



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302706 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201280061158.9

(22)申请日 2012.11.19

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104302706 A

(43)申请公布日 2015.01.21

(30)优先权数据  
2011-282624 2011.12.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.06.12

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2012/079888 2012.11.19

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/099469 JA 2013.07.04

(73)专利权人 株式会社日立制作所  
地址 日本东京

(72)发明人 青柳拓也 内藤孝 藤枝正  
泽井裕一 村上元 吉田博史  
宫内昭浩 荻野雅彦

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.  
C08L 101/00(2006.01)  
C03C 12/00(2006.01)  
C03C 14/00(2006.01)  
C08K 3/22(2006.01)  
C08K 7/14(2006.01)  
C09D 7/12(2006.01)  
C09D 201/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101781090 A,2010.07.21,  
CN 1738776 A,2006.02.22,  
CN 102947087 A,2013.02.27,  
JP 特开2012-106891 A,2012.06.07,  
CN 101386470 A,2009.03.18,

审查员 胡香玉

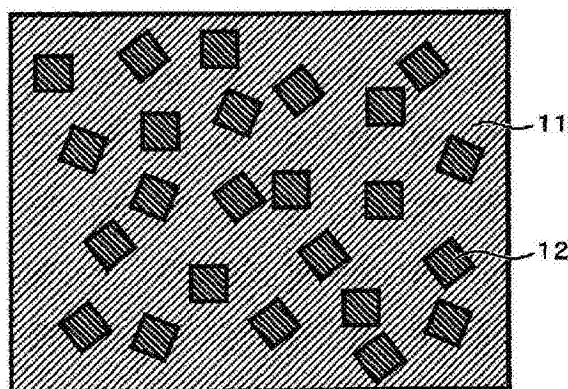
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

## (54)发明名称

复合材料

## (57)摘要

通过简单的工艺提高复合材料的机械强度。在具备树脂或橡胶,和氧化物玻璃的复合材料中,所述树脂或橡胶分散于所述氧化物玻璃中,或所述氧化物玻璃分散于所述树脂或橡胶中。该复合材料中,所述氧化物玻璃具有通过电磁波而软化流动的功能。



1. 复合材料,其特征在在于,在具备树脂或橡胶、和氧化物玻璃的复合材料中,所述树脂或橡胶分散于所述氧化物玻璃中,或所述氧化物玻璃分散于所述树脂或橡胶中,被电磁波照射而软化流动的所述氧化物玻璃通过电磁波照射与所述树脂或橡胶成键,其中,所述氧化物玻璃包含过渡金属元素V,且所述氧化物玻璃满足以下的氧化物状态下的关系式 $V_2O_5$ 质量% $>TeO_2$ 质量% $\geq P_2O_5$ 质量%或 $Ag_2O$ 质量% $>TeO_2$ 质量% $\geq P_2O_5$ 质量%,该氧化物状态的合计为70质量%以上95质量%以下。

2. 权利要求1所述的复合材料,其特征在在于,所述电磁波为波长是400-3000nm的激光。

3. 权利要求1所述的复合材料,其特征在在于,所述电磁波为波长是0.1-1000mm的微波。

4. 权利要求1所述的复合材料,其特征在在于,所述氧化物玻璃包含Fe、Ba、K、W、Mo、Mn、Sb、Bi元素中的任一种以上。

5. 涂料,其特征在在于,包含权利要求1的复合材料和有机溶剂。

6. 玻璃纤维强化型树脂,其特征在在于,将权利要求1的复合材料与玻璃纤维复合化。

7. 导电性包装材料,其特征在在于,由权利要求1的复合材料构成。

8. 风力发电用叶片,其特征在在于,具备权利要求6的玻璃纤维强化型树脂。

9. 复合材料,其特征在在于,在具备树脂或橡胶、和氧化物玻璃的复合材料中,所述树脂或橡胶分散于所述氧化物玻璃中,或所述氧化物玻璃分散于所述树脂或橡胶中,被电磁波照射而软化流动的所述氧化物玻璃通过电磁波照射与所述树脂或橡胶成键,其中,所述氧化物玻璃按以下的氧化物换算计, $V_2O_5$ 为35~55质量%、 $TeO_2$ 为15~35质量%、 $P_2O_5$ 为4~20质量%、 $Fe_2O_3+Sb_2O_3$ 的合计为5~15质量%、以及 $Fe_2O_3$ 、BaO、 $K_2O$ 、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 中的1种以上为5~30质量%。

## 复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及混合了玻璃和树脂或橡胶的复合材料。

### 背景技术

[0002] 树脂和橡胶(以下称为树脂等)与其他材料相比,轻质并且在比较低的温度下容易成形,但具有因紫外线导致的劣化严重、机械强度和阻气性低等缺点。另一方面,玻璃与树脂和橡胶相比,在化学稳定性方面优异,并且机械强度和阻气性高,但具有容易脆性破坏、重这样的缺点。

[0003] 因此,发明了如以玻璃纤维强化塑料(GFRP)为代表的、弥补了相互的缺点的树脂和玻璃的复合材料。但是,因为如玻璃这样的氧化物和树脂的密合性低,所以两者的界面强度控制了复合材料的机械强度。

[0004] 例如,在专利文献1中公开了在玻璃纤维表面上涂布含有硅烷偶联剂和树脂的集束剂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:特开2005-8488号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 但是,上述专利文献1的玻璃纤维强化塑料,存在将树脂与玻璃复合化时,必须对玻璃施加复杂的表面处理这样的课题。

[0010] 本发明目的在于通过简单的工艺提高复合材料的机械强度。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 为了实现上述目的,本发明的特征在于,在具备树脂或橡胶,以及氧化物玻璃的复合材料中,所述树脂或橡胶分散于所述氧化物玻璃中,或所述氧化物玻璃分散于所述树脂或橡胶中,所述氧化物玻璃具有通过电磁波而软化流动的功能。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本发明,可通过简单的工艺提高复合材料的机械强度。

### 附图说明

[0015] [图1] 树脂复合材料的截面模式图

[0016] [图2] 树脂复合材料的截面模式图

[0017] [图3] 通过玻璃组合物的DTA测定获得的DTA曲线的一个实例

[0018] [图4] 玻璃G39的透过率测定结果

[0019] [图5] 玻璃G41的透过率测定结果

[0020] [图6] 玻璃G52的透过率测定结果

[0021] [图7] 纤维强化树脂制风车叶片结构体的与叶片长轴成直角的方向上的横截面图

[0022] [图8] 图7中的梁翼缘上部的部分截面图的模式图

### 具体实施方式

[0023] 以下,使用图来说明本发明。

[0024] (树脂等氧化物玻璃复合材料)

[0025] 图1及图2为复合材料的截面模式图。如图1所示,氧化物玻璃12分散于树脂等母材中。树脂等11和氧化物玻璃12通过电磁波照射形成键,使界面接合强度变得牢固。形成该键的理由是因为通过电磁波照射,氧化物玻璃被加热而软化流动。因此,本发明中可以向形成的复合材料照射电磁波,用于制作图1的复合材料的方法不受特别限制。因此,可使用注射成形等公知的方法进行制作。另外,所制作的复合材料中的氧化物玻璃因通过电磁波照射而加热、软化,所以具有在树脂等中无论几次都软化流动的功能。因为通过该电磁波照射形成键,所以不需要硅烷偶联剂等的预处理,成为玻璃和树脂等的密合性提高,机械强度优异的复合材料。

[0026] 另外,图2中树脂等分散于氧化物玻璃21的母材中。与图1相同,图2也通过电磁波照射使这些键更加强固。在此,为了制作如图2那样的结构,氧化物玻璃21的软化流动的温度尽可能接近树脂等22的软化流动的温度是重要的。

[0027] 在此,作为用于形成树脂等和氧化物玻璃的键的电磁波,可使用波长为400-3000nm的可见光~红外光。另外,利用这些可见光或红外光的情况下,优选光的强度强的激光。作为激光振荡源,不受特别限定,可使用公知的半导体激光器、固体激光器。该波长区域的限定是由于在不足400nm的情况下光的强度过强,所以树脂等发生劣化;另外,在大于3000nm的情况下存在树脂等的吸收,所以树脂被加热。但是,即使在该波长区域,因为根据树脂等存在吸收的波长带,所以需要根据使用的材料,适当地选择波长。作为波长选择基准,复合材料中的氧化物玻璃的吸收比树脂等强是重要的。优选地,所使用的氧化物玻璃的波长透过率最好比所使用的树脂等小20%以上。

[0028] 另外,作为以上所述之外的电磁波的波长,也可使用0.1-1000mm的微波。本发明的玻璃具有半导体性,良好地吸收上述波长的微波。因此,可与所述激光器同样地进行加热。该微波的振荡源也不受特别限制,可使用公知的用于家庭用微波炉等的2.45GHz带的振荡源等。

[0029] 因为在本发明中使用的氧化物玻璃具有半导体特性,所以制作的复合材料也具有某种程度的导电性。因此,可提供具有防静电功能的各种电子装置用的包装材料。另外,通过将本发明的复合材料与玻璃纤维复合化,谋求玻璃纤维与基体树脂中的玻璃的高密合化,可提供玻璃纤维与基体树脂的界面接合强度与通常的树脂基体的情况相比大幅度提高的材料。进一步,在制作以由所述玻璃纤维强化型树脂构成为特征的风力发电用叶片时,可赋予风力发电叶片导电性,可降低因雷击等导致的通电引起的损伤。

[0030] (氧化物玻璃)

[0031] 本发明中的氧化物玻璃如上所述,可吸收电磁波而加热、软化流动。因此,作为氧化物玻璃的构成成分,需要含有具有能带结构的元素,该能带结构可吸收所使用的电磁波波长。作为该元素,优选作为在d轨道上具有电子的元素的过渡金属元素。其中特别优选钒

(V)。特别优选钒的理由是因为钒不仅在上述波长区域具有吸收,而且具有使氧化物玻璃的特性温度低温化的效果。

[0032] 另外,所述氧化物玻璃满足以下的氧化物状态下的关系式 $V_2O_5 > TeO_2 \geq P_2O_5$  (质量%) 或 $Ag_2O > TeO_2 \geq P_2O_5$  (质量%) 的关系式,进一步优选其氧化物状态的合计为70质量%以上95质量%以下。这是因为在满足 $V_2O_5 > TeO_2 \geq P_2O_5$  (质量%) 的关系的情况下,提高了氧化物玻璃的耐湿性,且氧化物玻璃的特性温度变得低温化(转变点 $330^\circ C$ 以下),所以优选。在此, $TeO_2$ 对氧化物玻璃特性温度的低温化和耐湿性的提高贡献很大,在 $TeO_2 < P_2O_5$ 的情况下,不仅氧化物玻璃的耐湿性变得不好,而且变得难以低温化,因此不优选。进一步,在满足 $Ag_2O > TeO_2 \geq P_2O_5$  (质量%) 的关系式的情况下,不仅耐湿性良好,而且与满足 $V_2O_5 > TeO_2 \geq P_2O_5$  (质量%) 的关系式的氧化物玻璃相比,特性温度也显著低温化(转变点 $240^\circ C$ 以下),因此优选。这是通过大量含有作为构成成分的 $Ag_2O$ ,氧化物玻璃的特性温度变得低温化。但是,即使满足 $Ag_2O > TeO_2 \geq P_2O_5$  (质量%) 的关系式的氧化物玻璃,从激光吸收特性的观点来说,组成中也必须包含V,更优选地,从提高激光吸收特性方面来说更优选包含10质量%以上的 $V_2O_5$ 。

[0033] 作为这些氧化物玻璃的添加物,优选选自铁(Fe)、钡(Ba)、钾(K)、钨(W)、钼(Mo)、锰(Mn)、锑(Sb)、铋(Bi)的元素组。通过在氧化物玻璃中包含Fe、Sb、Bi,不仅增加激光吸收,而且具有提高氧化物玻璃的耐湿性的效果。虽然Fe比V的价数变化少,Fe离子成为激光吸收源,但Sb、Bi具有使V从5价还原为4价的效果,具有扩大V的激光吸收波长区域的效果。Ba、K是氧化物玻璃的修饰元素,具有提高耐湿性的效果。W具有提高氧化物玻璃的热稳定性的效果,特别地,可用于抑制加热时玻璃的晶化。Mo、Mn具有提高激光的吸收特性的效果。这些添加物可按照要求的特性适当选择来进行添加。

[0034] 作为这些氧化物玻璃的组成范围,更加优选的组成为按以下的氧化物换算计, $V_2O_5$ 为35~55质量%、 $TeO_2$ 为15~35质量%、 $P_2O_5$ 为4~20质量%、 $Fe_2O_3 + Sb_2O_3$ 的合计为5~15质量%、以及 $Fe_2O_3$ 、BaO、 $K_2O$ 、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 中的1种以上为5~30质量%。另外,在本发明中,例如记载为35~55质量%的情况表示35质量%以上55质量%以下。包含于该组成范围内时,可提供氧化物玻璃的耐湿性、激光吸收特性方面特别优异的氧化物玻璃。另外,通过包含于氧化物玻璃中的4价的V和5价的V的跳跃电导,包含于该组成范围内的氧化物玻璃的电阻率显示了 $10^5 \sim 10^8 \Omega \text{ cm}$ 左右的n型半导体特性。因此,具备通过0.1-1000mm的微波的波长可被充分地加热的能力。

[0035] 在此,组成范围的理由为,在 $V_2O_5$ 不足35质量%时,不仅特性温度变得高温化,而且激光吸收特性也变得不好。另一方面,超过55质量%时,玻璃的耐湿性变得不好,因此不优选。 $TeO_2$ 不足15质量%时,耐湿性不好,因此不优选;超过35质量%时,由于 $TeO_2$ 占氧化物玻璃整体组成的比例变得过大,因此激光吸收特性劣化。另外,吸收微波时重要的电阻率变大,因此不优选。 $P_2O_5$ 不足4质量%时,电阻率变大,因此不优选,超过20质量%时,氧化物玻璃的耐湿性显著劣化,因此不优选。在 $Fe_2O_3 + Sb_2O_3$ 的合计不足5质量%的情况下,未发现耐湿性的提高达到这样程度的效果,超过15质量%的情况下,氧化物玻璃的热稳定性降低,因此不优选。另外,此时氧化物玻璃的特性温度也高温化。另外,进一步作为添加物而含有的 $Fe_2O_3$ 、BaO、 $K_2O$ 、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 中的1种以上不足5质量%时,作为添加物的效果提高不明显,超过30质量%时,对氧化物玻璃的热稳定性、耐湿性、特性温度等带来恶劣影

响,因此不优选。

[0036] 另外,作为本发明的氧化物玻璃的制作方法,不受特别限制,但可通过将配合、混合了作为原料的各氧化物而成的原料装入铂坩埚,在电炉中以5~10℃/分钟的升温速度加热至900~950℃,保持数小时而制作。在保持中为了使之成为均匀的玻璃,优选进行搅拌。将坩埚从电炉取出时,为了防止水分吸附到氧化物玻璃表面,优选将其浇注到预先加热至150℃左右的石墨模板或不锈钢板上。

[0037] (树脂等)

[0038] 本发明中的树脂等不受特别限制,晶态或非晶态均可,另外不仅1种,而且可数种组合使用。作为树脂,可使用例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、ABS树脂、AS树脂、丙烯酸树脂、聚缩醛树脂、聚酰亚胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚(PPE)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚芳酯树脂、聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚酰亚胺树脂、氟树脂、聚酰胺-酰亚胺、聚醚醚酮、环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、聚乙烯酯等。另外,作为橡胶,可使用氟橡胶、聚硅氧烷橡胶、丙烯酸橡胶等树脂。

[0039] 但是,因为氧化物玻璃一边与树脂等接触,一边通过电磁波而熔融,所以优选树脂等的耐热温度尽可能高。优选地,树脂等的热分解温度为氧化物玻璃的转变点+100℃以上。在树脂等的热分解温度低于氧化物玻璃的转变点+100℃的情况下,因有时通过电磁波而被加热的氧化物玻璃导致树脂等燃烧,因此不优选。

[0040] 另外,在本发明中,在制作热塑性的树脂+氧化物玻璃的复合材料的情况下,可通过电磁波照射赋予修复复合材料的功能。例如,在复合材料中产生破损、缺损的部位时,通过向该部位照射激光,使氧化物玻璃选择性地加热、软化流动,可在破损、缺损的部位产生新的键,使复合材料的修复变得可能。

[0041] 以下,使用实施例进一步详细地进行说明。但本发明并不限于在此提出的实施例的记载,可进行适当组合。

[0042] 实施例1

[0043] (氧化物玻璃的制作)

[0044] 表1显示了制作、讨论的玻璃组成。

[0045] 表1、表2中显示了制作、讨论的低熔点玻璃组合物的组成和特性。每一成分均以表1中显示的氧化物换算的重量比表示。在这些低熔点玻璃组合物中,考虑了环境、安全,基本上不含铅。作为玻璃原料,钒使用 $V_2O_5$ ,磷使用 $P_2O_5$ ,碲使用 $TeO_2$ ,银使用 $Ag_2O$ ,铁使用 $Fe_2O_3$ ,锰使用 $MnO_2$ ,锌使用 $ZnO$ ,钨使用 $WO_3$ ,钼使用 $MoO_3$ ,钡使用 $Ba(PO_3)_2$ 或 $BaCO_3$ ,钾使用 $K_2CO_3$ ,铋使用 $Sb_2O_3$ ,铋使用 $Bi_2O_3$ 。在将 $Ba(PO_3)_2$ 用作原料的情况下,将 $P_2O_5$ 原料量减少进行换算。

[0046] 表1

[0047] 玻璃组成

[0048]

玻璃号	组成 (重量%)												
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	ZnO	WO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	BaO	K <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G1	65	20	15										
G2	65	20	10		5								
G3	65	20				10				5			
G4	65	20	5		5	5							
G5	65	20	5			10							
G6	65	20	5			7	3						
G7	65	20	5			5		5					
G8	60	20				10	10						
G9	60	20			5	10				5			
G10	60	20	5			15							
G11	60	20	10			10							
G12	60	15	20		5								
G13	60	15	25										
G14	55	10	25		10								
G15	55	15	20		10								
G16	55	20	5			15							
G17	55	15	20		5					5			
G18	55	20	15			5				5			
G19	55	20	15			10							
G20	55	10	20		10	5							
G21	55	10	20		10		5						
G22	55	15	20		5			5					
G23	55	15	20		5				5				
G24	55	15	20		5		5						
G25	55	15	20		5	5							
G26	52	22			8		3			15			
G27	50	15	20		15								
G28	50	15	25		10								
G29	50	20	20		10								
G30	50	20	20		5		5						
G31	50	20	5			25							
G32	50	20	10			10	5			5			
G33	50	15	20		5			5		5			
G34	48	22			10		3			15			
G35	45	20	20		10			5					
G36	45	15	20		5	5	5			5			
G37	45	20	20		5		5		5				
G38	45	25			10		5			15			
G39	47	13	30		10								
G40	45	15	20		10								
G41	38	5.8	30					10		11.2	5		
G42	55	10	20							5		10	
G43	50	12	20		8			5				5	
G44	50	15	25		10								
G45	50	12	20		8								5
G46	40	4	30					10		11	5		
G47	50	10	35		5								
G48		45		45			10						
G49	10	50		40									
G50		50		40				10					
G51		50		40					10				
G52	20	4.8	30	35				5		5.2			
G53	17	4.8	30	38				5		5.2			
G54	17		30	43				5		5			
G55	18		34	43						5			

[0049] 表2

[0050] 玻璃特性

[0051]

玻璃号	转变点 (°C)	耐湿性试验	激光吸收特性	
G1	272	×	◎	比较例

G2	275	×	◎	比较例
G3	294	×	◎	比较例
G4	285	×	◎	比较例
G5	286	×	◎	比较例
G6	278	×	◎	比较例
G7	289	×	◎	比较例
G8	288	×	◎	比较例
G9	301	×	◎	比较例
G10	296	×	◎	比较例
G11	298	×	◎	比较例
G12	280	○	◎	实施例
G13	276	×	◎	比较例
G14	281	○	◎	实施例
G15	285	○	◎	实施例
G16	306	×	◎	比较例
G17	285	○	◎	实施例
G18	301	×	◎	比较例
G19	294	×	◎	比较例
G20	295	○	◎	实施例
G21	288	○	◎	实施例
G22	281	○	◎	实施例
G23	280	○	◎	实施例
G24	278	○	◎	实施例
G25	285	○	◎	实施例
G26	357	×	◎	比较例
G27	295	○	◎	实施例
G28	294	○	◎	实施例
G29	305	○	◎	实施例
G30	300	○	◎	实施例
G31	325	×	◎	比较例
G32	299	×	◎	比较例
G33	296	○	◎	实施例
G34	374	×	◎	比较例
G35	302	○	◎	实施例
G36	317	○	◎	实施例
G37	305	○	◎	实施例
G38	384	×	◎	比较例
G39	291	○	◎	实施例
G40	322	○	@	实施例

G41	276	○	○	实施例
G42	313	○	◎	实施例
G43	312	○	◎	实施例
G44	293	○	◎	实施例
G45	307	○	◎	实施例
G46	269	○	◎	实施例
G47	279	○	◎	实施例
G48	241	×	×	比较例
G49	307	X	○	比较例
G50	270	×	×	比较例
G51	262	×	×	比较例
G52	204	○	○	实施例
G53	197	○	○	实施例
G54	177	○	○	实施例
G55	167	○	○	实施例

[0052] 表1、表2的低熔点玻璃组合物通过以下所述的方法制作。将配合、混合了作为原料的各氧化物而成的原料150~200g装入铂坩埚,在电炉中以5~10℃/分的升温速度加热至900~950℃,保持1~2小时。保持中为了使之成为均匀的玻璃,进行搅拌。将坩埚从电炉取出,浇注到预先加热至150℃左右的不锈钢板上。

[0053] (玻璃转变点的评价)

[0054] 将浇注到不锈钢板上的玻璃粉碎至平均粒径(D50)不足20μm,通过以5℃/分的升温速度进行差示热分析(DTA),由此测定转变点(Tg)。另外,使用氧化铝粉末作为标准样品。图1中示出了玻璃的代表性的DTA曲线。如图3所示,以Tg为第一吸热峰的开始温度。

[0055] (玻璃耐湿性的评价)

[0056] 在温度85℃、湿度85%的条件下实施5天耐湿性试验。将加工为4×4×20mm的长方体的玻璃用作耐湿试验样品。评价为,外观上无变化的情况下为○,确认了变化的情况为×。如由表1~表2的实施例G12、14~15、17、20~25、27~30、33、35~37、39~47、52~55可知,耐湿性良好的样品满足 $V_2O_5 > TeO_2 \geq P_2O_5$  (质量%)的关系式或满足 $Ag_2O > TeO_2 \geq P_2O_5$  (质量%)的关系式,且可知其氧化物的合计为70质量%以上95质量%以下时,玻璃转变点为330℃以下,且耐湿性良好。另外,各自的组成为 $V_2O_5$ 为35~55质量%、 $TeO_2$ 为15~35质量%、 $P_2O_5$ 为4~20质量%、 $Fe_2O_3 + Sb_2O_3$ 的合计为5~15质量%、以及 $Fe_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $K_2O$ 、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 中的1种以上为5~30质量%时是良好的。

[0057] (激光吸收特性的评价)

[0058] 对通过以上所述制作的玻璃,使用气流粉碎机,粉碎至平均粒径(D50)变为3μm左右。相对于该粉末80重量%,添加溶解了4重量%的乙基纤维素的二甘醇一丁醚乙酸酯溶液20重量%,制成糊状,通过丝网印刷,将其涂布于石英玻璃基板上。之后,通过在150℃下干燥30分钟,于各玻璃的转变点+100℃的温度下烧制30分钟,制作玻璃涂膜。对所制作的玻璃涂膜,使用紫外可见分光光度计,评价玻璃的透过率。评价为,使玻璃涂膜的厚度为约5μm时808nm的波长的透过率为60%以上的情况记为×,不足60%的情况记为○、不足40%的情况

记为◎。在图4~图6中显示了玻璃G39、G41、G52的吸收特性。如由实施例可知,包含作为含有元素的钒时,可知激光的吸收特性良好。另外,如由图4~图6可知,通过使玻璃涂膜的膜厚变厚,可改善激光的吸收特性。因此,认为可以说只要含有在该带域具有吸收端的过渡金属元素,就可通过调整膜厚改善激光的吸收特性。

[0059] (复合材料的制作)

[0060] 相对于30体积%如上制作的平均粒径(D50)为3 $\mu$ m左右的玻璃粉末G39,混合作为热塑性树脂的聚苯乙烯树脂70体积%,在200 $^{\circ}$ C下进行注射成形。对制作的复合材料使用波长808nm的半导体激光器,在输出功率20W、扫描速度50mm/s的条件下进行激光照射。

[0061] (复合材料的评价)

[0062] 对通过以上所述制作的样品,根据JIS K7162进行抗拉强度试验。作为比较材料,也对上述样品中不照射激光的样品进行试验。其结果,判明了与不照射激光的样品相比,照射了激光的样品的抗拉强度提高24%。认为这是因为通过激光选择性地加热玻璃粉末,由此玻璃在树脂中熔融,与树脂之间形成V-O-C或V-C等的键,所以提高了抗拉强度。

[0063] 因为认为通过玻璃熔融于树脂中,形成了上述键,所以可认为即使使用选择性地仅加热玻璃的其他方法,也可获得同样的结果。本研究的玻璃为半导体,可良好地吸收波长0.1mm-1000mm的微波而发热,因此也可使用微波作为玻璃加热方法。实际上,对实施例中显示的玻璃(4 $\times$ 4 $\times$ 1cm)使用四国计测工业制的微波照射装置进行加热实验时,在3分钟左右时,可观察到玻璃为红热、熔融的形态。

[0064] 进一步,本发明因为树脂有机成分和氧化物玻璃之间形成键,所以与氧化物玻璃复合化的材料不限于树脂,橡胶也可适用。

[0065] 实施例2

[0066] 相对于30体积%平均粒径(D50)为3 $\mu$ m左右的玻璃粉末G55,混合作为热固性树脂的环氧树脂70体积%,向其进一步添加固化剂之后,进行真空脱泡,使之固化20小时。对所制作的复合材料与实施例1同样地操作,使用波长808nm的半导体激光器,在输出功率20W、扫描速度50mm/s的条件下进行激光照射。其后,同样地进行抗拉强度试验时,判明了与不照射激光的样品相比,抗拉强度提高了15%。

[0067] 实施例3

[0068] 和实施例1同样地操作,相对于60体积%平均粒径(D50)为3 $\mu$ m左右的玻璃粉末G55,混合聚苯乙烯树脂40体积%,在230 $^{\circ}$ C下进行注射成形。对于所制作的复合材料,使用波长808nm的半导体激光器,在输出功率20W、扫描速度50mm/s的条件下进行激光照射。图6中显示了所制作的样品的截面模式图。

[0069] 对通过以上所述制作的样品,根据JIS R1601进行弯曲强度试验。作为比较材料,也对上述样品中不照射激光的样品进行试验。其结果,判明了与不照射激光的样品相比,照射了激光的样品的抗拉强度提高了6%。由以上结果,即使在母材为玻璃的情况下,也确认了因激光照射引起的力学特性的提高。

[0070] 实施例4

[0071] 对于在实施例1中制作的复合材料,在温度85 $^{\circ}$ C、湿度85%的条件下实施5天高温高湿加速试验。对于实施了高温高湿加速试验的复合材料,和实施例1相同地,使用波长808nm的半导体激光器,在输出功率20W、扫描速度50mm/s的条件下进行激光照射。其后,同

样地进行抗拉强度试验时,判明了与不照射激光的样品相比,抗拉强度提高了30%。因此,可知通过再次进行激光照射,可使作为树脂的性能再生。

[0072] 实施例5

[0073] 图7为在纤维强化树脂制风车叶片结构体的与叶片纵向的轴成直角方向上的截面图。

[0074] 叶片由结合前缘部31和后缘部32的被称为上表皮(スキン)33和下表皮34的外板构成,在上表皮33和下表皮34之间,放入跨叶片的纵向、具有层结构的被称为翼梁(スパー)35的箱状的梁。进一步,翼梁35由与上表皮33和下表皮34的内周面接触的梁翼缘部36、连接叶片的上下梁翼缘部的腹板部37构成。另外,上述翼梁35除了箱状以外,还可为C字状、I字状、或板状。另外,上表皮33和下表皮34因轻量化及耐蚀性的理由,优选为纤维强化树脂(FRP)制,在本发明中,使用使玻璃纤维含浸了基体树脂而成的玻璃纤维强化型树脂(GFRP)。所谓玻璃纤维是以二酸化硅( $\text{SiO}_2$ )为主要成分的纤维状玻璃,纤维径为5-20 $\mu\text{m}$ 左右。

[0075] 图8为图7的上部的梁翼缘36(梁翼缘50)的部分截面图。通过交替层叠的碳纤维层42和玻璃纤维层45、接合层43,一体地构成复合层44。接合层43和上表皮(未图示)接合。玻璃纤维层45是使玻璃纤维46含浸基体树脂47而成。碳纤维层42是使碳纤维49含浸树脂而成。

[0076] 构成碳纤维层42和玻璃纤维层45的树脂可举出环氧树脂、乙烯酯树脂、不饱和聚酯树脂等热固性树脂。在上表皮33和下表皮34及玻璃纤维层45的基体树脂47中使用本实施例的复合材料。因为玻璃纤维46以 $\text{SiO}_2$ 为主要成分,所以基体树脂47中的玻璃在软化的温度下也不软化,保持作为增强材料的功能。基体树脂47中的玻璃与玻璃纤维46部分接触。通过使基体树脂47中的玻璃软化接合到该玻璃纤维46,可谋求基体树脂47中的玻璃与玻璃纤维46的高密合化,玻璃纤维46和基体树脂47的界面接合强度与通常的树脂基体的情况相比大幅度提高。另外,如果在碳纤维层42的基体树脂48中也使用本实施例的复合材料,则因为基体树脂47中的玻璃和基体树脂48中的玻璃两者均软化而接合,所以可谋求玻璃纤维层45和碳纤维层42的高密合化。

[0077] 以静态强度的70%的挠曲量对翼梁35进行3点弯曲疲劳试验(测定法根据JIS K7118、K7082)时,在循环数 $10^6$ 次后也没有发现弯曲刚性的降低。另外,在上表皮33和下表皮34及玻璃纤维层42的基体为通常的树脂的情况下,在循环数 $10^5$ 次在下部梁翼缘的层42中确认了裂纹, $10^6$ 次后弯曲刚性降低至90%。

[0078] 另外,因为本实施例的玻璃为半导体,所以上表皮33和下表皮34具有某种程度的导电性,所以降低了因雷击等导致的通电引起的损伤,因此在安全上是有利的。

[0079] 作为本发明的FRP制叶片结构体的制造方法,可使用预浸料法、树脂传递模塑(RTM)法、拉拔法、纤维缠绕法、涂层成型法等公知的所有的成形技术。

[0080] 另外,混合玻璃粉末、树脂粘合剂和溶剂,制作喷洒喷雾用的浆料。使用硝化纤维作为树脂粘合剂,使用二甘醇一丁醚乙酸酯作为溶剂。通过喷洒喷雾,将该浆料涂布于叶片表面,通过加热至并保持于玻璃的转变点温度以上,可形成保护膜。由此,可提高叶片的耐气候性,并赋予导电性。

[0081] 符号说明

- [0082] 11、22 树脂等
- [0083] 12、21 氧化物玻璃
- [0084] 31 前缘部
- [0085] 32 后缘部
- [0086] 33 上表皮
- [0087] 34 下表皮
- [0088] 35 翼梁
- [0089] 36、50 梁翼缘部
- [0090] 37 腹板部
- [0091] 42 碳纤维层
- [0092] 43 接合层
- [0093] 44 复合层
- [0094] 45 玻璃纤维层
- [0095] 46 玻璃纤维
- [0096] 47、48 基体树脂
- [0097] 49 碳纤维

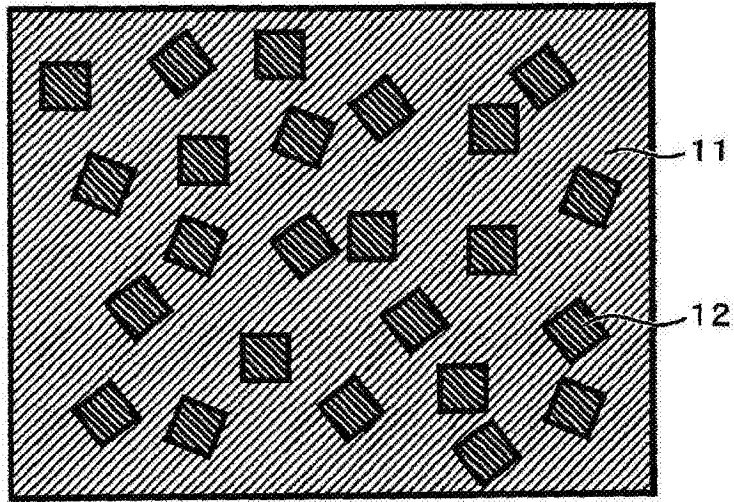


图1

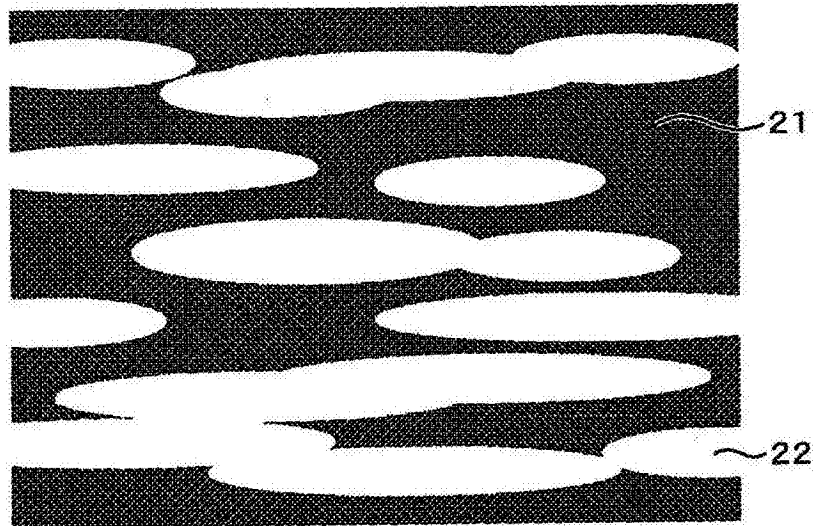


图2

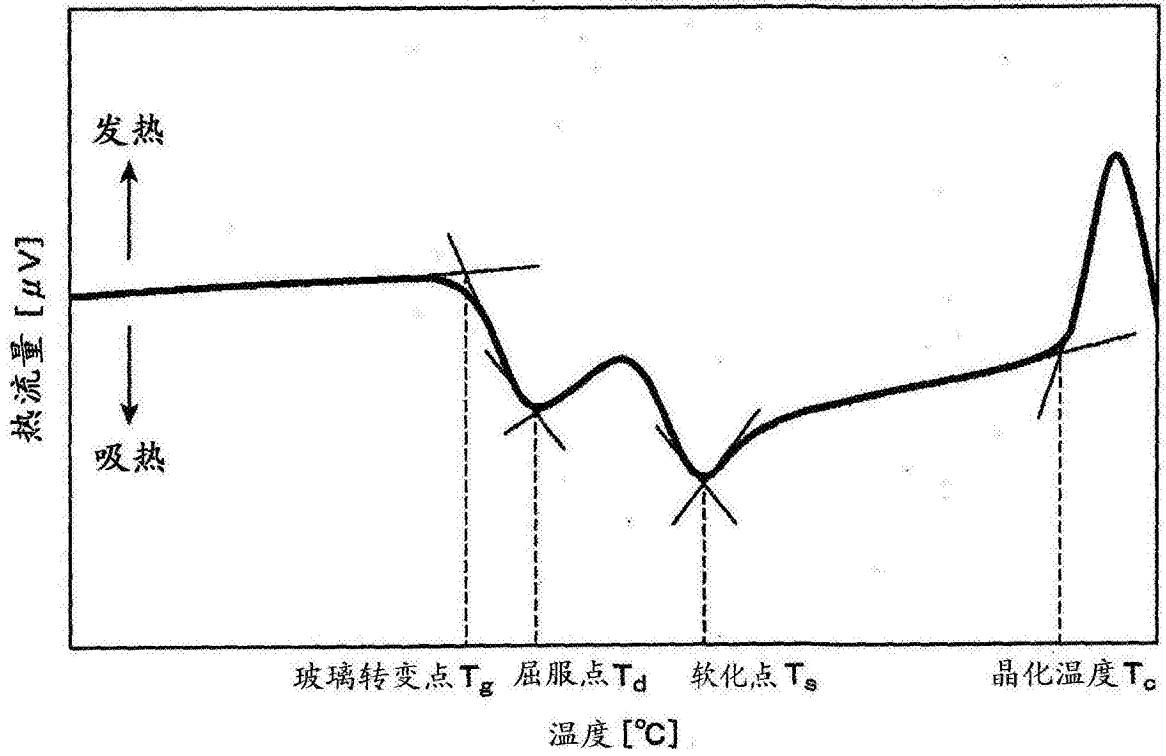


图3

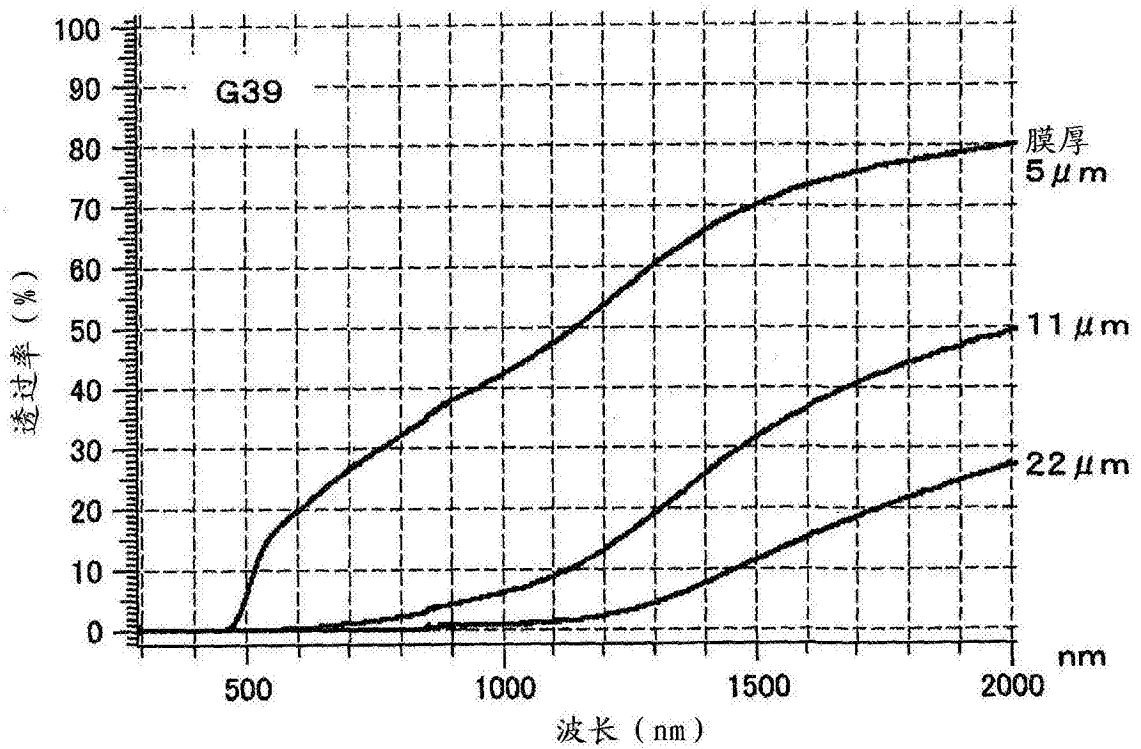


图4

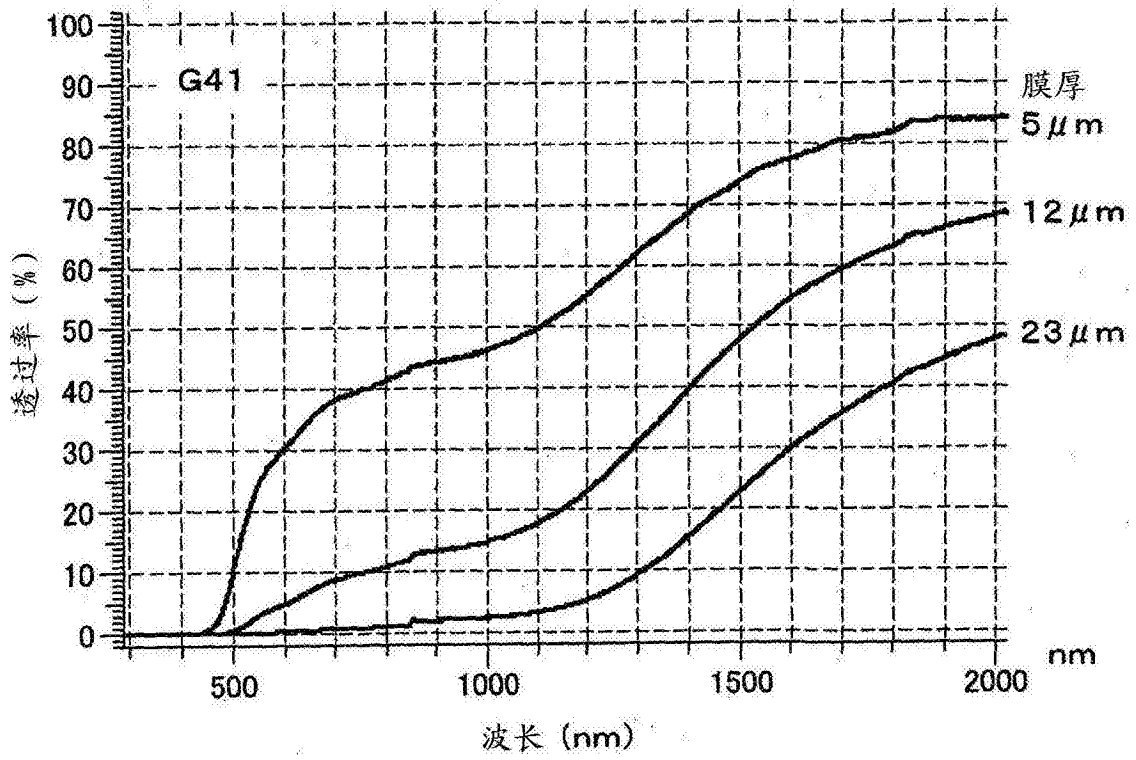


图5

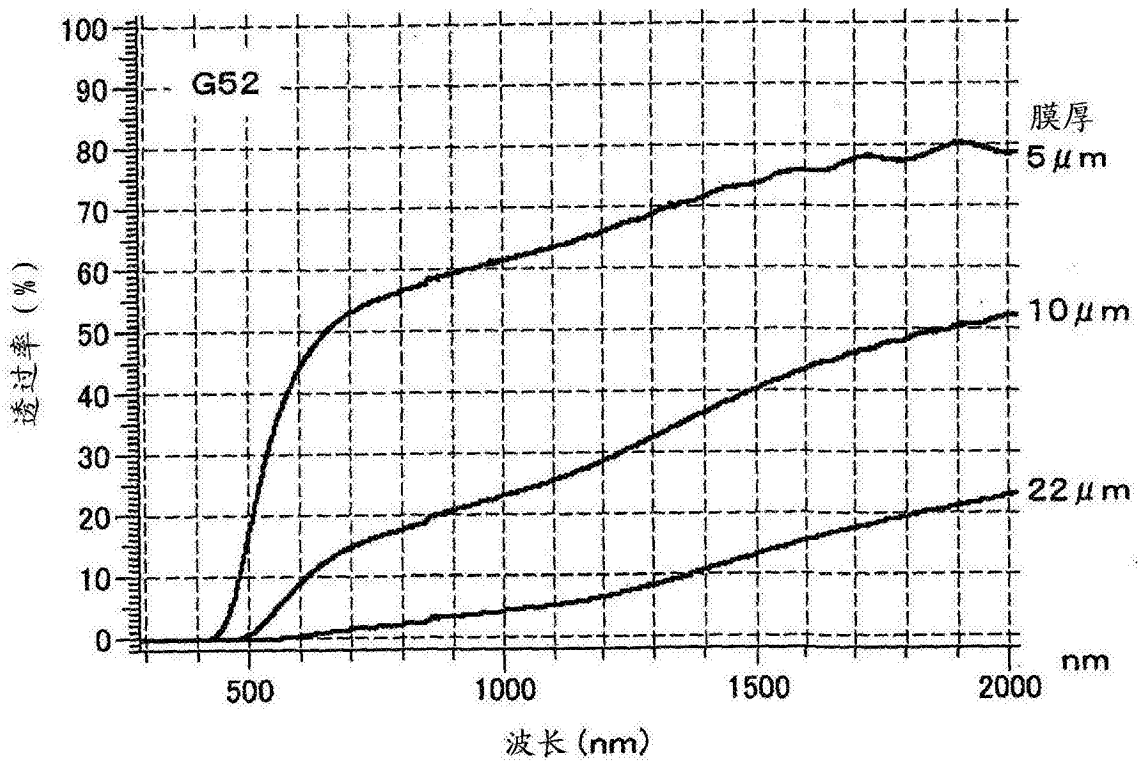


图6

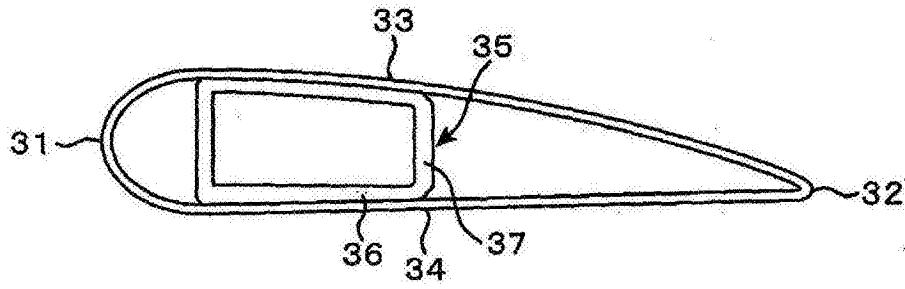


图7

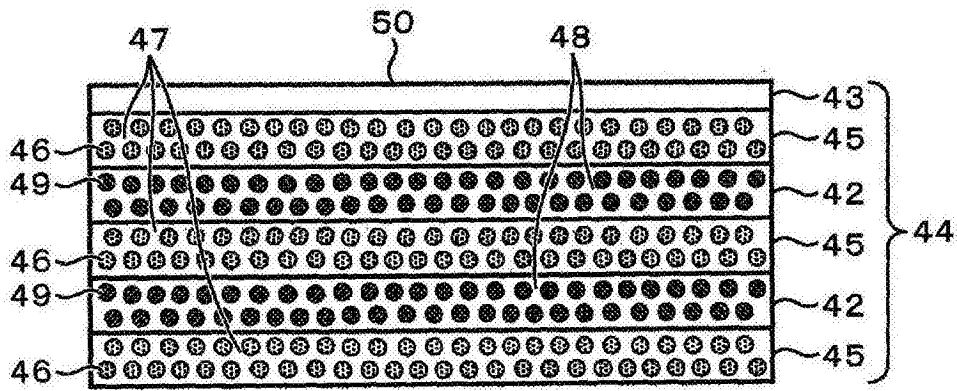


图8