



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106687498 B

(45)授权公告日 2019.04.26

(21)申请号 201580048320.7

(22)申请日 2015.08.27

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106687498 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(30)优先权数据  
2014-219935 2014.10.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.03.08

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/074190 2015.08.27

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/067736 JA 2016.05.06

(73)专利权人 东丽株式会社  
地址 日本东京都

(72)发明人 布施绫子 富冈伸之 小柳静惠  
荒井信之 本田史郎

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256  
代理人 杨宏军 焦成美

(51)Int.Cl.  
C08G 59/50(2006.01)  
C08J 5/24(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1578799 A,2005.02.09,  
CN 103930461 A,2014.07.16,  
CN 1926188 A,2007.03.07,  
CN 101432359 A,2009.05.13,  
审查员 贺勇

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

环氧树脂组合物、树脂固化物、预浸料坯及纤维增强复合材料

(57)摘要

本发明提供一种提高了树脂伸长率和耐热性的环氧树脂组合物。此外,通过使用所述环氧树脂组合物,提供一种层间韧性和高温环境下的压缩强度优异的纤维增强复合材料。所述环氧树脂组合物是含有以下构成要素[A]、[B]、[C]而形成的,所述环氧树脂组合物中含有8~40质量%的[B],[C]中含有的活性氢的摩尔数为环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05~2.0倍,在将环氧树脂组合物固化而形成的、通过DSC(差示扫描量热分析)而得到的固化度为90%以上的固化物中,[A]、[B]、[C]形成单一相结构、或小于500nm的相分离结构,并且,该固化物的通过DMA(动态力学分析)而得到的玻璃化转变温度X(°C)与橡胶状态弹性模量Y(MPa)满足下式(1)。  
[A]胺型环氧树脂[B]热塑性树脂[C]芳香族胺  
 $0.19X/°C-31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X/°C-27 \dots \dots (1)$

CN 106687498 B

1. 一种环氧树脂组合物,其是含有以下构成要素[A]、[B]、[C]、[D]而形成的,其中,在环氧树脂总量100质量份中含有50~100质量份的[A],相对于从环氧树脂组合物总体中除去热塑性树脂粒子[D]后的质量100质量%而言,含有8~40质量%的[B],并且,[B]的玻璃化转变温度为150℃以上,[C]中含有的活性氢的摩尔数为环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.2~1.5倍,在将环氧树脂组合物固化而形成的、固化度为90%以上的固化物中,[A]、[B]、[C]形成单一相结构、或小于500nm的相分离结构,所述固化度由通过DSC即差示扫描量热分析而得到的环氧树脂组合物的总放热量QT、和固化物的剩余放热量QR利用下式(2)算出,并且,所述固化物的通过DMA即动态力学分析而得到的玻璃化转变温度X(℃)与高出玻璃化转变温度50℃的温度时的储能弹性模量即橡胶状态弹性模量Y(MPa)满足下式(1),

X及Y是通过以下方法算出的:将环氧树脂组合物以使通过DSC而得到的固化度成为90%以上的温度条件加热固化,对于得到的固化物实施DMA的升温测定,利用得到的储能弹性模量与温度的分布图进行计算;在所述分布图中,在玻璃态区域画出的切线与在玻璃化转变区域画出的切线的交点处的温度即为玻璃化转变温度;另外,橡胶状态弹性模量是在高于该玻璃化转变温度50℃的温度时的储能弹性模量,

QT及QR是如下得到的,

选取环氧树脂组合物,使用DSC,以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至350℃,进行测定,得到放热曲线,通过对其放热峰进行积分,算出环氧树脂组合物的总放热量QT,

将环氧树脂组合物在真空中脱泡,于180℃的温度固化2小时,得到树脂固化物,选取得到的树脂固化物,使用DSC,以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至350℃,进行测定,得到放热曲线,存在残留放热峰的情况下,通过对该放热峰进行积分,算出残留放热量QR,不存在残留放热峰的情况下,规定QR=0,

[A]选自二缩水甘油基苯胺、或它们的卤素取代物、烷基取代物、氢化物中的至少一种的2官能胺型环氧树脂,和

选自四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基氨基苯酚、或它们的卤素取代物、烷基取代物、氢化物中的至少一种的3官能以上的胺型环氧树脂

[B]溶于环氧树脂的热塑性树脂

[C]芳香族胺

[D]选自由聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯硫醚组成的组中的至少一种不溶于环氧树脂的热塑性粒子

$$0.19X/^\circ\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C}-27 \cdots \cdots (1)$$

$$\text{固化度}(\%) = (QT-QR)/QT \times 100 \cdots \cdots (2)。$$

2. 如权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,热塑性树脂[B]的重均分子量在4000~40000g/mol的范围内。

3. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中,热塑性树脂[B]为聚醚砜。

4. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中,芳香族胺[C]为二氨基二苯砜或者其衍生物或异构体。

5. 一种树脂固化物,其是将权利要求1~4中任一项所述的环氧树脂组合物固化而形成的。

6. 一种预浸料坯,其是将权利要求1~4中任一项所述的环氧树脂组合物含浸在增强纤维中而形成的。

7. 一种纤维增强复合材料,其是含有增强纤维和权利要求5所述的树脂固化物而形成的。

8. 一种纤维增强复合材料,其是将权利要求6所述的预浸料坯固化而形成的。

## 环氧树脂组合物、树脂固化物、预浸料坯及纤维增强复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及适于航空航天用途的纤维增强复合材料、用于得到该纤维增强复合材料的树脂固化物、预浸料坯、及适合用作其基体树脂的环氧树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 近年来,使用了碳纤维、芳族聚酰胺纤维等增强纤维的纤维增强复合材料利用其高比强度·高比弹性模量,被广泛用于航空器、汽车的结构材料、网球拍、高尔夫球杆、钓鱼竿等体育用途·一般产业用途等。作为纤维增强复合材料的制造方法,使用以下方法:使用预浸料坯(其是将未固化的基体树脂含浸在增强纤维中而形成的片状中间材料),将复数片该预浸料坯层合后加热使其固化的方法;在配置于模具中的增强纤维中浇注液态的树脂后,加热使树脂固化的树脂传递模塑成型法等。

[0003] 这些制造方法中,使用预浸料坯的方法由于可以严密地控制增强纤维的取向,且层合结构的设计自由度高,因此,具有容易得到高性能的纤维增强复合材料的优点。作为用于该预浸料坯的基体树脂,从耐热性、生产率等的观点考虑,主要使用热固性树脂,其中,从树脂与增强纤维的粘合性、尺寸稳定性、以及得到的复合材料的强度、刚性等力学特性的观点考虑,优选使用环氧树脂。

[0004] 其中,在用于要求强度特性和耐久稳定性的航空航天用途的纤维增强复合材料中,作为其增强纤维的基体树脂,一直优选使用环氧当量小、能够得到交联密度高的固化物的胺型环氧树脂。由此,可以设计高弹性模量且耐热性高的树脂,另一方面,存在形成变形能力小、韧性低的树脂固化物的趋势。

[0005] 为了改善胺型环氧树脂韧性低的现象,尝试了配合韧性优异的热塑性树脂、使其与环氧树脂形成相分离结构的方法等。但是,这些方法中,存在容易引起弹性模量或耐热性的降低、由于粘性增加而导致的加工性的恶化、产生空隙等品质降低的问题。

[0006] 因此,为了抑制树脂组合物的粘性增加,开发了通过配合数均分子量低的聚砜来赋予韧性的树脂设计(专利文献1)。具体而言,公开了通过在环氧树脂组合物中大量(20~50质量%)地配合数均分子量为3000~5100的聚砜,由此具有优异的韧性提高效果。

[0007] 另外,公开了通过使用具有2个以上4元环以上的环结构、且具有至少1个与环结构直接键合的胺型缩水甘油基的环氧树脂,由此提高耐热性和弹性模量的技术(专利文献2)。

[0008] 专利文献1:日本特开昭61-228016号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2010/109929号

### 发明内容

[0010] 但是,专利文献1的方法中,对于用于航空航天用途的纤维增强复合材料所需求的特性而言,耐热性和树脂伸长率不充分。

[0011] 另外,专利文献2的方法中,有时树脂固化物的伸长率、和制成纤维增强复合材料时的层间韧性不充分。

[0012] 这样,难以开发满足伸长率、耐热性、韧性、弹性模量的环氧树脂组合物。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种提高了树脂伸长率和耐热性的环氧树脂组合物。进而,通过使用所述环氧树脂组合物,提供层间韧性和高温环境下的压缩强度优异的纤维增强复合材料。

[0014] 本发明人为了解决上述课题而进行了研究,结果发现了含有下述构成的环氧树脂组合物,从而完成了本发明。即,本发明包含以下构成。

[0015] 一种环氧树脂组合物,其是含有以下构成要素[A]、[B]、[C]而形成的,所述环氧树脂组合物中含有8~40质量%的[B],[C]中含有的活性氢的摩尔数为环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05~2.0倍,在将环氧树脂组合物固化而形成的、通过DSC(差示扫描量热分析)而得到的固化度为90%以上的固化物中,[A]、[B]、[C]形成单一相结构、或小于500nm的相分离结构,并且,该固化物的通过DMA(动态力学分析)而得到的玻璃化转变温度X(°C)与橡胶状态弹性模量Y(MPa)满足下式(1)。

[0016] [A]胺型环氧树脂

[0017] [B]热塑性树脂

[0018] [C]芳香族胺

[0019]  $0.19X/^\circ\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C}-27 \dots\dots (1)$

[0020] 另外,本发明中,可以制造将上述环氧树脂组合物固化而形成的树脂固化物,将上述环氧树脂组合物含浸在增强纤维中制成预浸料坯,制造含有上述树脂固化物和增强纤维的纤维增强复合材料,进而,还可以将所述预浸料坯固化而制成纤维增强复合材料。

[0021] 根据本发明,可以得到提高了树脂伸长率和耐热性的环氧树脂组合物。进而,通过使用所述环氧树脂组合物,可以得到层间韧性和高温环境下的压缩强度优异的纤维增强复合材料。

## 具体实施方式

[0022] 以下,对本发明的环氧树脂组合物、树脂固化物、预浸料坯和纤维增强复合材料进行详细说明。

[0023] 本发明的环氧树脂组合物含有胺型环氧树脂[A]、热塑性树脂[B]、芳香族胺[C],所述环氧树脂组合物中含有8~40质量%的[B],[C]中含有的活性氢的摩尔数为环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05~2.0倍,在将环氧树脂组合物固化而形成的、通过DSC(差示扫描量热分析)而得到的固化度为90%以上的固化物中,[A]、[B]、[C]形成单一相结构、或小于500nm的相分离结构,并且,该固化物的通过DMA(动态力学分析)而得到的玻璃化转变温度X(°C)与橡胶状态弹性模量Y(MPa)满足下式(1)。

[0024]  $0.19X/^\circ\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C}-27 \dots\dots (1)$

[0025] 本发明中,所谓将环氧树脂组合物固化而形成的、DSC固化度为90%以上的固化物,是指由通过DSC(差示扫描量热分析)而得到的、该环氧树脂组合物的总放热量QT和该固化物的残留放热量QR利用下式算出的固化度为90%以上的固化物。

[0026] 固化度(%) =  $(QT-QR)/QT \times 100$

[0027] 本发明中,式(1)中的X、Y通过以下方法算出:将本发明的环氧树脂组合物以使通过DSC而得到的固化度成为90%以上的温度条件加热固化,对于得到的固化物实施DMA(动

态力学分析)的升温测定,利用得到的储能弹性模量与温度的分布图进行计算。在上述分布图中,在玻璃态区域画出的切线与在玻璃化转变区域画出的切线的交点处的温度即为玻璃化转变温度。另外,橡胶状态弹性模量是在高于该玻璃化转变温度50°C的温度时的储能弹性模量。

[0028] 使用了本发明的环氧树脂组合物的纤维增强复合材料中,环氧树脂固化物的玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量满足 $0.19X/^\circ\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C}-27$ 的关系,优选 $0.19X/^\circ\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C}-28$ 。通过使玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量满足该范围,能够同时实现耐热性和伸长率。

[0029] 若环氧树脂组合物的橡胶状态弹性模量高于 $0.19X/^\circ\text{C}-27$ ,则由于橡胶状态弹性模量升高,塑性变形能力降低,纤维增强复合材料的层间韧性降低。另外,若低于 $0.19X/^\circ\text{C}-31.5$ ,则由于橡胶状态弹性模量降低而无法得到环氧树脂固化物的弹性模量,在制成纤维增强复合材料时,有时高温下的压缩强度不足。

[0030] 作为本发明中使用的胺型环氧树脂[A],例如,可举出四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基二氨基二苯砜、四缩水甘油基苯二甲胺、三缩水甘油基氨基苯酚、三缩水甘油基氨基甲酚、二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基甲苯胺、或它们的卤素取代物、烷基取代物、氢化物等。其中,从能够赋予弹性模量和耐热性的观点考虑,优选四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基氨基苯酚、或它们的卤素取代物、烷基取代物、氢化物。

[0031] 作为四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷的市售品,可举出“Sumiepoxy(注册商标)”ELM434(住友化学工业(株)制)、YH434L(新日铁住金化学(株)制)、“jER(注册商标)”604(三菱化学(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY720、“Araldite(注册商标)”MY721、“Araldite(注册商标)”MY9512、“Araldite(注册商标)”MY9663(以上,Huntsman Advanced Materials公司制)等。

[0032] 作为四缩水甘油基二氨基二苯砜的市售品,可举出TG3DAS(MITSUI FINE CHEMICAL Inc.制)等。

[0033] 作为四缩水甘油基苯二甲胺和其氢化物的市售品,可举出“TETRAD(注册商标)”-X、“TETRAD(注册商标)”-C(以上,三菱瓦斯化学(株)制)等。

[0034] 作为三缩水甘油基氨基苯酚或三缩水甘油基氨基甲酚的市售品,可举出“Sumiepoxy(注册商标)”ELM100、“Sumiepoxy(注册商标)”ELM120(以上,住友化学工业(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY0500、“Araldite(注册商标)”MY0510、“Araldite(注册商标)”MY0600(以上,Huntsman Advanced Materials公司制)、“jER(注册商标)”630(三菱化学(株)制)等。

[0035] 作为二缩水甘油基苯胺的市售品,可举出GAN(日本化药(株)制)、PxGAN(Toray Fine Chemicals Co.,Ltd.制)等。

[0036] 作为二缩水甘油基甲苯胺的市售品,可举出GOT(日本化药(株)制)等。

[0037] 本发明中,在环氧树脂总量100质量份中,优选含有50~100质量份的胺型环氧树脂[A],更优选为70~100质量份的范围。若胺型环氧树脂相对于配合的环氧树脂总量100质量份而言小于50质量份,则有时会形成耐热性和弹性模量不足的环氧树脂组合物。此外,在制成纤维增强复合材料时,存在压缩强度降低的情况。

[0038] 对于本发明的环氧树脂组合物而言,胺型环氧树脂[A]优选包含2官能胺型环氧树

脂和3官能以上的胺型环氧树脂。通过包含2官能胺型环氧树脂,交联点间距离被延长,伸长率提高。此外,通过配合3官能以上的胺型环氧树脂,耐热性和弹性模量提高,成为具有均衡性的树脂组成。

[0039] 另外,在不损害本发明的效果的范围内,作为环氧树脂,也可以包含除了胺型环氧树脂[A]以外的其他的环氧树脂成分。其不仅可以添加一种,也可以组合添加多种。具体而言,可以使用苯酚Novolacs型环氧树脂、甲酚Novolacs型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、氨基甲酸酯和异氰酸酯改性环氧树脂、具有联苯基骨架的环氧树脂、具有茛骨架的环氧树脂、以及作为双酚型环氧树脂的双酚A型、双酚F型、双酚S型、双酚AD型、或上述双酚型树脂的卤素取代物、烷基取代物、氢化物等。作为所述环氧树脂的具体例,可举出以下例子。

[0040] 作为苯酚Novolacs型环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”152、“jER(注册商标)”154(以上,三菱化学(株)制)、“EPICLON(注册商标)”N-740、“EPICLON(注册商标)”N-770、“EPICLON(注册商标)”N-775(以上,DIC(株)制)等。

[0041] 作为甲酚Novolacs型环氧树脂的市售品,可举出“EPICLON(注册商标)”N-660、“EPICLON(注册商标)”N-665、“EPICLON(注册商标)”N-670、“EPICLON(注册商标)”N-673、“EPICLON(注册商标)”N-695(以上,DIC(株)制)、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S(以上,日本化药(株)制)等。

[0042] 作为间苯二酚型环氧树脂的具体例,可举出“Denacol(注册商标)”EX-201(Nagase ChemteX(株)制)等。

[0043] 作为二环戊二烯型环氧树脂的市售品,可举出“EPICLON(注册商标)”HP7200、“EPICLON(注册商标)”HP7200L、“EPICLON(注册商标)”HP7200H(以上,DIC(株)制)、Tactix558(Huntsman Advanced Materials公司制)、XD-1000-1L、XD-1000-2L(以上,日本化药(株)制)等。

[0044] 作为氨基甲酸酯和异氰酸酯改性环氧树脂的市售品,可举出具有噁唑烷酮环的AER4152(Asahi Kasei E-materials Corporation制)、ACR1348(旭电化(株)制)等。

[0045] 作为具有联苯基骨架的环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”YX4000H、“jER(注册商标)”YX4000、“jER(注册商标)”YL6616(以上,三菱化学(株)制)、NC-3000(日本化药(株)制)等。

[0046] 作为具有茛骨架的环氧树脂的市售品,可举出ESF300(新日铁住金化学(株)制)、“ONCOAT(注册商标)”EX-1010、“ONCOAT(注册商标)”EX-1011、“ONCOAT(注册商标)”EX-1012、“ONCOAT(注册商标)”EX-1020、“ONCOAT(注册商标)”EX-1030、“ONCOAT(注册商标)”EX-1040、“ONCOAT(注册商标)”EX-1050、“ONCOAT(注册商标)”EX-1051(以上,Nagase ChemteX(株)制)等。

[0047] 作为双酚A型环氧树脂的市售品,可举出“Epotohto(注册商标)”YD128(新日铁住金化学(株)制)、“jER(注册商标)”825、“jER(注册商标)”828、“jER(注册商标)”834、“jER(注册商标)”1001、“jER(注册商标)”1004、“jER(注册商标)”1007、“jER(注册商标)”1009、“jER(注册商标)”1010(以上,三菱化学(株)制)等。

[0048] 作为双酚F型环氧树脂的市售品,可举出“EPICLON(注册商标)”830、“EPICLON(注册商标)”835(以上,DIC(株)制)、“jER(注册商标)”806、“jER(注册商标)”807、“jER(注册商

标) 4004P、“jER(注册商标)”4007P、“jER(注册商标)”4009P、“jER(注册商标)”4010P(以上,三菱化学(株)制)、“Epotohto(注册商标)”YDF170、“Epotohto(注册商标)”YDF2001(以上,新日铁住金化学(株)制)等。

[0049] 作为双酚S型环氧树脂,可举出“EPICLON(注册商标)”EXA-1514(DIC(株)制)等。

[0050] 作为双酚AD型环氧树脂,可举出“EPOMIK(注册商标)”R710、“EPOMIK(注册商标)”R1710(以上,(株)Printec制)等。

[0051] 可以在本发明的环氧树脂组合中溶解热塑性树脂[B]而进行使用。

[0052] 本发明中,通过将热塑性树脂[B]与上述的胺型环氧树脂[A]组合,能够在避免耐热性降低的同时得到高的韧性,在制成纤维增强复合材料时,层间韧性大幅度提高。

[0053] 本发明中的热塑性树脂[B]是在常温下呈结晶状态或玻璃状态、具有热塑性的聚合物材料。

[0054] 作为所述热塑性树脂[B],一般优选在主链上具有选自碳-碳键、酰胺键、酰亚胺键、酯键、醚键、碳酸酯键、氨基甲酸酯键、硫醚键、砜键以及羰基键中的键的热塑性树脂。此外,该热塑性树脂[B]也可以部分地具有交联结构,可以具有结晶性也可以为非晶性。特别地,选自由聚酰胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚芳酯、聚酯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、具有苯基三甲基茛满结构的聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳酰胺、聚醚腈和聚苯并咪唑组成的组中的至少1种的树脂优选溶解于上述的环氧树脂组合中含有的任一种环氧树脂。

[0055] 本发明中,在环氧树脂组合中含有8~40质量%的热塑性树脂[B],优选含有8~35质量%,更优选含有12~35质量%,进一步优选含有16~35质量%,最优选含有20~30质量%。

[0056] 所述热塑性树脂[B]的含量是相对于环氧树脂组合100质量%而言的比例,但在后述的配合热塑性树脂粒子[D]的情况下,为在环氧树脂组合的总质量中不包含热塑性树脂粒子[D]的质量的情况下算出的值。

[0057] 若热塑性树脂[B]的配合量小于8质量%,则树脂固化物的韧性降低,得到的纤维增强复合材料的层间韧性不足。另外,若多于40质量%,则热固性树脂组合物的粘度上升,热固性树脂组合物和预浸料坯的制造加工性、操作性变得不充分。

[0058] 另外,该热塑性树脂[B]的重均分子量优选为4000~40000g/mol的范围,更优选为10000~40000g/mol,进一步优选为15000~30000g/mol。若所述重均分子量低于4000g/mol,则有时环氧树脂固化物的伸长率和韧性不足。另外,若高于40000g/mol,则将热塑性树脂溶解于环氧树脂组合时,环氧树脂的粘度升高,不易进行混炼,有时预浸料坯化变得困难。

[0059] 此外,本发明中的热塑性树脂[B]的玻璃化转变温度优选为150℃以上,更优选为200℃以上,进一步优选为220℃以上。若该热塑性树脂[B]的玻璃化转变温度小于150℃,则有时成型体容易发生热变形。

[0060] 作为所述热塑性树脂[B],可举出聚碳酸酯(玻璃化转变温度(也称为T<sub>g</sub>):150℃)、聚砜(T<sub>g</sub>:190℃)、聚醚酰亚胺(T<sub>g</sub>:215℃)、聚醚砜(T<sub>g</sub>:225℃)等。

[0061] 所述热塑性树脂[B]的玻璃化转变温度是在以下测定时观察到的:使用DSC(差示扫描量热分析),从30℃开始,在升温速度20℃/分钟的升温条件下升温至高于预测的玻璃



化转变温度30℃的温度以上,保持1分钟后,在20℃/分钟的降温条件下暂时冷却至0℃,保持1分钟后,再次在20℃/分钟的升温条件下进行测定。

[0062] 作为聚碳酸酯的市售品,可举出“Panlite(注册商标)”K1300Y(帝人(株)制)等。

[0063] 作为聚砜的市售品,可举出“Udel(注册商标)”P-1700、“Udel(注册商标)”P-3500LCD、“Virantage(注册商标)”DAMS VW-30500RP(以上,Solvay Speciality Polymers公司制)等。

[0064] 作为聚醚酰亚胺的市售品,可举出“Ultem(注册商标)”1000、“Ultem(注册商标)”1010(以上,SABIC公司制)等。

[0065] 作为聚醚砜的市售品,可举出“Sumikaexcel(注册商标)”PES3600P、“Sumikaexcel(注册商标)”PES5003P、“Sumikaexcel(注册商标)”PES5200P、“Sumikaexcel(注册商标)”PES7600P(以上,住友化学工业(株)制)、“Ultrason(注册商标)”E2020P SR、(BASF公司制)、“GAFONE(注册商标)”3600R、“GAFONE(注册商标)”3000R、“Virantage(注册商标)”VW-10700RP(以上,Solvay Speciality Polymers公司制)等。

[0066] 此外,作为所述热塑性树脂[B]的末端官能团,优选使用羟基、羧基、氨基、巯基、酸酐等。作为具有羟基的热塑性树脂,可举出聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛等聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇、苯氧基树脂。另外,作为具有磺酰基的热塑性树脂,可举出聚醚砜。

[0067] 具体而言,作为苯氧基树脂的市售品,可举出“Phenotohto(注册商标)”YP-50、“Phenotohto(注册商标)”YP-50S(以上,新日铁住金化学(株)制)等。

[0068] 另外,本发明中,优选配合不溶于环氧树脂的热塑性树脂粒子[D]。通过配合所述热塑性树脂粒子[D],制成纤维增强复合材料时的层间韧性提高。

[0069] 作为该热塑性树脂粒子[D]的原材料,可以使用不在环氧树脂中熔融的热塑性树脂。例如,可举出聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯硫醚。其中,最优选聚酰胺,聚酰胺中,优选尼龙12、尼龙6、尼龙11、尼龙6/12共聚物、“Grilamid(注册商标)”TR-55、“Grilamid(注册商标)”TR-90、“Grilamid(注册商标)”TR-70LX(以上,EMS-GRIVORY公司制)等透明耐热聚酰胺。作为该热塑性树脂粒子[D]的形状,可以是球状粒子也可以是非球状粒子,还可以是多孔质粒子,但从不会使树脂的流动特性降低因而粘弹性优异、并且不具备应力集中的起点、赋予了高耐冲击性的观点考虑,球状是优选的形态。

[0070] 作为聚酰胺粒子的市售品,可举出SP-500、SP-10(以上,东丽(株)制)、“Orgasol(注册商标)”1002D、“Orgasol(注册商标)”2002、“Orgasol(注册商标)”3202(以上,ATOCHEM(株)制)、“Trogamid(注册商标)”T5000(DAICEL-EVONIK公司制)等。

[0071] 本发明中,芳香族胺[C]为本发明的环氧树脂组合物中含有的环氧树脂的固化剂,是具有能够与环氧基反应的活性氢的化合物。

[0072] 具体而言,可举出二氨基二苯砜、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基醚、二苯胺(bisaniline)、二氨基苯甲酰苯胺。

[0073] 其中,优选使用二氨基二苯砜或其异构体。二氨基二苯砜或其异构体能够得到耐热性良好的环氧树脂固化物,故而优选使用。

[0074] 作为二氨基二苯砜的异构体,可举出3,3'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯砜。

[0075] 另外,对于该芳香族胺[C]的总量而言,必须以使[C]中含有的活性氢的摩尔数成为环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05~2.0倍的方式进行配合,并希望

优选以使其为1.1~1.8倍、更优选为1.2~1.5倍的方式进行配合。该活性氢的摩尔数小于环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05倍时,由于交联密度升高而导致树脂伸长率降低,除此以外,相分离结构变得粗大,有时纤维增强复合材料的层间韧性和压缩强度变得不充分。另一方面,高于2.0倍时,耐热性显著降低,另外,由于环氧树脂组合物的粘度上升,预浸料坯的制备变得困难。

[0076] 作为芳香族胺[C]的市售品,可举出Seikacure S(和歌山精化工业(株)制)、MDA-220(三井化学(株)制)、“jERCURE(注册商标)”W(三菱化学(株)制)、和3,3'-DAS(MITSUI FINE CHEMICAL Inc.制)、“Lonzacure(注册商标)”M-DEA、“Lonzacure(注册商标)”M-DIPA、“Lonzacure(注册商标)”M-MIPA和“Lonzacure(注册商标)”DETDA 80(以上,Lonza公司制)等。

[0077] 上述芳香族胺[C]可以单独使用,也可以合用多种。另外,也可以在组合物中配合使环氧树脂与芳香族胺[C]、或它们的一部分预反应而得的产物。该方法有时对于粘度调节、保存稳定性的提高是有效的。

[0078] 在本发明的环氧树脂组合物中,优选将芳香族胺[C]以外的构成要素(成分)首先于约160°C的温度均匀地加热混炼,继而冷却至约80°C的温度,然后添加芳香族胺[C]进行混炼,但各成分的配合方法不特别限于该方法。

[0079] 本发明的环氧树脂固化物可以通过将本发明的环氧树脂组合物在使通过DSC而得到的固化度成为90%以上的温度条件下进行加热固化而得到。该温度条件可以根据固化剂、促进剂的种类、量而适当设定,例如,将二氨基二苯砜用于固化剂的情况下,可以优选使用180°C、2小时的温度条件。

[0080] 对于本发明的环氧树脂固化物而言,其中,胺型环氧树脂[A]、热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]必须形成单一相结构、或小于500nm的微细的相分离结构。

[0081] 本发明中的所谓相分离结构,是指多个相形成10nm以上的相分离结构的结构。与此相对,将在分子水平上均匀地混合的状态称为单一相结构,本发明中,对于多个相为小于10nm的相分离结构的情况,由于难以利用透射电子显微镜鉴定各相,因此将其视为单一相结构。

[0082] 对于上述本发明的环氧树脂固化物而言,在胺型环氧树脂[A]与芳香族胺[C]通过固化反应而交联共存的相中,热塑性树脂[B]必须在分子水平上相容、或形成小于500nm的相分离结构。

[0083] 对于所述热塑性树脂[B]而言,优选具有与胺型环氧树脂[A]、芳香族胺[C]的反应性,通过在固化反应中并入由胺型环氧树脂[A]、芳香族胺[C]形成的交联结构,由此形成稳定的单一相结构、或小于500nm的相分离结构。需要说明的是,不含有热塑性树脂[B]时,形成更加单一相结构,但固化物的韧性大幅度降低。为了保持韧性的确保、耐热性的维持等树脂特性的均衡性,在含有热塑性树脂[B]的基础上,形成单一相结构、或小于500nm的微细的相分离结构是必须的。

[0084] 为了确认所述环氧树脂固化物的相分离结构,即,确认将环氧树脂组合物固化而形成的、通过DSC而得到的固化度为90%以上的固化物中,胺型环氧树脂[A]、热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]是否形成了单一相结构、或小于500nm的微细的相分离结构,可以优选使用利用了以透射电子显微镜为中心的各种显微镜的直接观察的方法。即,通过利用各种显

显微镜而得到的图像,判断是否为单一相结构或大小小于500nm的相分离结构即可。

[0085] 所述相分离结构大小的定义如下。需要说明的是,相分离结构中存在两相连续结构和海岛结构,因此,针对它们分别进行定义。首先,利用各种显微镜取得显示相结构的图像。两相连续结构的情况下,在其图像中任意地画出5根直线,抽取该直线与相界面的交点,针对各直线测定20个点的相邻交点间的距离,将总计100个点的算术平均值作为相分离结构大小。海岛结构的情况下,任意地抽取100个存在于其图像的区域内的岛相,将这些岛相的直径的算术平均值作为相分离结构大小。需要说明的是,岛相为椭圆形、不规则形状的情况下,使用外接圆的直径。

[0086] 需要说明的是,使用透射电子显微镜或扫描型电子显微镜时,根据需要,可以用钼等进行染色。

[0087] 该相分离结构为单一相或小于500nm的大小,优选为单一相或小于300nm的大小,进一步优选为单一相。相分离结构的大小为500nm以上的情况下,制成纤维增强复合材料时,有根据各成型批次、或成型部位而在特性上产生差异的趋势,并且无法发挥充分的层间韧性。

[0088] 作为本发明中使用的增强纤维,可举出玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、氧化铝纤维和碳化硅纤维等。也可以将2种以上的上述增强纤维混合使用,但为了得到更加轻质、耐久性更高的成型品,优选使用碳纤维、石墨纤维。特别地,碳纤维由于其优异的比弹性模量和比强度,在对于材料的轻质化、高强度化的要求高的用途中优选使用。

[0089] 本发明中优选使用的碳纤维可根据用途使用所有种类的碳纤维,从耐冲击性的观点考虑,优选为具有最高为400GPa的拉伸弹性模量的碳纤维。此外,从强度的观点考虑,由于可得到具有高刚性和高机械强度的复合材料,所以使用拉伸强度优选为4.4~6.5GPa的碳纤维。此外,拉伸伸长率也是重要的要素,优选为1.7~2.3%的高强度高伸长率碳纤维。因此,最适合使用兼具拉伸弹性模量至少为230GPa、拉伸强度至少为4.4GPa、拉伸伸长率至少为1.7%这些特性的碳纤维。

[0090] 作为碳纤维的市售品,可举出“Torayca (注册商标)”T800G-24K、“Torayca (注册商标)”T800S-24K、“Torayca (注册商标)”T700G-24K、“Torayca (注册商标)”T300-3K、和“Torayca (注册商标)”T700S-12K(以上为东丽(株)制)等。

[0091] 对于碳纤维的形态和排列,可从沿单向合丝的长纤维或织物等中适当选择,但为了得到轻质且耐久性达到更高水平的碳纤维增强复合材料,优选碳纤维为沿单向合丝的长纤维(纤维束)或织物等连续纤维的形态。

[0092] 本发明中使用的碳纤维束的单纤维纤度优选为0.2~2.0dtex,更优选为0.4~1.8dtex。单纤维纤度小于0.2dtex时,在捻纱时有时容易引起由与导辊的接触所导致的碳纤维束的损伤,此外即便在树脂组合物的含浸处理工序中有时也会发生相同的损伤。单纤维纤度超过2.0dtex时,有时树脂组合物不易充分含浸在碳纤维束中,结果存在抗疲劳性降低的情况。

[0093] 对于本发明中使用的碳纤维束而言,优选一个纤维束中的长丝(filament)数为2500~50000根的范围。若长丝数低于2500根,则纤维排列容易蜿蜒、容易导致强度降低。另外,若长丝数超过50000根,则制备预浸料坯时或成型时有时树脂不易含浸。长丝数更优选

为2800~40000根的范围。

[0094] 本发明的预浸料坯是将上述环氧树脂组合物含浸在上述增强纤维中而形成的。该预浸料坯的纤维质量百分率优选为40~90质量%，更优选为50~80质量%。若纤维质量百分率过低，则得到的复合材料的质量变得过大，有时会损害比强度和比弹性模量优异的纤维增强复合材料的优点，此外，若纤维质量百分率过高，则有时产生树脂组合物的含浸不良，所得复合材料的空隙容易变多，其力学特性大大降低。

[0095] 增强纤维的形态没有特别限定，例如，可以使用单向合丝的长纤维、丝束、织物、毡、针织物、编带等。此外，尤其是在要求高比强度和高比弹性模量的用途中，增强纤维沿单向合丝排列是最适合的，但操作容易的交叉(织物)状的排列也适于本发明。

[0096] 本发明的预浸料坯可通过如下的方法来制备：将作为基体树脂使用的上述环氧树脂组合物溶解在甲乙酮或甲醇等溶剂中进行低粘度化，并将其含浸在增强纤维中的方法(湿法)；和通过加热使基体树脂进行低粘度化，并将其含浸在增强纤维中的热熔法(干法)等。

[0097] 湿法是将增强纤维浸渍在基体树脂即环氧树脂组合物的溶液中后，取出，使用烘箱等使溶剂蒸发的方法；热熔法(干法)是将通过加热被低粘度化了的环氧树脂组合物直接含浸在增强纤维中的方法，或者是预先制备将环氧树脂组合物暂时涂布在脱模纸等上得到的膜，之后将上述膜层合在增强纤维的两侧或单侧，通过加热加压使树脂含浸在增强纤维中的方法。采用热熔法时，实质上没有残留在预浸料坯中的溶剂，故在本发明中为优选方案。

[0098] 将得到的预浸料坯层合后，通过一边对层合物施加压力一边使基体树脂加热固化的方法等，可制备本发明的纤维增强复合材料。

[0099] 此处，赋予热及压力的方法可以采用加压成型法、热压罐成型法、袋模成型法、布带缠绕成型(wrapping tape)法及内压成型法等。

[0100] 本发明的纤维增强复合材料也可以通过不经由预浸料坯、而是使环氧树脂组合物直接含浸在增强纤维中后加热固化的方法进行制备，例如手工铺叠法、纤维缠绕法、拉挤成型法、树脂注射成型法、和树脂传递模塑成型法等成型方法。上述方法中，优选在即将使用前将由环氧树脂形成的主剂与环氧树脂固化剂这2种液体混合，制备环氧树脂组合物。

[0101] 使用本发明的环氧树脂组合物作为基体树脂的纤维增强复合材料适合于运动用途、航空器用途及普通产业用途。更具体而言，在航空航天用途中适合用作主翼、尾翼及横梁等航空器一次结构材料用途，折板、副翼、飞机引擎罩、整流罩及内饰材料等二次结构材料用途，火箭发动机壳体及人造卫星结构材料用途等。在上述航空航天用途中，本发明的纤维增强复合材料特别适合用于需要耐冲击性、且由于在高度飞行中暴露在低温下而需要低温下的拉伸强度的航空器一次结构材料用途，特别是机身蒙皮和主翼蒙皮。另外，在一般产业用途中，适合用于汽车、船舶及铁路用车等移动物体的结构材料、传动轴、板弹簧、风车叶片、各种涡轮、压力容器、飞轮、制纸用辊、屋顶材料、电缆、钢筋、和修复加固材料等土木·建筑材料用途等。此外，在运动用途中，适合用于高尔夫球杆、钓鱼竿、网球、羽毛球及壁球等的球拍用途、曲棍球等的球棒用途、及滑雪杖用途等。

[0102] 实施例

[0103] 以下，通过实施例对本发明的环氧树脂组合物、使用该环氧树脂组合物的预浸料

坯和纤维增强复合材料更具体地进行说明。实施例中使用的树脂原料、预浸料坯和纤维增强复合材料的制备方法和评价方法如下所示。只要没有特别限定,实施例的预浸料坯的制备环境及评价在温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度50%的气氛下进行。

[0104] [碳纤维(增强纤维)]

[0105] • “Torayca(注册商标)”T800G-24K-31E(长丝数24000根、拉伸强度5.9GPa、拉伸弹性模量294GPa、拉伸伸长率2.0%的碳纤维,东丽(株)制)。

[0106] [树脂原料]

[0107] <胺型环氧树脂[A]>

[0108] • “Sumiepoxy(注册商标)”ELM434(四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷,住友化学(株)制)

[0109] • TG3DAS(四缩水甘油基-3,3'-二氨基二苯砜,MITSUI FINE CHEMICAL Inc.制)

[0110] • “Araldite(注册商标)”MY0510(三缩水甘油基对氨基苯酚,Huntsman Japan(株)制)

[0111] • “Araldite(注册商标)”MY0600(三缩水甘油基间氨基苯酚,Huntsman Japan(株)制)

[0112] • GAN(N,N-二缩水甘油基苯胺,日本化药(株)制)

[0113] • PxGAN(N,N-二缩水甘油基-4-苯氧基苯胺,Toray Fine Chemicals Co.,Ltd.制)

[0114] • “Denacol(注册商标)”Ex-731(N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺,Nagase Chemtex(株)制)。

[0115] <[A]以外的环氧树脂>

[0116] • “EPON(注册商标)”825(双酚A型环氧树脂,Momentive Specialty Chemicals(株)制)

[0117] • “EPICLON(注册商标)”830(双酚F型环氧树脂,DIC(株)制)。

[0118] <热塑性树脂[B]>

[0119] • “Sumikaexcel(注册商标)”PES5003P(聚醚砜,住友化学工业(株)制,重均分子量:47000)

[0120] • “Virantage(注册商标)”VW-10700RP(聚醚砜,Solvay Speciality Polymers(株)制,重均分子量:21000)

[0121] • “Virantage(注册商标)”VW-30500RP(聚砜,Solvay Speciality Polymers(株)制,重均分子量:14000)。

[0122] • “Phenotohto(注册商标)”YP-50(苯氧基树脂,新日铁住金化学(株)制,重均分子量:60000~80000)

[0123] <芳香族胺[C]>

[0124] • 3,3'-DDS(3,3'-二氨基二苯砜,MITSUI FINE CHEMICAL Inc.制)

[0125] • 4,4'-DDS(4,4'-二氨基二苯砜,和歌山精化工业(株)制)。

[0126] <[C]以外的固化剂>

[0127] • DICY7(双氰胺,三菱化学(株))。

[0128] <热塑性树脂粒子[D]>

[0129] • “Grilamid (注册商标)”TR-55粒子 (以“Grilamid (注册商标)”-TR55作为原料制备的、平均粒径为13 $\mu\text{m}$ 的粒子)

[0130] (“Grilamid (注册商标)”TR-55粒子的制造方法)

[0131] 在100g氯仿和35g甲醇的混合溶剂中添加33g透明聚酰胺 (商品名“Grilamid (注册商标)”-TR55、EMS-GRIVORY公司制), 得到均匀溶液。接着, 使用涂装用喷枪将得到的均匀溶液制成雾状, 充分搅拌, 朝向1000g的正己烷的液面进行吹喷, 使溶质析出。将析出的固体过滤分离, 利用正己烷进行充分清洗后, 于100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度进行24小时的真空干燥, 得到28g白色固体。用扫描型电子显微镜观察得到的粉体, 结果为平均粒径为13 $\mu\text{m}$ 的“Grilamid (注册商标)”TR-55粒子。

[0132] • “Orgasol (注册商标)”1002D (ATOCHEM (株), 平均粒径:21.0 $\mu\text{m}$ )。

[0133] <其他的成分>

[0134] • DCMU99 (3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲, 固化促进剂, 保土谷化学工业 (株) 制)。

[0135] (1) 环氧树脂组合物的制备

[0136] 在捏合机中添加规定量的胺型环氧树脂[A]或[A]以外的环氧树脂、和热塑性树脂[B], 一边进行混炼, 一边升温至160 $^{\circ}\text{C}$ , 于160 $^{\circ}\text{C}$ 混炼1小时, 由此得到透明的粘稠液。一边混炼一边降温至80 $^{\circ}\text{C}$ , 然后添加规定量的芳香族胺[C]或[C]以外的固化剂、和热塑性树脂粒子[D]、以及其他的成分, 进一步混炼, 得到环氧树脂组合物。

[0137] (2) 树脂固化物的DSC固化度测定

[0138] 选取5mg上述(1)中制备的环氧树脂组合物, 使用DSC, 以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度从30 $^{\circ}\text{C}$ 升温至350 $^{\circ}\text{C}$ , 进行测定, 得到放热曲线, 通过对其放热峰进行积分, 算出环氧树脂组合物的总放热量QT。

[0139] 将上述(1)中制备的环氧树脂组合物在真空中脱泡, 于180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度固化2小时, 得到树脂固化物。选取5mg得到的树脂固化物, 使用DSC, 以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度从30 $^{\circ}\text{C}$ 升温至350 $^{\circ}\text{C}$ , 进行测定, 得到放热曲线。存在残留放热峰的情况下, 通过对该放热峰进行积分, 算出残留放热量QR。不存在残留放热峰的情况下, 规定QR=0。

[0140] 此处, 通过DSC而得到的固化度(%)利用下式求出。

[0141] 固化度(%) =  $(QT - QR) / QT \times 100$

[0142] (3) 树脂固化物的相结构观察

[0143] 将上述(1)中制备的环氧树脂组合物在真空中脱泡, 于180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度固化2小时, 得到树脂固化物。将树脂固化物制成薄切片, 使用透射电子显微镜(TEM)在下述条件下获得透射电子图像。没有使用染色剂。

[0144] • 装置:H-7100透射电子显微镜(日立制备所(株)制)

[0145] • 加速电压:100kV

[0146] • 倍率:10,000倍。

[0147] 在得到的透射电子图像中, 确认了是否存在大小为数十nm到数十 $\mu\text{m}$ 的范围的相分离结构。需要说明的是, 上述相结构中不包含不溶于环氧树脂的热塑性树脂粒子[D], 仅对来自于除了热塑性树脂粒子[D]以外的环氧树脂组合物的相分离结构进行确认。需要说明的是, 为了判断确认到的分散相是否是热塑性树脂粒子[D], 使用了利用扫描型电子显微镜

观察环氧树脂组合物中的热塑性树脂粒子[D]并比较大小、形态等方法。

[0148] 树脂固化物的相分离结构形成两相连续结构、海岛结构,所以针对它们分别测定如下。表1~表2的各表中,树脂固化物的相分离结构大小如相结构(nm)栏中所示的那样。需要说明的是,表示单一相结构时,记载为单一相。

[0149] 首先,利用透射电子显微镜取得显示相结构的图像。两相连续结构的情况下,在其图像中任意地画出5根直线,抽取该直线与相界面的相邻交点,针对各直线测定20个点的相邻交点间的距离,将总计100个点的算术平均值作为相分离结构大小。海岛结构的情况下,任意地抽取100个存在于其图像的区域内的岛相,将这些岛相的直径的算术平均值作为相分离结构大小。需要说明的是,岛相为椭圆形、不规则形状的情况下,使用外接圆的直径。

[0150] (4) 树脂固化物的弯曲变形量测定

[0151] 将上述(1)中制备的环氧树脂组合物在真空中脱泡后,注入以厚度成为2mm的方式设定的模中。于180℃的温度固化2小时,得到厚2mm的树脂固化物。接着,从得到的树脂固化物的板中切出宽10mm、长度为60mm的试验片,测定间距32mm的3点弯曲,按照JIS K7171-1994求出作为树脂伸长率的指标的弯曲变形量。

[0152] (5) 树脂固化物的玻璃化转变温度和橡胶状态弹性模量的测定

[0153] 从上述(4)中制备的树脂固化物的板中切出宽10mm、长度为40mm的试验片,使用动态粘弹性测定装置(ARES:TA INSTRUMENTS公司制),将试验片设置在固体扭转夹具上,以升温速度5℃/分钟、频率1Hz、变形量0.1%的条件对30~300℃的温度范围进行测定。此时,在得到的储能弹性模量与温度的图中,将在玻璃态区域画出的切线与在玻璃化转变区域画出的切线的交点处的温度作为玻璃化转变温度。橡胶状态弹性模量是在得到的储能弹性模量与温度的图中,高于玻璃化转变温度50℃的温度处的储能弹性模量。需要说明的是,产生了多个并非来自于不溶于环氧树脂的热塑性树脂粒子[D]、而是来自于[A]、[B]、[C]的玻璃化转变温度的情况下,采用最低的值作为玻璃化转变温度。

[0154] (6) 预浸料坯的制备

[0155] 使用刮刀涂布机在脱模纸上涂布环氧树脂组合物,制备树脂膜。接着,在单向排列成片状的东丽(株)制碳纤维“Torayca(注册商标)”T800G-24K-31E上从碳纤维的两面层叠2片树脂膜,通过加热加压使树脂含浸在碳纤维中,得到碳纤维的单位面积重量为190g/m<sup>2</sup>、基体树脂的质量百分率为35.5%的单向预浸料坯。此时,使用配合了热塑性树脂粒子[D]的环氧树脂组合物,应用以下的两步含浸法,制备热塑性树脂粒子[D]高度集中在表层的预浸料坯。

[0156] 首先,制备不含有热塑性树脂粒子[D]的1次预浸料坯。按照上述(1)的顺序制备表1和表2中记载的原料成分中的、不含有热塑性树脂粒子[D]的环氧树脂组合物。使用刮刀涂布机将该1次预浸料坯用环氧树脂组合物涂布在脱模纸上,制备单位面积重量为30g/m<sup>2</sup>(其为通常的60质量%)的1次预浸料坯用树脂膜。接着,在单向排列成片状的东丽(株)制碳纤维“Torayca”(注册商标) T800G-24K-31E上从碳纤维的两面层叠2片该1次预浸料坯用树脂膜,一边使用热辊在温度100℃、气压为1个大气压下加热加压,一边使树脂含浸在碳纤维中,得到1次预浸料坯。

[0157] 进而,为了制备两步含浸用树脂膜,使用捏合机,按照上述(1)的顺序制备表1和表2中记载的原料成分中的、使不溶于环氧树脂的热塑性树脂粒子[D]为记载量的2.5倍的环

氧树脂组合物。使用刮刀涂布机将该两步含浸用环氧树脂组合物涂布到脱模纸上,制备单位面积重量为 $20\text{g}/\text{m}^2$ (其为通常的40质量%)的两步含浸用树脂膜。从1次预浸料坯的两面合该两步含浸用树脂膜,通过使用热辊在温度 $80^\circ\text{C}$ 、气压为1个大气压下加热加压,得到热塑性树脂粒子[D]高度集中在表层的预浸料坯。

[0158] (7) I型层间韧性( $G_{IC}$ ) 试验用复合材料制平板的制备和 $G_{IC}$ 测定

[0159] 按照JIS K7086(1993),通过以下的操作(a)~(e)制备 $G_{IC}$ 试验用复合材料制平板。

[0160] (a) 将(6)中制备的单向预浸料坯以保持纤维方向一致的方式层合20层。其中,在层合中间面(第10层和第11层之间)以与纤维排列方向成直角的方式夹持有宽40mm、厚 $12.5\mu\text{m}$ 的氟树脂制膜。

[0161] (b) 以无间隙的方式用尼龙膜覆盖层合了的预浸料坯,在高压釜中以 $180^\circ\text{C}$ 的温度、2小时、 $0.59\text{MPa}$ 的压力下、升温速度 $1.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的条件进行成型,将单向纤维增强复合材料成型。

[0162] (c) 将(b)中得到的单向纤维增强复合材料切成宽20mm、长195mm。以纤维方向与样品的长度侧平行的方式进行切割。

[0163] (d) 按照JIS K7086(1993),将销钉承载用模块(长25mm,铝制)粘合在试验片一端(夹持膜的一侧)。

[0164] (e) 为了易于观察裂纹发展,在试验片两侧的面上涂布白色涂料。

[0165] 使用所制备的复合材料制平板,按照以下顺序进行 $G_{IC}$ 测定。

[0166] 按照JIS K7086(1993)附页1,使用INSTRON万能试验机(INSTRON公司制)进行试验。关于十字头速度而言,直到裂纹发展达到20mm为止为 $0.5\text{mm}/\text{分钟}$ ,达到20mm后为 $1\text{mm}/\text{分钟}$ 。按照JIS K7086(1993),由负荷、位移、和裂纹长度算出裂纹发展初期的负荷限界的I型层间断裂韧性值(裂纹发展初期的 $G_{IC}$ )和裂纹发展过程的I型层间断裂韧性值。将裂纹发展初期的 $G_{IC}$ 、和裂纹发展量10mm至60mm中的5点以上的测定值、合计6点以上的测定值的平均值作为 $G_{IC}$ 进行比较。

[0167] (8) 纤维增强复合材料的压缩强度测定

[0168] 将(6)中制备的单向预浸料坯以使纤维方向一致与压缩方向平行的方式层合12层,以无间隙的方式用尼龙膜覆盖层合了的预浸料坯,在高压釜中以 $180^\circ\text{C}$ 的温度、2小时、 $0.59\text{MPa}$ 的压力下、升温速度 $1.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的条件进行成型,制备层合体。利用该层合体制备厚2mm、宽15mm、长78mm的附有突起(tab)的试验片。使用INSTRON万能试验机,按照JIS K7076(1991)测定该试验片的 $0^\circ$ 压缩强度。试样数设定为 $n=5$ 。需要说明的是,高温环境下的压缩强度测定使用附有恒温槽的INSTRON万能试验机,于 $140^\circ\text{C}$ 的温度进行测定。

[0169] (实施例1)

[0170] 用混炼装置将20质量份的TG3DAS(胺型环氧树脂[A])、80质量份的“EPON(注册商标)”825([A]以外的环氧树脂)混炼后,于 $160^\circ\text{C}$ 将21质量份的“Sumikaexcel(注册商标)”PES5003P(热塑性树脂[B])熔融混炼,然后将环氧树脂组合物降温至 $80^\circ\text{C}$ ,混炼69质量份的4,4'-DDS(芳香族胺[C])和28质量份的“Grilamid(注册商标)”TR-55粒子(热塑性树脂粒子[D]),制备环氧树脂组合物。表1中示出了组成和比例(表1中,数字表示质量份)。使用得到的环氧树脂组合物,实施上述(2)树脂固化物的DSC固化度测定、(3)树脂固化物的相结构观察、(4)树脂固化物的弯曲变形量测定、(5)树脂固化物的玻璃化转变温度和橡胶状态弹性



模量的测定。另外,利用得到的环氧树脂组合物,按照(6)的顺序制备预浸料坯。使用得到的预浸料坯,实施(7) I型层间韧性 ( $G_{IC}$ ) 试验用复合材料制平板的制备和 $G_{IC}$ 测定、(8) 纤维增强复合材料的压缩强度测定。结果示于表1-1。

[0171] (实施例2~14、比较例1~9)

[0172] 将胺型环氧树脂[A]或[A]以外的环氧树脂、热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]或[C]以外的固化剂、热塑性树脂粒子[D]和其他的成分的配合量变更为如表1所示的那样,除此以外,与实施例1同样地操作,制备环氧树脂组合物和预浸料坯。使用得到的环氧树脂组合物,实施上述(2) 树脂固化物的DSC固化度测定、(3) 树脂固化物的相结构观察、(4) 树脂固化物的弯曲变形量测定、(5) 树脂固化物的玻璃化转变温度和橡胶状态弹性模量的测定。使用得到的预浸料坯,实施(7) I型层间韧性 ( $G_{IC}$ ) 试验用复合材料制平板的制备和 $G_{IC}$ 测定、(8) 纤维增强复合材料的压缩强度测定。将实施例2~8的结果示于表1-1,实施例9~14的结果示于表1-2,比较例1~9的结果示于表2。

[0173] (实施例15、16、比较例10、11)

[0174] 将胺型环氧树脂[A]或[A]以外的环氧树脂、热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]的配合量变更为如表1、表2所示的那样,除此以外,与实施例1同样地操作,制备环氧树脂组合物和预浸料坯。使用得到的环氧树脂组合物,实施上述(2) 树脂固化物的DSC固化度测定、(3) 树脂固化物的相结构观察、(4) 树脂固化物的弯曲变形量测定、(5) 树脂固化物的玻璃化转变温度和橡胶状态弹性模量的测定。使用得到的预浸料坯,实施(7) I型层间韧性 ( $G_{IC}$ ) 试验用复合材料制平板的制备和 $G_{IC}$ 测定、(8) 纤维增强复合材料的压缩强度测定。将实施例15、16的结果示于表1-2,比较例10、11的结果示于表2。

[0175]

[表 1-1]

【表 1-1】

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
胺型环氧树脂 [A] (质量份)								
• “Sumitepoxy®” ELM434								
• TG3DAS	20	20		30	40	45	45	30
• “Araldite®” MY0510								
• “Araldite®” MY0600			60					
• GAN				10	20			70
• PGGAN								
• “Denacol®” Ex-731					10			
[A] 以外的环氧树脂 (质量份)								
• “EPON®” 825	80	80		60		55	55	
• “EPICLON®” 830			40		30			
热塑性树脂 [B] (质量份)								
• “Sumikacecel®” PESS003P	21							
• “Viantage®” VW-10700RP			19	17	19	24		75
• “Viantage®” VW-30500RP								
• “Pleotro®” YP-50		15					15	
芳香族胺 [C] (质量份)								
• 3,3'-DDS	69		88	56	45	72	72	39
• 4,4'-DDS		69						
[C] 以外的固化剂 (质量份)								
• DICY7								
热塑性粒子 [D] (质量份)								
• “Grlamid®” TR-55 粒子	28	27	30	25	24	29	27	31
• “Orgasol®” 1002D								
其他的成分 (质量份)								
• DCMU99								
活性的摩尔数/环氧基的摩尔数	1.8	1.8	1.7	1.5	1.2	1.5	1.5	1.1
除 [D] 以外的环氧树脂组合物中的热塑性树脂 [B] 含量 (质量%)	11	8	9	10	12	12	8	35
树脂固化物特性								
• DSC 固化度 (%)	100	97	100	100	98	100	98	98
• 相结构	单相	450 nm 海岛结构	单相	单相	单相	单相	300 nm 海岛结构	100 nm 海岛结构
• 弯曲变形量 (mm)	6.2	6.6	5.8	6.9	7.5	6.7	6.1	8.1
• 玻璃化转变温度 X (°C)	173	161	182	179	185	182	175	164
• 橡胶态弹性模量 Y (MPa)	2.8	3.0	7.1	4.8	5.9	4.0	5.3	3.5
• 式 (1) : $0.19X^{\circ}C-31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X^{\circ}C-27$	$1.4 \leq Y \leq 5.9$	$-0.9 \leq Y \leq 3.6$	$3.1 \leq Y \leq 7.6$	$2.5 \leq Y \leq 7.0$	$3.7 \leq Y \leq 8.2$	$3.1 \leq Y \leq 7.6$	$1.8 \leq Y \leq 6.3$	$-0.3 \leq Y \leq 4.2$
碳纤维增强复合材料特性								
• Gic (J/m <sup>2</sup> )	480	430	490	540	570	530	500	620
• 0°压缩强度 (25°C) (MPa)	1630	1510	1680	1650	1670	1640	1570	1540
• 0°压缩强度 (140°C) (MPa)	1240	1180	1360	1240	1480	1290	1230	1250

[0176]

[表 1-2]

【表 1-2】

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
脲型环氧树脂 [A] (质量份)								
• “Sumitepoxy®” ELM434			40	70	30	30	30	
• TG3DAS		40						
• “Araldite®” MY0510		40			50	50		
• “Araldite®” MY0600	50							40
• GAN				30	20	20		
• PEGAN								
• “Denscol®” Ex-731								
[A] 以外的环氧树脂 (质量份)								
• “EPON®” 825	25							
• “EPICLON®” 830	25	20	60				70	60
热塑性树脂 [B] (质量份)								
• “Sumikacex®” PESS003P								
• “Virantage®” VW-10700RP	42	17	53	33	42	40	39	68
• “Virantage®” VW-30500RP								
• “Plenochito®” YP-50								
芳香族胺 [C] (质量份)								
• 3,3'-DDDS	67	52	58	59	69	58	76	60
• 4,4'-DDDS								
[C] 以外的固化剂 (质量份)								
• DICY7								
热塑性粒子 [D] (质量份)								
• “Grlamid®” TR-55 粒子	31		31	28	31	29		
• “Orgasol®” 1002D		25						
其他成分 (质量份)								
• DCMU99								
活性氢的摩尔数/环氧基的摩尔数	1.4	1.1	1.4	1.3	1.3	1.1	2.0	1.3
除 [D] 以外的环氧树脂组合物中的热塑性树脂 [B] 含量 (质量%)	20	10	25	17	20	20	18	30
树脂固化物特性								
• DSC 固化度 (%)	100	96	100	100	100	100	100	100
• 相结构	单一相	单一相	单一相	单一相	单一相	200 nm 畴高结构	单一相	单一相
• 弯曲变形量 (mm)	7.9	5.8	8.2	7.0	6.3	5.5	5.6	8.8
• 玻璃化转变温度 X (°C)	186	194	180	204	195	190	163	179
• 橡胶态弹性模量 Y (MPa)	5.1	9.4	5.4	8.3	6.8	8.8	1.9	5.7
• 式 (1) : $0.19X^{\circ}C - 31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X^{\circ}C - 27$	$3.8 \leq Y \leq 8.3$	$5.4 \leq Y \leq 9.9$	$2.7 \leq Y \leq 7.2$	$7.3 \leq Y \leq 11.8$	$5.6 \leq Y \leq 10.1$	$4.6 \leq Y \leq 9.1$	$-0.5 \leq Y \leq 4.0$	$2.5 \leq Y \leq 7.0$
碳纤维增强复合材料特性								
• G <sub>IC</sub> (J/m <sup>2</sup> )	590	540	630	540	600	580	320	440
• 0°压缩强度 (25°C) (MPa)	1650	1780	1620	1750	1700	1680	1610	1590
• 0°压缩强度 (140°C) (MPa)	1240	1400	1200	1520	1450	1460	1240	1150

[0177]

[表 2]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11
胺型环氧树脂 [A] (质量份)											
• "Sumitepoxy" ELM434		55					30	20		50	
• TG3DAS									40		
• "Araldite" MY0510			80	40	50	65	50				100
• "Araldite" MY0600									30		
• GAN							20				
• PEGAN									40		
• "Denacol" Ex-731										50	
[A] 以外的环氧树脂 (质量份)											
• "EPON" 825	70		20								
• "EPICLON" 830	30	45		60	50	35		50			
热塑性树脂 [B] (质量份)											
• "Sumikacel" PESS003P											
• "Viranage" VW-10700RFP	74		27	53	50	53	37	20		11	10
• "Viranage" VW-30500RFP											
• "Phenotohto" YP-50											117
芳香族胺 [C] (质量份)											
• 3,3'-DDS	72						48				
• 4,4'-DDS		45		46	49	53		81	49	45	75
[C] 以外的固化剂 (质量份)											
• DICV7			11								
热塑性粒子 [D] (质量份)											
• "Grilamid" TR-55 粒子	36	21	21	29	29	30	27	30	20		
• "Orgasol" 1002D											
其他成分 (质量份)											
• DCMU99			3								
活性氢的摩尔数/环氧基的摩尔数	2.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	2.2	1.2	1.1	1.2
除 [D] 以外的环氧树脂组合物中的热塑性树脂 [B] 含量 (质量%)	30	0	19	27	25	26	20	10	7	6	40
树脂固化物特性											
• DSC 固化度 (%)	100	99	97	99	98	97	100	-	98	97	94
• 相结构	单相	单相	单相	单相	单相	单相	700nm 海岛结构	-	单相	单相	海岛结构
• 弯曲变形量 (mm)	12.0	2.5	3.2	4.9	4.5	4.0	4.2	-	4.6	4.0	3.9
• 玻璃化转变温度 X (°C)	130	178	188	167	175	190	180	-	170	173	169
• 橡胶状态弹性模量 Y (MPa)	2.2	11.2	12.3	9.9	11.4	14.2	12.2	-	7.7	9.7	8.2
• 式 (1) : $0.19X^2C - 31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X^2C - 27$	-6.8	$Y \leq 2.3$	$2.3 \leq Y \leq 6.8$	$4.2 \leq Y \leq 8.7$	$1.8 \leq Y \leq 6.3$	$4.6 \leq Y \leq 9.1$	$2.7 \leq Y \leq 7.2$	-	$0.8 \leq Y \leq 5.3$	$1.4 \leq Y \leq 5.9$	$0.6 \leq Y \leq 5.1$
碳纤维增强复合材料特性											
• G <sub>IC</sub> (J/m)	730	260	290	420	400	390	530	-	260	170	360
• 0°压缩强度 (25°C) (MPa)	1420	1830	1590	1620	1630	1660	1560	-	1690	1630	1650
• 0°压缩强度 (140°C) (MPa)	850	1380	1210	1120	1130	1140	1370	-	1350	1140	1240

[0178] 由实施例1~16与比较例1~11的比较可知,本发明的树脂固化物具有树脂伸长率、耐热性,并且,纤维增强复合材料的G<sub>IC</sub>、高温下的0°压缩强度优异。

[0179] 由实施例1~16与比较例1的比较可知,在虽然配合有规定量的热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]、且[C]中含有的活性氢的摩尔数为环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05~2.0倍、但未配合胺型环氧树脂[A]的情况下,玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量的关系不满足 $0.19X/^{\circ}\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^{\circ}\text{C}-27$ (式中,X表示玻璃化转变温度( $^{\circ}\text{C}$ ),Y表示橡胶状态弹性模量(MPa。)),因此,尤其是纤维增强复合材料的高温下的 $0^{\circ}$ 压缩强度降低。

[0180] 由实施例1~16与比较例2的比较可知,在配合有胺型环氧树脂[A]、芳香族胺[C]、且[C]中含有的活性氢的摩尔数为环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05~2.0倍、但未配合规定量的热塑性树脂[B]的情况下,玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量的关系不满足 $0.19X/^{\circ}\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^{\circ}\text{C}-27$ (式中,X表示玻璃化转变温度( $^{\circ}\text{C}$ ),Y表示橡胶状态弹性模量(MPa。)),因此,尤其是纤维增强复合材料的 $G_{IC}$ 降低。

[0181] 由实施例1~16与比较例3的比较可知,在虽然配合有胺型环氧树脂[A]、规定量的热塑性树脂[B]、但未配合芳香族胺[C]的情况下,玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量的关系不满足 $0.19X/^{\circ}\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^{\circ}\text{C}-27$ (式中,X表示玻璃化转变温度( $^{\circ}\text{C}$ ),Y表示橡胶状态弹性模量(MPa。)),因此,尤其是纤维增强复合材料的 $G_{IC}$ 降低。

[0182] 由实施例6与比较例4~6的比较可知,在虽然配合有胺型环氧树脂[A]、规定量的热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]、但[C]中含有的活性氢的摩尔数未达到环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05倍以上、相分离结构为单一相结构的情况下,玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量的关系不满足 $0.19X/^{\circ}\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^{\circ}\text{C}-27$ (式中,X表示玻璃化转变温度( $^{\circ}\text{C}$ ),Y表示橡胶状态弹性模量(MPa。)),因此,尤其是纤维增强复合材料的 $G_{IC}$ 降低。

[0183] 由实施例13、14与比较例7的比较可知,在虽然配合有胺型环氧树脂[A]、规定量的热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]、但[C]中含有的活性氢的摩尔数未达到环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05倍以上、相分离结构为500nm以上的情况下,玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量的关系不满足 $0.19X/^{\circ}\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^{\circ}\text{C}-27$ (式中,X表示玻璃化转变温度( $^{\circ}\text{C}$ ),Y表示橡胶状态弹性模量(MPa。)),因此,纤维增强复合材料的 $G_{IC}$ 和常温下的 $0^{\circ}$ 压缩强度降低。

[0184] 由实施例1~16与比较例8的比较可知,在配合有胺型环氧树脂[A]、规定量的热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]、但[C]中含有的活性氢的摩尔数未满足环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的2.0倍以下的情况下,环氧树脂组合物的粘度变得过高,无法制备环氧树脂组合物。

[0185] 由实施例1~16与比较例9~10的比较可知,在配合有胺型环氧树脂[A]、热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]、且[C]中含有的活性氢的摩尔数满足环氧树脂组合物总体中含有的环氧基的摩尔数的1.05~2.0倍、但环氧树脂组合物中未以8~40质量%的范围含有[B]的情况下,玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量的关系不满足 $0.19X/^{\circ}\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^{\circ}\text{C}-27$ (式中,X表示玻璃化转变温度( $^{\circ}\text{C}$ ),Y表示橡胶状态弹性模量(MPa。)),因此,尤其是纤维增强复合材料的 $G_{IC}$ 降低。

[0186] 由实施例16与比较例11的比较可知,在配合有胺型环氧树脂[A]、规定量的热塑性树脂[B]、芳香族胺[C]、且[C]中含有的活性氢的摩尔数满足环氧树脂组合物总体中含有的

环氧基的摩尔数的1.05~2.0倍、但[A]、[B]、[C]形成1 $\mu$ m的粗大的海岛结构的情况下,玻璃化转变温度与橡胶状态弹性模量的关系不满足 $0.19X/^{\circ}\text{C}-31.5\leq Y/\text{MPa}\leq 0.19X/^{\circ}\text{C}-27$ (式中,X表示玻璃化转变温度( $^{\circ}\text{C}$ ),Y表示橡胶状态弹性模量(MPa)),因此,纤维增强复合材料的 $G_{IC}$ 降低。

[0187] 产业上的可利用性

[0188] 根据本发明,可以得到树脂伸长率和耐热性提高的环氧树脂组合物。此外,通过该环氧树脂组合物而得到的纤维增强复合材料由于压缩强度和层间韧性等机械强度优异,因此特别适用于结构材料。例如,在航空航天用途中适合用于主翼、尾翼和横梁等航空器一次结构材料用途、折板、副翼、飞机引擎罩、整流罩及内饰材料等二次结构材用途、火箭发动机壳体 and 人造卫星结构材料用途等。另外,在一般产业用途中,适合用于汽车、船舶及铁路用车等移动物体的结构材料、传动轴、板弹簧、风车叶片、各种涡轮、压力容器、飞轮、制纸用辊、屋顶材料、电缆、钢筋、和修复加固材料等土木·建筑材料用途等。此外,在运动用途中,适合用于高尔夫球杆、钓鱼竿、网球、羽毛球及壁球等的球拍用途、曲棍球等的球棒用途、及滑雪杖用途等。