



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102574986 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201080041665. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 09. 14

C08G 59/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 283/10 (2006. 01)

2009-216997 2009. 09. 18 JP

C08J 5/24 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 李曦

2012. 03. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/065795 2010. 09. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/034042 JA 2011. 03. 24

(73) 专利权人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小林厚子 小椋一郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

纤维增强复合材料用树脂组合物、其固化物、纤维增强复合材料、纤维增强树脂成形品、及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供低温下的流动性优异并且固化物的机械强度优异的纤维增强复合材料用树脂组合物、其固化物、纤维增强复合材料、耐热性优异的纤维增强树脂成形品、及生产率良好的纤维增强树脂成形品的制造方法。将纤维增强复合材料用树脂组合物含浸在增强纤维中使其固化,其中,纤维增强复合材料用树脂组合物的特征在于,其以环氧树脂(A)、含酸基自由基聚合性单体(B)、自由基聚合引发剂(C)、及胺系环氧树脂用固化剂(D)作为必需成分,且利用E型粘度计测定的50℃下的粘度为500mPa·s以下。

1. 一种纤维增强复合材料用树脂组合物,其特征在于,其以双酚型环氧树脂(A)、选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸及这些酸的酸酐构成的组中的含酸基自由基聚合性单体(B)、自由基聚合引发剂(C)、及胺系环氧树脂用固化剂(D)为必需成分,各成分的配混比例为:双酚型环氧树脂(A)中的环氧基与含酸基聚合性单体(B)的酸基的当量比即环氧基/酸基为 $1/0.05 \sim 1/0.8$,且含酸基聚合性单体(B)的酸基与胺系环氧树脂用固化剂(D)中的活性氢的当量比即酸基/活性氢为 $50/50 \sim 80/20$,且利用E型粘度计测定的 50°C 下的粘度为 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述自由基聚合引发剂(C)的配混量是相对于100质量份组合物为 $0.1 \sim 3$ 质量份的比例。

3. 根据权利要求1所述的纤维增强复合材料用树脂组合物,其中,所述双酚型环氧树脂是环氧当量 $500\text{g}/\text{eq.}$ 以下的树脂。

4. 根据权利要求1所述的纤维增强复合材料用树脂组合物,其在含有所述(A)~(D)的各成分的基础上还含有除所述(B)成分以外的自由基聚合性单体(E)。

5. 根据权利要求4所述的纤维增强复合材料用树脂组合物,其中,所述自由基聚合性单体(E)的配混比例是在将所述(A)~(E)的总质量设为100质量份的情况下为 $5 \sim 40$ 质量份的比例。

6. 一种固化物,其是使权利要求1~5中任一项所述的纤维增强复合材料用树脂组合物进行原位聚合反应而得到的。

7. 一种纤维增强复合材料,其以权利要求1~5中任一项所述的纤维增强复合材料用树脂组合物和增强纤维作为必需成分。

8. 一种纤维增强树脂成形品,其以权利要求1~5中任一项所述的纤维增强复合材料用树脂组合物的固化物和增强纤维作为必需成分。

9. 一种纤维增强树脂成形品的制造方法,其特征在于,将权利要求1~5中任一项所述的纤维增强复合材料用树脂组合物注入到配置在模具内的由增强纤维形成的基材中,含浸后,进行原位聚合反应,从而使其固化。

10. 根据权利要求9所述的纤维增强树脂成形品的制造方法,其使用了真空RTM成形法,即,将配置有由增强纤维形成的基材的模具的腔内减压,利用减压后的腔内压力和外部压力的压差将权利要求1~5中任一项所述的纤维增强复合材料用树脂组合物注入到腔内,并使其含浸在所述基材中。

纤维增强复合材料用树脂组合物、其固化物、纤维增强复合材料、纤维增强树脂成形品、及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及因表现出优异的流动性、其固化物的机械强度优异而适合于航空器部件、航天器部件、汽车部件等的纤维增强复合材料、其制造方法、及该纤维增强复合材料的基体树脂材料。

背景技术

[0002] 以环氧树脂及其固化剂为必需成分的环氧树脂组合物由于高耐热性、耐湿性、尺寸稳定性等诸多物性优异，因此被广泛使用于半导体密封材料、印刷电路板、积层 (build up) 基板、抗蚀油墨 (resist ink) 等电子部件、导电糊剂等导电性粘接剂、其他粘接剂、底充胶 (underfill) 等液态密封材料、液晶密封材料、挠性基板用覆盖层、积层用粘接薄膜、涂料、光致抗蚀材料、显色材料、纤维增强复合材料等中。

[0003] 这些当中，特别是将环氧树脂及固化剂作为基体成分含浸在增强纤维中并使其固化而成的纤维增强复合材料，由于在轻量和高强度的特性的基础上，还具备优异的高耐热性、低固化收缩率、抗化学药品性、高弹性模量等诸多性能，因此在汽车产业、航空航天产业等一般产业领域中的要求较高。

[0004] 然而，通常环氧树脂在常温下为高粘度流体或者固体，因此，在增强纤维中含浸树脂的工序中，为了确保环氧树脂的实用水平的流动性，需要将树脂成分加热至 100℃ 以上，因此会产生以下的问题，即，因加热而促进了环氧树脂的固化，反而会导致高粘度化及含浸不良。特别是在碳纤维增强热固性塑料 (CFRP) 的领域中，近年来，在利用因压倒性的周期和低设备成本而逐渐普及的树脂传递模塑成形 (RTM) 法中，热固化性树脂材料的低粘度·高流动性是不可缺少的特性。

[0005] 因此，作为以往适合于 CFRP 用途的 RTM 法的环氧树脂材料，还已知例如使用环氧当量 200g/eq. 以下的双酚 F 型环氧树脂作为主剂，且使用作为固化剂成分的在室温下为液态的芳香族聚胺、及路易斯酸和碱的络合物，由此，改善热固性树脂成分的流动性，并进一步改善低温固化性，提高 RTM 法中 CFRP 的生产率的技术 (参照专利文献 1)。

[0006] 然而，配混了上述环氧当量 200g/eq. 以下的双酚 F 型环氧树脂、室温下为液态的芳香族聚胺、及路易斯酸和碱的络合物的热固性树脂材料，虽然谋求环氧树脂本身的低粘度化，但是组合物整体的粘度还是很高，在 RTM 成形中注入树脂时，加热是不可避免的，存在因固化反应而增粘的担心，此外，能源上运转成本高，而且，固化物的机械强度、耐热性不充分，难以应用于汽车产业、航空航天产业中。

[0007] 另外，还已知使在环氧树脂中配混有马来酸单烯丙氧基酯的组合物固化而得到耐热性优异的固化物的技术 (参照下述专利文献 2)。然而，该组合物本身的粘度高，即使适用于纤维增强树脂成形品用途中，生产率仍然差。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :日本特开 2006-265434 号公报

[0011] 专利文献 2 :日本特开 2005-42105 号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 因此,本发明要解决的课题为提供流动性优异并且固化物的机械强度及耐热性优异的纤维增强复合材料用树脂组合物,其固化物,纤维增强复合材料,机械强度、耐热性优异的纤维增强树脂成形品,及生产率良好的纤维增强树脂成形品的制造方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入的研究,结果发现,使用以环氧树脂(A)、含酸基自由基聚合性单体(B)、自由基聚合引发剂(C)、及胺系环氧树脂用固化剂(D)为必需成分,且由E型粘度计测定的50℃下的粘度为500mPa·s以下的组合物作为在纤维增强剂中含浸固化的热固化性树脂成分,通过连续或者同时进行环氧树脂(A)与胺系环氧树脂用固化剂(D)的固化反应、环氧树脂(A)与含酸基自由基聚合性单体(B)的反应、以及起因于该单体(B)的自由基聚合性基团的聚合的所谓原位反应进行固化,即,通过使前述单体(B)中的酸基与前述环氧树脂(A)中的环氧基反应并且使起因于该单体(B)的自由基聚合性基团聚合,由此,能够改善环氧固化系统中的组合物的流动性并且能够改善固化后的机械强度,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明涉及一种纤维增强复合材料用树脂组合物,其特征在于,其以环氧树脂(A)、含酸基自由基聚合性单体(B)、自由基聚合引发剂(C)、及胺系环氧树脂用固化剂(D)为必需成分,且利用E型粘度计测定的50℃下的粘度为500mPa·s以下。

[0017] 本发明还涉及一种固化物,其是使前述纤维增强复合材料用树脂组合物进行原位反应而得到的。

[0018] 本发明还涉及一种纤维增强复合材料的制造方法,其特征在于,将前述纤维增强复合材料用树脂组合物注入到配置在模具内的由增强纤维形成的基材中,含浸后,使其原位固化。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,能够提供低温下的流动性优异并且固化物的机械强度优异的纤维增强复合材料用树脂组合物、其固化物、纤维增强复合材料、耐热性优异的纤维增强树脂成形品、及生产率良好的纤维增强树脂成形品的制造方法。

具体实施方式

[0021] 以下,详细说明本发明。

[0022] 本发明的纤维增强复合材料用树脂组合物中,作为其热固化性树脂成分,以环氧树脂(A)、含酸基自由基聚合性单体(B)、自由基聚合引发剂(C)、及胺系环氧树脂用固化剂(D)为必需成分,且利用E型粘度计测定的50℃下的粘度被调节为500mPa·s以下。其特征在于,使该组合物含浸在纤维增强材料中之后,使其连续或者同时进行反应,即,连续或者同时进行起因于(B)成分的自由基聚合;和(A)成分与(D)成分的固化反应;和(A)成分与(B)成分或前述自由基聚合物中的酸基的反应。通过这样利用原位反应进行固化,能够

原子数 2 ~ 10 的脂肪族烃基或芳香族烃基, n 表示 1 ~ 5 的整数。)

[0032] 在这里,对于前述结构式 1 中具有酯键作为 X 的物质,可列举出:(甲基)丙烯酸羟烷基酯与碳原子数 2 ~ 10 的脂肪族多元羧酸进行反应而得到的化合物;(甲基)丙烯酸羟烷基酯与芳香族二羧酸或其酸酐进行反应而得到的化合物;(甲基)丙烯酸羟烷基酯、与碳原子数 2 ~ 10 的脂肪族二醇、与碳原子数 2 ~ 10 的脂肪族多元羧酸进行反应而得到的化合物;(甲基)丙烯酸羟烷基酯、与碳原子数 2 ~ 10 的脂肪族二醇、与芳香族二羧酸进行反应而得到的化合物。

[0033] 这里,作为(甲基)丙烯酸羟烷基酯,可列举出:甲基丙烯酸 β -羟乙酯、丙烯酸 β -羟乙酯。

[0034] 另外,作为碳原子数 2 ~ 10 的脂肪族多元羧酸,可列举出:琥珀酸酐、己二酸、马来酸酐、四氢化邻苯二甲酸、环己二羧酸。另外,作为芳香族二羧酸或其酸酐,可列举出:邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸酐等。

[0035] 进而,作为碳原子数 2 ~ 10 的脂肪族二醇,可列举出:1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己二甲醇、1,3-环己二甲醇、1,4-环己二甲醇、1,2-环己二乙醇、1,3-环己二乙醇、1,4-环己二乙醇等。这些之中,从与环氧树脂(A)的相容性优异方面考虑,优选碳原子数为 4 ~ 8 的丁二醇、戊二醇、己二醇、环己二醇、环己二甲醇。

[0036] 另外,对于前述结构式(1)中具有碳酸酯键作为 X 的物质,例如可列举出:使碳原子数 2 ~ 10 的脂肪族二醇与碳酸二烷基酯通过酯交换反应得到聚碳酸酯二醇之后使其与(甲基)丙烯酸或其衍生物进行反应而得到的化合物。

[0037] 在这里,作为碳原子数 2 ~ 10 的脂肪族二醇,例如可列举出:1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己二甲醇、1,3-环己二甲醇、1,4-环己二甲醇、1,2-环己二乙醇、1,3-环己二乙醇、1,4-环己二乙醇等碳原子数 3 ~ 10 的脂肪族二醇。这些之中,从与环氧树脂(A)的相容性优异方面考虑,优选碳原子数为 4 ~ 8 的丁二醇、戊二醇、己二醇、环己二醇、环己二甲醇。

[0038] 另一方面,作为碳酸二烷基酯,从反应性方面考虑,可列举出碳酸二甲酯。

[0039] 这些之中,特别是从可减小组合物的粘度、在增强纤维中的含浸性优异、且固化物的机械强度良好方面考虑,优选分子量 160 以下的物质,具体而言,优选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、及这些酸的酸酐构成的组中的物质,尤其,从减小粘度的效果、及固化物的机械强度优异方面考虑,优选丙烯酸、甲基丙烯酸,特别优选甲基丙烯酸。

[0040] 本发明中使用的自由基聚合引发剂(C)是作为热自由基聚合引发剂使用的物质即可,例如可列举出:甲基乙基酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物、乙酰乙酸甲酯过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、1,1-双(叔己基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、2,2-双(4,4-二叔丁基过氧化环己基)丙烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷、4,

4-双(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯、2,2-双(叔丁基过氧化)丁烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-2-甲基环己烷、叔丁基过氧化氢、过氧化氢对孟烷、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、叔己基过氧化氢、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷、 α, α' -双(叔丁基过氧化)二异丙基苯、叔丁基枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)-3-己炔、异丁酰过氧化物、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、辛酰过氧化物、月桂酰过氧化物、肉桂酰过氧化物、间甲苯酰过氧化物、苯甲酰过氧化物、过氧化二碳酸二异丙酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、过氧化二碳酸二-3-甲氧基丁酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)过氧化二碳酸酯、二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、 α, α' -双(新癸酰基过氧化)二异丙基苯、过氧化新癸酸异丙苯酯、过氧化新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新癸酸 1-环己基-1-甲基乙酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔己酯、过氧化特戊酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-双(2-乙基己酰过氧化)己烷、过氧化-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化-2-乙基己酸 1-环己基-1-甲基乙酯、过氧化-2-乙基己酸叔己酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、叔丁基过氧化异丙基-碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己基-碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰过氧化)己烷、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔己酯、过氧化-间甲苯酰苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、双(叔丁基过氧化)间苯二甲酸酯、过氧化烯丙基-碳酸叔丁酯、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮等。对于上述自由基聚合引发剂(C)的使用量,优选以相对于自由基聚合性成分的总质量及自由基聚合引发剂(C)的总质量为 0.001 质量%以上且 5 质量%以下的比率含有。

[0041] 本发明中使用的胺系环氧树脂用固化剂(D)是为伯胺或仲胺的环氧树脂用固化剂。在本发明中,通过使前述环氧树脂(A)与含酸基自由基聚合性单体(B)、其聚合物中的酸基进行反应,并且组合使用该胺系环氧树脂用固化剂(D)使其固化,固化物的强度变得极高。该胺系环氧树脂用固化剂(D)具体而言可列举出:二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺等脂肪族胺;二乙基甲苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、3,3'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯醚等芳香族胺。这些之中,特别是从固化性良好方面考虑,优选芳香族胺。

[0042] 从固化物的机械强度优异方面考虑,优选的是,以上详细叙述的环氧树脂(A)、含酸基自由基聚合性单体(B)及胺系环氧树脂用固化剂(D)的配混比例为:环氧树脂(A)中的环氧基与含酸基聚合性单体(B)的酸基的当量比(环氧基/酸基)为 1/0.05 ~ 1/0.8,且含酸基聚合性单体(B)的酸基与胺系环氧树脂用固化剂(D)中的活性氢的当量比(酸基/活性氢)为 5/95 ~ 80/20。尤其从保持固化物的优异机械强度并且谋求组合物的低粘度化方面考虑,优选的是,环氧树脂(A)中的环氧基与含酸基聚合性单体(B)的酸基的当量比(环氧基/酸基)为 1/0.05 ~ 1/0.8,且含酸基聚合性单体(B)的酸基与胺系环氧树脂用固化剂(D)中的活性氢的当量比(酸基/活性氢)为 50/50 ~ 80/20。

[0043] 另外,从固化性方面考虑,前述自由基聚合引发剂(C)的配混量优选为相对于 100 质量份组合物,自由基聚合引发剂(C)为 0.1 ~ 3 质量份的比例。

[0044] 本发明的纤维增强复合材料用树脂组合物还可以适宜组合使用用于使前述环氧

树脂 (A) 和含酸基自由基聚合性单体 (B) 反应的反应催化剂。作为该反应催化剂,例如可列举出:三乙基胺、N,N-苄基二甲基胺、N,N-二甲基苄基胺、N,N-二甲基苯胺或二氮杂二环辛烷这样的叔胺类;三甲基苄基氯化铵、三乙基苄基氯化铵、甲基三乙基氯化铵等季铵盐类;三苯基膦、三丁基膦等膦类;2-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类;三苯基锑 (triphenylstibine)、阴离子交换树脂、 BF_3 -胺络合物、胍衍生物等由亚麻酸的二聚物与亚乙基二胺合成的聚酰胺树脂等。从反应性优异方面考虑,优选该催化剂的使用量在作为清漆的纤维增强复合材料用树脂组合物中在 0.01 ~ 5 质量%、特别是 0.05 ~ 5 质量%的范围。

[0045] 从可根据用途赋予固化物适度的柔软性、强度等功能性,且能够使清漆进一步低粘度化方面考虑,优选的是,本发明的纤维增强复合材料用树脂组合物组合使用前述 (B) 成分以外的自由基聚合性单体 (E)。这里可使用的自由基聚合性单体例如可列举出苯乙烯、甲基苯乙烯、卤代苯乙烯、二乙烯基苯、以下所代表的(甲基)丙烯酸酯类。

[0046] 作为在本发明中可使用的单官能(甲基)丙烯酸酯,例如可列举出具有下述取代基的(甲基)丙烯酸酯等,所述取代基为:甲基、乙基、丙基、丁基、3-甲氧基丁基、戊基、异戊基、2-乙基己基、辛基、异辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十二烷基、十三烷基、十六烷基、十八烷基、硬脂基、异硬脂基、环己基、苄基、甲氧基乙基、丁氧基乙基、苯氧基乙基、壬基苯氧基乙基、缩水甘油基、二甲基氨基乙基、二乙基氨基乙基、异冰片基、二环戊基、二环戊烯基、二环戊烯氧基乙基等。

[0047] 另外,作为多官能(甲基)丙烯酸酯,例如可列举出:1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、三环癸烷二甲醇、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇等的二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯的二(甲基)丙烯酸酯、在 1 摩尔 1,6-己二醇中加成 2 摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、在 1 摩尔新戊二醇中加成 4 摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、在 1 摩尔双酚 A 中加成 2 摩尔环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、在 1 摩尔三羟甲基丙烷中加成 3 摩尔以上环氧乙烷或环氧丙烷而得到的三醇的二或三(甲基)丙烯酸酯、在 1 摩尔双酚 A 中加成 4 摩尔以上环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇的聚(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性磷酸(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性烷基化磷酸(甲基)丙烯酸酯等。

[0048] 除以上的(甲基)丙烯酸酯以外,还可以根据需要添加聚氨酯(甲基)丙烯酸低聚物、环氧(甲基)丙烯酸低聚物等含有烯属性双键的功能性低聚物类。另外,这些低聚物可以分别单独使用或者以任意的比例组合使用 2 种类以上。

[0049] 在这里,对于自由基聚合性单体 (E) 的使用量,优选为以下的比例:相对于环氧树脂 (A)、含酸基自由基聚合性单体 (B)、自由基聚合引发剂 (C)、及胺系环氧树脂用固化剂 (D) 的总质量 100 质量份,为 5 ~ 40 质量份。在 5 重量份以上的范围时,在纤维基材等中的含浸性良好,另一方面,在 40 重量份以下的范围时,作为固化物的成形品的尺寸稳定性、机械强度优异。

[0050] 从进一步赋予固化物阻燃性的观点考虑,以上详细叙述的本发明的纤维增强复合

材料用树脂组合物可组合使用阻燃剂。作为这里使用的阻燃剂,可列举出聚溴化二苯基醚、聚溴化联苯、四溴双酚 A、四溴双酚 A 型环氧树脂等卤素系阻燃剂、及磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、有机硅系阻燃剂、无机系阻燃剂、有机金属盐系阻燃剂等非卤素系阻燃剂。这些当中,特别是由于近年来对无卤素的要求高而优选非卤素系阻燃剂。

[0051] 在本发明的纤维增强复合材料用树脂组合物中,根据需要,可添加硅烷偶联剂、脱模剂、离子捕捉剂、颜料等各种配合剂。

[0052] 本发明的纤维增强复合材料用树脂组合物可通过将上述各成分均匀搅拌而容易地以液态的组合物的形式获得。

[0053] 本发明的纤维增强复合材料用树脂组合物如上所述,为常温液态的组合物,并且可以在没有有机溶剂或者使用极少量有机溶剂的情况下进行清漆化。这里,可列举出丙酮、甲基乙基酮、甲苯、二甲苯、甲基异丁基酮、醋酸乙酯、乙二醇单甲基醚、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇等。该有机溶剂的使用量在组合物中优选为 10 质量%以下,特别优选实际上不使用有机溶剂。

[0054] 本发明的纤维增强复合材料用树脂组合物可通过均匀地混合上述各成分来制造。这样所得到的纤维增强复合材料用树脂组合物、即增强纤维含浸用的清漆是利用 E 型粘度计测定的 50℃ 下的粘度为 500mPa·s 以下的组合物,表现出优异的流动性。具体而言,将上述各成分均匀混合而成的清漆的 50℃ 下使用 E 型粘度计(东机产业株式会社制造“TV-20 形”锥板式)测定的粘度优选为 5 ~ 500mPa·S、特别优选为 5 ~ 400mPa·S。与以往的 CFRP 用清漆相比,本发明中清漆粘度明显为低粘度,因此能够在相对的低温下进行该清漆在纤维增强材料中的含浸。另一方面,尽管是这样的低粘度清漆,但通过含浸在纤维增强材料中、通过原位聚合反应进行固化而得到的成形品表现出优异的机械强度这一点是值得特别提及的,另外,在强度上一点也不劣于以往的 CFRP 成形品。

[0055] 本发明的纤维增强复合材料用树脂组合物固化物是如上所述在将上述各成分均匀混合而成的清漆含浸在由增强纤维形成的增强基材上以后,通过进行原位反应而得到的。这里,原位反应是指如上所述不将环氧基与酸基的反应以及自由基聚合性基团的聚合反应特别区分为反应工序而同时或者连续地进行两个反应。

[0056] 进行该原位反应时的固化温度具体而言优选在 50 ~ 250℃ 的温度范围,特别优选在 50 ~ 100℃ 下固化并形成不粘手(tack free)状的固化物之后进而在 120 ~ 200℃ 的温度条件下进行处理。

[0057] 另外,本发明的纤维增强复合材料以上述纤维增强复合材料用树脂组合物和增强纤维作为必需成分,具体而言可列举出将上述各成分均匀地混合而成的清漆、即将纤维增强复合材料用树脂组合物含浸在由增强纤维形成的增强基材中而得到的材料。

[0058] 因此,上述固化物通过将上述纤维增强复合材料用树脂组合物含浸在由增强纤维形成的增强基材中,接着,进行原位聚合反应而得到。

[0059] 这里,增强纤维可以是有捻纱、解捻纱、或无捻纱等的任一种,从兼顾纤维增强塑料制部件的成形性和机械强度的观点考虑,优选解捻纱、无捻纱。进而,对于增强纤维的形态,可使用纤维方向沿一个方向拉齐的形态、织物。织物可根据使用的部位、用途从平纹织物、缎纹织物等自由地选择。具体而言,从机械强度、耐久性优异的观点考虑,可列举出碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、硼纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维等,也可以将这些纤维中的 2 种

以上组合使用。这些当中,特别是从成形品的强度良好方面考虑,优选碳纤维或玻璃纤维。这里,碳纤维可使用聚丙烯腈系、沥青系、人造丝等各种纤维。其中,优选容易得到高强度的碳纤维的聚丙烯腈系的纤维。另一方面,玻璃纤维可使用软玻璃垫(glass soft mat)、玻璃布、厚布(strong cloth)等。

[0060] 本发明的纤维增强树脂成形品是具有纤维增强复合材料用树脂组合物的固化物和增强纤维的成形品,具体而言,纤维增强树脂成形品中的增强纤维的量优选在 40 ~ 70 质量%的范围,特别是从强度方面考虑优选在 50 ~ 70 质量%的范围。

[0061] 作为制造该纤维增强树脂成形品的方法,可列举出:在模具中铺上纤维集料并多重层叠上述清漆的手糊法、喷雾法;使用公模和母模中的任一种,一边将清漆含浸在由增强纤维形成的基材中一边进行堆积成形,盖上可将压力作用在成形物上的具挠性的模具,气密密封后进行真空(减压)成形的真空袋法;预先将含有增强纤维的清漆制成片状后在模具中进行压缩成形的 SMC 模压法;向铺满纤维的嵌模中注入上述清漆的 RTM 法;使上述清漆含浸在增强纤维中制造预浸料,用大型的高压釜将其烧结的方法等,这些当中特别是从清漆的流动性优异的方面考虑,优选应用 RTM 法。

[0062] 作为利用 RTM 法制造纤维增强树脂成形品的具体的方法,优选以下详细叙述的本发明的制造方法。

[0063] 即,本发明的纤维增强树脂成形品的制造方法是在配置于模具内的由增强纤维形成的基材中注入前述清漆,含浸后进行原位固化的方法。

[0064] 作为这里使用的由增强纤维形成的基材,可列举出由增强纤维形成的织物、针织物(knit)、垫(mat)、叶片(blade)状的基材,它们也可以进一步层叠、赋型,以利用粘结剂、缝合等手段固定了形态的预成形坯来使用。

[0065] 另外,作为模具,可列举出由铁、钢、铝、FRP、木材、石膏等材质形成的闭式压模。

[0066] 进一步详细叙述本发明的制造方法,可列举出:将由增强纤维形成的基材沿着下模的模具面赋型,用上模和下模进行合模,在该模具内注入清漆,接着在上述固化温度条件下进行原位固化的方法。此时,从使成形品的外观良好方面考虑,优选在下模的模具面配置由增强纤维形成的基材之前,在该模具面涂布凝胶涂层。固化后,脱模,可得到目标纤维增强树脂成形品。本发明中,也可以在脱模后进而在高温下进行后固化。

[0067] 另外,在模具内,除了增强纤维基材以外,也可以设置泡沫芯、蜂窝芯、金属部件等,制成与它们一体化而成的复合材料。特别是在泡沫芯的双面配置碳纤维基材并形成而得到的夹层结构体,由于轻量且具有大的弯曲刚性,因此作为例如汽车、航空器等的外板材料是有用的。

[0068] 另一方面,利用真空含浸法(VaRTM法)制造纤维增强树脂成形品的方法,具体而言,可列举出:通过将增强纤维基材层叠在公模·母模的任一成形模具上,进而用塑料薄膜等覆盖在其上,之后,对其进行真空抽吸,接着,利用真空压注入清漆,在增强纤维基材中含浸清漆之后,进行原位聚合反应,从而使其固化的方法。

[0069] 这里,真空含浸法(VaRTM法)为 RTM 法的一种,可使用的成形模具的材质可使用与 RTM 法相同的材质。另外,作为增强纤维基材,从所得到的成形品强度方面考虑,优选碳纤维或玻璃纤维。特别是风力发电机叶片等大型的叶片要求高的强度和刚性,从大面积、厚壁制造的观点考虑,优选利用该真空含浸法(VaRTM法)来制造,另外,从容易应对成形品的

大型化方面考虑,该风力发电机叶片用的增强纤维优选为玻璃纤维。该风力发电机叶片大型化的倾向显著,为了制造空隙含有率低的高品质的玻璃纤维增强塑料(GFRP),清漆的低粘度和长的可使用时间成为重要的因素。本发明的纤维增强树脂组合物为应对这样的要求的材料,因此,特别适合于风力发电机叶片用的树脂材料。

[0070] 作为这样得到的纤维增强树脂成形品的用途,可列举出钓鱼竿、高尔夫球杆、自行车车架等体育用品;汽车、航空器的机架(frame)或机身材料、航天器部件、风力发电机叶片等。尤其,由于汽车部件、航空器部件、航天器部件要求高度的机械强度,因此本发明的纤维增强树脂成形品适合于这些用途。另一方面,纤维增强复合材料用树脂组合物的清漆的流动性非常优异,因此特别适合于风力发电机叶片等大型成形品。

[0071] 实施例

[0072] 接着,利用实施例、比较例更具体地说明本发明,以下,“份”及“%”在没有特殊说明时以重量为基准。另外,各物性的评价是在以下的条件下测定的。

[0073] 1) 清漆粘度:在50℃下使用E型粘度计(东机产业株式会社制造“TV-20形”锥板式)测定。

[0074] 2) 玻璃化转变点(差示扫描量热测定(DSC法)):使用Mettler Toledo Inc.制造“DSC1”,在测定温度范围:25~250℃、升温速度:10℃/分钟的条件测定。

[0075] 3) 树脂板的弯曲强度、弯曲弹性模量:根据JIS6911。

[0076] 实施例1~10

[0077] 1. 环氧树脂组合物配方

[0078] 按照下述表1及表2所示的配方,使用搅拌机配混环氧树脂和羧酸、聚合性化合物、自由基聚合引发剂、固化促进剂等,得到环氧树脂组合物。使用该环氧树脂组合物评价清漆粘度。

[0079] 2. 环氧树脂的树脂固化板的制备

[0080] 将环氧树脂组合物注入到用玻璃板夹持有厚度为2mm的间隔物(硅胶管)的模具的间隙中,在烘箱中以100℃固化1小时,从模具取出固化物,确认为不粘手(tack free)状态后,进而,在170℃下进行1小时的后固化,得到厚度为2mm的树脂固化板。将其作为试验片使用,并进行各种评价试验。结果示于表1。

[0081] 3. 碳纤维增强复合材料的制备及评价

[0082] 在200mm×200mm×3.5mm的涂布有聚四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物的SUS板上层叠4张切成150mm×150mm的碳纤维织物(碳纤维:C06343、单位面积重量198g/cm²、东丽株式会社制造),流延预先加热至50℃的环氧树脂组合物,利用辊按压树脂使树脂含浸,再放上一张涂布有聚四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物的SUS板。将其在烘箱中进行100℃下1小时、接着170℃下1小时的后固化,得到厚度为1.5mm的纤维增强复合材料。树脂含浸整个试验片、具有良好的外观的评价为○,树脂含浸不充分的评价为×。结果示于表1。

[0083] 比较例1~3

[0084] 1. 环氧树脂组合物配方

[0085] 按照下述表2所示配方,配混各成分,使用搅拌机配混得到环氧树脂组合物。使用该环氧树脂组合物评价清漆粘度。

[0086] 2. 环氧树脂组合物的树脂固化板的制作

[0087] 将环氧树脂组合物注入到实施例 1 中使用的模具的间隙中, 在烘箱中在 100℃ 下进行 4 小时的固化, 得到厚度 2mm 的树脂固化板。将其作为试验片使用, 进行各种评价试验。结果示于表 2。

[0088] 3. 碳纤维增强复合材料的制备

[0089] 利用与实施例 1 ~ 10 同样的操作进行碳纤维增强复合材料的制备和评价。

[0090] [表 1]

[0091] 表 1

| | | 实施例 | | | |
|----------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 配方组成 | 环氧 A | 59.8 | 68.2 | 61.5 | 71.8 |
| | 环氧 B | | | | |
| | 甲基丙烯酸 | 13.7 | 6.2 | 14.1 | 6.6 |
| | 苯乙烯 | 16.6 | 7.6 | 17.1 | 8 |
| | 胺 A | 9.8 | 18 | | |
| | 胺 B | | | 7.3 | 13.6 |
| | 过氧化物 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| [0092] | 2E4MZ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 环氧基 / 甲基丙烯酸当量比 | | 1/0.5 | 1/0.2 | 1/0.5 | 1/0.2 |
| 甲基丙烯酸 / 胺当量比 | | 50/50 | 20/80 | 50/50 | 20/80 |
| 物性评价 | 粘度 (mPaS: 50℃) | 35 | 300 | 22 | 230 |
| | 弯曲强度 (MPa) | 110 | 115 | 115 | 113 |
| | 弹性模量 (MPa) | 3300 | 3260 | 2900 | 2858 |
| | DSC T _g | 144 | 143 | 144 | 142 |
| | CFRP 外观评价 = 成形性的评价 | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0093] [表 2]

[0094] 表 2

[0095]

| | | 实施例 | | | | | 比较例 | | | |
|----------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 1 | 2 | 3 |
| 配方组成 | 环氧 A | | | | | | | | | |
| | 环氧 B | 69.6 | 74.3 | 73.1 | 70.2 | 68.2 | 67.1 | 89.9 | 77.5 | 77.5 |
| | 甲基丙烯酸 | 3.6 | 3.7 | 7.2 | 14.2 | 20.5 | 23.5 | 4.7 | | |
| | 苯乙烯 | 4.2 | 4.5 | 4.6 | 4.4 | 4.3 | 4.2 | 5.3 | | |
| | 胺 A | 22.6 | | | | | | | | |
| | 胺 B | | 17.4 | 15.1 | 11 | 7 | 5.1 | | 21.8 | 21.8 |
| | 过氧化物 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | |
| | 2E4MZ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | |
| 路易斯酸催化剂 A | | | | | | | | 0.7 | | |
| 路易斯酸催化剂 B | | | | | | | | | 0.7 | |
| 环氧基 / 甲基丙烯酸当量比 | | 1/0.1 | 1/0.1 | 1/0.2 | 1/0.4 | 1/0.6 | 1/0.7 | 1/1 | | |
| 甲基丙烯酸 / 胺当量比 | | 10/90 | 10/90 | 20/80 | 40/60 | 60/40 | 70/30 | 100/0 | | |
| 物性评价 | 粘度 (mPaS:50°C) | 270 | 200 | 130 | 65 | 74 | 50 | 38 | 3300 | 2800 |
| | 弯曲强度 (MPa) | 157 | 137 | 136 | 125 | 123 | 132 | 110 | 135 | 118 |
| | 弹性模量 (MPa) | 3630 | 3151 | 3150 | 3340 | 3407 | 3582 | 3389 | 3371 | 3263 |
| | DSC T _g (°C) | 122 | 116 | 127 | 149 | 145 | 145 | 120 | 107 | 105 |
| | CFRP 外观评价 = 成形性的评价 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

[0096] “环氧 A”:双酚 A 型液态环氧树脂、商品名“EPICLON 850S”DIC Corporation 制造、环氧当量 188g/eq

[0097] “环氧 B”:双酚 F 型液态环氧树脂、商品名“EPICLON 830”DIC Corporation 制造、环氧当量 171g/eq

[0098] “胺 A”:二氨基二苯砒

[0099] “胺 B”:二乙基甲苯二胺 (PTI JAPAN LTD. 制造“Ethacure 100”)

[0100] “过氧化物”:1,1-二(叔己基过氧化)环己烷、商品名“PERHEXA HC”日油株式会社制造聚合引发剂

[0101] “2E4MZ”:2-乙基-4-甲基咪唑

[0102] “路易斯催化剂 A”:三氟化硼四氢呋喃络合物

[0103] “路易斯催化剂 B”:三氟化硼二乙基醚络合物