(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118786024 A
(43)申请公布日 2024.10.15

(21)申请号 202380022881.4

(22)申请日 2023.03.17

(30)优先权数据
2022-053636 2022.03.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/010677 2023.03.17

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/189755 JA 2023.10.05

(71)申请人 帝人株式会社
地址 日本

(72)发明人 大崎康平 中川博贵

(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 张智慧

(51)Int.Cl.
B32B 5/26(2006.01)
B29B 11/16(2006.01)
B32B 7/09(2019.01)
D04H 3/04(2012.01)

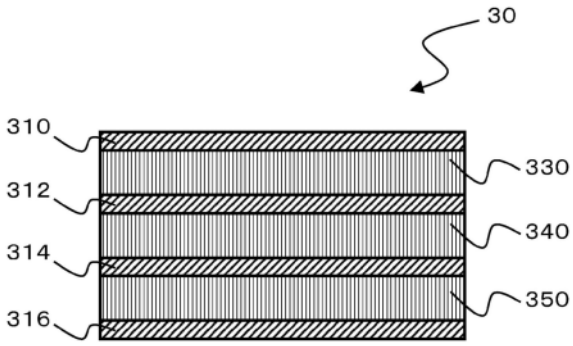
权利要求书2页 说明书27页 附图3页

(54)发明名称

增强纤维基材

(57)摘要

本发明的目的在于提供具有含有热塑性树脂纤维的树脂材料层的增强纤维基材,即由树脂材料层引起的微裂纹的产生减少的增强纤维基材。本发明涉及具有包含增强纤维的一个或多个增强纤维层(330、340、350)、包含热塑性树脂纤维的一个或多个树脂材料层(310～316)、和辅助线的增强纤维基材(30),辅助线通过使增强纤维彼此和/或增强纤维层彼此连结从而维持增强纤维层和/或增强纤维基材的一体性,并且热塑性树脂纤维的平均纤维直径为0.5μm～35μm。



CN 118786024 A

1.增强纤维基材,是具有包含增强纤维的一个或多个增强纤维层、包含热塑性树脂纤维的一个或多个树脂材料层、和辅助线的增强纤维基材,所述辅助线通过使所述增强纤维彼此和/或所述增强纤维层彼此连结从而维持所述增强纤维层和/或所述增强纤维基材的一体性,并且所述热塑性树脂纤维的平均纤维直径为0.5μm～35μm。

2.根据权利要求1所述的增强纤维基材,其中,所述树脂材料层包括含热塑性树脂纤维的无纺布。

3.根据权利要求1或2所述的增强纤维基材,其中,所述热塑性树脂纤维具有130℃～230℃的范围的熔点。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述热塑性树脂纤维为聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚醚砜(PES)树脂、或聚醚酰亚胺(PEI)树脂的纤维。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述增强纤维层为具有作为经线的在一个方向上拉齐的所述增强纤维和作为纬线的所述辅助线的单向性织物。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述增强纤维基材包含相互重合层叠的至少两个所述增强纤维层,所述至少两个增强纤维层各自由在一个方向上拉齐的所述增强纤维构成,所述至少两个增强纤维层被作为所述辅助线的缝线缝合。

7.根据权利要求6所述的增强纤维基材,其中,所述至少两个增强纤维层中构成一个所述增强纤维层的所述增强纤维的延伸方向与构成另一个所述增强纤维层的所述增强纤维的延伸方向不同。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的增强纤维基材,其中,将所述一个或多个树脂材料层分别配置在所述增强纤维层的任一个的表面上。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的增强纤维基材,其中,将所述树脂材料层中的至少一个配置在两个所述增强纤维层之间。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的增强纤维基材,其中,作为缝线的所述辅助线具有1～75dtex的纤度,和/或具有1～50根的长丝。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述辅助线包含具有80～185℃的熔点的树脂纤维。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述辅助线包含聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚醚砜(PES)树脂、或聚醚酰亚胺(PEI)树脂的纤维。

13.根据权利要求1～12中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述辅助线包含具有选自羟基、氨基、酚基、内酰胺基和环氧基以及酰胺键和酯键中的至少一种的化合物。

14.根据权利要求1～13中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述辅助线为在180℃下历时2小时加热时熔融的辅助线,或者在180℃下加热2小时冷却后的、所述辅助线的纤维轴方向的线膨胀系数为-1×10^{-6}～80×10^{-6}/K。

15.预成型材料,其包含权利要求1～14中任一项所述的增强纤维基材、和相对于所述增强纤维基材100质量份为1～20质量份的粘合剂树脂。

16.预成型材料的制造方法,其包括将包含权利要求1～14中任一项所述的增强纤维基材和粘合剂树脂的复合体在加压下加热。

17.纤维增强树脂复合材料,其具有权利要求1～14中任一项所述的增强纤维基材、和含浸于所述增强纤维基材的基体树脂。

18.纤维增强复合材料的制造方法,其包括使基体树脂含浸于权利要求1～14中任一项所述的增强纤维基材。

增强纤维基材

技术领域

[0001] 本发明涉及增强纤维基材。特别地,本发明涉及增强纤维基材、包含增强纤维基材的预成型材料和具有增强纤维基材的纤维增强树脂复合材料。

背景技术

[0002] 纤维增强树脂复合材料(也称为纤维增强复合材料或复合材料。)为轻质且高强度、高刚性,因此在钓竿、高尔夫球杆等运动休闲用途、汽车、航空器等产业用途等广泛的领域中使用。作为纤维增强树脂复合材料的成型方法,除了预先使树脂含浸于增强纤维基材以成型形成为片材状的预浸坯料(中间基材)的方法以外,还有使液体的树脂(即,例如未固化的固化性树脂或熔融状态的热塑性树脂)含浸于配置在模具内的增强纤维基材、固化或凝固以得到纤维增强树脂复合材料的方法(树脂传递模塑法、RTM法)。

[0003] 在多数的情况下,增强纤维基材具有多个增强纤维层(特别是增强纤维片材)。作为增强纤维层,可列举出将作为经线和纬线的增强纤维采用平织、缎纹织等织造的织物。这样的织物中,例如,作为经线的增强纤维与作为纬线的增强纤维正交地延伸。

[0004] 与此相对,能够使用增强纤维在一个方向上拉齐的单向性(UD:Uni-directional)增强纤维层。作为这样的单向性增强纤维层,可列举出单向性织物(UD-woven fabric)。单向性织物为由作为经线的在一个方向上拉齐的增强纤维和作为纬线的辅助线构成的织物,为所谓的帘织物。

[0005] 另外,为了增强纤维基材,也能够使用无屈曲织物(non-crimp fabric)。在无屈曲织物中,层叠由多个在一个方向上拉齐的增强纤维构成的增强纤维层,将层叠的这些增强纤维层采用作为辅助线的缝线缝合。换言之,在无屈曲织物中,由在一个方向上拉齐的增强纤维构成的增强纤维片材的层叠体通过用将层叠体在厚度方向上贯通的辅助线(特别是称为缝线)缝合,从而一体化。

[0006] 在由具有辅助线的这些增强纤维基材制造纤维增强树脂复合材料的情况下,有时产生微裂纹。特别地,已知在作为辅助线的缝线周边产生微裂纹。微裂纹有时慢慢地发展,使纤维增强复合材料的力学特性降低。为了抑制这样的微裂纹的产生,进行了各种研究。

[0007] 专利文献1记载了使至少2层的单向增强纤维采用缝线或编织线一起结合的中间制品,记载了具有30dTex以下的支数的缝线或编织线。

[0008] 专利文献2公开了将由增强纤维构成的增强纤维片材用缝线缝合的增强纤维缝合基材,关于缝线,记载了在180℃下加热2小时并冷却后的纤维轴方向的线膨胀系数为$-1\times10^{-6}\sim70\times10^{-6}$/K。

[0009] 专利文献3也公开了将由增强纤维构成的增强纤维片材用缝线缝合的增强纤维缝合基材,记载了具有极性基的有机化合物附着的缝线。

[0010] 非专利文献1公开了通过尽可能减少纤维增强复合材料内的富树脂部分,改善缝线与基体树脂的界面的韧性,从而抑制微裂纹的形成。

[0011] 另外,增强纤维基材能够具有包含热塑性树脂纤维的树脂材料层。作为这样的树

脂材料层,例如能够将包含热塑性树脂纤维的无纺布配置在增强纤维层上和/或增强纤维层之间(例如参照专利文献2)。这样的树脂材料层也称为罩纱或增强罩纱,能够提高增强纤维基材的抗冲击性。

[0012] 专利文献4记载了作为无纺布形态的粘合剂,使用由熔点为165℃以上且180℃以下的聚酰胺构成的粘合剂。根据该文献,由此,能够提高与增强纤维组合得到的纤维增强复合材料的抗冲击性、耐微裂纹性。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特表2012-511450号公报

[0016] 专利文献2:国际公开第2021/172246号

[0017] 专利文献3:国际公开第2021/172247号

[0018] 专利文献4:国际公开第2021/241734号

[0019] 非专利文献

[0020] 非专利文献1:Pierre-Jacques Liotier等,Composites:Part A 42(2011),425-437

发明内容

[0021] 发明要解决的课题

[0022] 关于上述技术,如上所述,通过辅助线的选择,能够进行微裂纹的减少,但在具有上述的树脂材料层的增强纤维基材中,通过辅助线的选择实现了微裂纹的减少的情况下,有时没有使微裂纹充分地减少。

[0023] 本申请发明人发现:在研究具有上述的树脂材料层的增强纤维基材中用于抑制微裂纹的产生的策略中,为了充分地减少微裂纹,除了以往作为研究对象的辅助线(特别是缝线)引起的微裂纹以外,实现由树脂材料层、特别是构成树脂材料层的热塑性树脂纤维引起的微裂纹的减少是重要的。

[0024] 因此,本发明的目的在于提供一种增强纤维基材,该增强纤维基材为具有含有热塑性树脂纤维的树脂材料层的增强纤维基材,减少了由树脂材料层引起的微裂纹的产生。

[0025] 用于解决课题的手段

[0026] 本发明的目的采用具有下述方案的本发明来解决。

[0027] <方案1>

[0028] 增强纤维基材,为具有包含增强纤维的一个或多个增强纤维层、包含热塑性树脂纤维的一个或多个树脂材料层、和辅助线的增强纤维基材,所述辅助线通过使所述增强纤维彼此和/或所述增强纤维层彼此连结从而维持所述增强纤维层和/或所述增强纤维基材的一体性,并且所述热塑性树脂纤维的平均纤维直径为0.5μm~35μm。

[0029] <方案2>

[0030] 根据方案1所述的增强纤维基材,其中,所述树脂材料层包括含热塑性树脂纤维的无纺布。

[0031] <方案3>

[0032] 根据方案1或2所述的增强纤维基材,其中,所述热塑性树脂纤维具有130℃~230

℃的范围的熔点。

[0033] ＜方案4＞

[0034] 根据方案1～3中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述热塑性树脂纤维为聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚醚砜(PES)树脂、或聚醚酰亚胺(PEI)树脂的纤维。

[0035] ＜方案5＞

[0036] 根据方案1～4中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述增强纤维层为具有作为经线的在一个方向上拉齐的所述增强纤维和作为纬线的所述辅助线的单向性织物。

[0037] ＜方案6＞

[0038] 根据方案1～5中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述增强纤维基材包含相互重合层叠的至少两个所述增强纤维层,所述至少两个增强纤维层各自由在一个方向上拉齐的所述增强纤维构成,所述至少两个增强纤维层被作为所述辅助线的缝线缝合。

[0039] ＜方案7＞

[0040] 根据方案6所述的增强纤维基材,其中,所述至少两个增强纤维层中构成一个所述增强纤维层的所述增强纤维的延伸方向与构成另一个所述增强纤维层的所述增强纤维的延伸方向不同。

[0041] ＜方案8＞

[0042] 根据方案1～7中任一项所述的增强纤维基材,其中,将所述一个或多个树脂材料层分别配置在所述增强纤维层的任一个的表面上。

[0043] ＜方案9＞

[0044] 根据方案1～8中任一项所述的增强纤维基材,其中,将所述树脂材料层中的至少一个配置在两个所述增强纤维层之间。

[0045] ＜方案10＞

[0046] 根据方案1～9中任一项所述的增强纤维基材,其中,作为缝线的所述辅助线具有1～75dtex的纤度,和/或具有1～50根的长丝。

[0047] ＜方案11＞

[0048] 根据方案1～10中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述辅助线包含具有80～185℃的熔点的树脂纤维。

[0049] ＜方案12＞

[0050] 根据方案1～11中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述辅助线包含聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚醚砜(PES)树脂、或聚醚酰亚胺(PEI)树脂的纤维。

[0051] ＜方案13＞

[0052] 根据方案1～12中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述辅助线包含具有选自羟基、氨基、酚基、内酰胺基和环氧基以及酰胺键和酯键中的至少一种的化合物。

[0053] ＜方案14＞

[0054] 根据方案1～13中任一项所述的增强纤维基材,其中,所述辅助线为在180℃下历时2小时加热时熔融的辅助线,或者在180℃下加热2小时冷却后的、所述辅助线的纤维轴方向的线膨胀系数为-1×10^{-6}～80×10^{-6}/K。

[0055] ＜方案15＞

[0056] 预成型材料,其包含根据方案1～14中任一项所述的增强纤维基材、和相对于所述

增强纤维基材100质量份为1～20质量份的粘合剂树脂。

[0057] ＜方案16＞

[0058] 预成型材料的制造方法,其包括将包含根据方案1～14中任一项所述的增强纤维基材和粘合剂树脂的复合体在加压下加热。

[0059] ＜方案17＞

[0060] 纤维增强树脂复合材料,其具有根据方案1～14中任一项所述的增强纤维基材、和含浸于所述增强纤维基材的基体树脂。

[0061] ＜方案18＞

[0062] 纤维增强复合材料的制造方法,其包括使基体树脂含浸于根据方案1～14中任一项所述的增强纤维基材。

[0063] 发明效果

[0064] 根据本发明,能够提供一种增强纤维基材,其为具有含有热塑性树脂纤维的树脂材料层的增强纤维基材,减少了由树脂材料层引起的微裂纹的发生。

附图说明

[0065] 图1示出本发明的一个实施方案涉及的增强纤维基材的截面概略图。

[0066] 图2示出图1的增强纤维层的立体概略图。

[0067] 图3示出本发明的另一实施方案涉及的增强纤维基材的截面概略图。

[0068] 图4示出图3的多个增强纤维层的立体图。

具体实施方式

[0069] 《增强纤维基材》

[0070] 本公开涉及的增强纤维基材具有包含增强纤维的一个或多个增强纤维层、包含热塑性树脂纤维的一个或多个树脂材料层、和辅助线,辅助线通过使增强纤维彼此和/或增强纤维层彼此连结从而维持增强纤维层和/或增强纤维基材的一体性,并且热塑性树脂纤维的平均纤维直径为0.5μm～35μm。

[0071] 如上所述,本申请发明人在具有含有热塑性树脂纤维的树脂材料层的增强纤维基材中,为了实现微裂纹的充分的减少,着眼于因树脂材料层而产生的微裂纹。

[0072] 在此,微裂纹是特别在航空航天用途中所使用的纤维增强复合材料中有时产生的数μm至数十μm的微小龟裂。该微小龟裂在70～100℃左右的高温至-50～-60℃左右的低温之间的伴有急剧的温度变化的冷热冲击循环反复数百循环以上的环境下容易发生。纤维增强复合材料中所含的基体树脂随着从高温成为低温而欲收缩,但利用相对于基体树脂、线膨胀系数比较低的增强纤维,抑制基体树脂的变形,结果在基体树脂内部蓄积了残留热应力。这样由于冷热冲击循环,蓄积疲劳应力,从而容易产生微裂纹。同样地,增强纤维基材中所含的辅助线、无纺布纤维也大多与基体树脂线膨胀系数不同,残留热应力集中在包含它们的纤维增强复合材料的界面,容易产生界面剥离以及以界面为起点的微裂纹。

[0073] 根据本发明涉及的增强纤维基材,在具有树脂材料层的增强纤维基材中,能够抑制微裂纹的产生。并不意在用理论限定,认为在本发明涉及的增强纤维基材中,由于树脂材料层中所含的热塑性树脂纤维的平均纤维直径比较小,因此与冷热冲击循环相伴的热塑性

树脂纤维的体积变化量的绝对值和基体树脂与热塑性树脂纤维的每单位界面产生的残留热应力小,其结果,使起因于树脂材料层的微裂纹的产生减少。

[0074] 另外,本发明在采用改善的辅助线(例如缝线)减少起因于辅助线的微裂纹的增强纤维基材中,带来特别有利的效果。并不意在用理论限定,认为在使用了耐微裂纹性比较差的辅助线的情况下,起因于辅助线的微裂纹产生的频率比较高。而在使用了改善耐微裂纹性的辅助线的增强纤维基材中,使起因于辅助线的微裂纹减少,另一方面,变得容易发生起因于树脂材料层的微裂纹的产生。如上所述,根据本发明,能够抑制这样的微裂纹的产生。

[0075] 进而,根据本发明涉及的增强纤维基材,有时能够得到具有提高的抗冲击性的复合材料(纤维增强树脂复合材料)。并不意在用理论限定,在本发明涉及的增强纤维基材中,由于树脂材料层中所含的热塑性树脂纤维的纤维直径比较小,因此热塑性树脂纤维与基体树脂的单位体积的界面比例提高。认为该提高的界面比例由于高效率地吸收因来自外部的冲击而在纤维增强复合材料的层间产生的能量,因此抑制层间龟裂的传播,结果复合材料的冲击后强度提高。

[0076] ＜增强纤维基材＞

[0077] 本公开涉及的增强纤维基材具有:包含增强纤维的一个或多个增强纤维层、包含热塑性树脂纤维的一个或多个树脂材料层、和辅助线。

[0078] 为了使本发明的理解变得容易,参照附图,对本公开涉及的增强纤维基材的例示的结构概略地说明。附图为用于使本发明的理解变得容易的概略图,不按比例尺,也不限定本发明。

[0079] 图1示出本发明的一个实施方案涉及的增强纤维基材10的最小构成的截面概略图。增强纤维基材10包含相互重合层叠的树脂材料层110和增强纤维层130。树脂材料层110配置在增强纤维层130的表面上。树脂材料层110包含热塑性树脂纤维。树脂材料层110可为包含热塑性树脂纤维的无纺布。增强纤维层130包含在一个方向上拉齐的增强纤维。辅助线(未图示)通过使增强纤维彼此和/或增强纤维层彼此连结,从而可发挥维持增强纤维层和/或增强纤维基材的一体性的作用。

[0080] 图2示出图1的增强纤维层130的立体概略图。在图2中,没有图示树脂材料层110。在图2的实施方案中,增强纤维层130为单向性织物(UD-woven fabric)。单向性织物为所谓的“帘织物”,由在一个方向上拉齐的增强纤维(特别是增强纤维的束)22和辅助线24构成。作为经线的增强纤维22与作为纬线的辅助线24相互交错,形成织物。

[0081] 再有,在图1和图2中,对具有一个增强纤维层和一个树脂材料层的增强纤维基材的最小构成进行了说明,但增强纤维基材也能够具有多个增强纤维层和/或树脂材料层。例如,树脂材料层可层叠于多个增强纤维层之间。

[0082] 图3示出本发明的另一实施方案涉及的增强纤维基材30的截面概略图。增强纤维基材30包含层叠的多个树脂材料层310～316以及多个增强纤维层330、340和350。树脂材料层312和314各自配置在增强纤维层330、340和350的层间。将树脂材料层310和316配置在最外层。树脂材料层310～316可为由热塑性树脂纤维构成的无纺布。增强纤维层330、340、350包含在一个方向上拉齐的增强纤维。辅助线(未图示)通过使增强纤维层330、340、350的增强纤维彼此连结和/或使增强纤维层330、340、350彼此连结,从而可发挥维持增强纤维层330、340、350的形状(特别是片状)和增强纤维基材30的一体性的作用。

[0083] 图4为与图3的增强纤维基材对应的立体图。在图4中,没有图示树脂材料层310～316。图4的多个增强纤维层330、340、350构成了无屈曲织物(non-crimp fabric)40。即,增强纤维层330、340、350各自由在一个方向上拉齐的增强纤维42形成,通过将层叠的这些增强纤维层用作为辅助线的缝线44缝合,从而一体化。作为辅助线的缝线44遍及多个增强纤维层,能够在层叠体的厚度方向上连续地延伸。为了简洁性,在图4中,只图示了辅助线的一部分。在无屈曲织物中,由于难以产生增强纤维的弯曲,因此由增强纤维基材制造的纤维增强复合材料的力学特性可进一步提高。

[0084] 在图4所示的方案中,分别构成多个增强纤维层的增强纤维的延伸方向不同。即,构成增强纤维层330的增强纤维沿着图4所示的方向L延伸,构成增强纤维340的增强纤维相对于方向L以约90°的角度延伸,构成增强纤维350的增强纤维相对于方向L以45°的角度延伸。

[0085] 在增强纤维层上配置的树脂材料层310～316也能够与多个增强纤维层一起用辅助线44缝合。

[0086] 本公开涉及的增强纤维基材优选具有100～2000g/m^2的单位面积质量,更优选具有150～1500g/m^2的单位面积质量。另外,本公开涉及的增强纤维基材的厚度能够根据成型品的用途等适当地选择,可为0.1～2mm或0.5～1.5mm。

[0087] ＜树脂材料层＞

[0088] 本公开涉及的增强纤维基材具有包含热塑性树脂纤维的树脂材料层。

[0089] 在本公开涉及的优选的一个实施方案中,树脂材料层为包含热塑性树脂纤维的片材、特别是包含热塑性树脂纤维的无纺布。

[0090] 将树脂材料层例如如图1和图3中例示那样,与增强纤维层一起层叠,能够形成层叠体。在这样的层叠体中,树脂材料层可配置在增强纤维层之间。优选地,树脂材料层与增强纤维层邻接,特别地,配置在增强纤维层的表面上。通过增强纤维基材具有树脂材料层,从而能够提高由增强纤维基材制造的纤维增强树脂复合材料的抗冲击性。可采用粘合剂使增强纤维层与树脂材料层相互结合。对于粘合剂,能够参照与后述的预成型材料有关的记载。

[0091] 在增强纤维层为单向性织物的情况下,树脂材料层例如可配置在单向性织物的主表面上。

[0092] 在增强纤维基材具有无屈曲织物的情况下,树脂材料层可配置于最外层(即,例如可配置在包含多个增强纤维层的层叠体的主表面的单面或两面),和/或可配置在构成无屈曲织物的多个增强纤维层之间。

[0093] 树脂材料层(特别是无纺布)具有优选1μm～50μm、更优选2μm～40μm、进一步优选3μm～35μm的厚度。

[0094] (热塑性树脂纤维)

[0095] 根据本发明,树脂材料层包含具有0.5μm～35μm的平均纤维直径的热塑性树脂纤维(以下也称为“细径热塑性树脂纤维”)。

[0096] 具有0.5μm～35μm的平均纤维直径的热塑性树脂纤维的质量比例相对于树脂材料层,优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上。特别地,树脂材料层包含具有0.5μm～35μm的平均纤维直径的热塑性树脂纤维。

[0097] 该细径热塑性树脂纤维的平均纤维直径优选为0.5μm～34μm、0.5μm～32μm、0.5μm～30μm、1μm～25μm、或1μm～20μm,更优选为2μm～15μm,特别优选为3μm～12μm,最优选为4μm～8μm。

[0098] 细径热塑性树脂纤维的平均纤维直径能够通过使用光学显微镜对至少30根纤维计量的纤维直径的值进行平均而确定。

[0099] 对于细径热塑性树脂纤维的平均纤维直径,优选使纤维直径的变动系数减小,纤维直径的变动系数更优选为0.20以下。纤维直径的变动系数进而特别优选为0.18以下、0.16以下、0.14以下、0.12以下、0.10以下。纤维直径的变动系数越减小越优选,因此对下限并无特别限定,例如可为0.01以上、0.02以上、或0.05以上。在使纤维直径的变动系数减小的情况下,认为由于使较粗直径的纤维的比例减小,因此能够特别良好地抑制或避免裂纹的产生。通过采用熔喷法制造无纺布,从而能够特别良好地减少无纺布中所含的纤维的纤维直径的变动系数。

[0100] 纤维直径的变动系数能够通过使用光学显微镜的纤维直径测定来计量。

[0101] 细径热塑性树脂纤维优选具有130℃～230℃的范围的熔点,特别优选具有160℃～230℃的范围的熔点。再有,本发明涉及的细径热塑性树脂纤维即使在是具有比较高的熔点(特别是185℃～230℃、190℃～230℃或195℃～225℃的熔点)的情况下,也显示良好的耐微裂纹性。在使用了具有比较高的熔点的细径热塑性树脂纤维的情况下,由于在纤维增强复合材料的制造过程中树脂材料层能够保持形状,因此能够有效地抑制裂纹的发展,另外,有时抗冲击性进一步提高。另外,在使用了具有比较高的熔点的细径热塑性树脂纤维的情况下,得到的纤维增强复合材料的耐热性提高,有时高温环境下的纤维增强复合材料的机械特性进一步提高。

[0102] 热塑性树脂纤维的熔点能够采用差示扫描量热测定装置,基于标准JIS K7121,按照下述的条件测定:

[0103] 测定温度范围:室温～250℃

[0104] 升温速度:5℃/分钟

[0105] 细径热塑性树脂纤维优选为聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、纤维素纤维、聚醚砜(PES)树脂、或聚醚酰亚胺(PEI)树脂的纤维,特别优选为聚酰胺树脂的纤维。作为聚酰胺(PA)树脂,可列举出PA6、PA12、PA11、PA6-6、PA6-10、PA6-12、PA10-10、PA6/PA12共聚物。从耐热性的观点出发,优选包含芳族化合物的纤维。

[0106] 优选地,树脂材料层由连续纤维构成。另外,优选地,树脂材料层的单位面积质量为1g/m^2～15g/m^2,更优选为2g/m^2～10g/m^2,特别优选为4g/m^2～6g/m^2。

[0107] (由细径热塑性树脂纤维构成的无纺布)

[0108] 本公开涉及的一个实施方案中,树脂材料层为包含具有0.5μm～35μm的平均纤维直径的热塑性树脂纤维的无纺布,更优选为由具有0.5μm～35μm的平均纤维直径的热塑性树脂纤维构成的无纺布。这样的无纺布特别是能够采用熔喷法制造。通过使用熔喷法,与使用了纺粘法的情形相比,能够制造包含纤维直径更细的热塑性树脂纤维的无纺布。

[0109] ＜增强纤维层＞

[0110] 增强纤维层包含增强纤维。

[0111] 在本公开涉及的一个实施方案中,增强纤维层为单向性(UD:Uni-directional)。

即,增强纤维层由沿着一个方向拉齐的增强纤维形成。作为增强纤维层,例如能够使用增强纤维片材,特别地,能够使用将增强纤维的连续纤维束加工成片状的增强纤维片材。增强纤维层特别地为参照附图所述的单向性织物,或者多个增强纤维层构成无屈曲织物。

[0112] 即,在一个实施方案中,增强纤维层为具有作为经线的在一个方向上拉齐的增强纤维和作为纬线的辅助线的单向性织物。

[0113] 另外,另一实施方案为包含无屈曲织物的方案,增强纤维基材包含相互重合层叠的至少两个增强纤维层,至少两个增强纤维层各自由在一个方向上拉齐的增强纤维构成,并且将至少两个增强纤维层采用作为辅助线的缝线缝合。

[0114] 优选地,在本公开涉及的增强纤维基材中,至少两个增强纤维层中一个增强纤维层中的增强纤维的延伸方向与另一个增强纤维层中的增强纤维的延伸方向不同。特别地,将包含在一个方向上拉齐的增强纤维的多个增强纤维层使纤维轴方向相互改变地依次层叠。根据这样的方案,增强纤维基材的各向同性提高,因此优选。

[0115] (增强纤维)

[0116] 作为增强纤维,可列举出碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、金属纤维等。增强纤维优选为碳纤维。

[0117] 对增强纤维的平均长度并无特别限定,例如可为5cm～100m。

[0118] ＜辅助线＞

[0119] 本公开的辅助线具有通过使增强纤维彼此和/或增强纤维层彼此连结从而维持增强纤维层和/或增强纤维基材的一体性的作用。

[0120] 在一个实施方案中,辅助线相对于作为经线的增强纤维,构成纬线。例如,相对于在一个方向上拉齐的增强纤维,通过作为纬线的辅助线以约90°的角度交错,从而构成单向性织物。

[0121] 在一个实施方案中,辅助线为缝线。对采用缝线的增强纤维基材的缝合的方法并无特别限定,缝线例如在将包含在一个方向上拉齐的增强纤维的增强纤维层多个层叠的层叠体中将多个增强纤维层相互缝合。

[0122] 在使用辅助线作为缝线的情况下,优选具有1dtex～75dtex的纤度,更优选具有15dtex～40dtex的纤度。另外,辅助线优选具有10～40μm的单丝直径。辅助线优选具有1～50根的长丝(单丝),更优选具有4～24根的长丝。在使用满足这些条件的至少任一者的辅助线的情况下,在包含增强纤维基材的复合材料中,有时能够抑制辅助线与基体树脂的界面处的微裂纹的产生。

[0123] 在本发明的一个优选的实施方案中,辅助线由树脂纤维构成,该树脂纤维的熔点为80～185℃,特别为85～175℃。通过使用这样的辅助线,从而有时能够抑制辅助线与基体树脂的界面处的微裂纹的产生。

[0124] 在本发明的一个优选的实施方案中,辅助线包含聚烯烃纤维、聚酰胺树脂、聚酯树脂、纤维素纤维、聚醚砜(PES)树脂、或聚醚酰亚胺(PEI)树脂的纤维、或这些的混合体。或者,辅助线可由这些中的至少一种构成。从耐热性的观点出发,优选使用包含芳族化合物的纤维,更优选使用包含全芳族化合物的纤维。

[0125] 在本发明的一个优选的实施方案中,辅助线包含具有极性基和/或极性键的化合物,特别是包含具有选自羟基、氨基、酚基、内酰胺基、环氧基、酰胺键和酯键中的至少一种

的化合物。例如,作为辅助线的材料,能够使用由在化学结构中具有极性基和/或极性键的化合物形成的纤维。或者,可使具有极性基和/或极性键的有机化合物附着于辅助线。

[0126] 在辅助线具有极性基和/或极性键的情况下,与基体树脂的亲和性优异,因此能够抑制辅助线与基体树脂的界面剥离,进一步抑制辅助线与基体树脂的界面处的微裂纹的产生。

[0127] 特别地,在使用热固化性树脂作为基体树脂的情况下,作为极性基,如果使用羟基、氨基、环氧基等反应性基团,则在纤维增强复合材料的制造过程中在基体树脂与纤维的界面,纤维中所含的反应性基团与热固化性树脂反应,能够形成共价键,因此有时能够进一步提高辅助线与基体树脂的界面粘接性。

[0128] 在本发明的一个优选的实施方案中,辅助线为180℃下加热2小时并冷却后的纤维轴方向的线膨胀系数为-1×10^{-6}~80×10^{-6}/K的辅助线,或者为在180℃下通过2小时的加热而熔融的辅助线。在这种情况下,在包含增强纤维基材的复合材料中,能够抑制辅助线与基体树脂的界面处的微裂纹的产生。

[0129] 作为辅助线的线膨胀系数,为在-50℃~70℃的温度范围测定的线膨胀系数。线膨胀系数更优选为-1×10^{-6}~70×10^{-6}/K,进一步优选为5×10^{-6}~50×10^{-6}/K,特别优选为10×10^{-6}~30×10^{-6}/K。线膨胀系数能够如下所述测定:

[0130] 以对纤维试样没有施加张力的方式在180℃下加热2小时并冷却后,采用热机械分析装置,在下述的测定条件下,测定线轴方向的线膨胀系数。在180℃下加热2小时后的冷却能够通过将经加热的试样在25℃的条件下静置并缓慢冷却(特别是自然冷却)而进行。

[0131] [测定条件]

[0132] 升温开始温度:-60℃

[0133] 测定温度范围:-50~70℃

[0134] 升温结束温度:100℃

[0135] 升温速度:5℃/分钟

[0136] 载荷:0.0001N

[0137] 另外,制成纤维增强复合材料时组合的基体树脂的线膨胀系数优选为(CTEm(×10^{-6}/K))以下,优选使缝线的线膨胀系数为CTEm(×10^{-6}/K)~(CTEm-30)(×10^{-6}/K)的范围。另外,缝线的线膨胀系数也优选为用于增强纤维片材的增强纤维的纤维方向的线膨胀系数(CTEf(×10^{-6}/K))以上,优选为CTEf(×10^{-6}/K)~(CTEf+30)(×10^{-6}/K)的范围。

[0138] 在本公开涉及的增强纤维基材中,辅助线的量可为1~10g/m^2,更优选为2~5g/m^2。

[0139] <预成型材料>

[0140] 使用本发明的增强纤维基材将纤维增强复合材料成型的情况下,也能够原样使用增强纤维基材,从处理性、作业性的观点出发,优选使用将增强纤维基材重叠并预成型的预成型材料。

[0141] 预成型材料能够采用包括将包含增强纤维基材和粘合剂树脂的复合体(特别是由它们构成的复合体)在加压下加热的工序的方法制造。例如,预成型材料的制造通过如下而进行:在预成型体制作模具的一面重叠本发明的增强纤维基材、或本发明的增强纤维基材和其他增强纤维基材直至成为所需的厚度,根据需要将成为粘合剂的树脂(粘合剂树脂)的粉体散布或者将树脂片层叠,通过使用加热板等的压制等,在加压下加热,进行预成型。通

过加热,树脂熔融,将本发明的增强纤维基材彼此或本发明的增强纤维基材与其他增强纤维片材仿照模具成型,成为保持着模具的形状的预成型材料。另外,通过将预成型材料加压,从而增强纤维的层叠体进一步密合,从而能够提高预成型材料的形态稳定性。进而,通过加压,预成型材料的体积变小,从而能够得到具有增强纤维体积率高、力学特性优异的纤维增强复合材料。预成型材料的制造中的优选的温度范围也取决于作为粘合剂树脂使用的树脂材料的种类,通过在加压下加热到优选50℃～200℃、更优选60℃～180℃、进一步优选70℃～160℃,从而容易得到增强纤维体积率为45～62%的范围内的预成型材料,能够得到品质稳定的纤维增强复合材料。

[0142] 对作为粘合剂树脂使用的树脂材料并无特别限制,能够适当地使用环氧树脂、乙烯基酯树脂等热固化性树脂、聚酰胺、聚醚砜等热塑性树脂、及它们的混合物。这些树脂可以粉末散布而使用,也可形成为片材、无纺布等而层叠于本发明的增强纤维基材。或者,可预先附着于构成本发明的增强纤维基材的各纱线。

[0143] 构成预成型材料的粘合剂树脂的量相对于本发明的增强纤维基材100质量份,优选为1～20质量份,更优选为5～10质量份。预成型材料的厚度也因使用目的而异,优选1～40mm。

[0144] 预成型材料能够采用公知的RTM法或者RFI法等成型方法而制成纤维增强复合材料。采用上述方法制作的预成型材料在预成型后也保持着其三维的形状。因此,可以在不破坏形状的情况下将预成型材料从预成型体制作模具移动至纤维增强复合材料的制作模具。因此,不必直接层叠于制作纤维增强复合材料的成型模具,能够削减成型模具的占有时间,纤维增强复合材料的生产率提高。

[0145] 《纤维增强复合材料》

[0146] 由本公开涉及的增强纤维基材和含浸于增强纤维基材的基体树脂,能够制造纤维增强树脂复合材料(纤维增强塑料、FRP;也称为复合材料)。

[0147] 纤维增强树脂复合材料包含本公开涉及的增强纤维基材和基体树脂,或基本上由它们构成。

[0148] 本公开涉及的纤维增强复合材料的制造方法能够包括如下工序:使基体树脂含浸于本公开涉及的增强纤维基材。例如,纤维增强树脂复合材料能够通过使液体的树脂(即,例如未固化的固化性树脂或熔融状态的热塑性树脂)含浸于增强纤维基材,固化或凝固而得到。

[0149] 作为纤维增强复合材料的制作方法,并无特别限制,可将预先使基体树脂含浸于增强纤维基材的预浸坯料成型,也可采用树脂传递成型法(RTM法)、树脂膜熔渗成型法(RFI法)等在成型的同时将增强纤维基材与基体树脂复合化。优选地,本发明的增强纤维基材在采用RTM法、RFI法的成型方法中使用。

[0150] (基体树脂)

[0151] 作为本发明中能够使用的基体树脂,使用热固化性树脂或热塑性树脂。基体树脂的线膨胀系数(CTEm)优选为40×10^{-6}～70×10^{-6}/K。再有,基体树脂可为1种或2种以上的树脂的混合物,另外,可包含着色剂、填充材料、各种添加剂等。在基体树脂含有热固化性树脂的情况下,热固化性树脂相对于基体树脂,可为30质量%以上、40质量%以上、或50质量%以上,和/或可为100质量%以下、90质量%以下、80质量%以下、或70质量%以下。

[0152] 作为热固化性树脂,能够列举出环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、聚氨酯树脂、有机硅树脂、马来酰亚胺树脂、乙烯基酯树脂、氰酸酯树脂、马来酰亚胺树脂与氰酸酯树脂预聚合而成的树脂、氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂、苯氧基树脂、醇酸树脂、氨基甲酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂、具有乙炔末端的聚酰亚胺树脂和聚异酰亚胺树脂、具有纳迪克酸末端的聚酰亚胺树脂等。这些能够作为1种或2种以上的混合物使用。其中,特别优选耐热性、弹性模量、耐化学品性优异的环氧树脂、乙烯基酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂。

[0153] (环氧树脂)

[0154] 对本发明中能够使用的热固化性树脂中可利用的环氧树脂并无特别限制,可例示四缩水甘油基-4,4’-二氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基-4,4’-二氨基二苯基砜、四缩水甘油基-3,3’-二氨基二苯基砜、四缩水甘油基-4,4’-二氨基二苯基醚、四缩水甘油基-3,4’-二氨基二苯基醚等4官能缩水甘油基胺型环氧树脂、三缩水甘油基间氨基苯酚、三缩水甘油基对氨基苯酚、异氰脲酸三缩水甘油酯等3官能环氧树脂、二缩水甘油基苯胺、作为其衍生物的二缩水甘油基邻甲苯胺、二缩水甘油基间甲苯胺、二缩水甘油基对甲苯胺、二缩水甘油基二甲苯胺、二缩水甘油基均三甲苯胺、二缩水甘油基茴香胺、二缩水甘油基苯氧基苯胺、或者二缩水甘油基萘胺及其衍生物、双酚A二缩水甘油基醚、双酚F二缩水甘油基醚、双酚S二缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油基醚、1,6-萘二酚二缩水甘油基醚等2官能环氧树脂。可将这些环氧树脂单独地使用,也可将多个环氧树脂混合使用。

[0155] (固化剂)

[0156] 在本发明中能够使用的热固化性树脂中能够使用公知的固化剂。从固化物的机械特性的观点出发,特别优选使用胺系固化剂。再有,本发明中能够使用的热固化性树脂可预先含有该固化剂,也可不含。不含固化剂的热固化性树脂在固化前或固化时成为可与固化剂混合的状态。

[0157] 作为胺系固化剂,例如可列举出双氰胺等潜在性固化剂、脂肪族多胺、芳族多胺系固化剂的各种异构体、氨基苯甲酸酯、酸酐。双氰胺由于用基体树脂含浸的增强纤维基材的保存稳定性优异,因此优选。

[0158] 脂肪族多胺类的反应性高,能够进行低温下的固化反应,因此优选。作为脂肪族多胺类,可例示4,4’-二氨基二环已基甲烷、异佛尔酮二胺、间苯二甲胺。

[0159] 芳族多胺由于耐热性、各种力学特性优异,因此优选。作为芳族多胺,可例示二氨基二苯基砜、二氨基二苯基甲烷、甲苯二胺衍生物。从给予耐热性良好的固化物的观点出发,特别优选4,4’-二氨基二苯基砜、3,3’-二氨基二苯基砜、4,4’-二氨基二苯基甲烷等芳族二胺化合物和这些的具有非反应性取代基的衍生物。其中,非反应性取代基与在环氧树脂的说明中所述的非反应性取代基相同。

[0160] 作为氨基苯甲酸酯,优选使用三亚甲基二醇二-对-氨基苯甲酸酯、新戊二醇二-对-氨基苯甲酸酯。使用这些固化的复合材料与二氨基二苯基砜的各种异构体相比,耐热性差,但拉伸伸度优异。

[0161] 作为酸酐类,可列举出1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐。在使用这些固化剂的情况下,未固化树脂组合物的适用期长,得到电特性、化学特性、机械特性等比较均衡的固化物。因此,根据复合材料的用途,适当地选择使用

的固化剂的种类。

[0162] 另外,在将热固化性树脂用于RTM成型法的情况下,优选包含由芳族多胺构成的固化剂,即,由在相对于氨基的邻位具有至少一个脂肪族取代基、芳族取代基、卤素原子的任一种取代基的芳族多胺构成的固化剂。

[0163] 作为适于RTM成型法的固化剂,只要是具有上述的结构的多胺即可,具体地,可例示4,4'-二氨基二苯基甲烷、其衍生物、苯二胺及其衍生物。

[0164] 作为4,4'-二氨基二苯基甲烷的衍生物,能够例示4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(2-乙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基双(2-异丙基-6-甲基苯胺)等受阻胺系化合物。这些固化剂能够提高未固化的热固化性树脂的保存稳定性、RTM成型时的可使用时间,并且能够提高树脂固化物的吸水特性。

[0165] 作为苯二胺的衍生物,能够例示2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺、间苯二胺、二乙基甲苯二胺、二甲硫基甲苯二胺等。这些固化剂能够提高未固化的热固化性树脂的固化速度、RTM成型时的粘度特性,并且能够提高树脂固化物的机械特性和耐热性。

[0166] 本发明中能够使用的热固化性树脂中所含的固化剂的合计量为适于使基体树脂中所配合的全部的热固化性树脂(特别是全部的环氧化合物)固化的量,根据使用的热固化性树脂(特别是环氧化合物)和固化剂的种类,适当地调节。

[0167] 具体地,例如,使基体树脂中的环氧化合物中所含的环氧基的个数与固化剂中所含的活性氢的个数的比率优选为0.7~1.3,更优选为0.8~1.2,特别优选为0.9~1.1。如果该比率不到0.7或者超过1.3,则环氧基与活性氢的摩尔平衡被破坏,有时得到的树脂固化物的交联密度变得不充分,有时耐热性、弹性模量、断裂韧性等力学特性降低。

[0168] 在基体树脂含有热固化性树脂的情况下,在基体树脂中,除了固化剂、固化促进剂以外,可包含着色剂、填充材料、各种添加剂等。为了提高基体树脂的抗冲击性,优选包含热塑性树脂成分、树脂粒子。

[0169] (热塑性树脂成分)

[0170] 基体树脂除了热固化性树脂以外,可进一步包含热塑性树脂。作为热塑性树脂,可列举出环氧树脂可溶性热塑性树脂和环氧树脂不溶性热塑性树脂。

[0171] 环氧树脂可溶性热塑性树脂在调整基体树脂的粘度的同时,使得到的纤维增强复合材料的抗冲击性提高。该环氧树脂可溶性热塑性树脂是在将纤维增强复合材料成型的温度或其以下的温度下在环氧树脂中一部分或全部可溶解的热塑性树脂。

[0172] 其中,所谓在环氧树脂中一部分溶解,意指相对于环氧树脂100质量份,将平均粒径为20~50μm的热塑性树脂10质量份混合、在190℃下搅拌1小时时粒子消失或者粒子的大小(粒径)变化10%以上。

[0173] 另一方面,所谓环氧树脂不溶性热塑性树脂,是指在将纤维增强复合材料成型的温度或其以下的温度下在环氧树脂中基本上不溶解的热塑性树脂。即,是指相对于环氧树脂100质量份将平均粒径为20~50μm的热塑性树脂10质量份混合并在190℃下搅拌1小时时粒子的大小没有变化10%以上的热塑性树脂。应予说明,一般地,将纤维增强复合材料成型的温度为100~190℃。另外,粒径采用显微镜通过目视测定,所谓平均粒径,意指随机地选择的100个粒子的粒径的平均值。

[0174] 在环氧树脂可溶性热塑性树脂未完全地溶解的情况下,通过在环氧树脂的固化过程中加热,从而溶解在环氧树脂中,能够增加基体树脂的粘度。由此,能够防止固化过程中的粘度降低引起的基体树脂的流动(基体树脂从用基体树脂含浸的增强纤维基材内流出的现象)。

[0175] 环氧树脂可溶性热塑性树脂优选在190℃下在环氧树脂中溶解80质量%以上的树脂。

[0176] 作为环氧树脂可溶性热塑性树脂的具体例,可列举出聚醚砜、聚砜、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯等。这些可单独地使用,也可将2种以上并用。在环氧树脂组合物中所含的环氧树脂可溶性热塑性树脂特别优选采用凝胶渗透色谱测定的重均分子量(Mw)为8000~100000的范围的聚醚砜、聚砜。如果重均分子量(Mw)比8000小,则得到的纤维增强复合材料的抗冲击性变得不充分,另外,如果比100000大,有时粘度显著升高,处理性显著地恶化。

[0177] 环氧树脂可溶性热塑性树脂的分子量分布优选为均一。特别地,重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比即多分散度(Mw/Mn)优选为1~10的范围,更优选为1.1~5的范围。

[0178] 环氧树脂可溶性热塑性树脂优选具有与环氧树脂具有反应性的反应基或形成氢键的官能团。这样的环氧树脂可溶性热塑性树脂能够提高环氧树脂的固化过程中的溶解稳定性。另外,能够对固化后得到的纤维增强复合材料赋予韧性、耐化学品性、耐热性和耐湿热性。

[0179] 作为具有与环氧树脂的反应性的反应基,优选羟基、羧酸基、亚氨基、氨基。如果使用羟基末端的聚醚砜,则得到的纤维增强复合材料的抗冲击性、断裂韧性和耐溶剂性特别优异,因此更优选。

[0180] 基体树脂中所含的环氧树脂可溶性热塑性树脂的含量根据粘度适当地调整。从预浸坯料和/或纤维增强复合材料的加工性的观点出发,相对于基体树脂中含有的环氧树脂100质量份,优选为5~90质量份,更优选为5~40质量份,特别优选为15~35质量份。如果不到5质量份,有时得到的纤维增强复合材料的抗冲击性变得不充分而不优选。另一方面,如果超过90质量份,环氧树脂可溶性热塑性树脂的含量升高,则粘度显著升高,有时用基体树脂含浸的增强纤维基材的处理性显著地恶化而不优选。

[0181] 环氧树脂可溶性热塑性树脂优选包含具有胺末端基的反应性芳族低聚物(以下也简称为“芳族低聚物”)。

[0182] 基体树脂在加热固化时通过环氧树脂与固化剂的固化反应而高分子量化。通过利用高分子量化,扩大二相区域,从而在基体树脂中溶解的芳族低聚物引起反应诱导型的相分离。通过该相分离,固化后的环氧树脂与芳族低聚物在基体树脂内形成成为共连续的树脂的二相结构。另外,由于芳族低聚物具有胺末端基,因此也发生与环氧树脂的反应。该共连续的二相结构中的各相相互牢固地结合,因此耐溶剂性也提高。

[0183] 该共连续的结构吸收来自外部对于纤维增强复合材料的冲击,抑制裂纹传播。其结果,使用具有胺末端基的反应性芳族低聚物制作的纤维增强复合材料具有高抗冲击性和断裂韧性。

[0184] 作为该芳族低聚物,能够使用公知的具有胺末端基的聚砜、具有胺末端基的聚醚砜。胺末端基优选为伯胺(-NH_2)末端基。

[0185] 在基体树脂中所配合的芳族低聚物优选采用凝胶渗透色谱测定的重均分子量为

8000～40000。如果重均分子量不到8000,则基体树脂的韧性提高效果低,因此不优选。另一方面,如果重均分子量超过40000,则基体树脂的粘度过度升高,容易发生在增强纤维层内难以含浸树脂组合物等加工上的问题,因此不优选。

[0186] 作为芳族低聚物,能够优选使用“Virantage DAMS VW-30500RP(注册商标)”(Solvay Specialty Polymers公司制)这样的市售品。

[0187] 环氧树脂可溶性热塑性树脂的形态优选为粒子状。粒子状的环氧树脂可溶性热塑性树脂能够在基体树脂中均匀地配合。另外,得到的预浸坯料和/或纤维增强复合材料的成型性高。

[0188] 环氧树脂可溶性热塑性树脂的平均粒径优选为1～50μm,更优选为3～30μm。如果不到1μm,则基体树脂的粘度显著地增粘,有时在基体树脂中添加充分的量的环氧树脂可溶性热塑性树脂变得困难而不优选。另一方面,如果超过50μm,则将基体树脂加工成片状时有时难以得到均质的厚度的片材,另外,在环氧树脂中的溶解速度变慢,得到的纤维增强复合材料变得不均匀,因此不优选。

[0189] 在基体树脂包含热固化性树脂的情况下,在基体树脂中,除了环氧树脂可溶性热塑性树脂以外,可含有环氧树脂不溶性热塑性树脂。环氧树脂不溶性热塑性树脂、环氧树脂可溶性热塑性树脂的一部分(固化后的基体树脂中未溶解而残存的环氧树脂可溶性热塑性树脂)成为其粒子在纤维增强复合材料的基体树脂中分散的状态(以下将该分散的粒子也称为“层间粒子”)。该层间粒子抑制纤维增强复合材料受到的冲击的传播。其结果,得到的纤维增强复合材料的抗冲击性提高。

[0190] 作为环氧树脂不溶性热塑性树脂,可例示聚酰胺、聚缩醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚醚腈、聚苯并咪唑。这些中,聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺由于韧性和耐热性高,因此优选。

[0191] 聚酰胺、聚酰亚胺对于纤维增强复合材料的韧性提高效果特别优异。它们可单独使用,也可将2种以上并用。另外,也能够使用它们的共聚物。

[0192] 特别地,通过使用非晶性聚酰亚胺、尼龙6(注册商标)(通过己内酰胺的开环缩聚反应得到的聚酰胺)、尼龙11(通过十一内酰胺的开环缩聚反应得到的聚酰胺)、尼龙12(通过十二内酰胺的开环缩聚反应得到的聚酰胺)、尼龙1010(通过癸二酸与1,10-癸二胺的共聚反应得到的聚酰胺)、非晶性的尼龙(也称为透明尼龙,没有发生聚合物的结晶化或聚合物的结晶化速度极慢的尼龙)这样的聚酰胺,从而能够特别地使得到的纤维增强复合材料的耐热性提高。

[0193] 就本发明中能够使用的基体树脂中的环氧树脂不溶性热塑性树脂的含量而言,根据基体树脂的粘度适当地调整。从预浸坯料和/或纤维增强复合材料的加工性的观点出发,相对于基体树脂中含有的环氧树脂100质量份,优选为5～50质量份,更优选为10～45质量份,特别优选为20～40质量份。如果不到5质量份,有时得到的纤维增强复合材料的抗冲击性变得不充分而不优选。另一方面,如果超过50质量份,有时使基体树脂的含浸性、用基体树脂含浸的增强纤维基材的悬垂性等降低而不优选。

[0194] 环氧树脂不溶性热塑性树脂的优选的平均粒径、形态与环氧树脂可溶性热塑性树脂相同。

[0195] (树脂粒子)

[0196] 在本发明中能够使用的基体树脂包含热固化性树脂的情况下,基体树脂可进一步含有树脂粒子。树脂粒子在热固化性树脂(特别是环氧树脂)中未溶解而分散地存在,并且在热固化性树脂(特别是环氧树脂)固化后的树脂固化物中也以分散的状态存在于树脂固化物中。将树脂固化物设为“海成分”时,树脂粒子作为“岛成分”存在于树脂固化物中。

[0197] 在含有树脂粒子的情况下,在树脂固化物、纤维增强复合材料中能够获得高的断裂韧性和抗冲击性,因此优选。另外,通过在基体树脂中含有树脂粒子,有时耐微裂纹性变得特别良好。

[0198] 作为树脂粒子,例如能够使用热塑性树脂粒子、热固化性树脂粒子、橡胶粒子,优选使用橡胶粒子。作为橡胶粒子,能够例示硅橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯橡胶。树脂粒子可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0199] 作为用作树脂粒子的橡胶粒子的市售品,能够例示MX-153(在双酚A型环氧树脂中使33质量%的丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-257(在双酚A型环氧树脂中使37质量%的丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-154(在双酚A型环氧树脂中使40质量%的丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-960(在双酚A型环氧树脂中使25质量%的硅橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-136(在双酚F型环氧树脂中使25质量%的丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-965(在双酚F型环氧树脂中使25质量%的硅橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-217(在苯酚酚醛清漆型环氧树脂中使25质量%的丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-227M75(在双酚A酚醛清漆型环氧树脂中使25质量%的苯乙烯丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-334M75(在溴化环氧树脂中使25质量%的苯乙烯丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-414(在4官能缩水甘油基胺型环氧树脂中使25质量%的丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)、MX-451(在3官能缩水甘油基胺型环氧树脂中使25质量%的苯乙烯丁二烯橡胶单一分散而成、株式会社钟化制)。

[0200] 树脂粒子的平均粒径优选为1.0μm以下,更优选为0.5μm以下,特别优选为0.3μm以下。平均粒径优选为0.03μm以上,更优选为0.05μm以上,特别优选为0.08μm以上。通过平均粒径为1.0μm以下,从而在向纤维增强基材含浸基体树脂的工序中,树脂粒子不会在纤维增强基材表面过滤,向增强纤维束内部的含浸变得容易,由此能够防止树脂的含浸不良,能够得到具有优异的物性的纤维增强复合材料,因此优选。

[0201] 就树脂粒子的平均粒径而言,能够通过使用扫描型电子显微镜或透射型电子显微镜观察纤维增强复合材料的截面,测定至少50个树脂粒子的直径,将它们平均而求出。观察能够以2万5000倍进行。在树脂粒子不为正圆状的情况下,即,树脂粒子为椭圆状等的情况下,能够将树脂粒子的最大直径设为该树脂粒子的粒径。

[0202] 树脂粒子的含量相对于热固化性树脂的合计100质量份(特别是环氧树脂的合计100质量份),优选为0.1~30质量份,更优选为0.5~20质量份,特别优选为1~10质量份。通过使含量为0.1质量份以上,从而能够充分地提高树脂固化物、纤维复合材料的断裂韧性、抗冲击性,因此优选。另一方面,通过使含量为30质量份以下,从而能够降低基体树脂的粘度,能够提高向纤维基材的含浸性,因此优选。

[0203] 树脂粒子也能够作为在热固化性树脂(特别是环氧树脂)中以高浓度分散的母料使用。这种情况下,对于热固化性树脂(特别是环氧树脂)使树脂粒子高度地分散变得容易。

[0204] 在本公开涉及的一个实施方案中,构成纤维增强复合材料的基体树脂相对于热固化性树脂100质量份,包含0.1～30质量份的树脂粒子,该树脂粒子具有1.0μm以下的平均粒径。

[0205] (RTM法)

[0206] 就本发明的纤维增强复合材料而言,从高效率地得到复杂形状的纤维增强复合材料的观点出发,优选采用RTM法(树脂传递成型法)得到。RTM法包括:使作为基体树脂的固化前的液体的热固化性树脂或熔融的热塑性树脂含浸于在模具内配置的增强纤维基材的工序;和使基体树脂固化或凝固以得到纤维增强复合材料的工序。

[0207] 在本发明中,用于RTM法的模具可使用由刚性材料构成的封闭模,也能够使用刚性材料的开放模和挠性的膜(袋)。在后者的情况下,增强纤维基材能够设置在刚性材料的开放模与挠性膜之间。作为刚性材料,使用钢、铝等金属、纤维增强塑料(FRP)、木材、石膏等现有的各种材料。对于可挠性的膜的材料,使用聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、氟树脂、有机硅树脂等。

[0208] 在RTM法中,使用刚性材料的封闭模的情况下,通常进行加压、锁模、将基体树脂加压注入。此时,也能够与注入口独立地设置抽吸口,与真空泵连接,进行抽吸。也能够进行抽吸,在不使用特别的加压手段的情况下仅以大气压将基体树脂注入。在该方法中,通过设置多个抽吸口,从而能够制造大型的构件,因此能够优选使用。

[0209] 在RTM法中,使用刚性材料的开放模和挠性膜的情况下,可进行抽吸,在没有使用特别的加压手段的情况下仅以大气压就将基体树脂注入。为了通过仅凭大气压下的注入就实现良好的含浸,使用树脂扩散介质是有效的。进而,优选进行在纤维增强基材的设置之前在刚性材料的表面涂布凝胶涂层。

[0210] 在RTM法中,使用热固化性树脂作为基体树脂的情况下,在使基体树脂含浸于增强纤维基材后进行加热固化。加热固化时的模温通常选择比热固化性树脂的注入时的模温高的温度。加热固化时的模温优选为80～200℃。加热固化的时间优选为1分钟～20小时。在加热固化完成后,脱模,将纤维增强复合材料取出。然后,可通过将得到的纤维增强复合材料在更高的温度下加热从而进行后固化。后固化的温度优选为150～200℃,时间优选为1分钟～4小时。

[0211] 在增强纤维基材中的基体树脂的含浸例如能够通过在包含增强纤维基材的真空体系内将(例如在80～120℃的范围中)经加热的包含热固化性树脂的基体树脂注入而进行。具体地,例如,在配置了用于树脂注入口和树脂排出口的形成的软管后将增强纤维基材用袋(例如尼龙袋膜)覆盖,用密封带等密闭。然后,将袋内减压(例如5毛以下)后,通过树脂注入口,将经(例如在80～120℃的范围中)加热的包含热固化性树脂的基体树脂注入,从而能够进行含浸。

[0212] 在使用环氧树脂作为基体树脂的情况下,采用RTM法使环氧树脂含浸于增强纤维基材时的含浸压力考虑该树脂的粘度、树脂流动等适当地确定。具体的含浸压力为0.001～10MPa,优选为0.01～1MPa。在使用RTM法得到纤维增强复合材料的情况下,就环氧树脂的粘度而言,100℃下的粘度优选为不到5000mPa·s,更优选为1～1000mPa·s。

[0213] 基体树脂的量相对于增强纤维基材100质量份,优选为20～60质量份,更优选为30～40质量份。

[0214] 在本成型法中,基体树脂的粘度在注入温度下优选0.01～1Pa·s。优选采用将注入的树脂预先加热等方法进行处理,将注入时的粘度调节到上述范围。

[0215] (微裂纹)

[0216] 本公开涉及的纤维增强复合材料由于具有本公开涉及的增强纤维基材,因此裂纹密度减小。具体地,冷热冲击试验后的裂纹密度优选为0.30个/(cm·ply)以下,更优选为0.20个/(cm·ply)以下,进一步优选为0.10个/(cm·ply)以下。

[0217] 计量冷热冲击试验后的裂纹密度时的冷热冲击试验能够如下所述进行:

[0218] 使用冷热冲击试验机,对纤维增强复合材料给予1000次的冷热循环。冷热循环的1个循环设定为由15分钟55℃的平坦区域、接着其的到达70℃的温度的15分钟的温度变化区域、接着其的15分钟70℃的平坦区域、接着其的返回-55℃的温度的15分钟的温度变化区域组成,将该循环反复1000次。

[0219] 冷热冲击试验后裂纹密度能够如下所述计量:

[0220] 通过采用显微镜的200倍放大观察计量上述冷热冲击试验后的纤维增强树脂复合材料的试验片的内部的截面的龟裂数。更具体地,将冷热冲击试验后的试验片(宽80mm×长50mm×厚5mm)切割为宽40mm×长25mm的4等分,将厚度方向的截面镜面研磨,将长边和短边各自作为观察面。显微镜观察的微小龟裂的观察范围设为50mm^{2}以上,通过用计量的龟裂数除以层叠数和观察面的宽度,从而算出裂纹密度的值。裂纹密度的单位为个/(cm·ply)。将由长边和短边的观察得到的裂纹密度的值平均化,作为最终的裂纹密度。

[0221] ＜用途＞

[0222] 作为本公开涉及的增强纤维基材和使用其制造的纤维增强树脂复合材料(复合材料)的用途,例如可列举出航空器、汽车、铁道车辆和船舶的结构材料。即,能够使用本公开涉及的增强纤维基材和使用其制造的复合材料作为构成航空器、汽车、铁道车辆和船舶等的机体的材料。

[0223] 实施例

[0224] 以下,采用实施例对本发明更具体地说明,本发明并不限定于实施例。以下记载实施例、比较例中使用的成分、试验方法。

[0225] ＜评价方法＞

[0226] 实施例和比较例中进行的评价如下所述进行。

[0227] (辅助线的线膨胀系数)

[0228] 以不对纤维试样施加张力的方式在180℃下加热2小时,在25℃大气下自然冷却后,采用热机械分析装置(TA Instruments公司制型号:TMA Q400),测定线轴方向的线膨胀系数。

[0229] [测定条件]

[0230] 升温开始温度:-60℃

[0231] 测定温度范围:-50～70℃

[0232] 升温结束温度:100℃

[0233] 升温速度:5℃/分钟

[0234] 载荷:0.0001N

[0235] (辅助线的熔点)

[0236] 辅助线的熔点根据JIS K7121计量。

[0237] 将辅助线3mg在铝盘中量取,作为样品。采用DSC(NETZSCH制DSC3500 Sirius)测定熔融吸热峰的顶点处的温度作为辅助线的熔点。在具有多个熔融吸热峰的情况下,将最低温侧测定的值设为辅助线的熔点。

[0238] [测定条件]

[0239] 测定温度范围:室温～250℃

[0240] 升温速度:5℃/分钟

[0241] (无纺布的熔点)

[0242] 构成无纺布的热塑性树脂纤维的熔点根据JIS K7121计量。

[0243] 将无纺布3mg在铝盘中量取,作为样品。采用DSC(NETZSCH制DSC3500 Sirius)测定熔融吸热峰的顶点处的温度作为无纺布的熔点。在具有多个熔融吸热峰的情况下,将最低温侧测定的值设为无纺布的熔点。

[0244] [测定条件]

[0245] 测定温度范围:室温～250℃

[0246] 升温速度:5℃/分钟

[0247] (热塑性树脂纤维的平均纤维直径)

[0248] 就构成作为树脂材料层的无纺布的热塑性树脂纤维的平均纤维直径而言,通过使用光学显微镜,对关于至少30根纤维计量的纤维直径的值进行平均,从而计量。作为显微镜,使用株式会社KEYENCE制VHX-5000,通过300倍放大进行观察。

[0249] (纤维直径的变动系数)

[0250] 就构成无纺布的热塑性树脂纤维的纤维直径的变动系数而言,通过使用光学显微镜,用关于至少30根纤维计量的纤维直径的标准偏差值除以纤维直径的平均值而求出。作为显微镜,使用株式会社KEYENCE制VHX-5000,通过300倍放大进行观察。

[0251] (纤维的纤度、单丝数)

[0252] 将作为辅助线的缝线使用检尺机卷取100m,测定其质量。将得到的质量乘以100,算出每10000m的质量,将该值设为纤度(dtex)。另外,缝线的单丝数通过使用光学显微镜的观察计量。

[0253] (冷热冲击试验)

[0254] 使用冷热冲击试验机(エスペック株式会社制TSA-73EH-W),对于纤维增强复合材料给予1000次的冷热循环。冷热循环的1个循环设定为由15分钟-55℃的平坦区域、接着其的到达70℃的温度的15分钟的温度变化区域、接着其的15分钟70℃的平坦区域、接着其的返回-55℃的温度的15分钟的温度变化域组成,将该循环反复1000次。

[0255] (裂纹密度)

[0256] 采用显微镜观察对冷热冲击试验后的纤维增强复合材料试验片的内部的截面的龟裂数进行计量。作为显微镜,使用株式会社KEYENCE制VHX-5000,通过200倍放大进行观察。具体地,将冷热冲击试验后的试验片(宽80mm×长50mm×厚5mm)切割为宽40mm×长25mm的4等分,将厚度方向的截面镜面研磨,将长边和短边各自作为观察面。显微镜观察的微小龟裂的观察范围设为50mm^{2}以上,通过用计量的龟裂数除以层叠数(层＝ply的数)和观察面的宽度(L(cm)),从而算出裂纹密度的值。裂纹密度的单位为个/(cm・ply)。将由长边和短

边的观察得到的裂纹密度的值平均化,作为最终的裂纹密度。

[0257] (冲击后压缩强度(CAI压缩强度))

[0258] 将碳纤维增强树脂复合材料(CFRP)切割为宽101.6mm×长152.4mm的尺寸,得到用于冲击后压缩(CAI)试验的试验片。使用该试验片,按照SACMA SRM 2R-94,给予30.5J的冲击,使其损伤后,测定冲击后压缩强度(单位:MPa)。试验片压缩试验机的十字头速度设为1mm/分钟,进行5个试验片测定。

[0259] (基体树脂中所含的树脂粒子的平均粒径的计量方法)

[0260] 采用扫描型电子显微镜或透射型电子显微镜以2万5000倍观察加热固化后的纤维增强复合材料的截面,测定至少50个粒子的直径,将它们平均,从而求出平均粒径。在粒子不为正圆状的情况下,即,粒子为椭圆状等的情况下,将粒子的最大直径设为该粒子的粒径。

[0261] 〈构成要素〉

[0262] 实施例和比较例中使用的构成要素如下所述。

[0263] (增强纤维)

[0264] 作为增强纤维,使用了以下的碳纤维束:

[0265] 碳纤维束“特纳克斯(注册商标)”(帝人(株)制、制品编号:HTS45-12K、拉伸强度4.5GPa、拉伸弹性模量240GPa、线膨胀系数-0.5×10^{-6}/K)

[0266] (单向性织物)

[0267] ·单向性织物S-1:TEIJIN CARBON EUROPE GmbH制Dry Reinforcements Woven Fabric DRWF HTS45-UD增强纤维HTS45-12K增强纤维单位面积质量194g/m^2

[0268] 该增强纤维基材(单向性织物S-1)为由作为经线的在一个方向上拉齐的增强纤维的上述的碳纤维束HTS45-12K、作为纬线的以下的辅助线构成的织物,为所谓的帘织物。

[0269] ·纬向辅助线(纬线):EMS-CHEMIE AG制Grilon(注册商标)K-85、聚酰胺树脂与聚酯树脂的复合纤维、纤度200dtex、单丝数44根、※由于通过180℃和2小时的加热而熔融,因此线膨胀系数不能测定,熔点86℃

[0270] (辅助线)

[0271] 作为辅助线的缝线,使用了下述的任一种缝线。

[0272] ·缝线A-1:富士纺控股株式会社制JOINER(注册商标)H-Type、共聚聚酰胺树脂纤维、纤度33dtex、单丝数5根、※由于通过180℃和2小时的加热而熔融,因此线膨胀系数不能测定,熔点131℃

[0273] ·缝线A-2:EMS-CHEMIE AG制Grilon(注册商标)KE-160、聚酯树脂纤维、纤度75dtex、单丝数14根、※由于通过180℃和2小时的加热而熔融,因此线膨胀系数不能测定,熔点159℃

[0274] ·缝线A-3:旭化成株式会社制Bemberg(注册商标)、铜氨人造丝纤维(纤维素纤维)、纤度33dtex、单丝数24根、线膨胀系数12×10^{-6}/K、无熔点※在200℃以上热分解

[0275] ·缝线A-4:EMS-CHEMIE AG制Grilon(注册商标)K-178、聚酰胺树脂纤维(PA12)、纤度23dtex、单丝数4根、线膨胀系数70×10^{-6}/K、熔点177℃

[0276] ·缝线A-5:EMS-CHEMIE AG制Grilon(注册商标)K-203、聚酰胺树脂纤维(PA6/PA12共聚物)、纤度33dtex、单丝数8根、线膨胀系数30×10^{-6}/K、熔点194℃

[0277] • 缝线A-6:KB SEIREN株式会社制33T-12-SOD0、聚酯树脂纤维、纤度33dtex、单丝数12根、线膨胀系数100×10^{-6}/K、熔点257℃

[0278] • 缝线A-7:EMS-CHEMIE AG制Grilon(注册商标)K-178、聚酰胺树脂纤维(PA12)、纤度33dtex、单丝数6根、线膨胀系数70×10^{-6}/K、熔点177℃

[0279] (油剂处理剂)

[0280] • 油剂1:脂肪族环氧化合物“DENACOL”(注册商标)EX832(Nagase ChemteX(株)制聚氧乙烯二缩水甘油基醚、环氧基数:2个、环氧当量:284g/Eq)的5wt%水溶液(以聚氧乙烯二缩水甘油基醚与水的重量比成为1:19的方式混合)

[0281] (基体树脂)

[0282] 作为纤维增强树脂复合材料(复合材料)的基体树脂,使用作为液体热固化性树脂的环氧树脂。其组成(C-1和C-2)如下所述。固化物的线膨胀系数均为59×10^{-6}/K。

[0283] • 基体树脂C-1:

[0284] (环氧树脂)

[0285] • 四缩水甘油基-4,4’-二氨基二苯基甲烷(亨斯迈日本株式会社制Araldite(注册商标)MY721)56质量份

[0286] • N,N-二缩水甘油基苯胺(日本化药株式会社制GAN(制品名)30质量份

[0287] (树脂粒子成分)

[0288] • MX-414(株式会社钟化制MX-414(制品名)、平均粒径0.11μm、在缩水甘油基胺型4官能环氧树脂中使粒子状聚丁二烯橡胶成分以成为25质量%的浓度的方式分散而成的母料)19质量份

[0289] (固化剂)

[0290] • 4,4’-二氨基-3,3’-二异丙基-5,5’-二甲基二苯基甲烷(Arxada日本株式会社制Lonzacure(注册商标)M-MIPA d)31质量份

[0291] • 二乙基甲苯二胺(Arxada日本株式会社制Lonzacure(注册商标)DETDA80)21质量份

[0292] • 基体树脂C-2:

[0293] (环氧树脂)

[0294] • 四缩水甘油基-4,4’-二氨基二苯基甲烷(亨斯迈日本株式会社制Araldite(注册商标)MY721)70质量份

[0295] • N,N-二缩水甘油基苯胺(日本化药株式会社制GAN(制品名)30质量份

[0296] (固化剂)

[0297] • 4,4’-二氨基-3,3’-二异丙基-5,5’-二甲基二苯基甲烷(Arxada日本株式会社制Lonzacure(注册商标)M-MIPA d)31质量份

[0298] • 二乙基甲苯二胺(Arxada日本株式会社制Lonzacure(注册商标)DETDA80)21质量份

[0299] (树脂材料层的原料)

[0300] • 聚酰胺PA12、熔点178℃、大赛璐-赢创株式会社制(制品名Daiamid L1640)

[0301] • 聚酰胺PA6-10、熔点222℃、大赛璐-赢创株式会社制(制品名Vestamid TERRA HS16)

[0302] • 聚酰胺PA6-12、熔点215℃、大赛璐-赢创株式会社制(制品名Vestamid DX9308)

[0303] • 聚酰胺PA10-10、熔点199℃、大赛璐-赢创株式会社制(制品名Vestamid TERRA DS16)

[0304] • 聚酰胺PA6/PA12共聚物熔点197℃、EMS-CHEMIE公司制(制品名Grilon K-203)

[0305] (树脂材料层)

[0306] 作为树脂材料层,使用了使用上述的树脂原料采用熔喷制法制造的下述的无纺布。

[0307] • 无纺布B-1:聚酰胺PA12、平均纤维直径5.8μm(纤维直径的变动系数:0.13)、单位面积质量5g/m^2

[0308] • 无纺布B-2:聚酰胺PA12、平均纤维直径16.3μm(纤维直径的变动系数:0.09)、单位面积质量5g/m^2

[0309] • 无纺布B-3:聚酰胺PA12、平均纤维直径29.3μm(纤维直径的变动系数:0.08)、单位面积质量5g/m^2

[0310] • 无纺布B-4:聚酰胺PA12、平均纤维直径5.7μm(纤维直径的变动系数:0.14)、单位面积质量3g/m^2

[0311] • 无纺布B-5:聚酰胺PA6-10、平均纤维直径5.9μm(纤维直径的变动系数:0.20)、单位面积质量6g/m^2

[0312] • 无纺布B-6:聚酰胺PA6-12、平均纤维直径6.6μm(纤维直径的变动系数:0.12)、单位面积质量6g/m^2

[0313] • 无纺布B-7:聚酰胺PA10-10、平均纤维直径7.7μm(纤维直径的变动系数:0.19)、单位面积质量6g/m^2

[0314] 另外,作为树脂材料层,使用了使用上述的树脂原料采用纺粘制法制造的下述的无纺布。

[0315] • 无纺布B-8:聚酰胺PA12、平均纤维直径49.5μm(纤维直径的变动系数:0.56)、单位面积质量6g/m^2

[0316] • 无纺布B-9:聚酰胺PA6/PA12共聚物、平均纤维直径42.9μm(纤维直径的变动系数:0.63)、单位面积质量4g/m^2

[0317] 《实施例1～4和比较例1》

[0318] 制造实施例1～4和比较例1涉及的增强纤维基材和纤维增强复合材料(CFRP),对得到的纤维增强复合材料的物性进行评价。在实施例1～4和比较例1中,制造具有单向性织物的增强纤维基材。

[0319] ＜实施例1＞

[0320] (增强纤维基材的制造)

[0321] 在上述的单向性织物S-1的表面上配置上述的无纺布B-1,制作实施例1涉及的增强纤维基材。

[0322] (碳纤维增强树脂复合材料的制造)

[0323] 接着,使用得到的增强纤维基材和液体热固化性树脂,采用树脂传递成型法(RTM法),制造碳纤维增强树脂复合材料。首先,在基材上,将赋予了脱模性功能的基材即剥离布的Release Ply C(AIRTECH公司制)和树脂扩散基材的Resin Flow 90HT(AIRTECH公司制)

层叠。然后,配置用于树脂注入口和树脂排出口的形成的软管,将全体用尼龙袋膜覆盖,用密封带密闭,使内部成为真空。接着,将铝板加热到120℃,将袋内减压到5毛以下后,通过树脂注入口,向真空体系内进行经加热到100℃的上述的液体热固化性树脂(基体树脂C-1)(相对于基材100质量份,为35质量份)的注入。注入的液体热固化性树脂将袋内充满,在含浸于基材的状态下升温到180℃,在180℃下保持2小时,从而使热固化性树脂固化,得到碳纤维增强树脂复合材料(CFRP)。

[0324] 对于得到的复合材料,计量CAI压缩强度和裂纹密度。如下述的表1中看到的那样,使用实施例1涉及的增强纤维基材制造的CFRP中,在冷热冲击试验后没有产生微裂纹,裂纹密度为0.00个/(cm·ply)。

[0325] ＜实施例2＞

[0326] 除了代替无纺布B-1而使用无纺布B-2以外,与实施例1同样地,制造实施例2涉及的增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表1。

[0327] ＜实施例3＞

[0328] 除了代替无纺布B-1而使用无纺布B-3以外,与实施例1同样地,制造实施例3涉及的增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表1。

[0329] ＜实施例4＞

[0330] 除了代替无纺布B-1而使用无纺布B-4以外,与实施例1同样地,制造实施例4涉及的增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表1。

[0331] ＜比较例1＞

[0332] 除了代替无纺布B-1而使用无纺布B-8以外,与实施例1同样地,制造比较例1涉及的增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表1。

[0333] [表1]

[0334] 表1

[0335]

	增强纤维层	无纺布的热塑性树脂纤维			无纺布	辅助线						复合材料		
		熔点	平均纤维直径	纤维直径的变动系数	单位面积质量	纤度	单丝数	线膨胀系数	极性键	油剂处理	熔点	树脂粒子	CAI压缩强度	裂纹密度
		[℃]	[μm]	[—]	[g/m²]	[dtex]	[本]	[/K]	—	—	[℃]	wt%	[MPa]	[/(ply·cm)]
实施例1	UF	178	5.8	0.13	5	200	44	※1	酰胺键	无	86	3	297	0.00
实施例2	UF	178	16.3	0.09	5	200	44	※1	酰胺键	无	86	3	272	0.00
实施例3	UF	178	29.3	0.08	5	200	44	※1	酰胺键	无	86	3	254	0.00
实施例4	UF	178	5.7	0.14	3	200	44	※1	酰胺键	无	86	3	225	0.00
比较例1	UF	176	49.5	0.56	6	200	44	※1	酰胺键	无	86	3	289	0.48

[0336] UF:单向性织物 (※1)180℃2小时熔融

[0337] 如表1中看到的那样,在构成无纺布的热塑性树脂纤维的平均纤维直径为5.7～29.3μm的实施例1～4中,与平均纤维直径为49.5μm的比较例1相比,微裂纹的产生减少,并且复合材料的抗冲击性良好。

[0338] 《实施例5～7和比较例2》

[0339] 在实施例5～7和比较例2中,制作具有无屈曲织物的增强纤维基材,另外,作为构成无纺布的热塑性树脂纤维,使用具有比较高的熔点的热塑性树脂纤维。

[0340] 〈实施例5〉

[0341] (增强纤维基材的制造)

[0342] 制作4张将200根的上述的增强纤维(碳纤维束)在一个方向上拉齐的增强纤维片材,将这些增强纤维片材以-45°、0°、+45°、90°的顺序改变角度而层叠,进而,在增强纤维片材的各层间配置上述的无纺布B-5。这样,制作将纤维在一个方向上拉齐的增强纤维片材4张与在它们之间配置的无纺布层叠的层叠片材。

[0343] 接着,用作为辅助线的缝线A-1,将层叠片材在厚度方向上贯通并缝合(stitch),得到实施例5涉及的增强纤维基材(每一层的增强纤维单位面积质量:190g/m^2、缝线使用量:4g/m^2、增强纤维基材合计单位面积质量:760g/m^2)。

[0344] (碳纤维增强树脂复合材料的制造)

[0345] 接着,使用得到的增强纤维基材和液体热固化性树脂,采用树脂传递成型法(RTM法),制造碳纤维增强树脂复合材料。首先,在基材上,将赋予了脱模性功能的基材即剥离布的Release Ply C(AIRTECH公司制)和树脂扩散基材的Resin Flow 90HT(AIRTECH公司制)层叠。然后,配置用于树脂注入口和树脂排出口的形成的软管,将全体用尼龙袋膜覆盖,用密封带密闭,使内部成为真空。接着,将铝板加热到120℃,将袋内减压到5毛以下后,通过树脂注入口,向真空体系内进行经加热到100℃的上述的液体热固化性树脂(基体树脂C-1)(相对于基材100质量份,为35质量份)的注入。注入的液体热固化性树脂将袋内充满,在含浸于基材的状态下升温到180℃,在180℃下保持2小时,从而使热固化性树脂固化,得到碳纤维增强树脂复合材料(CFRP)。

[0346] 对于得到的复合材料,计量CAI压缩强度和裂纹密度。将结果示于下述的表2。

[0347] ＜实施例6＞

[0348] 除了代替无纺布B-5而使用无纺布B-6以外,与实施例5同样地,制造实施例6涉及的增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表2。

[0349] ＜实施例7＞

[0350] 除了代替无纺布B-5而使用无纺布B-7以外,与实施例5同样地,制造实施例7涉及的增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表2。

[0351] 〈比较例2〉

[0352] 除了代替无纺布B-5而使用无纺布B-9以外,与实施例5同样地,制造比较例2涉及的增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。使用的无纺布的单位面积质量为4g/m^2。将评价结果示于下述的表2。

[0353] [表2]

[0354] 表2

[0355]

	增强纤维层	无纺布的热塑性树脂纤维			无纺布	辅助线						复合材料		
		熔点	平均纤维直径	纤维直径的变动系数	单位面积质量	纤度	单丝数	线膨胀系数	极性键	油剂处理	熔点	树脂粒子	CAI压缩强度	裂纹密度
		[℃]	[μm]	[—]	[g/m^2]	[dtex]	[本]	[/K]	—	—	[℃]	wt%	[MPa]	[/(ply·cm)]
实施例5	NCF	222	5.9	0.20	6	33	5	※1	酰胺键	无	131	3	250	0.00
实施例6	NCF	215	6.6	0.12	6	33	5	※1	酰胺键	无	131	3	251	0.06
实施例7	NCF	199	7.7	0.19	6	33	5	※1	酰胺键	无	131	3	245	0.05
比较例2	NCF	197	42.9	0.63	4	33	5	※1	酰胺键	无	131	3	194	0.64

[0356] NCF:无屈曲织物 (※1)180℃2小时熔融

[0357] 如表2中看到的那样,在构成无纺布的热塑性树脂纤维的平均纤维直径为5.9μm～7.7μm的实施例5～7中,与平均纤维直径为42.9μm的比较例2相比,微裂纹的产生减少,并且复合材料的抗冲击性良好。

[0358] 该结果示出:即使是在构成无纺布的热塑性树脂纤维的熔点比较高的情况下,通过使构成无纺布的热塑性树脂纤维的纤维直径比较细,也能够获得微裂纹的减少效果,进而能够获得复合材料的抗冲击性提高效果。

[0359] 《实施例8以及比较例3和4》

[0360] 在实施例8以及比较例3和4中,对于使用了耐微裂纹性比较差的缝线的情形进行研究。

[0361] 〈实施例8〉

[0362] 在实施例8中,除了代替无纺布B-5而使用B-1和代替缝线A-1而使用A-5以外,与上述的实施例5同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表3。

[0363] 〈比较例3〉

[0364] 在比较例3中,除了代替无纺布B-1而使用B-8以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表3。

[0365] 〈比较例4〉

[0366] 在比较例4中,除了代替无纺布B-1而使用B-9以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表3。

[0367] [表3]

[0368] 表3

[0369]

	增强纤维层	无纺布的热塑性树脂纤维			无纺布	辅助线						复合材料		
		熔点	平均纤维直径	纤维直径的变动系数	单位面积质量	纤度	单丝数	线膨胀系数	极性键	油剂处理	熔点	树脂粒子	CAI压缩强度	裂纹密度
		[℃]	[μm]	[−]	[g/m^2]	[dtex]	[本]	[/K]	−	−	[℃]	wt%	[MPa]	[/(ply·cm)]
实施例8	NCF	178	5.8	0.13	5	33	8	30×10^{-6}	酰胺键	无	194	3	−	0.59
比较例3	NCF	176	49.5	0.56	6	33	8	30×10^{-6}	酰胺键	无	194	3	−	0.73
比较例4	NCF	197	42.9	0.63	4	33	8	30×10^{-6}	酰胺键	无	194	3	−	2.19

[0370] NCF:无屈曲织物

[0371] 实施例8以及比较例3和4中使用的缝线A-5具有比较高的熔点。认为在使用了这样的缝线的情况下,在复合材料中缝线没有熔解,容易保持形状,因此由于缝线与基体树脂的界面处的剥离,比较容易发生微裂纹的产生。实际上,如表3中看到的那样,在使用缝线A-5的情况下,与使用熔点比较低的缝线的情况(实施例1等)相比,微裂纹增加。

[0372] 但是,即使是这样的情况下,在使用单丝径5.8μm的细径热塑性树脂纤维作为构成无纺布的树脂纤维的情形(实施例8)下,与使用单丝径49.5μm或42.9μm的热塑性树脂纤维作为构成无纺布的树脂纤维的情况(比较例3或比较例4)相比,微裂纹的产生减少。再有,在比较例4中,使用具有熔点比较高的热塑性树脂纤维的无纺布。

[0373] 不过,与比较例3比较时的实施例8中的微裂纹的减少的程度比使用性能比较优异的缝线时(例如将实施例1与比较例1比较时看到的微裂纹的减少的程度)小。不意在用理论所限定,认为在耐微裂纹性比较差的缝线的情况下,由于缝线容易产生微裂纹,因此由无纺布引起的微裂纹的产生相对地减少,选择构成无纺布的热塑性树脂纤维的纤维直径所产生的效果相对难以被观察到。

[0374] 《实施例9～实施例15》

[0375] 在实施例9～15中,对于改变缝线的性质、向缝线的油剂的赋予、树脂粒子的添加等条件的情况进一步研究。

[0376] ＜实施例9＞

[0377] 在实施例9中,除了代替缝线A-5而使用A-2以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表4。

[0378] ＜实施例10＞

[0379] 在实施例10中,除了代替缝线A-5而使用A-3以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表4。

[0380] ＜实施例11＞

[0381] 在实施例11中,除了代替缝线A-5而使用A-3,并且对缝线进行油剂处理以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表4。应予说明,油剂处理中使用上述的油剂1。

[0382] ＜实施例12＞

[0383] 在实施例12中,除了代替缝线A-5而使用A-4以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表4。

[0384] <实施例13>

[0385] 在实施例13中,除了代替缝线A-5而使用A-1,并且复合材料的制造时没有添加树脂粒子以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。在实施例13中,碳纤维增强树脂复合材料的制造时,作为液体热固化性树脂,代替上述基体树脂C-1而使用基体树脂C-2。将评价结果示于下述的表4。

[0386] <实施例14>

[0387] 在实施例14中,除了代替缝线A-5而使用A-6以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表4。

[0388] <实施例15>

[0389] 在实施例15中,除了代替缝线A-5而使用A-7,并且将缝线3根并用以外,与上述的实施例8同样地,制造增强纤维基材和碳纤维增强树脂复合材料,进行评价。将评价结果示于下述的表4。

[0390] [表4]

[0391] 表4

[0392]

	增强纤维层	无纺布的热塑性树脂纤维			无纺布	辅助线						复合材料		
		熔点	平均纤维直径	纤维直径的变动系数	单位面积质量	纤度	单丝数	线膨胀系数	极性键等	油剂处理	熔点	树脂粒子	CAI压缩强度	裂纹密度
		[℃]	[μm]	[-]	[g/m^2]	[dtex]	[本]	[/K]	-	-	[℃]	wt%	[MPa]	[/(ply·cm)]
实施例9	NCF	178	5.8	0.13	5	75	14	※1	酯键	无	159	3	-	0.01
实施例10	NCF	178	5.8	0.13	5	33	24	12×10^{-6}	羟基	无	-	3	-	0.24
实施例11	NCF	178	5.8	0.13	5	33	24	12×10^{-6}	羟基	油剂1	-	3	-	0.06
实施例12	NCF	178	5.8	0.13	5	23	4	70×10^{-6}	酰胺键	无	177	3	-	0.04
实施例13	NCF	178	5.8	0.13	5	33	5	※1	酰胺键	无	131	0	184	0.31
实施例14	NCF	178	5.8	0.13	5	33	12	100×10^{-6}	酯键	无	257	3	-	0.78
实施例15	NCF	178	5.8	0.13	5	33*3	6*3	70×10^{-6}	酰胺键	无	177	3	-	1.36

[0393] NCF:无屈曲织物 (※1)180℃2小时熔融

[0394] 如表4中看到的那样,确认了在实施例9~13中裂纹的产生得到了良好地抑制。在这些实施例中,认为无纺布的热塑性树脂纤维的纤维直径比较细(5.8μm)并且作为辅助线的缝线的耐微裂纹性比较良好,因此抑制了裂纹的产生。

[0395] 另一方面,在实施例14和15涉及的复合材料中,微裂纹的产生变得较高。认为实施例14涉及的缝线由于具有257℃的熔点并且具有较高的线膨胀系数,因此耐微裂纹性较差。认为实施例15涉及的缝线由于总纤度较高,因此耐微裂纹性较差。不过,认为实施例14和15

使用具有比较细的纤维直径的热塑性树脂纤维,因此与使用具有较粗的纤维直径的热塑性树脂纤维的情形相比,抑制了微裂纹的产生。

[0396] 另外,由上述表4能够看到由对缝线进行油剂处理产生的裂纹减少效果。即,在使用了用油剂1进行油剂处理的缝线的实施例11中,与使用了没有进行油剂处理的缝线的实施例10相比,观察到了良好的微裂纹密度。再有,采用油剂1在缝线中引入环氧基。

[0397] 另外,由上述表4也能够看到由使用树脂粒子产生的微裂纹抑制效果。即,在实施例13中使用的缝线A-1和无纺布B-1如从使用缝线A-1的实施例5～7和使用无纺布B-1的实施例9～12中看到的那样,均具有优异的耐微裂纹性。因此,在将缝线A-1与无纺布B-1组合使用的情况下,预想观察到0.00～0.10个/(cm·ply)左右的裂纹密度。但是,在实施例13中,裂纹密度较高,为0.31个/(cm·ply)。实施例13与其他实施例(特别是实施例5～7和实施例9～12等)不同,由于不具有树脂粒子,因此其结果表示通过在构成纤维增强复合材料的基体树脂中含有树脂粒子从而能够获得微裂纹抑制效果。再有,树脂粒子的平均粒径按照与基体树脂中所含的树脂粒子的平均粒径的计量有关的上述的方法计量时,为0.11μm。

[0398] 附图标记的说明

[0399] 10、30增强纤维基材

[0400] 40无屈曲织物

[0401] 22、42增强纤维

[0402] 24、44辅助线

[0403] L方向

[0404] 110、310、312、314、316树脂材料层

[0405] 130、330、340、350增强纤维层

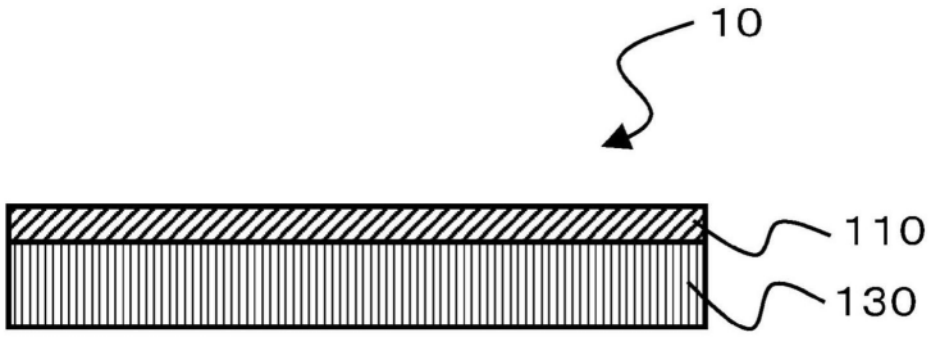


图1

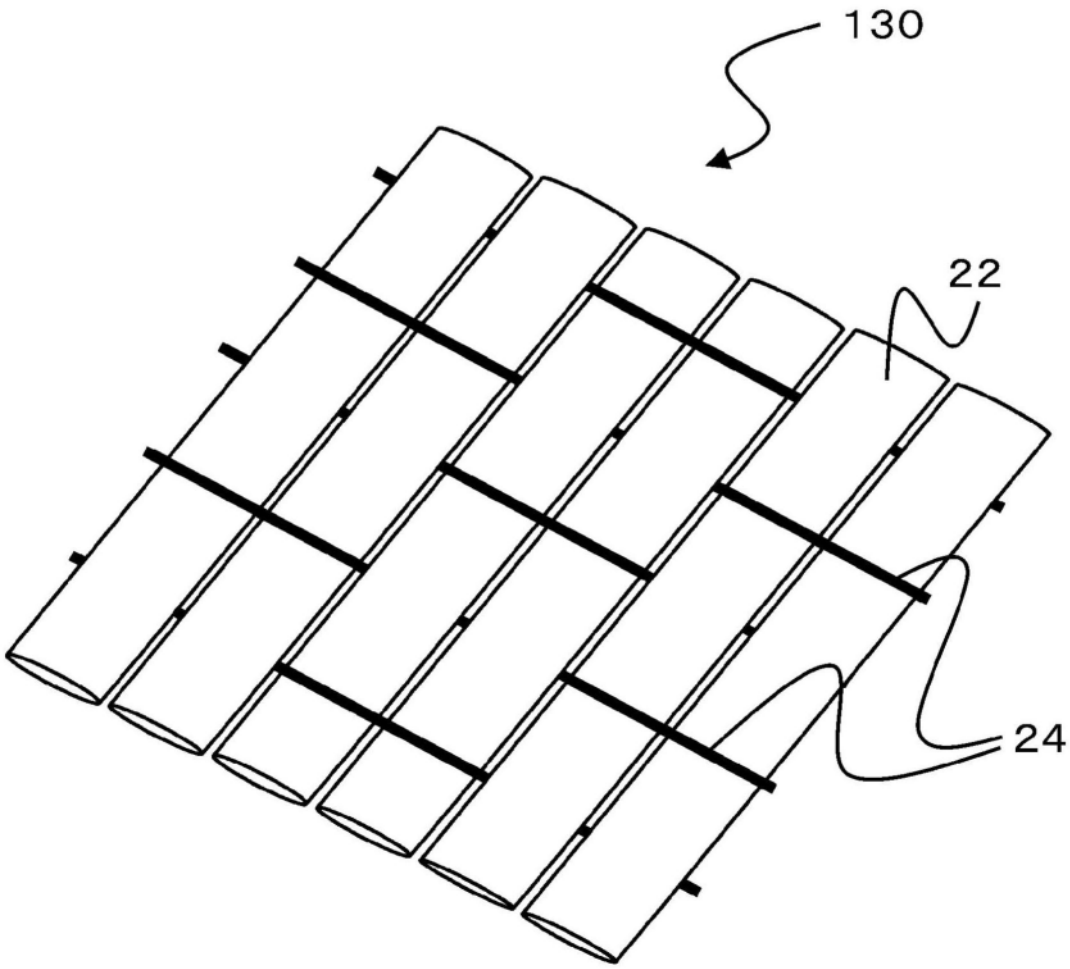


图2

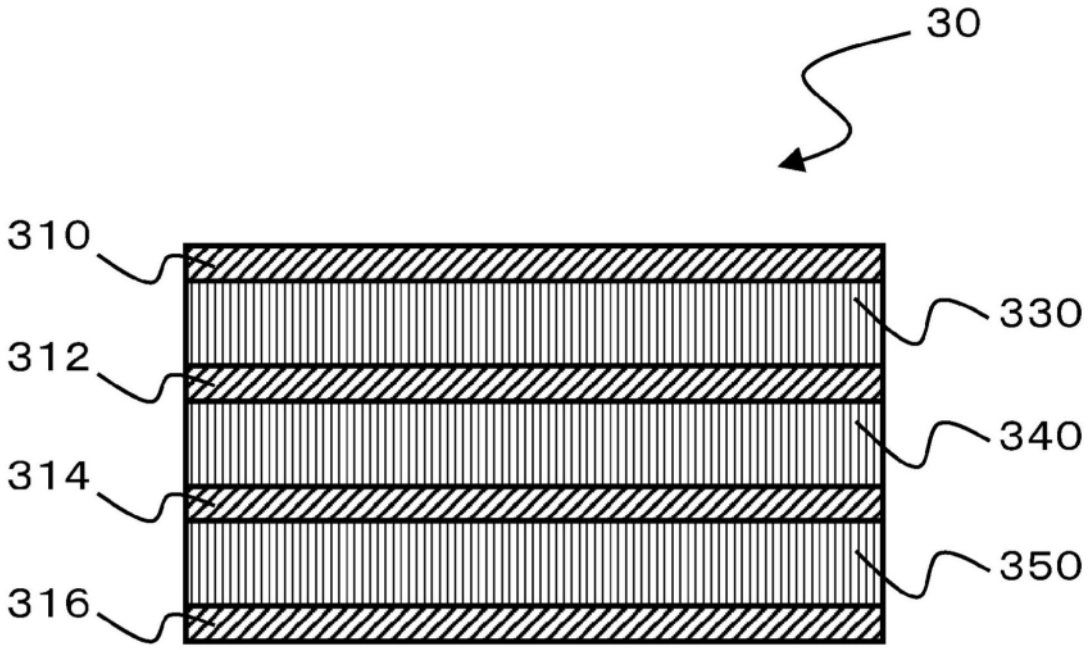


图3

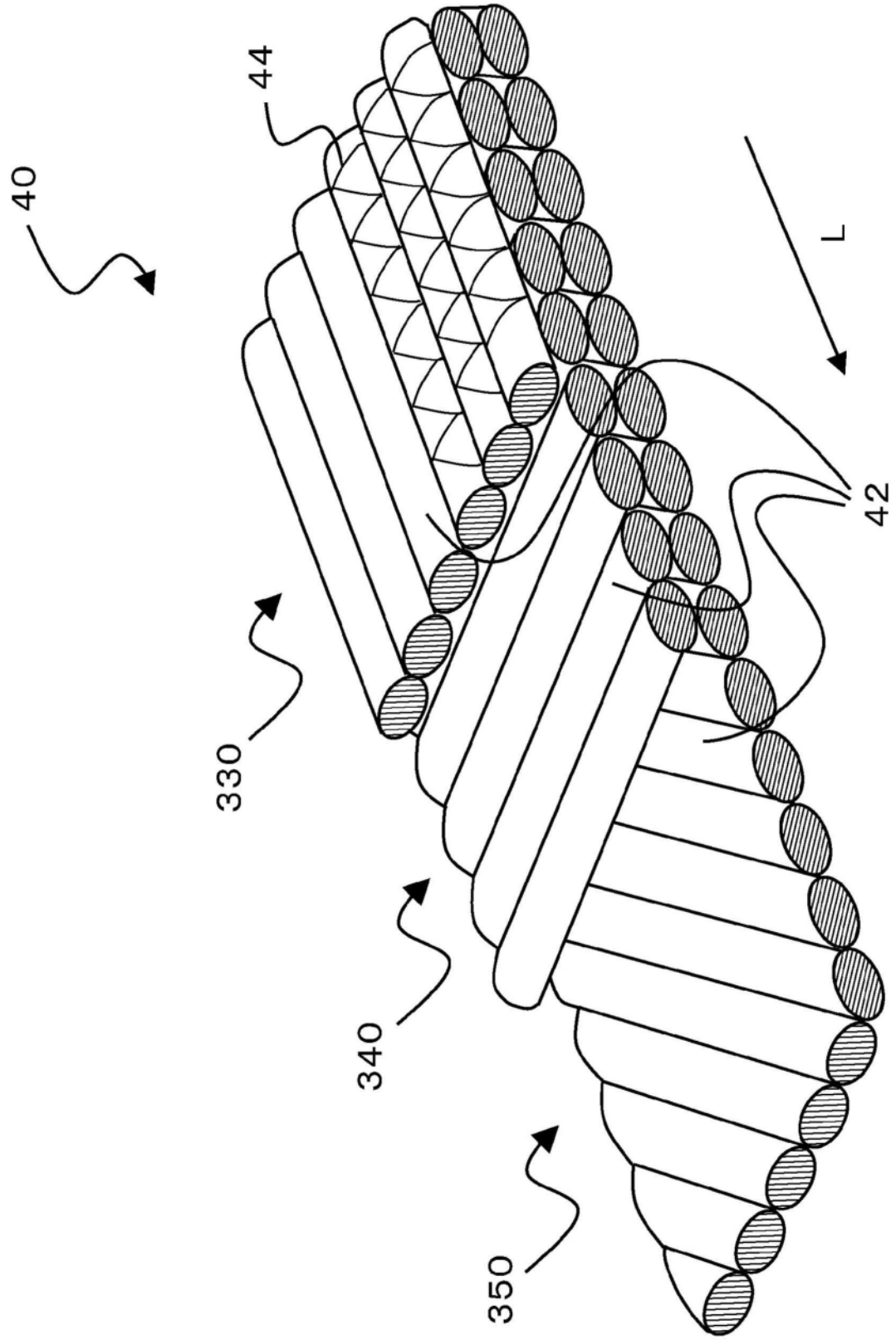


图4