-
	時間 (h)		2	-
DDS (C) 的活性氫當量			1.0	1.0
二次硬化物的彎曲強度 (MPa)			171	157
二次硬化物的彎曲彈性模數 (GPa)			3.36	3.41
二次硬化物的彎曲斷裂伸長率 (%)			7.3	7
二次硬化物的玻璃轉移溫度 (°C) DMA G'-Tg			266	263
二次硬化物的玻璃轉移溫度 (°C) DMA tanδmax			281	278

[表 3]

表 3

			實例 7	比較例 6	比較例 7
組成	A	Tx742	40	40	40
	B	jER604	60	60	60
	C	DDS	48.4	48.4	48.4
	D	A380	5.75	5.75	5.75
	E	YP50S	5	5	5
	F	jER828	10	10	10
一次硬化條件	溫度 (°C)		120	120	180
	時間 (h)		8	8	2
二次硬化條件	溫度 (°C)		200	-	-
	時間 (h)		2	-	-
DDS (C) 的活性氫當量			1.0	1.0	1.0
二次硬化物的彎曲強度 (MPa)			170	151	170
二次硬化物的彎曲彈性模數 (GPa)			3.5	3.8	3.4
二次硬化物的彎曲斷裂伸長率 (%)			8	4.6	6.8
二次硬化物的玻璃轉移溫度 (°C) DMA G'-Tg			250	130	206
二次硬化物的玻璃轉移溫度 (°C) DMA tanδmax			270	153	229

[表 4]

表 4

		實例 7	比較例 6	比較例 7
組成	A	Tx742	40	40
	B	jER604	60	60
	C	DDS	48.4	48.4
	D	A380	5.75	5.75
	E	YP50S	5	5
	F	jER828	10	10
一次硬化條件		溫度 (°C)	120	120
		時間 (h)	8	8
二次硬化條件		溫度 (°C)	200	-
		時間 (h)	2	-
DDS (C) 的活性氫當量		1.0	1.0	1.0
12K 布複合板的彎曲強度 (MPa)		825	623	667
12K 布複合板的彎曲彈性模數 (GPa)		54.6	53.1	54
12K 複合板的玻璃轉移溫度 (°C) DMA G'-T _g		225	137	206
12K 複合板的玻璃轉移溫度 (°C) DMA tanδ _{max}		252	166	249
12K 布複合板的 Vf		52.6	52.6	53.2

[表 5]

表 5

		實例 7	比較例 8	比較例 9
一次硬化條件	溫度	120°C	140°C	160°C
	時間	8 小時	6 小時	4 小時
樹脂流動 ^{a)}		1	2	3
樹脂過剩部 ^{b)}		1	2	3
模·輔助資材的限制 ^{c)}		1	2	3
二次硬化條件	溫度	200°C	200°C	180°C
	時間	2 小時	2 小時	2 小時
二次硬化時的翹曲		無	無	無

a) 少 1↔3 多

b) 少 1↔3 多

c) 小 1↔3 大

[表 6]

表 6

			實例 7	比較例 7
組成	A	Tx742	40	40
	B	jER604	60	60
	C	DDS	48.4	48.4
	D	A380	5.75	5.75
	E	YP50S	5	5
	F	jER828	10	10
一次硬化條件		溫度 (°C)	120	180
		時間 (h)	8	2
二次硬化條件		溫度 (°C)	200	-
		時間 (h)	2	-
DDS (C) 的活性氮當量			1.0	1.0
厚度 (mm)	內面部	平均值	3.967	3.953
		最大值	4.000	4.010
		最小值	3.915	3.905
	外周部	平均值	3.938	3.867
		最大值	3.985	3.918
		最小值	3.867	3.798

[表 7]

表 7

			實例 2
組成	A	Tx742	40
	B	jER604	60
	C	DDS	46.5
	F	jER828	-
		HP-4032	-
DDS (C) 的活性氫當量			1.0

硬化溫度	硬化時間 (h)	一次硬化度
100°C	8	26%
	12	46%
	24	61%
110°C	2	13%
	4	28%
	6	47%
	8	59%
	12	64%
	24	67%
120°C	2	27%
	4	56%
	6	65%
	8	68%
	12	69%
130°C	2	49%
	4	69%
	6	73%
	8	73%
	12	74%

[表 8]

表 8

		比較例 10	比較例 11	
組成	A	Tx742	40	50
	B	jER604	60	60
	C	DCMU	3	3
	H	DICY	9.45	9.45
一次硬化條件	溫度 (°C)	100	120	
	時間 (h)	4	8	
二次硬化條件	溫度 (°C)	200	200	
	時間 (h)	2	2	
二次硬化物的彎曲強度 (MPa)		135	132	
二次硬化物的彎曲彈性模數 (GPa)		3.8	3.9	
二次硬化物的彎曲斷裂伸長率 (%)		4.0	3.7	
二次硬化物的玻璃轉移溫度 (°C) DMA G'-T _g		218	216	
二次硬化物的玻璃轉移溫度 (°C) DMA tanδ _{max}		237	234	
一次硬化度 (%)		60	73	

[產業上的可利用性]

根據本發明，可提供一種機械強度、耐熱性、成形性、外觀優異的纖維強化複合材料。藉此，模材、輔助資材等的限制變小，可實現多種成形。因此，本發明於產業上極為有用。

雖然本發明已以實例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，故本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是根據硬化物的玻璃狀態下的曲線圖的切線與轉移區域中的切線的交點求出該硬化物的 G'-T_g 時所使用的

曲線圖。

圖 2 是各溫度、時間下的一次硬化度的曲線圖。

圖 3 是硬化物的 G' 的曲線圖。縱軸是 $\log G'$ ，橫軸是溫度。縱軸有位移。

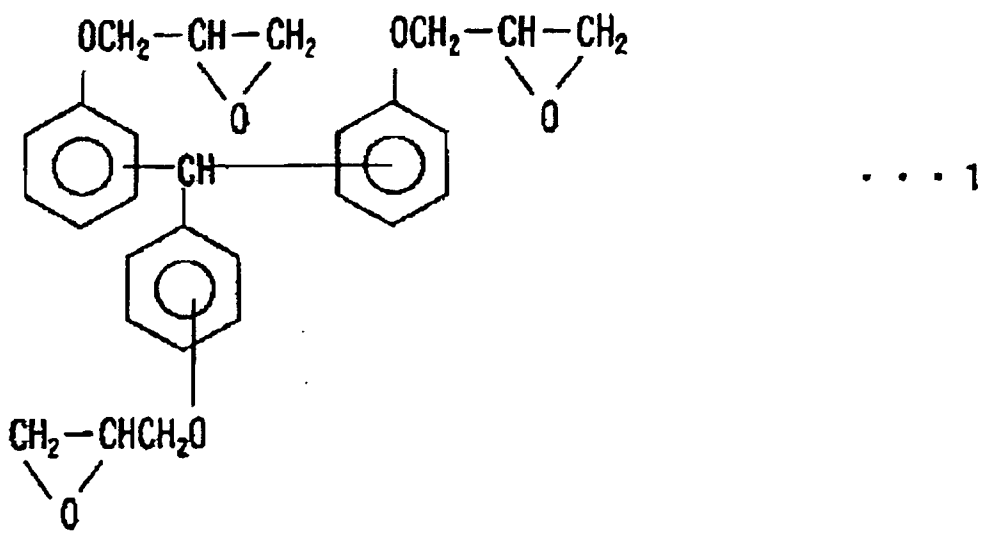
【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種纖維強化複合材料的製造方法，其包括：將使包含下述式 1 所表示的三苯基甲烷型環氧樹脂 (A)、N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷 (B) 及二胺基二苯基砜 (C) 的環氧樹脂組成物含浸於強化纖維中而成的纖維強化預浸體在 110°C ~ 130°C 下進行一次硬化，進而在一次硬化溫度以上的溫度下進行二次硬化，其中前述二胺基二苯基砜 (C) 的含量為，胺當量相對於上述環氧樹脂組成物的環氧當量的比達到 0.8 倍當量 ~ 1.5 倍當量的量，

[化 1]



2. 如申請專利範圍第 1 項所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中前述二次硬化溫度為 180°C 以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之纖維強化複合材料

的製造方法，其中前述纖維強化複合材料的纖維基材是由碳纖維構成。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中前述纖維強化複合材料的纖維基材為織物。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中前述纖維強化複合材料的纖維基材是由短切 (chopped) 材料構成。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中於一次硬化後自母模脫模，以獨立式 (free stand) 進行二次硬化，藉此獲得耐熱型材作為纖維強化複合材料。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之纖維強化複合材料的製造方法，其中於一次硬化後自母模脫模，以獨立式進行二次硬化，藉此獲得耐熱構造材作為纖維強化複合材料。

8. 一種耐熱型材，其是藉由如申請專利範圍第 6 項所述之方法而獲得。

9. 一種耐熱構造材，其是藉由如申請專利範圍第 7 項所述之方法而獲得。

公告本

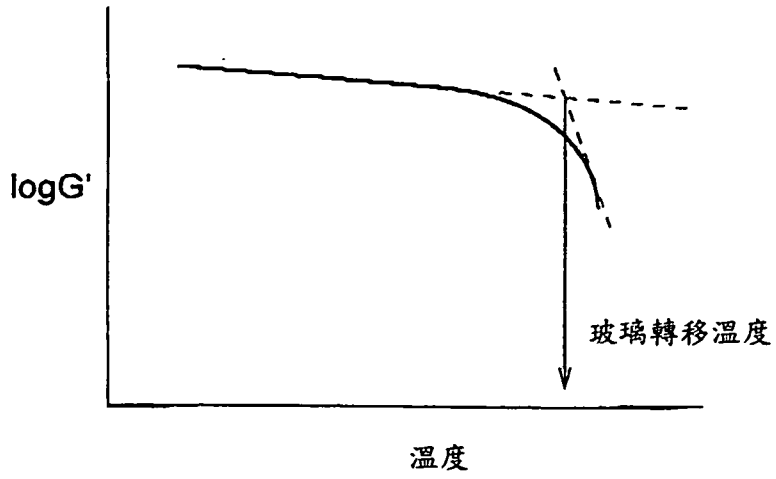


圖 1

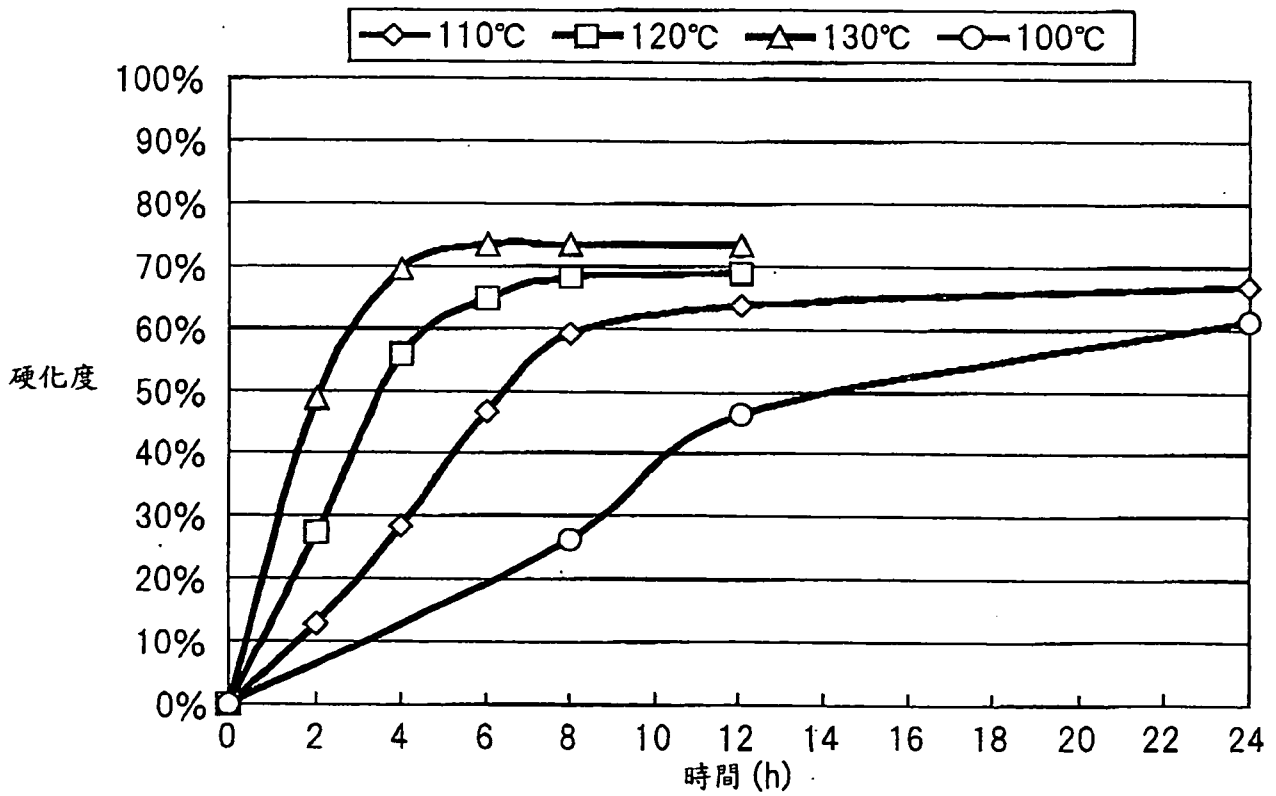


圖 2

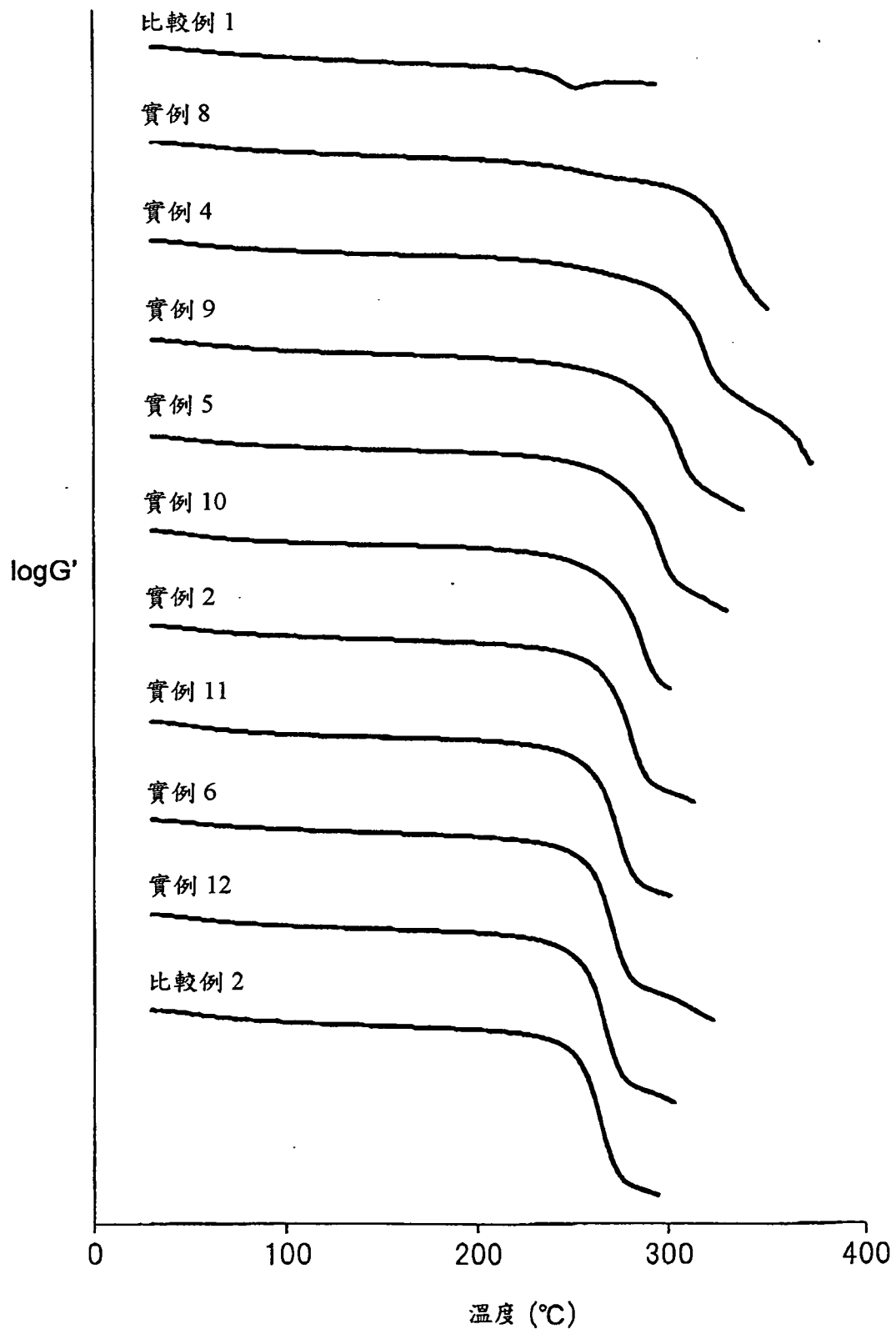


圖 3