



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114945631 A

(43) 申请公布日 2022.08.26

(21) 申请号 202180008953.0

(22) 申请日 2021.01.27

(30) 优先权数据

2020-013249 2020.01.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.07.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/002755 2021.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/153584 JA 2021.08.05

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高本达也 石川德多 富冈伸之

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李照明 段承恩

(51) Int.Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

环氧树脂组合物、纤维增强复合材料用成型材料和纤维增强复合材料

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供固体固化剂的分散性及对增强纤维的含浸性优异的环氧树脂组合物、增粘后树脂中的固体固化剂的分散性优异的纤维增强复合材料用成型材料、以及外观品质和力学特性优异、物性不均少的纤维增强复合材料。为了实现上述目的,本发明的环氧树脂组合物具有以下特征,即含有以下成分(A)~(C)中的全部成分,成分(B)在成分(A)中的分散度为0.1~0.8,在25℃下的粘度为0.1~100Pa·s,并且85~95%中的任一固化度下的环氧树脂固化物的玻璃化转变温度为110℃以上,成分(A):在一个分子中具有两个以上环氧基的环氧树脂,成分(B):固体固化剂,成分(C):与成分(A)相容的分散剂。

1. 一种环氧树脂组合物, 含有以下成分(A)~(C)中的所有成分,
成分(A): 在一个分子中具有两个以上环氧基的环氧树脂,
成分(B): 固体固化剂,
成分(C): 与成分(A)相容的分散剂,
其中, 成分(B)在成分(A)中的分散度为0.1~0.8,
所述环氧树脂组合物在25℃下的粘度为0.1~100Pa·s, 并且85~95%中的任一固化度下的环氧树脂固化物的玻璃化转变温度为110℃以上。
2. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物, 成分(C)的含量相对于成分(A) 100质量份为0.1~10质量份。
3. 根据权利要求1或2所述的环氧树脂组合物, 成分(B)的平均粒径为0.5~50μm。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的环氧树脂组合物, 成分(B)的含量相对于100质量份成分(A)为1~50质量份。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的环氧树脂组合物, 非挥发性成分为95质量%以上。
6. 一种纤维增强复合材料用成型材料, 由增粘后树脂和增强纤维组成, 增粘后树脂是使权利要求1~5中任一项所述的环氧树脂组合物变为半固化状态而成的。
7. 根据权利要求6所述的纤维增强复合材料用成型材料, 增粘后树脂中成分(B)的分散度为0.1~1.0。
8. 根据权利要求6或7所述的纤维增强复合材料用成型材料, 增强纤维是碳纤维。
9. 一种纤维增强复合材料, 其是通过将权利要求6~8中任一项所述的纤维增强复合材料用成型材料成型而获得的。

环氧树脂组合物、纤维增强复合材料用成型材料和纤维增强复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及涉及适合用于航空航天用构件、汽车用构件等的纤维增强复合材料的环氧树脂组合物、以及使用了该环氧树脂组合物的纤维增强复合材料用成型材料和纤维增强复合材料。

背景技术

[0002] 由增强纤维和基体树脂构成的纤维增强复合材料,由于能够利用增强纤维和基体树脂的优点进行材料设计,因此以航空航天领域为首,用途扩大到体育领域以及一般产业领域等。

[0003] 由增强纤维和基体树脂构成的纤维增强复合材料,由于能够利用增强纤维和基体树脂的优点进行材料设计,因此从航空航天领域、汽车领域等、用途扩大到体育领域、一般产业领域等。纤维增强复合材料通过手糊法、纤维缠绕法、拉挤成型法、树脂传递成型(RTM)法、预浸料的高压釜成型法、纤维增强复合材料用成型材料的压制成型法等来制造。

[0004] 作为压制成型法所使用的纤维增强复合材料用成型材料,可举出预浸料、丝束含浸料、块状模塑料(BMC)、片状模塑料(SMC)等。这些纤维增强复合材料用成型材料是使基体树脂含浸于增强纤维而成的。

[0005] 作为增强纤维,可以使用玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、碳纤维、硼纤维等。作为基体树脂,可以使用热固性树脂、热塑性树脂中的任一者,但往往使用向增强纤维的含浸容易的热固性树脂。作为热固性树脂,可以使用环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、酚树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂等。其中,从与增强纤维的粘接性、尺寸稳定性、和所得的纤维增强复合材料的强度、刚性这样的力学特性的观点考虑,广泛使用了环氧树脂。

[0006] 如果将环氧树脂组合物或预浸料等纤维增强复合材料用成型材料在室温下长期保存,则会进行不想要的固化反应,因此从保管稳定性的观点出发,在室温下使用固体的固体固化剂。但是,如果使用固体固化剂,则室温下的树脂的粘度变高,对增强纤维的含浸性降低,基体树脂不能充分进入增强纤维束内,为了充分发挥增强纤维所具有的优异的力学特性,需要降低树脂的粘度。针对这样的状况,公开了将用溶剂稀释了的基体树脂溶液含浸在增强纤维中的方法(专利文献1)。

[0007] 另外,存在固体固化剂彼此在基体树脂中凝聚,增强纤维束内的固化剂的量变少,固化反应部分不完全,力学特性产生不均的问题。另外,由于未进入增强纤维中的固化剂堆积在增强纤维上而损害表面外观,因此需要使固体固化剂均匀地分散在基体树脂中。针对这样的状况,作为均匀混合固体固化剂的方法,公开了将固体固化剂预先均匀地溶解在二甲基甲酰胺等溶剂中之后使用的方法(专利文献2)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2003-213015号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平2-286722号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 专利文献1所记载的方法,如果是容易除去溶剂的预浸料那样的薄的纤维增强复合材料用成型材料,则容易除去溶剂,因此可以采用。但是,在SMC那样的厚物的片材中,溶剂的除去困难,由于在内部残留溶剂,因此存在成型时产生空隙,所得的纤维增强复合材料的力学特性产生不均的课题。

[0014] 另外,根据专利文献2所记载的方法,通过使固体固化剂预先均匀地溶解在二甲基甲酰胺等溶剂中,可以使固体固化剂均匀地分散在基体树脂中。但是,存在在内部残留溶剂,成型时产生空隙,所得纤维增强复合材料的力学特性产生不均的问题。

[0015] 像这样,在现有技术中,不存在在维持对增强纤维的良好的含浸性的同时,能够使固体固化剂均匀地分散在基体树脂中的技术。因此,本发明目的在于改良该现有技术的缺点,提供固体固化剂的分散性及对增强纤维的含浸性优异的环氧树脂组合物,进而,通过使用该环氧树脂组合物,提供增粘后树脂中的固体固化剂的分散性优异的纤维增强复合材料用成型材料,进而,通过使用该纤维增强复合材料用成型材料,提供外观品质和力学特性优异、物性不均少的纤维增强复合材料。

[0016] 解决课题手段

[0017] 为了解决该课题,本发明环氧树脂组合物含有以下成分(A)~(C)中的全部成分,

[0018] 成分(B)在成分(A)中的分散度为0.1~0.8,

[0019] 所述环氧树脂组合物在25℃下的粘度为0.1~100Pa·s,并且85~95%中的任一固化度下的环氧树脂固化物的玻璃化转变温度为110℃以上,

[0020] 成分(A):在一个分子中具有两个以上环氧基的环氧树脂,

[0021] 成分(B):固体固化剂,

[0022] 成分(C):与成分(A)相容的分散剂。

[0023] 另外,本发明的纤维增强复合材料用成型材料是由增粘后树脂和增强纤维构成的纤维增强复合材料用成型材料,增粘后树脂是使本发明的环氧树脂组合物为半固化状态而成的。进而,本发明的纤维增强复合材料由本发明的纤维增强复合材料用成型材料成型而成。

[0024] 发明效果

[0025] 本发明的环氧树脂组合物与以往的环氧树脂组合物相比,固体固化剂的分散性及对增强纤维的含浸性优异,因此可以提供增粘后树脂中的固体固化剂的分散性优异的纤维增强复合材料用成型材料。另外,通过使用该纤维增强复合材料用成型材料,能够提供外观品质和力学特性优异、物性不均少的纤维增强复合材料。

具体实施方式

[0026] 以下,将描述本发明的优选实施例。首先,将描述本发明的环氧树脂组合物。

[0027] 本发明的环氧树脂组合物包含成分(A),即一个分子中具有两个以上环氧基的环氧树脂。成分(A)是耐热性和力学性能发挥所必需的成分。如果列举出成分(A)的具体例子,

作为具有两个环氧基的环氧树脂可以列举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联苯型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、以及由它们改性而获得的环氧树脂。作为具有三个以上环氧基的环氧树脂，可以列举出脂肪族环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚型环氧树脂、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基氨基苯酚、四缩水甘油基胺等缩水甘油基胺型环氧树脂、四(缩水甘油基氧基苯基)乙烷、三(缩水甘油基氧基)甲烷之类的缩水甘油基醚型环氧树脂、和这些改性而成的环氧树脂、这些环氧树脂溴化而成的溴化环氧树脂。然而，并不局限于这些。此外，可以将这些中两种以上的环氧树脂组合使用。

[0028] 其中特别优选双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂。当使用这些环氧树脂时，与使用1分子中具有萘骨架的环氧树脂等刚性高的环氧树脂相比，能够进一步发挥改善制成纤维增强复合材料后的力学特性的效果。据推测，这是因为，如果具有刚性高的环氧树脂在短时间内固化，则交联密度增加了，因此容易发生变形，而当使用上述环氧树脂时，发生这种问题的可能性低。

[0029] 作为脂肪族环氧树脂的市售品，可以列举出“デナコール(注册商标)”EX-313、EX-314、EX-321、EX-411、EX-421、EX-512、EX-521、EX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622(以上均为ナガセケムテックス(株)制)等。

[0030] 作为双酚A型环氧树脂的市售品，可以列举出“jER(注册商标)”825、“jER(注册商标)”826、“jER(注册商标)”827、“jER(注册商标)”828、“jER(注册商标)”834、“jER(注册商标)”1001、“jER(注册商标)”1002、“jER(注册商标)”1003(以上为三菱ケミカル(株)制)、“エピクロン(注册商标)”850(DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YD-128、YD-128G、YD-128S(日鉄ケミカル&マテリアル(株)制)、“DER(注册商标)”-331(Dow Plastics制)等。

[0031] 作为双酚F型环氧树脂的市售品，可以列举出“jER(注册商标)”806、“jER(注册商标)”807、“jER(注册商标)”1750、“エピクロン(注册商标)”830(DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YDF-170、“エポトート(注册商标)”YDF2001等。此外，作为烷基取代物的四甲基双酚F型环氧树脂的市售品，可以列举出“エポトート(注册商标)”YSLV-80Y/X(新日鉄住金化学(株))等。

[0032] 作为双酚S型环氧树脂，可以列举出“エピクロン(注册商标)”EXA-1515(DIC(株)制)等。

[0033] 作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂的市售品，可以列举出“jER(注册商标)”152、“jER(注册商标)”154(以上为三菱ケミカル(株)制)、“エピクロン(注册商标)”N-740、“エピクロン(注册商标)”N-770、“エピクロン(注册商标)”N-775(以上为DIC(株)制)等。

[0034] 作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂的市售品，可以列举出“エピクロン(注册商标)”N-660、“エピクロン(注册商标)”N-665、“エピクロン(注册商标)”N-670、“エピクロン(注册商标)”N-673、“エピクロン(注册商标)”N-695(以上DIC(株)制)、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S(以上为日本化薬(株)制)等。

[0035] 本发明的环氧树脂组合物包含成分(B)：固体固化剂。成分(B)是成分(A)的固化剂，是在25℃下呈固态的固化剂。

[0036] 作为成分(B)，只要是25℃下呈固态的固化剂，则无特别限制，但优选为芳香胺固

化剂、双氰胺或其衍生物。作为芳香胺固化剂没有特别限定，只要是作为环氧树脂固化剂使用的芳香胺类即可，具体可以列举出3,3'-二氨基二苯基砜(3,3'-DDS)、4,4'-二氨基二苯基砜(4,4'-DDS)、二氨基二苯基甲烷(DDM)、3,3'-二异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二叔丁基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-5,5'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二异丙基-5,5'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二叔丁基-5,5'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二异丙基-5,5'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二叔丁基-5,5'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二叔丁基-5,5'-二异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯醚(DADPE)、联苯胺、苄基二甲基苯胺、2-(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-10)、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚的2-乙基己酸酯等。这些可以单独使用，也可以两种以上组合使用。

[0037] 作为芳香胺固化剂的市售品，可以列举出：セイカキュアS(和歌山精化工業(株)制)、MDA-220(三井化学(株)制)、“jERキュア(注册商标)”W(ジャパンエポキシレジン(株)制)、および3,3'-DAS(三井化学(株)制)、“Lonzacure(注册商标)”M-DEA(Lonza(株)制)、“Lonzacure(注册商标)”M-DIPA(Lonza(株)制)、“Lonzacure(注册商标)”M-MIPA(Lonza(株)制)和“Lonzacure(注册商标)”DETDA 80(Lonza(株)制)等。

[0038] 作为双氰胺的市售品，可以列举出：jERキュア(注册商标)“DICY7”、“jERキュア(注册商标)“DICY15”、“jERキュア(注册商标)“DICY50(以上为三菱ケミカル(株)制)、“DYHARD(注册商标)“100”、“DYHARD(注册商标)“100S”、“DYHARD(注册商标)“100SF”、(以上为AlzChem制)、“Amicure(注册商标)“Cg-325G”、“Amicure(注册商标)“CG-1200G”、“Dicyanex(注册商标)“1400F(以上为EVONIK制)等。

[0039] 从耐热性和力学性能的角度来看，成分(B)的含量相对于100质量份成分(A)优选为1~50质量份，更优选为2~50质量份。进而优选是3~25质量份。当成分(B)的含量为1质量份以上时，很容易获得提高固化性的充分效果。此外，当成分(B)的含量为50质量份以下时，由环氧树脂组合物固化获得的环氧树脂固化物容易具有更高的耐热性。

[0040] 成分(B)的平均粒径优选为0.5~50 μm 。平均粒径的上限更优选为25 μm ，进一步优选为10 μm ，最优选为3 μm 。本发明中成分(B)的平均粒度是由光学显微镜、电子显微镜等观察手段观察到的观察图像中提取的各粒子的平均粒径的算术平均值。各粒子的平均粒径是通过连接各粒子外周上的两点，以通过重心的直径的平均值计算出的。在本发明中，将采用光学显微镜或电子显微镜的观察手段所获得的图像用メディアサイバネティクス制造图像处理软件[Image Pro Premier 3D 64-bit Ver 9.2]，计算出各粒子的平均粒径，并根据该平均值计算出(B)的平均粒径。当成分(B)的平均粒径为50 μm 以下时，例如，当用于预浸料用途时，通过加热和加压使碳纤维束含浸树脂组合物时，成分(B)容易进入碳纤维束中，很难被留在碳纤维束的表层上。

[0041] 从室温下的长期储存稳定性和预浸料时的粘度稳定性来看，成分(B)优选为双氰胺或其衍生物。

[0042] 作为除上述说明的固化剂以外的固化剂，可以列举出脂环式胺等胺、苯酚化合物、酸酐、聚氨酯酰胺类、有机酸肼和异氰酸酯等。这些固化剂可与芳香族胺固化剂、双氰胺或

其衍生物结合使用。

[0043] 本发明的环氧树脂组合物包含成分(C):与成分(A)相容的分散剂。成分(C)具有使成分(A)中的成分(B)均匀分散的效果。作为成分(C)的具体例,可以列举出表面活性剂、高分子量分散剂、离子液体等。

[0044] 从与成分(A)的相容性的观点出发,成分(C)优选在25℃为液体,流变仪测定的25℃下的粘度优选在0.01~50Pa·s的范围。粘度的上限更优选为25Pa·s,进一步优选为5Pa·s,最优选为3Pa·s。通过使成分(C)在25℃下的粘度为50Pa·s以下,可以在不损害与成分(A)的相容性的情况下有效地分散成分(B)。在此,成分(C)粘度使用Anton Paar制流变仪“Physica MCR501”,使用**25φ**的平行板,读取缝隙间隔1mm、振动模式、摆角 $\Phi = 0.0025\text{rad}$ 、频率1Hz、25℃下的复数粘度。

[0045] 成分(C)的重均分子量优选为150~100000的范围。重均分子量的上限更优选为5万,进一步优选为1万。通过使重均分子量为10万以下,可以提高与成分(A)的相容性。另外,通过使重均分子量为150以上,可以稳定地吸附在成分(B)上,可以提高分散效果。

[0046] 成分(C)不限于一种分散剂,也可以并用表面活性剂和分子量分散剂、表面活性剂和离子性液体等两种以上的分散剂。

[0047] 表面活性剂主要分为阴离子性、阳离子性、非离子性、两性,可以根据要求特性选择适当的种类、配合量来使用。

[0048] 作为阴离子性表面活性剂,没有特别限定,具体而言,可以举出脂肪酸盐、聚磺酸盐、聚羧酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基芳基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基磷酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基磷酸磺酸盐、甘油硼酸酯脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯等,具体可以举出十二烷基苯磺酸钠、月桂酸硫酸钠、聚氧乙烯月桂醚硫酸钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸酯盐、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐等。作为市售的阴离子性表面活性剂,可以举出ライオンLS-250(ライオン(株)制)等。

[0049] 作为阳离子性表面活性剂,可以举出烷基胺盐类、季铵盐类等。具体而言,可以举出硬脂酸铵、硬脂基胺乙酸盐、三甲基棕榈氯化铵、三甲基牛油氯化铵、二甲基二油基氯化铵、甲基油基二乙醇氯化铵、四甲基氯化铵、月桂基氯化吡啶**𩇛**盐、月桂基溴化吡啶**𩇛**盐、月桂基吡啶**𩇛**二硫酸盐、十六烷基溴化吡啶**𩇛**盐、4-烷基巯基吡啶、聚(乙烷基吡啶)-十二烷基溴、十二烷基苄基三乙基氯化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵等。作为市售的阳离子性表面活性剂,可以举出“ニッサンカチオン(注册商标)”M₂-100R(日油(株)制)、リポカード2HPフレーク(ライオン(株)制)等。

[0050] 作为两性表面活性剂可以列举出氨基酸盐等。

[0051] 作为非离子性表面活性剂,可以举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧化烯衍生物、聚氧乙烯苯基醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、烷基烯丙基醚等,具体而言,可以举出聚氧乙烯月桂醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯辛基苯基醚等。

[0052] 在选择表面活性剂时不限于1种,也可以并用2种以上的表面活性剂。

[0053] 作为高分子量分散剂,具体而言,可以举出聚氨酯、聚丙烯酸酯等聚羧酸酯、不饱和和聚酰胺、聚羧酸、聚羧酸(部分)胺盐、聚羧酸铵盐、聚羧酸烷基胺盐、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺磷酸盐、含羟基聚羧酸酯、它们的改性物、聚亚烷基多胺、聚(低级亚烷基亚胺)与具

有游离羧基的聚酯反应而形成的酰胺或其盐等油性分散剂、(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚物(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性树脂或水溶性高分子化合物、聚酯系树脂、改性聚丙烯酸酯系树脂、环氧乙烷/环氧丙烷加成化合物、磷酸酯系树脂等。它们可以单独使用或将两种以上混合使用,但并不一定限定于这些。

[0054] 作为市售高分子量分散剂,可以列举出DISPERBYK-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155或者Anti-Terra-U、203、204、或者BYK-P104、P104S、P9920、220S、6919、9076、9077或者Lactimon、Lactimon-WS或者Bykumen(ビックケミー社制)、SOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、76500(日本ルーブリゾール(株)制)、EFKA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503(チバ・ジャパン社制)、“アジスパー(注册商标)”PA111、PB711、PB821、PB822、PB824(味の素ファインテクノ(株)制)、“フィラノール(注册商标)”PA-075F、PA-085C、PA-107P或者“エスリーム(注册商标)”AD-3172M、AD-374M、AD-508E(日油(株)制)、“Hypermer(注册商标)”KD-1、KD-2、KD-3(CRODA社制)、“Phospholan(注册商标)”PS-131、PS-220、PS-222、PS-236(Akzo Nobel社制)等。

[0055] 作为离子性液体,有在常温下为液体的咪唑𬝓盐、吡啶𬝓盐、铵盐、𬝓盐等有机化合物盐等。

[0056] 作为咪唑𬝓盐离子性液体,例如可以举出1,3-二甲基咪唑𬝓·甲基亚硫酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·双(五氟乙基磺酰基)亚胺、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·双(三氟乙基磺酰基)亚胺、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·溴化物、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓氯化物、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·硝酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·六氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓氯化物、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·硝酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·六氟亚磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·甲苯磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑𬝓·三氟甲烷磺酸盐、1-正丁基-3-甲基咪唑𬝓·三氟甲烷磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑𬝓·双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑𬝓溴化物、1-丁基-3-甲基咪唑𬝓·氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑𬝓·六氟亚磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑𬝓·2-(2-甲氧基乙氧基)乙基亚硫酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑𬝓·甲基亚硫酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑𬝓·四氟硼酸盐、1-己基-3-甲基咪唑𬝓·氯化物、1-己基-3-甲基咪唑𬝓·六氟亚磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑𬝓·四氟硼酸盐、1-甲基-3-辛基咪唑𬝓·氯化物、1-甲基-3-辛基咪唑𬝓·四氟硼酸盐、1,2-二甲基-3-丙基辛基咪唑𬝓·三(三氟甲基磺酰基)甲基化物、1-丁基-2,3-二甲基咪唑𬝓·氯化物、1-丁基-2,3-二甲基咪唑𬝓·六氟亚磷酸盐、1-丁基-2,3-二甲基咪唑𬝓·𬝓四氟硼酸盐、1-甲基-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)咪唑𬝓·六氟亚磷酸盐、以及1-丁基-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)咪唑𬝓·六氟亚磷酸盐等。

[0057] 作为吡啶**鎓**盐离子性液体,例如可以举出3-甲基-1-丙基吡啶**鎓**·双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-丁基-3-甲基吡啶**鎓**·双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-丙基-3-甲基吡啶**鎓**·三氟甲基磺酸盐、1-丁基-3-甲基吡啶**鎓**·三氟甲基磺酸盐、1-丁基-4-甲基吡啶**鎓**·溴化物、1-丁基-4-甲基吡啶**鎓**·氯化物、1-丁基-4-甲基吡啶**鎓**·六氟亚磷酸盐和1-丁基-4-甲基吡啶**鎓**·四氟硼酸盐等。

[0058] 作为铵盐离子性液体,例如可以举出四丁基铵·十七氟辛磺酸盐、四丁基铵·九氟丁磺酸盐、四戊基铵·甲磺酸盐、四戊基铵·硫氰酸盐、以及甲基-三正丁基铵·甲基亚硫酸盐等。

[0059] 作为**鏻**盐离子性液体,例如可以举出四丁基**鏻**·甲烷磺酸盐、四丁基**鏻**·对甲苯磺酸盐、三己基十四烷基**鏻**·双(三氟乙基磺酰基)亚胺三己基十四烷基**鏻**·双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸盐、三己基十四烷基**鏻**·溴化物、三己基十四烷基**鏻**·氯化物、三己基十四烷基**鏻**·癸酸盐、三己基十四烷基**鏻**·六氟次膦酸盐、三乙基十四烷基**鏻**·四氟硼酸盐和三丁基甲基**鏻**·甲苯磺酸盐等。它们可以单独使用或将两种以上混合使用,但并不限于这些。

[0060] 作为离子性液体也可以直接使用市售品,可以列举出例如3M(商标)离子液体型防静电剂FC4400(スリーエムジャパン(株)制)、CIL-313、CIL-312(以上、日本カーボト(株)制)、IL-A2、IL-A5、IL-A12、IL-AP1、IL-AP3、IL-C1、IL-C3、IL-C5、IL-C6、IL-IM1、IL-IM4、IL-MA1、IL-MA2、IL-MA3、IL-P14、IL-P18、IL-OH9(以上为広栄化学工業(株)制)等。

[0061] 从耐热性和力学特性的观点出发,成分(C)的含量相对于成分(A)100质量份优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份,进一步优选为1~3质量份。如果成分(C)的含量为0.1质量份以上,则可以更有效地分散成分(B)。另外,如果成分(C)的含量为10质量份以下,则由环氧树脂组合物固化而成的环氧树脂固化物容易具有更高的耐热性。

[0062] 从容易维持本申请的纤维增强复合材料的力学特性的观点出发,环氧树脂组合物整体中(A)~(C)的合计含量优选为30~95质量%,更优选为50~85质量%,进一步优选为60~80质量%。(A)~(C)的合计含量为30质量%以上时,力学特性进一步提高。如果为95质量%以下,则容易得到充分的抗弯强度提高的效果。

[0063] 从使成分(A)中的成分(B)有效分散的观点出发,成分(C)在与成分(A)混合时相容(兼容)。相对于成分(A)100质量份,在室温、即25℃下混合成分(C)2质量份,相对于混合物的观察图像整体的面积、成分(C)所形成的相的面积比为0~1.5%的情况为相容状态。成分(C)所形成的相的面积比优选为0~1%,更优选为0~0.7%。通过使成分(C)所形成的相的面积比为1.5%以下,能够使成分(C)均匀地存在于成分(A)中,能够有效地表现分散效果。在本发明中,成分(C)相对于成分(A)的相容性的评价通过后述的方法进行。

[0064] 本发明的环氧树脂组合物在25℃下的粘度为0.1~100Pa·s。粘度的上限优选为50Pa·s,更优选为25Pa·s,进一步优选为20Pa·s。通过使25℃下的粘度为0.1Pa·s以上,环氧树脂组合物含浸时的粘度不会变得过低,环氧树脂组合物不会向外部流出,容易均匀地含浸在增强纤维中。另外,通过使25℃下的粘度为100Pa·s以下,可以抑制含浸性的降低,在制成碳纤维增强复合材料时可以抑制空隙的产生。另外,粘度是将各成分混合,搅拌1

分钟后测定的环氧树脂组合物的粘度。在本发明中,环氧树脂组合物的粘度通过后述的方法测定。作为满足上述粘度范围的方法,例如可以举出减少环氧树脂组合物中的固体成分的含量、或使用粘度更低的成分(A)。

[0065] 成分(B)在成分(A)中的分散度为0.1~0.8,优选为0.1~0.7,更优选为0.1~0.5。通过使成分(B)的分散度为0.1以上,可以有效地表现成分(B)的效果。通过使成分(B)的分散度为0.8以下,可以使成分(B)均匀地分散,因此可以得到对增强纤维的含浸性提高、固化后的物性不均少、外观品质良好的纤维增强复合材料用成型材料。在本发明中,成分(B)的分散度通过后述的方法测定。作为使成分(A)中的成分(B)的分散度在上述范围内的方法,例如,作为成分(B),可以使用表面张力更低的固体固化剂。

[0066] 从抑制气体的产生的观点出发,本发明的环氧树脂组合物优选非挥发成分多。具体而言,优选为95质量%以上,尤其优选为97质量%以上,更优选为98质量%以上,特别优选为98.5质量%以上。上限为100质量%左右。

[0067] 另外,这里所说的非挥发成分表示在25℃、计量压力为-0.1MPa的压力下真空干燥24小时时的余量比例。在此,计量压力表示将大气压设为零时的压力,越低表示真空度越高,除去挥发成分的能力越高。

[0068] 使用本发明的环氧树脂组合物而成的纤维增强复合材料的耐热性依赖于将环氧树脂组合物固化而成的环氧树脂固化物的玻璃化转变温度(T_g)。为了得到具有高耐热性的纤维增强复合材料,85~95%中的某一种(例如90%)的固化度下的环氧树脂固化物的玻璃化转变温度为110℃以上。作为使玻璃化转变温度在上述范围内的方法,例如可以举出通过使环氧树脂组合物中含有更多芳香族等刚性的分子结构来提高玻璃化转变温度。作为环氧树脂组合物固化条件的例子,例如可以举出在180℃的温度下加热3小时。在本发明中,环氧树脂固化物的固化度通过后述的方法求出。

[0069] 对玻璃化转变温度的上限没有特别限定,优选为250℃以下。玻璃化转变温度进一步优选为120℃以上220℃以下。如果玻璃化转变温度为110℃以上,则容易对将环氧树脂组合物固化而成的环氧树脂固化物赋予高耐热性。如果玻璃化转变温度为250℃以下,则环氧树脂组合物固化而成的环氧树脂固化物的三维交联结构的交联密度不会变得过高,容易表现出高的力学特性。在此,通过使用动态粘弹性测定装置(DMA)测定求出使环氧树脂组合物固化而成的环氧树脂固化物的玻璃化转变温度。即,使用从树脂固化板切出的矩形试验片,在升温下进行DMA测定,将得到的储能模量G'的拐点的温度设为T_g。测定条件如实施例所述。

[0070] 本发明的纤维增强复合材料用成型材料是由增粘后树脂和增强纤维构成的纤维增强复合材料用成型材料,增粘后树脂是使本发明的环氧树脂组合物为半固化状态而得的。关于增粘后树脂的定义等,如后所述。

[0071] 在本发明的纤维增强复合材料用成型材料中,增粘后树脂中的成分(B)的分散度优选为0.1~1.0,更优选为0.1~0.9,进一步优选为0.1~0.8,最优选为0.1~0.7。通过使成分(B)的分散度为0.1以上,可以有效地表现成分(B)作为固化剂的效果。通过使成分(B)的分散度为1.0以下,可以得到固化后的物性不均少、外观品质良好的纤维增强复合材料用成型材料。在本发明中,成分(B)的分散度通过后述的方法测定。作为用于使纤维增强复合材料用成型材料中增粘后树脂中的成分(B)的分散度为上述范围的实现方法,可以列举出

例如，

[0072] 使用本发明的环氧树脂组合物，和/或

[0073] 特别是在含浸于增强纤维之前的环氧树脂组合物中使成分(B)在成分(A)中的分散度为上述范围。

[0074] 本发明的纤维增强复合材料用成型材料，由于环氧树脂组合物中的固体固化剂的分散性、对增强纤维的含浸性优异，所以在提供固化后的物性不均少、力学特性优异的纤维增强复合材料这一点上优异。关于本发明的纤维增强复合材料的物性不均，优选抗弯强度的偏差(CV值)为15%以下，更优选为10%以下。

[0075] 在此，抗弯强度的CV值是根据任意选择的10个试验片计算抗弯强度的平均值，将该平均值与各试验片的抗弯强度之差除以平均值而得到的值进行百分比化、平均化而得到的值。

[0076] 在本发明的纤维增强复合材料用成型材料中，增强纤维的种类或长度、增强纤维与树脂的含有比率等没有特别限定，可以例示玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、氧化铝纤维及碳化硅纤维等。这些增强纤维也可以混合2种以上使用。为了得到重量更轻、耐久性更高的成型品，优选使用碳纤维或石墨纤维。特别是在材料的轻量化或高强度化要求高的用途中，由于其优异的比弹性模量和比强度，优选增强纤维为碳纤维。作为碳纤维，可以根据用途而使用所有种类的碳纤维，但从耐冲击性的观点出发，优选为具有高达400GPa的拉伸弹性模量的碳纤维。另外，从强度的观点考虑，由于可以得到具有高刚性和力学强度的复合材料，因此优选使用拉伸强度为4.4~6.5GPa的碳纤维。另外，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，同时满足拉伸弹性模量为至少230GPa、拉伸强度为至少4.4GPa、拉伸伸长率为至少1.7%的特性的碳纤维最适合。

[0077] 作为碳纤维的市售品，可以列举出“トレカ(注册商标)”T800G-24K、“トレカ(注册商标)”T800S-24K、“トレカ(注册商标)”T700G-24K、“トレカ(注册商标)”T300-3K、および“トレカ(注册商标)”T700S-12K(以上为东丽(株)制)等。

[0078] 本发明中的增强纤维可以使用连续纤维、不连续纤维中的任一种。

[0079] 当增强纤维为连续纤维时，作为增强纤维的形式，可例示例如，沿一个方向被拉齐了的长纤维、丝束、机织物、垫子、针织物、编带等纤维结构物。增强纤维为连续纤维时，平均纤维直径为3 μ m以上12 μ m以下，优选使用增强纤维质量分数在40%以上90%以下的范围内的增强纤维。如果增强纤维质量分数为40%以上，则得到的纤维增强复合材料的质量不会过大，能够充分发挥比强度及比弹性模量优异的纤维增强复合材料的优点，另外，如果增强纤维质量分数为90%以下，则环氧树脂组合物对增强纤维的含浸性优异。作为使用这样的连续纤维得到的纤维增强复合材料，可以例示预浸料(プリプレグ)或丝束预浸料(トウプレグ)等。

[0080] 增强纤维为不连续纤维时，优选使用纤维长度为5mm以上100mm以下，平均纤维直径为3 μ m以上12 μ m以下，增强纤维质量分数在40%以上90%以下的范围内的增强纤维。如果增强纤维质量分数为40%以上，则得到的纤维增强复合材料的质量不会过大，能够充分发挥比强度及比弹性模量优异的纤维增强复合材料的优点，另外，如果增强纤维质量分数为90%以下，则环氧树脂组合物对增强纤维的含浸性优异。作为使用该不连续纤维得到的纤维

维增强复合材料用成型材料,可例示BMC或SMC等。其中,从生产率或成型体的形状自由度的观点出发,特别优选使用SMC。

[0081] 作为该不连续纤维的束状集合体的形态,没有特别限定,可以应用公知的技术。所述束状集合体,在与该增强纤维排列方向成直角的方向的宽度为最大的面上,将所述束状集合体中的增强纤维的两侧的端部的排列所形成的边相对于所述增强纤维的排列方向所成的锐角的角度分别设为角度a及角度b时,优选角度a及角度b分别为 2° 以上 30° 以下。束状集合体中的增强纤维的端部的排列所形成的边相对于增强纤维的排列方向的角度a及角度b越小,则束状集合体和树脂的均质性越高,因此在以该角度a及角度b成型的纤维增强复合材料中,表面质量及强度提高的效果大。角度a及角度b为 30° 以下时,其效果显著。但是,另一方面,角度a和角度b越小,束状集合体自身的操作性越低。另外,增强纤维的排列方向与切断时的刀刃的角度越小,切断工序中的稳定性越低。因此,角度a及角度b优选为 2° 以上。角度a及角度b更优选为 3° 以上 25° 以下。考虑到纤维增强复合材料的表面质量和强度提高效果以及在束状集合体的制造工序中的加工性,角度a和角度b更优选为 5° 以上 15° 以下。

[0082] 作为用于制造不连续纤维的束状集合体的连续增强纤维束的切断机构,例如可以举出切裁机(ギロチンカッター)、粗纱裁断机(ロービングカッター)等旋转切断机。在连续增强纤维束的长度方向和装备于切断机构的切断刃的方向相对斜行的状态下,使连续增强纤维束插入切断机构而被切断。

[0083] 制造本发明纤维增强复合材料用成型材料的方法没有特别限定,例如,将本发明的环氧树脂组合物在成分(D):与环氧树脂进行增粘反应的化合物(以下有时简称为成分(D))的存在下通过采用符合增强纤维形态的公知方法含浸在增强纤维中后,在室温 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下保持数小时 \sim 数天,从而形成环氧树脂组合物的粘度上升饱和了的半固化状态,从而得到本发明的纤维增强复合材料用成型材料。在此,将环氧树脂组合物的粘度上升饱和而成为半固化状态的物质称为增粘后树脂。增粘反应是指环氧树脂组合物变为半固化状态。在本发明中,通过将环氧树脂组合物在 40°C 保持24小时,采用使树脂组合物的粘度上升饱和而成为半固化状态的增粘条件。成分(D)只要是通过与环氧树脂共价结合而使环氧树脂组合物增粘的成分即可,没有特别限定,优选为脂肪族胺、酸酐、异氰酸酯化合物或其衍生物。

[0084] 脂肪族胺是不具有芳香环的胺,只要分子中具有1个以上氨基就没有特别限定,作为具体例,可以举出聚亚烷基多胺、异佛尔酮二胺、3,3'-二亚甲基二(环己基胺)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二环己基甲烷,n-氨基乙基哌嗪,降冰片烷二胺,二甘醇二氨基丙基醚,己二酸二酰肼,肼、氰胺及其衍生物等。氨基优选与伯、仲或叔碳原子键合,为了容易地增粘环氧树脂组合物,更优选与伯或仲碳原子键合。

[0085] 酸酐是分子中具有1个以上酸酐基的化合物。作为酸酐,例如可以举出甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐等。

[0086] 作为异氰酸酯化合物,只要在一个分子中平均具有1个以上异氰酸酯基即可,没有特别限定,例如可以举出脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯等。作为脂肪族异氰酸酯,例如可以举出亚乙基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异

氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、丙烷-1,2-二异氰酸酯、2,3-二甲基四亚甲基二异氰酸酯、丁烷-1,2-二异氰酸酯、丁烷-1,3-二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯己烷、环戊烷-1,3-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,2,3,4-四异氰酸酯丁烷、丁烷-1,2,3-三异氰酸酯等。作为芳香族异氰酸酯例如可以举出对苯二异氰酸酯、1-甲基苯-2,4-二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基-4,4'-二异氰酸酯、苯-1,2,4-三异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二苯基丙烷二异氰酸酯、四亚甲基苯二甲撑二异氰酸酯、聚亚甲基多苯基多异氰酸酯以及具有用亚甲基等连接这些芳香族异氰酸酯而成的结构的物质等。

[0087] 在本发明中,成分(D)在25℃下的粘度优选为1mPa·s以上且10000mPa·s以下,更优选为10mPa·s以上且10000mPa·s以下。通过成分(D)的粘度在上述范围,环氧树脂组合物容易充分低粘度化。

[0088] 本发明的纤维增强复合材料由本发明的纤维增强复合材料用成型材料成型而成。

[0089] 作为制造本发明纤维增强复合材料的方法,没有特别的限定,可以举出:手糊法、纤维缠绕法、拉挤成型法、树脂传递成型(RTM)法、预浸料的高压釜成型法、以及预浸料、丝束含浸料、块状模塑料(BMC)、片状模塑料(SMC)等纤维增强复合材料用成型材料的压制成型法。

[0090] 纤维增强复合材料,特别是在汽车领域中使用的纤维增强复合材料的情况下,要求高耐热性和抗弯强度等力学特性等。本发明的纤维增强复合材料由于耐热性和力学特性优异,因此也适用于汽车领域。另外,本发明的纤维增强复合材料用成型材料在压制成型时在不使树脂先行流动的情况下无论成型温度如何都表现出优异的流动性,可以得到纤维和树脂的均质性非常高的纤维增强复合材料。

[0091] 实施例

[0092] 以下,通过实施例对本发明的环氧树脂组合物及纤维增强复合材料用成型材料、纤维增强复合材料进行更详细的说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0093] <树脂原料>

[0094] 为了得到各实施例、比较例的环氧树脂组合物,使用以下的树脂原料。另外,表中的环氧树脂组合物栏中的各成分的数值表示含量,只要没有特别说明,其单位(“份”)为“质量份”。

[0095] 1.成分(A):1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂

[0096] • “jER(注册商标)”828(三菱ケミカル(株)制):液态双酚A型环氧树脂。

[0097] • “jER(注册商标)”154(三菱ケミカル(株)制):苯酚酚醛清漆型固体环氧树脂。

[0098] • “エポトート(注册商标)”YD-128S(日鉄ケミカル&マテリアル株式会社(株)制)

[0099] • “デナコール(注册商标)”EX-411(ナガセケムテックス(株)制)。

[0100] • “デナコール(注册商标)”EX-614(ナガセケムテックス(株)制):山梨糖醇聚缩水甘油醚。

[0101] 2.成分(B):固体固化剂

[0102] • “jERキュア(注册商标)”DICY7(平均粒径:3 μ m)(三菱ケミカル(株)制):双氰胺。

[0103] • “jERキュア(注册商标)”DICY50(平均粒径:45 μ m)(三菱ケミカル(株)制)

[0104] • “DYHARD(注册商标)”100SF(平均粒径:1.5 μ m)(AlzChem制)

- [0105] • “Amicure (注册商标)” Cg-325G (平均粒径:15 μ m) (EVONIK制)。
- [0106] 3.成分(C):与成分(A)相容的分散剂
- [0107] • “3M(注册商标)”离子液体型防静电剂FC4400(スリーエムジャパン(株)制)
- [0108] • “ニッサンカチオン(注册商标)”M2-100R(日油(株)制)
- [0109] • CIL-312(日本カーライト(株)制)
- [0110] • リポカード2HPフレーク(ライオン(株)制)
- [0111] • ライポンLS-250(ライオン(株)制)
- [0112] • IL-A2(広栄化学工業(株)制)
- [0113] • IL-0H9(広栄化学工業(株)制)
- [0114] • 硬脂酸铵(ナカライテスク(株)制)
- [0115] 不属于成分(C)的铵盐
- [0116] • 苯甲酸铵(富山药品工业(株)制)。
- [0117] 4.成分(D):与环氧树脂发生增粘反应的化合物
- [0118] • 1,4-丁二胺(东京化成工业(株)制)
- [0119] • “ルプラネート(注册商标)”M20S(BASF INOACポリウレタン(株)制):聚甲基MDI(聚亚甲基多苯基多异氰酸酯)。
- [0120] <成分(C)相对于成分(A)的相容性的评价>
- [0121] 相对于100质量份成分(A)在室温(25 $^{\circ}$ C)下混合2质量份成分(C)而制备成分(A)、成分(C)的混合物,在载置于载玻片上的盖玻片上涂布0.5mg上述成分(A)、成分(C)的混合物,覆盖盖玻片将环氧树脂组合物从盖玻片上压平,使用Nikon制光学显微镜“OPTIPHOT”、Zeiss制相机“AxioCam MRc”进行观察,取得分散图像。从取得的分散图像通过メディアサイバネティクス公司制图像处理软件“Image Pro Premier 3D”提取成分(C)的粒子,算出了成分(C)所形成的相的面积/观察图像整体的面积 $\times 100$ 。
- [0122] <环氧树脂组合物的制备>
- [0123] 以表1-1、表1-2、表2中记载的含量混合各成分,制备环氧树脂组合物。
- [0124] <纤维增强复合材料用成型材料(SMC)用环氧树脂组合物的制备>
- [0125] 以表3所述的含量混合各成分,制备环氧树脂组合物。
- [0126] <刚制备出的环氧树脂组合物的粘度的测定>
- [0127] 将上述<环氧树脂组合物的制备>、<纤维增强复合材料用成型材料(SMC)用环氧树脂组合物的制备>中制备的环氧树脂组合物,使用Anton Paar制流变仪“Physica MCR501”,使用**25 ϕ** 的平行板,测定缝隙间隔1mm,振动模式,摆角 $\phi = 0.0025\text{rad}$ 、频率1Hz、25 $^{\circ}$ C下的复数粘度(complex viscosity)。
- [0128] <成分(A)中成分(B)的分散度的测定>
- [0129] 在载置于载玻片上盖玻片上涂布由上述<环氧树脂组合物的制备>、<纤维增强复合材料用成型材料(SMC)用环氧树脂组合物的制备>中制备的环氧树脂组合物0.5mg,覆盖盖玻片,从盖玻片上压平环氧树脂组合物,使用Nikon制光学显微镜“OPTIPHOT”、Zeiss制相机“AxioCam MRc”以观察倍率200倍进行观察,取得分散图像。将取得的分散图像用メディアサイバネティクス公司制图像处理软件“Image Pro Premier 3D”提取成分(B)的粒子,计算对成分(B)的粒子进行了泰森(Voronoi)分割后的区域的平均面积及其标准偏差,将标准偏

差除以平均面积后的值作为分散度。

[0130] <含浸性评价>

[0131] 长度3mm、平均纤维直径7 μ m碳纤维2mg从テルモ制1mL注射器“SS-01T”的筒口插入,用柱塞压到0.1mL的刻度部分,拔出柱塞后,将在上述<环氧树脂组合物的制备>、<纤维增强复合材料用成型材料(SMC)用环氧树脂组合物的制备>中制备的环氧树脂组合物从筒口滴加0.6mL,测量从树脂达到0.1mL的刻度开始、到到达注射器前端的时间。

[0132] <环氧树脂固化物的制作>

[0133] 将在上述<环氧树脂组合物的制备>、<纤维增强复合材料用成型材料(SMC)用环氧树脂组合物的制备>中制备的环氧树脂组合物在真空中脱泡后,通过2mm厚的“テフロン(注册商标)”制间隔物注入设定为厚度2mm的模具中。在180 $^{\circ}$ C的温度下固化3小时,得到厚度为2mm的环氧树脂固化物。

[0134] <固化度的测定>

[0135] 采集在上述<环氧树脂固化物的制作>中得到的环氧树脂固化物5mg,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメンツ社制造),以10 $^{\circ}$ C/分钟的升温速度从30 $^{\circ}$ C升温测定至350 $^{\circ}$ C,取得放热曲线,对其放热峰进行积分,计算出热固性树脂的总放热量QT及其环氧树脂固化物的剩余放热量QR。在发现分解反应等引起的放热或吸热的峰时,在这些峰以下的温度范围内进行测定。

[0136] 在此,通过DSC得到的固化度(%)计算为:

[0137] 固化度(%) = $(QT - QR) / QT \times 100$ 。

[0138] <环氧树脂固化物的玻璃化转变温度Tg测定>

[0139] 从在上述<环氧树脂固化物的制作>中得到的、在上述<固化度的测定>中测定的固化度的环氧树脂固化物中切出宽度12.7mm、长度40mm的试验片,使用DMA(TAインスツルメンツ社制ARES)进行Tg测定。测定条件为升温速度5 $^{\circ}$ C/分钟。测量得到的储能模量G'的拐点处的温度设为Tg。

[0140] <SMC的制作>

[0141] 作为碳纤维,使用了“トレカ(注册商标)”T700S-12K(东丽(株)制)。通过以所希望的角度切断所述连续碳纤维股线,以碳纤维的束状集合体均匀分散的方式进行散布,得到纤维取向各向同性的不连续碳纤维无纺布。切割装置使用了旋转式切割器。刀刃的间隔为30mm。另外,不连续碳纤维无纺布的单位面积重量为1kg/m²。将不连续碳纤维无纺布用涂布有上述<纤维增强复合材料用成型材料(SMC)用环氧树脂组合物制备>中得到的环氧树脂组合物的聚乙烯膜夹入,用辊按压,使得到的SMC的碳纤维重量含有率为40%而含浸上述环氧树脂组合物,得到片状的SMC前体。将该SMC前体在40 $^{\circ}$ C保持24小时,使树脂增粘,由此得到SMC。

[0142] <纤维增强复合材料用成型材料的增粘后树脂中成分(B)的分散度的测定>

[0143] 将上述<SMC制作>中得到的SMC表面的环氧树脂组合物部分利用图像分析软件Image Pro Premier 3D(株)メディアサイバネティクス制造),对使用数码显微镜デジタルマイクروسコープVHX-7000((株)キーエンス制))以倍率1000倍观察得到的图像提取成分(B)的粒子,计算对成分(B)的粒子进行了泰森分割后的区域的平均面积及其标准偏差,将标准偏差除以平均面积后的值作为分散度。

[0144] <SMC含浸性评价>

[0145] 将在上述<SMC的制作>中得到的SMC分成具有表面和背面的2片,树脂含浸到厚度方向的中心部的情况评价为含浸性好,未含浸的情况评价为含浸性不良。

[0146] <纤维增强复合材料的外观质量评价>

[0147] 使用上述SMC通过加压型压制机在10MPa加压下,在150℃×30分钟条件下使其固化,得到300×400mm、厚度1.6mm的平板状纤维增强复合材料。将得到的纤维增强复合材料的表面均等地分割为9处,使用数字变角光泽计UGV-5D(スガ試験機(株)制)在入射角60°下测定各点的光泽度。计算各点的平均值,将该平均值与各点的光泽度之差除以平均值后的值进行百分比化,根据平均值计算CV值。CV值小于5%为良,CV值为5%以上为不良。

[0148] <SMC使用纤维增强复合材料的抗弯强度测定>

[0149] 从如上所述那样得到的平板状纤维增强复合材料,从0度(平板长度方向为0度)和90度方向分别切出100×25×1.6mm的试验片5片(合计10片),按照日本工业标准JIS K 7074(1988年)实施测定。

[0150] (实施例1~8)

[0151] 改变成分(C)的种类,以表1-1中记载的含量,按照上述树脂组合物的制备方法制作树脂组合物,测定刚制备出时的环氧树脂组合物的粘度、分散度、含浸性。另外,制作各环氧树脂组合物的环氧树脂固化物。制备后的环氧树脂组合物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度在0.1~0.8的范围内。含浸时间与不添加成分(C)的比较例1相比变短,确认了含浸性的提高。

[0152] (实施例11~16)

[0153] 除了改变成分(B)、成分(C)的种类、含量以外,与实施例1同样地实施。测定刚制备出时的环氧树脂组合物的粘度、分散度、含浸性。另外,制作各环氧树脂组合物的环氧树脂固化物。刚制备出时的环氧树脂组合物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度在0.1~0.8的范围内。含浸时间与没有添加成分(C)的比较例1相比变短,确认了含浸性的提高。

[0154] (比较例1)

[0155] 将成分(A)、成分(B)以表2中记载的含量,按照上述树脂组合物的制备方法制作树脂组合物,测定刚制备出时的环氧树脂组合物的粘度、含浸性。另外,制作各环氧树脂组合物的环氧树脂固化物。刚制备出时的环氧树脂组合物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.0,含浸时间为680秒,含浸性差。

[0156] (实施例9)

[0157] 除了改变成分(B)的含量以外,与实施例1同样地进行。制备后的环氧树脂组合物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度在0.1~0.8的范围内。含浸时间与没有添加成分(C)的比较例3相比变短,确认了含浸性的提高。

[0158] (实施例10)

[0159] 除了改变成分(A)的种类、含量以外,与实施例9同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度在0.1~0.8的范围内。含浸时间与不添加成分(C)的比较例3相比变短,确认了含浸性的提高。

[0160] (比较例3)

[0161] 除了去除成分(C)以外,与实施例9同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.0,含浸时间为564秒,与实施例9、10相比,含浸性差。

[0162] (实施例17)

[0163] 除了改变成分(B)的含量以外,与实施例1同样地进行。刚制备出时的环氧树脂组合在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度在0.1~0.8的范围内。含浸时间与没有添加成分(C)的比较例5相比变短,确认了含浸性的提高。

[0164] (比较例5)

[0165] 除了去除成分(C)以外,与实施例17同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.3,含浸时间为823秒,与实施例17相比含浸性差。

[0166] (比较例2)

[0167] 除了改变成分(C)的种类以外,与实施例1同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合在25℃下的粘度在0.1~100的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.2,含浸时间为1070秒,含浸性差。

[0168] (比较例4)

[0169] 除了改变成分(A)的种类、成分(B)的含量以外,与实施例1同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合在25℃下的粘度高于100Pa·s。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为0.8,含浸时间为2951秒,含浸性差。

[0170] (比较例6)

[0171] 除了改变成分(B)的含量以外,与实施例1同样地进行。刚制备出时的环氧树脂组合在25℃下的粘度高于100Pa·s。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.4,含浸时间为4100秒,含浸性差。

[0172] (比较例7)

[0173] 除了改变成分(C)的含量以外,与实施例1同样地进行。刚制备出时的环氧树脂组合在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.2,含浸时间为930秒,含浸性差。

[0174] (实施例18、19)

[0175] 改变成分(C)的种类,以表3所述的含量,按照上述SMC用环氧树脂组合物的制备方法制作环氧树脂组合,测定刚制备出时的环氧树脂组合物的粘度、分散度、含浸性。另外,制作各环氧树脂组合物的环氧树脂固化物。刚制备出时的环氧树脂组合在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度在0.1~0.8的范围内。含浸时间与没有添加成分(C)的比较例8相比变短,确认了含浸性的提高。另外,制作各自的SMC,评价纤维增强复合材料用成型材料的增粘后树脂中的成分(B)的分散度和SMC含浸性。分散度在0.1~1.0的范围内,SMC含浸性、外观品质良好。

[0176] (比较例8)

[0177] 除了除去成分(C)以外,与实施例18、19同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合

物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.1,含浸时间为421秒,与实施例9、10相比,含浸性差。纤维增强复合材料用成型材料的增粘后树脂中的成分(B)的分散度为1.1,SMC含浸性、外观品质不良。

[0178] (实施例20)

[0179] 除了改变成分(A)~(D)的种类、含量以外,与实施例18、19同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度在0.1~0.8的范围内。含浸时间与没有添加成分(C)的比较例9、10相比变短,确认了含浸性的提高。另外,制作各自的SMC,测定纤维增强复合材料用成型材料的增粘后树脂中的成分(B)的分散度。分散度在0.1~1.0的范围内,SMC含浸性、外观品质良好。

[0180] (比较例9)

[0181] 除了去除成分(C)以外,与实施例20同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.2,含浸时间为540秒,与实施例20相比含浸性差。纤维增强复合材料用成型材料的增粘后树脂中的成分(B)的分散度为1.3,SMC含浸性、外观品质不良。

[0182] (比较例10)

[0183] 除了改变成分(C)的种类以外,与实施例20同样地实施。刚制备出时的环氧树脂组合物在25℃下的粘度在0.1~100Pa·s的范围内。另外,成分(A)中的成分(B)的分散度为1.3,含浸时间为793秒,与实施例20相比含浸性差。纤维增强复合材料用成型材料的增粘后树脂中的成分(B)的分散度为1.5,SMC含浸性、外观品质不良。

[0184]

表 1-1

		成分(A)中的 成分(C)的 面积比 [%]	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
组成	成分(A)		100	100	100	100	100	100	100	100
	成分(B)		10	10	10	10	10	10	10	10
树脂特性	25℃粘度 [Pa·s]									
	成分(C)		2							
固化前										
非挥发性成分 [%]		99.9	99.9	99.9	99.8	99.9	99.9	99.9	99.8	
粘度 [Pa·s]		22.8	24.0	24.1	24.8	22.2	22.2	25.1	24.8	
成分(A)中的 成分(B)的分散度		0.6	0.7	0.7	0.8	0.3	0.8	0.8	0.8	
含浸性 (含浸时间)[s]		400	450	480	570	350	630	622	610	
固化度 [%]		90	90	90	90	91	90	90	93	
耐热性 (玻璃化转变温度)[℃]		120	119	119	118	120	118	119	111	

[0185]

表 1-2

		成分(A)中的成分(C)的面积比 [%]	25℃粘度 [Pa·s]	成分(A)中的成分(C)的面积比 [%]	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	实施例17
组成	成分(A)		-	-	100	50	100	100	100	100	100	100	100
		JER828	-	-									
		EX-411	-	-		50							
		YD-128S	-	-									
		DICY7	-	-	5	5			10	10	10	10	30
		DYHARD 100SF	-	-					10				
		Amicure Cg-325G	-	-			10						
		DICY50	-	-				3					
		FC4400	0.6	0.6	2	2	2	2		0.5	5	8	2
		M2-100R	固体	固体	0.8								
		CIL-312	0.45	0.45	0.8								
		リボカード 2HPフレーク	固体	固体	1.4								
		IL-A2	0.6	0.6	0.1				2				
	IL-OH9	2	2	0.7									
	LS-250	11	11	1.3									
	硬脂酸铵	固体	固体	1.5									
	苯甲酸铵	固体	固体	2.0									
树脂特性	固化前	非挥发性成分 [%]	-	-	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
		粘度 [Pa·s]	-	-	18.5	0.9	30.5	32.1	22.2	22.1	21.3	21.2	62.6
		成分(A)中的成分(B)的分散度	-	-	0.5	0.6	0.8	0.8	0.2	0.8	0.7	0.8	0.8
		含浸性(含浸时间)[s]	-	-	373	40	655	672	320	600	550	630	720
固化后	固化度 [%]	-	-	89	91	93	88	90	90	90	90	93	
	耐热性(玻璃化转变温度)[℃]	-	-	118	113	128	116	121	119	118	116	111	

[0186]

表2

		成分(A)中的 成分(G)的 面积比 [%]	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
組成	成分(A)		100	100	100		100	100	100
		JER828							
		EX-411							
		YD-128S			100				
	成分(B)		10	10	5	20	30	55	10
		DICY7							
		DYHARD 100SF							
		Amicure Cg-325G							
		DICY50							
		FC4400	0.15			2			15
		M2-100R	0.8						
		CIL-312	0.8						
	成分(C)		1.4						
		ジボカード 2HPフレーク							
		IL-A2	0.1						
	IL-OH9	0.7							
	LS-250	1.3							
	硬脂酸酸	1.5							
	苯甲酸酸	2.0		2					
樹脂特性	非揮发性成分 [%]	-	99.9	99.7	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
	粘度 [Pa·s]	-	22.6	25.1	18.8	110.2	62.1	140.7	19.6
	成分(A)中的 成分(B)的分散度	-	1.0	1.2	1.0	0.8	1.3	1.4	1.2
	含浸性 (含浸時間)[s]	-	680	1070	564	2951	823	4100	930
	固化度 [%]	-	90	90	92	92	93	95	87
耐热性 (玻璃化转变温度)[℃]	-	120	119	123	123	111	101	108	

[0187]

表3

		25℃粘度 [Pa·s]	成分(A)中的 成分(B)的面积比 [%]	实施例18	实施例19	实施例20	比较例8	比较例9	比较例10
組成	成分(A)	JER828	-	70	70	100	70	100	100
		JER154	-	20	20	20			
		EX-411	-						
	成分(B)	YD-1285	-						
		EX-614	-	10	10	10	10		
		DIC7	-	8	8	10	8	10	10
	成分(C)	FC4400	0.6	0.15	2	2			
		M2-100R	固体	0.8					
		CIL-312	0.45	0.8					
	成分(D)	リポカ-ド 2HPブランク	固体	1.4					
		IL-A2	0.6	0.1	2				
		IL-OH9	2	0.7					
环氧树脂	LS-250	11	1.3						
	硬脂酸	固体	1.5						
		固体	2.0						
树脂特性	1,4-丁二胺	-	-	11	11		11		2
	M20S	-	-			10		10	10
	非挥发性成分[%]	-	-	99.8	99.9	99.9	99.8	99.7	99.7
固化前	粘度[Pa·s]	-	-	5.7	5.8	17.9	5.7	18.4	20.6
	成分(A)中的成分(B)的分散度	-	-	0.6	0.4	0.7	1.1	1.2	1.3
	含浸性(含浸时间)[s]	-	-	305	313	370	421	540	793
固化后	固化度[%]	-	-	90	91	91	90	90	90
	耐热性(玻璃化转变温度)[℃]	-	-	131	132	136	131	134	134
	增粘树脂中的成分(B)的分散度	-	-	0.7	0.6	0.8	1.3	1.3	1.5
SMC特性	SMC含浸性	-	-	良	良	良	不浸	不浸	不浸
	外观质量	-	-	良	良	良	不浸	不浸	不浸
	抗弯强度[MPa]	-	-	328	330	333	318	321	310
纤维增强复合材料特性	抗弯强度的CV值[%]	-	-	7.1	6.4	8.5	17.4	18.3	19.6

[0188] 产业上的可利用性

[0189] 本发明环氧树脂组合物与以往的环氧树脂组合物相比,固体固化剂的分散性、对增强纤维的含浸性优异,因此,能够提供固化后的物性不均少、外观品质良好的纤维增强复合材料用成型材料,进而通过使用该纤维增强复合材料用成型材料在提供外观品质和力学特性优异的纤维增强复合材料这一点上是优异的。由此,不仅航空航天用途、汽车用途,而且体育、产业用途全都适合使用纤维等。