



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101426830 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 21

(21) 申请号 200780014731. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 04. 24

C08G 59/56 (2006. 01)

C08J 5/24 (2006. 01)

(30) 优先权数据

120707/2006 2006. 04. 25 JP

120704/2006 2006. 04. 25 JP

120706/2006 2006. 04. 25 JP

(56) 对比文件

US 6596373 B1, 2003. 07. 22, 说明书第 3 栏至 8 栏.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

审查员 涂赤枫

2008. 10. 24

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2007/058882 2007. 04. 24

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/125929 JA 2007. 11. 08

(73) 专利权人 横滨橡胶株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高坂崇 岩田充宏 伊藤友裕

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

纤维强化复合材料用环氧树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,其作为预浸料用基体树脂可以在保持的机械特性的同时,提高粘性的保存稳定性。其特征在于,相对于环氧树脂 (A) 100 重量份,配合了选自脂肪族多胺、脂环族多胺、或芳香族多胺中的胺系固化剂 (B) 25 ~ 50 重量份、和熔点为 150℃ 以上的有机酸二酰肼化合物 (C) 1 ~ 20 重量份。

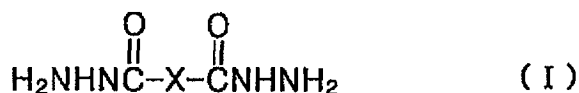
1. 一种纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,相对于环氧树脂 (A) 100 重量份,配合了选自脂肪族多胺、脂环族多胺、或芳香族多胺中的胺系固化剂 (B) 25 ~ 50 重量份、和熔点为 150℃ 以上的有机酸二酰肼化合物 (C) 1 ~ 20 重量份,且该组合物含有在常温下为固体的热固性树脂 (E),该热固性树脂 (E) 以粒状分散,并且该热固性树脂 (E) 在小于 90℃ 的温度下在环氧树脂 (A) 中溶解不完全、且软化点为 120℃ 以上,所述环氧树脂组合物在固化后按照 ASTM D5045-91 测定的破坏韧性值是 $1.8\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物含有双氰胺 (D),同时所述有机酸二酰肼化合物 (C) 以粒状分散。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,还含有热塑性树脂 (F)。

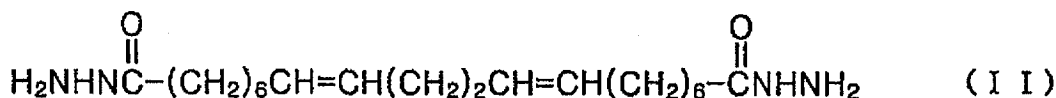
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述有机酸二酰肼化合物 (C) 是二元酸二酰肼。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述有机酸二酰肼化合物 (C) 是下式 (I) 所示的羧酸二酰肼化合物,



上式中, X 表示苯基或碳原子数为 2 ~ 18 的脂肪烃基。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述有机酸二酰肼化合物 (C) 是下式 (II) 所示的羧酸二酰肼化合物。



7. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述有机酸二酰肼化合物 (C) 的平均粒径是 100 μm 以下。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述胺系固化剂 (B) 是 3,3'-二氨基二苯基砜和 / 或 4,4'-二氨基二苯基砜。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述热固性树脂 (E) 含有选自在温度 90℃ 以下在所述环氧树脂中不完全溶解且常温为固体的环氧树脂、双马来酰亚胺系树脂和异氰酸酯系树脂中的至少一种。

10. 根据权利要求 3 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述热塑性树脂 (F) 是聚醚砜树脂或聚醚酰亚胺树脂。

11. 根据权利要求 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,相对于所述环氧树脂 (A) 100 重量份,以 1 ~ 5 重量份的配合比例含有所述双氰胺 (D)。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,相对于所述环氧树脂 (A) 100 重量份,以 1 ~ 20 重量份的配合比例含有所述热固性树脂 (E)。

13. 根据权利要求 3 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,相对于所述环氧树脂 (A) 100 重量份,以 20 ~ 60 重量份的配合比例含有所述热塑性树脂 (F)。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,通过在升温速度 2℃ / 分钟下的动态粘弹性测定而得到的所述环氧树脂组合物的最低粘度是 10 ~

150Pa·s。

15. 一种纤维强化复合材料用环氧树脂组合物的制造方法,是权利要求 3、10 或 13 所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物的制造方法,在 95 ~ 150℃下将所述热塑性树脂 (F) 溶解在所述环氧树脂 (A) 中制成混合树脂,然后冷却至 60 ~ 90℃,在该混合树脂中添加包含所述胺系固化剂 (B) 和有机酸二酰肼化合物 (C) 的其它配合成分。

16. 一种纤维强化预浸料,是以权利要求 1 ~ 14 的任一项所述的环氧树脂组合物为基体树脂,与强化纤维复合而成的。

17. 根据权利要求 16 所述的纤维强化预浸料,所述基体树脂的含量是 30 ~ 50 重量%。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的纤维强化预浸料,所述强化纤维是碳纤维。

19. 一种蜂窝夹芯板,叠层有权利要求 16 ~ 18 的任一项所述的纤维强化预浸料和蜂窝芯。

20. 根据权利要求 19 所述的蜂窝夹芯板,所述蜂窝芯是选自芳族聚酰胺蜂窝、铝蜂窝、纸蜂窝、和玻璃蜂窝中的任一种。

纤维强化复合材料用环氧树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,更详细地说,涉及适合作为蜂窝板的面板用自接合性预浸料 (prepreg) 的基体树脂的环氧树脂组合物。

背景技术

[0002] 以环氧树脂组合物为基体树脂的纤维强化复合材料,由于其优异的力学物性等而被广泛用于飞机、汽车等产业用途中。特别是对于飞机用结构材料和内装材而言,从轻量化的观点来考虑,作为蜂窝板的面板使用纤维强化复合材料的实例增多。作为其基体树脂,大多使用以环氧树脂和胺系固化剂为主体的树脂组合物,其固化物具有韧性高,热变形温度高等特性。但随着复合材料用途的扩大,逐渐强烈要求发挥更高的机械特性。

[0003] 作为对策之一,专利文献 1 提出了通过在环氧树脂组合物中添加双氰胺作为固化剂,来提高层间剪切强度和弯曲强度的方案。但在使用双氰胺时,在升温过程中双氰胺容易溶解在环氧树脂中,与环氧树脂的反应活性变高,所以存在下述问题,即在制作树脂薄膜时或预浸料浸渗时,温度升高容易促进与环氧树脂的固化反应,使树脂组合物的粘度持续升高的问题。另外还存在下述问题,即将预浸料在作业环境下保管时,固化反应进行,容易失去预浸料的粘性和悬垂性等。

[0004] 另一方面人们追求:为了使蜂窝板进一步轻量化,并降低成型成本,在欲使纤维强化复合材料的预浸料与蜂窝芯接合时,不使用薄膜接合剂,而直接接合的自接合技术。

[0005] 但要不使用薄膜接合剂,需要提高预浸料的基体树脂的自接合强度,而要提高自接合强度,重要的是提高在蜂窝芯与预浸料的接合面上形成的芯皮粘合的形状和强度。芯皮粘合的强度受基体树脂的固化物的韧性影响,芯皮粘合的形状与加热固化时的基体树脂的粘度非常相关,最低粘度越高,得到的形状就越好。即,如果不使树脂固化物的韧性和加热固化时的树脂粘度合适,就不能由芯皮粘合得到充分的接合强度。

[0006] 另外,在预浸料的加热固化前,优选基体树脂粘度低的一方。这时由于,如果在处理预浸料的常温区域中的树脂粘度低,则可以保持良好的粘性和悬垂性,另外,在预浸料浸渗前的树脂薄膜制作工序中,如果在温度 60 ~ 90℃左右的范围内树脂粘度低,则可以提高预浸料的生产效率的缘故。

[0007] 在专利文献 2 中,通过作为预浸料的基体树脂的环氧树脂组合物的固化剂同时使用胺系固化剂和双氰胺,可以在与蜂窝芯直接接合时形成强度良好的芯皮粘合,提高接合强度。但在将这样的胺系固化剂与双氰胺并用时,如上所述,与环氧树脂的反应活性变高,所以存在下述问题,即,如果温度升高一定程度,则与环氧树脂容易发生固化反应,例如,在树脂薄膜的制作时,树脂粘度连续升高,所以预浸料的生产效率降低。另外,在作业环境下保管预浸料时,固化反应进行会造成预浸料的粘性和悬垂性容易失去的问题。另外,该基体树脂,尽管可以一定程度改进树脂固化物的韧性,但在使蜂窝与预浸料直接接合的情况中,为了提高形成的芯皮粘合的强度而提高的韧性不充分,机械特性不充分。

[0008] 专利文献 1:日本特开平 2-51538 号公报

[0009] 专利文献 2 : 日本特开昭 58-83022 号公报

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,其可以在保持作为预浸料用基体树脂的机械特性的同时,提高粘性的保存稳定性。另外,还提供一种纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,其可在提高自接合强度的同时,提高预浸料的生产性和保存稳定性。

[0011] 实现上述目的的本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,其特征在于,相对于环氧树脂 (A) 100 重量份,配合了选自脂肪族多胺、脂环族多胺、或芳香族多胺中的胺系固化剂 (B) 25 ~ 50 重量份、和熔点为 150℃ 以上的有机酸二酰肼化合物 (C) 1 ~ 20 重量份。

[0012] 所述环氧树脂组合物含有双氰胺 (D),同时所述有机酸二酰肼化合物 (C) 以粒状分散在环氧树脂组合物中。

[0013] 另外,所述环氧树脂组合物含有在常温下为固体的热固性树脂 (E),该热固性树脂 (E) 以粒状分散在其中。

[0014] 本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,通过在环氧树脂 (A) 和胺系固化剂 (B) 中添加熔点为 150℃ 以上的有机酸二酰肼化合物 (C) 来代替双氰胺,在升温过程中环氧树脂变得不易溶解,不与环氧树脂发生固化反应,粘度的稳定性高,在制成预浸料时可以在常温下长期保持粘性和悬垂性,且树脂固化物的机械特性也与使用双氰胺的情况相同。

[0015] 另外,在要一起使用双氰胺 (D) 的情况中,由于有机酸二酰肼化合物 (C) 的熔点为 150℃ 以上,比双氰胺 (D)、胺系固化剂 (B) 的熔点高,所以有机酸二酰肼化合物 (C) 可以以粒状非溶解的方式分散,由此阻碍了加热固化前双氰胺 (D) 与环氧树脂 (A) 的固化反应,因此,可以提高预浸料浸渗前的制作树脂薄膜时的生产性,另外还可以提高预浸料在常温保存的稳定性。

[0016] 另一方面,在预浸料的加热固化中以高温加热时,有机酸二酰肼化合物 (C) 溶解,胺系固化剂 (B) 和双氰胺 (D) 与环氧树脂 (A) 的固化反应开始,由此使树脂最低粘度增加,得到良好形状的芯皮粘合,同时可以提高树脂固化物的韧性。因此,在预浸料的基体树脂中使用,可以提高预浸料的自接合强度。

具体实施方式

[0017] 对于本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物而言,对环氧树脂 (A) 没有特别限定,可以使用缩水甘油基醚型环氧树脂、缩水甘油基酯型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂等,另外,还可以使用尿烷改性环氧树脂、橡胶改性环氧树脂、醇酸改性环氧树脂等。其中,优选缩水甘油基醚型环氧树脂、或缩水甘油基胺型环氧树脂。对环氧树脂的官能团的数目没有特殊限定,优选为 2 ~ 5 个,更优选为 2 ~ 3 个。

[0018] 这些环氧树脂,具体地讲,作为缩水甘油基醚型环氧树脂,可以优选列举出双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、苯酚线型酚醛清漆型环氧树脂、甲酚线型酚醛清漆型环氧树脂、间苯二酚线型酚醛清漆型环氧树脂等,作为缩水甘油基胺型环氧树脂,可以优选列举出四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基对氨基苯酚、三缩水

甘油基氨基甲酚、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷树脂、四缩水甘油基间二甲苯胺树脂、N,N-二氨基甲酚树脂、和其它各种改性的环氧树脂、结晶性环氧树脂等。通过这些环氧树脂单独或2种以上组合使用,可以确保基体树脂所要求的韧性、耐热性等机械特性,同时可以调节预浸料的粘性和悬垂性。

[0019] 胺系固化剂(B)选自脂肪族多胺、脂环族多胺、或芳香族多胺,优选芳香族多胺。作为芳香族多胺,优选二氨基二苯基砒、二氨基二苯基甲烷、间苯二甲胺、间苯二胺等,从提高固化物的耐热性的观点来看,特别优选二氨基二苯基砒。其中更特别优选3,3'-二氨基二苯基砒和4,4'-二氨基二苯基砒。这些胺系固化剂(B)可以2种以上组合使用。

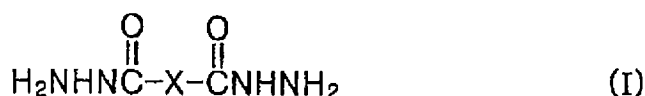
[0020] 胺系固化剂(B)的配合量,相对于环氧树脂(A)100重量份,25~50重量份较好,优选30~45重量份。通过使胺系固化剂(B)的配合量在该范围内,可以充分确保树脂固化物的机械特性,特别是强度、韧性、耐热性等物性。

[0021] 本发明的环氧树脂组合物,在环氧树脂(A)和胺系固化剂(B)中还以粒状配合了作为活性氢型的潜性固化剂的有机酸二酰肼化合物(C)。作为有机酸二酰肼化合物(C),熔点为150℃以上的较好,优选熔点为160~200℃的。通过使熔点为150℃以上,可以使热稳定性优异,在树脂温度60~90℃左右下进行涂布作业和在常温保管中,可以抑制与环氧树脂发生固化反应。也就是说,即使在涂布作业长时间处于60~90℃的树脂温度状态,也可以控制树脂粘度增加。例如,即使在供给罐或涂布辊的树脂库(dam)内,使树脂温度为60~90℃1~2小时,其间也可以将树脂粘度的增加控制在较低程度,容易从供给罐中排出,并且在不更改涂布辊的工作条件下制作出树脂薄膜。

[0022] 有机酸二酰肼化合物熔点高达150℃以上,由于在低温下难以在环氧树脂中溶解,所以优选使用粒状的。通过使用粒状的有机酸二酰肼化合物,在加热固化时容易升温,在达到一定温度时,容易溶解在环氧树脂中进行固化反应。有机酸二酰肼化合物(C)的粒子,平均粒径优选为100μm以下,更优选为5~50μm。如果使平均粒径为100μm以下,则加热固化时容易升温,达到一定温度时容易溶解在环氧树脂中,所以优选。平均粒径为100μm以下的细微粒子,可以适宜地从市售品中得到。进而,要得到细微粒子,优选通过冲击粉碎法、喷雾干燥法来细微化。另外,在本发明中,“平均粒径”是测定粉碎后的粒子的粒径和粒度分布,将它们的值按照重量平均来计算从而得到的值。

[0023] 有机酸二酰肼化合物(C)优选是羧酸二酰肼化合物或二元酸二酰肼化合物,更优选羧酸二酰肼化合物。羧酸二酰肼化合物是下式(I)所示的化合物较好。

[0024]

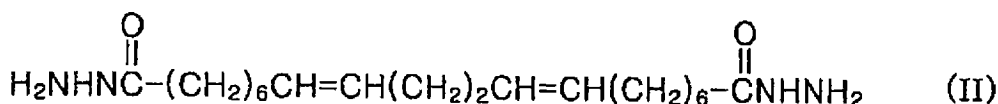


[0025] 上式(I)中,X表示苯基或碳原子数为2~18的脂肪烃基。脂肪烃基是由饱和烃或不饱和烃形成的基团,另外,可以是直链状、支链状或脂环式中的任一种。

[0026] 作为这样的有机酸二酰肼化合物,可以优选列举出己二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、癸二酸二酰肼、十二烷二酸二酰肼和十八烷二烯-二碳酰肼等。

[0027] 其中,有机酸二酰肼化合物(C)优选是下式(II)所示的羧酸二酰肼化合物。

[0028]



[0029] 有机酸二酰肼化合物 (C), 相对于环氧树脂 (A) 100 重量份, 配合 1 ~ 20 重量份较好, 优选配合 3 ~ 10 重量份。通过设定配合量为 1 重量份以上, 可以得到提高树脂固化物的力学物性的效果, 通过设定为 20 重量份以下, 在热固化时可以切实地在环氧树脂中溶解, 从而可以使加热固化时的最低粘度合适。

[0030] 本发明的环氧树脂组合物, 在不使用双氰胺时使用作为活性氢型潜性固化剂的有机酸二酰肼化合物 (C), 所以可以在使得到的树脂固化物的力学特性、特别是韧性和耐热性不降低的情况下得到同等水平优异的力学特性。因此, 在作为预浸料的基体树脂使用时, 可以提高芯皮粘合的强度, 提高与蜂窝芯的接合强度。

[0031] 本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物以上述 (A) ~ (C) 成分为必须成分, 在不损害本发明的效果的范围内还可以含有双氰胺 (D)。

[0032] 双氰胺 (D), 由于反应活性高, 固化后的物性优异, 所以适于作为预浸料用的环氧树脂组合物的固化剂使用。但由于容易在进行加热固化前与环氧树脂进行固化反应, 所以通过使之与有机酸二酰肼化合物 (C) 粒子共存, 可以抑制加热前的固化反应。

[0033] 熔点在 150℃ 以上的有机酸二酰肼化合物 (C), 对加热固化前的环氧树脂 (A) 与双氰胺 (D) 的固化反应的阻碍性质优异。因此, 可以抑制加热固化前的双氰胺 (D) 的固化反应进行, 抑制树脂粘度上升, 抑制在常温保存预浸料时粘性降低。例如, 如果是在与双氰胺 (D) 一起存在的情况下, 即使在涂布作业时树脂温度长时间为 60 ~ 90℃ 的状态, 也可抑制树脂粘度的增加, 即使在供给罐或涂布辊的树脂库中放置 1 ~ 2 小时, 也可以将树脂粘度的增加控制在较低水平, 易于从供给罐排出, 且可以在不大幅改变涂布辊的工作条件的情况下制作出树脂薄膜。

[0034] 双氰胺 (D), 相对于环氧树脂 (A) 100 重量份, 优选配合 1 ~ 5 重量份, 更优选 1 ~ 3 重量份的双氰胺 (D)。通过使双氰胺 (D) 的配合量为 1 重量份以上, 可以得到树脂固化物的机械特性充分提高的效果, 通过使之成为 5 重量份以下, 可以使热固化工序前的固化反应不易发生。

[0035] 另外, 在加热固化时对环氧树脂组合物进行加热, 有机酸二酰肼化合物 (C) 开始溶解时, 胺系固化剂 (B) 和双氰胺 (D) 与环氧树脂 (A) 开始固化反应, 所以可以增加加热固化时树脂组合物的最低粘度, 使芯皮粘合形状良好, 同时提高树脂固化物的韧性。

[0036] 本发明的环氧树脂组合物, 含有常温下为固体的热固性树脂 (E), 并且使该热固性树脂 (E) 以粒状分散较好。通过使常温下为固体的热固性树脂 (E) 在没有达到一定温度时, 其粒子在环氧树脂 (A) 中溶解不完全, 当达到一定温度时, 均匀溶解, 可以使环氧树脂组合物的粘度合适, 形成良好的芯皮粘合。

[0037] 另外, 通过添加热固性树脂 (E) 的粒子, 在配合后述的热塑性树脂 (F) 时, 可以降低其配合量, 所以可以降低加热固化工序前的树脂组合物的粘度, 提高预浸料的粘性和悬垂性, 得到优异的操作性。进而, 在添加热固性树脂 (E) 粒子时, 与以不溶解的方式仅配合热塑性树脂粒子的情况相比, 环氧树脂组合物的韧性提高效果优异, 所以可以改善芯皮粘合的强度, 进一步提高与蜂窝芯的接合强度, 提高自接合性。

[0038] 常温下为固体的热固性树脂 (E) 粒子, 优选在温度小于 90℃、更优选在 60 ~ 90℃

下在环氧树脂 (A) 中溶解不完全,并且软化点优选在 120℃ 以上,更优选为 130 ~ 160℃。另外,软化点是依据 JISK-7234 测得的值。

[0039] 在本发明中,对热固性树脂 (E) 粒子的种类没有特别限定,优选例如常温为固体的环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、异氰酸酯树脂、酚树脂、不饱和聚酯树脂、或乙烯基酯树脂,特别优选常温下为固体的环氧树脂、双马来酰亚胺系或异氰酸酯系树脂。在常温下为固体的环氧树脂,可以通过例如对双酚 A 型环氧树脂进行精制以提高纯度,同时提高其分子量来调制,常温变成具有结晶性的固体,具有提高软化点,改善预浸料的操作性,同时改善表面凹凸的效果。

[0040] 另外,热固性树脂 (E) 粒子,其粒径优选为 100 μm 以下,更优选为 5 ~ 50 μm。通过使热固性树脂 (E) 粒子的粒径在这样的范围内,可以在加热固化工序中在达到一定温度时均匀溶解,所以可以调节环氧树脂组合物的粘度至合适。另外,热固性树脂 (E) 粒子的调制方法和粒径的测定方法,与上述有机酸二酞肼化合物 (C) 粒子同样,以粉碎来调制并测定。

[0041] 本发明的环氧树脂组合物,相对于环氧树脂 (A) 100 重量份,优选以 2 ~ 20 重量份,更优选 5 ~ 15 重量份的配合比例含有热固性树脂 (E)。通过使热固性树脂 (E) 的配合量为 2 重量份以上,可以将环氧树脂组合物的粘度调节至合适,得到提高树脂固化物韧性的效果。通过设定为 20 重量份以下,可以使预浸料具有适度的硬度,提高粘性和悬垂性,所以优选。

[0042] 本发明的环氧树脂组合物,含有热塑性树脂 (F) 较好。这是由于,通过使热塑性树脂 (F) 溶解在环氧树脂 (A) 中,可以调节环氧树脂组合物的粘度,增加加热固化时树脂组合物的最低粘度,形成良好形状的芯皮粘合,同时提高树脂固化物的韧性的缘故。因此,热塑性树脂 (F) 优选在温度 90℃ 以上,更优选 95℃ ~ 150℃ 下可溶解在环氧树脂 (A) 中。通过在这样的温度范围内溶解,可以容易且均匀的溶解,进行搅拌混合。

[0043] 对热塑性树脂 (F) 的种类没有特别限定,优选选自聚醚砜树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚醚树脂、聚酯树脂、聚砜树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚丙烯酸酯树脂、聚芳醚树脂、聚苯醚树脂、和聚醚醚酮树脂中的 1 种以上。热塑性树脂 (F) 尤其优选聚醚砜树脂、或聚醚酰亚胺树脂,它们与环氧树脂成分的相容性或亲和性比其它热塑性树脂高,提高树脂固化物韧性的效果好。

[0044] 热塑性树脂 (F) 优选使用粒状的,其粒径优选为 200 μm 以下,更优选为 5 ~ 100 μm。通过使用具有这样粒径的细微粒子的热塑性树脂,在配合到环氧树脂中时可以防止大粒子不能全部溶解而残留,使粒子迅速均匀溶解,所以可以提高树脂组合物的粘度特性和韧性。即,细微粒子的粒径设定为 200 μm 以下时,可以均匀溶解在环氧树脂 (A) 中,得到提高树脂组合物的物性、特别是韧性的效果。热塑性树脂 (F) 的粒子的调制方法和粒径的测定方法,与上述有机酸二酞肼化合物 (C) 的粒子同样,以粉碎来调制并测定。

[0045] 本发明的环氧树脂组合物,相对于环氧树脂 (A) 100 重量份,优选以 20 ~ 60 重量份,更优选 30 ~ 50 重量份的配合比例含有热塑性树脂 (F)。通过使热塑性树脂 (F) 的配合量在 20 ~ 60 重量份的范围内,可以将环氧树脂组合物的粘度调节至合适,通过设定为 60 重量份以下,可以提高粘性和悬垂性。

[0046] 本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,上述 (A) ~ (C) 是必须成分,并任

意配合了 (D) ~ (F) 成分,在无损本发明的效果的范围内,还可以根据需要配合除了上述 (A) ~ (F) 成分以外的公知的固化剂、热固性树脂的粒子、粘度调节剂、填充剂、稳定剂、阻燃剂、颜料等各种添加剂。

[0047] 本发明的环氧树脂组合物,通过在升温速度 $2^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$ 下进行的动态粘弹性测定得到的最低粘度优选是 $10 \sim 150\text{Pa} \cdot \text{s}$,更优选为 $20 \sim 150\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。使动态粘弹性测定的最低粘度处于上述范围内,对于提高预浸料的生产性和自接合性是重要的,最低粘度为 $10\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上时,可以形成良好的芯皮粘合,提高自接合性,为 $150\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下时,可以在保持芯皮粘合形成性的同时,使树脂组合物在预浸料制造时容易浸渗到强化纤维中。另外,本发明中通过动态粘弹性测定得到的最低粘度,是指以 $2^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 的升温速度使温度从 25°C 升温至 200°C 时,频率 $10\text{rad} / \text{秒}$,变形 1% 的动态粘弹性测定中的复粘度的最低值。

[0048] 本发明的环氧树脂组合物,固化后的树脂固化物的破坏韧性值是依据 ASTM D5045-91 测定的破坏韧性值,优选为 $1.8\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 以上,更优选为 $1.8 \sim 2.5\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 。树脂固化物的破坏韧性值在 $1.8\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 以上时,可以提高芯皮粘合部分的强度,在面板(预浸料)与蜂窝芯接合后的剥离试验中蜂窝芯材料开始出现部分破裂那样程度地,提高剥离强度。

[0049] 另外,本发明的环氧树脂组合物,其特征在于,在制作树脂薄膜的涂布作业时即使长时间处在 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 的树脂温度状态下,树脂粘度变化仍然小。例如,在处于树脂温度 75°C 的状态下 2 小时中的粘度变化量优选为 $150\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,更优选为 $100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,进而优选为 $70\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,特别优选为 $55\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下。粘度变化量为 $150\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下时,即使在供给罐或涂布辊的树脂库中长时间停留的情况中,树脂粘度变化仍然小,所以使后续的从供给罐排出变得容易,在不需大幅改变涂布辊的工作条件的情况下制作树脂薄膜。另外,粘度的变化是在动态粘弹性测定中,在温度 75°C 的固定条件下,测定频率 $10\text{rad} / \text{秒}$ 、变形 1% 的复粘度的经时变化,从而求出的粘度变化量。

[0050] 进而,本发明的环氧树脂组合物,加热固化时的反应开始温度优选为 100°C 以上,更优选高达 $110 \sim 145^{\circ}\text{C}$,此时加热固化前的热稳定性优异,可以抑制固化反应过程中树脂粘度增加。具体地讲,通过差示扫描热量测定(DSC)的反应开始温度变高,在通常的涂布作业时的树脂温度($60 \sim 90^{\circ}\text{C}$)或常温下保管时可以抑制固化反应进行。另外,加热固化时的反应开始温度是使用 DSC 以 $10^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$ 的升温速度测定的反应开始温度,即散热峰开始升高处与基线的交点温度。

[0051] 对本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物的制造方法没有特别限定,可以将环氧树脂(A)优选在温度 $95 \sim 150^{\circ}\text{C}$,更优选在温度 $100 \sim 125^{\circ}\text{C}$ 下混合搅拌成树脂溶液。此时,在配合热塑性树脂(F)的情况中,优选添加热塑性树脂(F),并使其溶解,形成混合树脂。然后将该混合树脂优选冷却至温度 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$,更优选 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$,然后向该混合树脂中添加包括胺系固化剂(B)和有机酸二酰肼化合物(C)的其它配合成分,具体地讲是添加胺系固化剂(B)、有机酸二酰肼化合物(C),和根据需要的双氰胺(D)和/或热固性树脂(E)的粒子,使它们均匀分散从而制造。

[0052] 具体地讲优选下述方法:使用温度设定在 $95 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的行星混合机,使环氧树脂(A),优选与热塑性树脂(F)一起搅拌混合约 $0.5 \sim 3$ 小时,直至均匀切实地溶解。然后,将该混合树脂冷至温度 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$,加入胺系固化剂(B)、有机酸二酰肼化合物(C),和根据需

要的双氰胺 (D) 和 / 或热固性树脂 (E) 的粒子, 均匀分散混合从而调制。

[0053] 本发明的纤维强化预浸料, 是以上述纤维强化复合材料用环氧树脂组合物为基体树脂, 将该基体树脂与强化纤维复合而成的。强化纤维可以优选列举出碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维等, 其中更优选碳纤维, 特别优选碳纤维织物。

[0054] 纤维强化预浸料, 其基体树脂的含量优选为 30 ~ 50 重量%, 更优选为 35 ~ 45 重量%。如果纤维强化预浸料中基体树脂的比例在这样的范围内, 则可以提高预浸料的自接合性, 同时提高操作性和外观品质, 进而充分发挥碳纤维强化复合材料的机械特性。

[0055] 制造纤维强化预浸料的方法, 优选热熔法, 即将本发明的环氧树脂组合物涂布在脱模纸上成薄膜状, 制成树脂薄膜, 然后叠层在强化纤维的上下两侧, 通过加热和加压使环氧树脂组合物浸渗到强化纤维中。这样得到的预浸料, 在操作环境和常温气氛下长期保存中稳定性优异, 粘性和悬垂性不降低。

[0056] 具体地讲, 由于本发明的纤维强化预浸料没有配合双氰胺、或减少了双氰胺的配合量, 而配合了熔点 150℃ 以上的有机酸二酰肼化合物 (C), 所以常温中保存稳定性优异。即, 在常温长期保存的情况中, 基体树脂的粘度增加小, 预浸料的粘性基本不变化。这里, 常温是指进行预浸料处理作业的环境的温度, 约为 10 ~ 35℃。本发明的环氧树脂组合物, 例如, 即使在温度 20℃ 的室温优选静置 10 天, 粘性也不恶化, 可以以良好状态保持预浸料刚制作后的优异粘性。

[0057] 将这样得到的纤维强化预浸料叠层在蜂窝芯的两个面上, 可以通过通常的高压釜成型或热压成型等热固化成型, 制造出纤维强化复合材料。得到的纤维强化复合材料不仅具有良好的芯皮粘合, 接合强度高, 而且具有优异的机械特性。

[0058] 本发明中使用的蜂窝芯优选是选自芳族聚酰胺蜂窝、铝蜂窝、纸蜂窝、和玻璃蜂窝中的任一种, 其中更优选芳族聚酰胺蜂窝。

[0059] 下面, 通过实施例来进一步说明本发明, 但本发明的范围并不受这些实施例限定。

[0060] 实施例

[0061] [实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 4]

[0062] 作为环氧树脂 (A)、胺系固化剂 (B)、有机酸二酰肼化合物 (C)、和任意成分双氰胺 (D)、热固性树脂 (E)、热塑性树脂 (F) 分别以表 1 和 2 所述的配合比例使用下述物质, 调制出环氧树脂组合物。首先, 使用温度设定在 125℃ 的行星混合机, 将环氧树脂 (A) 和热塑性树脂 (F) 的全部搅拌混合 75 分钟, 直至成为均匀树脂溶液。然后, 将该行星混合机的温度设定在 70℃, 在树脂温度变均匀时, 向该树脂溶液中加入胺系固化剂 (B)、有机酸二酰肼化合物 (C)、双氰胺 (D) 和热固性树脂 (E) 粒子的全部, 搅拌混合调制出环氧树脂组合物。

[0063] • 环氧树脂 (A)

[0064] 树脂 A-1 : N, N, 0- 三缩水甘油基 - 对氨基苯酚 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制 MY-0510)

[0065] 树脂 A-2 : 双酚 F 型环氧树脂 (ジヤパンエポキシレジン社制 エピコート -806)

[0066] • 胺系固化剂 (B)

[0067] 固化剂 B : 3, 3' - 二氨基二苯基砒 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制 ARADUR9719-1)

[0068] • 双氰胺 (D)

[0069] 固化剂 D:双氰胺 (ジヤパンエポキシレジン社制エピキュア DICY15)

[0070] • 有机酸二酰肼化合物 (C)

[0071] 固化剂 C-1:己二酸二酰肼化合物 (日本ファインケム社制 ADH) 熔点 177 ~ 184°C, 平均粒径 13 μm

[0072] 固化剂 C-2:十二烷二酸二酰肼 (日本ファインケム社制 N-12) 熔点 185 ~ 190°C, 平均粒径 9 μm

[0073] 固化剂 C-3:癸二酸二酰肼化合物 (日本ファインケム社制 SDH) 熔点 185 ~ 189°C, 平均粒径 21 μm

[0074] 固化剂 C-4:1,3-二(肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲 (味の素ファインテック社制 VDH) 熔点:118 ~ 124°C, 平均粒径 10 μm

[0075] 固化剂 C-5:7,11-十八烷二烯-1,18-二碳酰肼 (味の素ファインテック社制 UDH) 熔点:150 ~ 165°C, 平均粒径 20 μm

[0076] • 热固性树脂 (E)

[0077] 树脂 E:双酚 A 型环氧树脂 (东都化成社制 YD-020N), 软化点 135°C ~ 150°C, 经冲击粉碎得到的粒径为 100 μm 以下的细微粒子。

[0078] • 热塑性树脂 (F)

[0079] 树脂 F:聚醚砜树脂 (住友化学社制 スミカエクスル PES5003P), 经冲击粉碎得到的粒径为 100 μm 以下的细微粒子。

[0080] 使用下述方法, 分别对得到的 10 种环氧树脂组合物 (实施例 1 ~ 6、比较例 1 ~ 4) 评价环氧树脂组合物的粘度变化量、反应开始温度、粘性、和固化物的破坏韧性值, 结果示于表 1 和表 2 中。另外, 使用下述方法分别对其中的 5 种环氧树脂组合物 (实施例 4 ~ 6、比较例 3 和 4) 评价环氧树脂组合物热固化时的最低粘度、预浸料的粘性、和蜂窝板的剥离强度, 表 2 示出了该测定结果。

[0081] [环氧树脂组合物的粘度变化量]

[0082] 测定环氧树脂组合物在温度 75°C 下的 2 小时的粘度经时变化, 测定相对于初期粘度的 2 小时后的粘度变化量。另外, 环氧树脂组合物的粘度是将温度保持在 75°C 的相同条件下, 在频率 10rad/秒、变形 1% 的动态粘弹性测定中测定的复粘度。

[0083] [环氧树脂组合物的反应开始温度]

[0084] 将约 5mg 的环氧树脂组合物作为试样, 以 10°C / 分钟的升温速度从温度 20°C 升温至 350°C 的温度条件, 氮气气氛下, 通过差示扫描热量测定 (DSC, ティー・エイ・インスツルメント社制 DSC-2920) 进行热分析。测定散热峰开始升高处的延长线与基线的交点温度, 将其作为反应开始温度。

[0085] [环氧树脂组合物的最低粘度]

[0086] 使用得到的环氧树脂组合物作为试样, 以 2°C / 秒升温速度从温度 25°C 升至 200°C, 在频率为 10rad/秒, 变形 1% 的条件下测定动态粘弹性, 测定复粘度的最低值。

[0087] [预浸料的粘性]

[0088] 使用得到的环氧树脂组合物在脱模纸上形成树脂薄膜, 通过加热加压使该薄膜向碳纤维平纹织物 (东レ社制 T-300-3K) 上转印, 使树脂含量为 41 重量%, 从而得到预浸料。

[0089] 按照下面的三段标准, 通过手摸来评价刚制作完时和在室温下暴露 10 天后的预

浸料的粘性。

[0090] 0:感到充分的粘合性。

[0091] △:稍微感到粘合性。

[0092] ×:基本感觉不到粘合性。

[0093] 依照 ASTM D5045-91,对由得到的树脂固化物制作出的试样测定在 23℃(干燥状态)下的破坏韧性值(MPa·√m)。

[0094] [固化物的破坏韧性]

[0095] 使用得到的环氧树脂组合物,在程控烘箱中温度 180℃下固化 2 小时,制作出树脂固化物。

[0096] [蜂窝板的剥离强度]

[0097] 将得到的 2 片预浸料叠层配置在蜂窝芯(昭和飞行机工业社制ノーマックスハニカム SAH-1/8-8.0)的两个面上,然后放入袋中,在高压釜内温度 180℃下加热 2 小时(升温速度 2.8℃/分钟)使其固化,从而制作蜂窝板。其间,通过压缩空气使高压釜内加压至 0.32MPa。

[0098] 对得到的蜂窝板依照 ASTM D1781,在加热固化工序中将配制在蜂窝芯的上侧和下侧的面板分别加工成一定大小,在温度 23℃(干燥状态)下测定上侧面板和下侧面板的试片的剥离强度(lb-in/3in)。

[0099] 表 1

[0100]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
环氧树脂	树脂 A-1	重量份	60	60	60	60	60
	树脂 A-2	重量份	40	40	40	40	40
胺系固化剂: 固化剂 B			35	35	35	35	35
有机酸二酰肼化合物	固化剂 C-1	重量份	5	—	—	—	—
	固化剂 C-2	重量份	—	5	—	—	—
	固化剂 C-3	重量份	—	—	5	—	—
	固化剂 C-4	重量份	—	—	—	5	—
双氰胺: 固化剂 D			—	—	—	—	1.5
热塑性树脂: 树脂 F			45	45	45	45	45
树脂组合物的特性	粘度变化量(75℃、2小时)	Pa·s	36	30	42	80	76
	反应开始温度	℃	126	140	128	88	95
	破坏韧性值	MPa√m	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0
	预浸料刚制作后的粘性		○	○	○	○	○
	预浸料室温暴露 10 天后的粘性		○	○	○	×	×

[0101] 从表 1 的结果可知,本发明的环氧树脂组合物(实施例 1~3)在温度 75℃、2 小时后的粘度变化量小。另外还发现,通过 DSC 测定的反应开始温度高,在通常的涂布作业时的树脂温度(60~90℃)或常温保管时固化反应进行的可能性小。另外,即使在室温下暴露 10 天,预浸料的粘性也基本没有变化。

[0102] 与此相对的是,在使用双氰胺(比较例 2)、或熔点小于 150℃的有机酸二酰肼(比

较例 1) 的情况中,发现在温度 75℃下 2 小时后的粘度变化量大,同时反应开始温度低。进而还发现,预浸料的粘性在室温下暴露 10 天后大幅降低。

[0103] 表 2

[0104]

			实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 3	比较例 4
环氧树脂	树脂 A-1	重量份	60	60	60	60	60
	树脂 A-2	重量份	40	40	40	40	40
胺系固化剂: 固化剂 B			35	35	35	35	35
有机酸二酰肼化合物	固化剂 C-2	重量份	5	5	—	—	—
	固化剂 C-4	重量份	—	—	—	—	5
	固化剂 C-5	重量份	—	—	5	—	—
双氰胺: 固化剂 D			2	2	2	2	2
热固性树脂粒子: 树脂 E			—	15	15	15	15
热塑性树脂: 树脂 F			42	42	42	42	42
树脂组合物的特性	粘度变化量 (75℃、2 小时)	Pa·s	65	103	110	200	196
	反应开始温度	℃	135	135	125	95	88
	最低粘度	Pa·s	16	23	22	21	20
	破坏韧性值	MPa√m	1.8	2.4	2.4	2.0	2.0
	预浸料刚制作后的粘性		○	○	○	○	○
	预浸料室温暴露 10 天后的粘性		○	○	○	△	×
	上侧面板的剥离强度	lb-in/3in	19	25	26	25	23
	下侧面板的剥离强度	lb-in/3in	20	26	26	24	24