



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114729133 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 20

(21) 申请号 202080078489.8

(22) 申请日 2020.11.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114729133 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(30) 优先权数据
2019-207633 2019.11.18 JP
2020-096754 2020.06.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/042584 2020.11.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/100649 JA 2021.05.27

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 松川滉 平野公则 永野麻纪
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 田欣 段承恩

(51) Int.Cl.
C08J 5/04 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01)

(56) 对比文件
US 4564651 A, 1986.01.14
审查员 白雪

权利要求书3页 说明书27页

(54) 发明名称

纤维增强复合材料的成型方法及其中使用的环氧树脂组合物

(57) 摘要

本发明的课题是提供一种向增强纤维注入时保持低粘度而浸渍性优异、兼具高韧性和高耐热性的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物、以及使用它的纤维增强复合材料。其特征在于纤维增强复合材料的成型方法等,该方法至少包含增强纤维[A]和环氧树脂组合物[B]的固化物的纤维增强复合材料的成型方法,环氧树脂组合物[B]包含以下的构成要素[a]、[b]、[c],并且使环氧树脂组合物[B]以吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.4~1的范围的方式进行固化而得到纤维增强复合材料。[a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂[b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂[c]催化剂。

1. 一种纤维增强复合材料的成型方法, 其为至少包含增强纤维[A]和环氧树脂组合物[B]的固化物的纤维增强复合材料的成型方法, 环氧树脂组合物[B]包含以下的构成要素[a]、[b]、[c], 羟基量为 0.09mol/kg 以下, 并且使环氧树脂组合物[B]以吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为 $0.4 \sim 1$ 的范围的方式进行固化而得到纤维增强复合材料;

[a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[c] 催化剂

其中, 所述吸光度比是在FT-IR即ATR法中, 通过从 D_a 和 D_b 算出吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 来确定的, 所述 D_a 是由噁唑烷酮环的羧基的 $C=O$ 双键引起的吸收的吸光度, 所述 D_b 是由异氰酸酯基的羧基的 $C=O$ 双键引起的吸收的吸光度。

2. 根据权利要求1所述的纤维增强复合材料的成型方法, 其中使环氧树脂组合物[B]以固化度 $15 \sim 25\%$ 的范围内的某特定固化度下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为 $0.01 \sim 1$ 的范围的方式进行固化,

其中, 所述固化度是通过从QT和QR算出固化度 $(\%) = (QT-QR)/QT \times 100$ 来确定的, 所述QT是利用升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 下的DSC得到的环氧树脂组合物的总发热量, 所述QR是其固化物的残留发热量。

3. 根据权利要求1或2所述的纤维增强复合材料的成型方法, 其中使环氧树脂组合物[B]以吸光度比成为 $0.7 \sim 1$ 的范围的方式进行固化而得到纤维增强复合材料。

4. 一种纤维增强复合材料的成型方法, 其为至少包含增强纤维[A]和环氧树脂组合物[B]的固化物的纤维增强复合材料的成型方法, 环氧树脂组合物[B]包含以下的构成要素[a]、[b]、[c], 羟基量为 0.09mol/kg 以下, 并且使环氧树脂组合物[B]以橡胶态弹性模量(Gr)与玻璃化转变温度(T_g)的关系满足式1的方式进行固化而得到纤维增强复合材料;

[a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[c] 催化剂

$T_g \geq 10 \times Gr + 120$ (式1)。

5. 根据权利要求4所述的纤维增强复合材料的成型方法, 进一步使环氧树脂组合物[B]以满足式2的方式进行固化而得到纤维增强复合材料,

$0.5 \leq Gr \leq 15$ (式2)。

6. 根据权利要求1、2、4和5中任一项所述的纤维增强复合材料的成型方法, 构成纤维增强复合材料的环氧树脂组合物[B]的固化物是质量减少率 ΔW_r 成为 10% 以下的范围的固化物;

其中, 所述质量减少率是在常压的非氧化性气氛下以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 50°C 至 800°C 的温度进行热重分析时, 通过从 W_1 和 W_2 算出质量减少率 $\Delta W_r(\%) = (W_1 - W_2)/W_1 \times 100$ 来确定的, 所述 W_1 是到达 70°C 时的试样质量, 所述 W_2 是到达 320°C 时的试样质量。

7. 根据权利要求1、2、4和5中任一项所述的纤维增强复合材料的成型方法, 其中将环氧树脂组合物[B]注入到已配置在已加热至 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 的成型模具内的由增强纤维[A]形成的基材中, 使其含浸, 在该成型模具内进行固化。

8. 根据权利要求1、2、4和5中任一项所述的纤维增强复合材料的成型方法, 其中将已加

热至30~80℃的环氧树脂组合物[B]注入到已配置在已加热至120~180℃的成型模具内的由增强纤维[A]形成的基材中,使其含浸,在该成型模具内进行固化。

9.根据权利要求7所述的纤维增强复合材料的成型方法,在将环氧树脂组合物[B]注入到已配置在成型模具内的由增强纤维[A]形成的基材中时,将该树脂从设置于该成型模具的多个部位注入。

10.一种纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,其包含以下的构成要素[a]、[b]、[c],羟基量为0.09mol/kg以下,在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度X下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.4~1的范围的某特定的固化度X存在于85~95%的范围内;

[a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[c]催化剂

其中,所述吸光度比是在FT-IR即ATR法中,通过从 D_a 和 D_b 算出吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 来确定的,所述 D_a 是由噁唑烷酮环的羧基的C=O双键所引起的吸收的吸光度,所述 D_b 是由异氰酸酯基的羧基的C=O双键所引起的吸收的吸光度;另外,上述固化度是通过从QT和QR算出固化度(%)=(QT-QR)/QT×100来确定的,所述QT是利用升温速度10℃/分钟下的DSC得到的环氧树脂组合物的总发热量,所述QR是其固化物的残留发热量。

11.根据权利要求10所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度Y下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.01~1的范围的某特定的固化度Y存在于15~25%的范围内。

12.一种纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,其包含以下的构成要素[a]、[b]、[c],羟基量为0.09mol/kg以下,在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度X下的橡胶态弹性模量(Gr)与玻璃化转变温度(Tg)的关系满足式1的某特定的固化度X存在于85~95%的范围内;

[a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[c]催化剂

$T_g \geq 10 \times Gr + 120$ (式1)。

13.根据权利要求12所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度X下的橡胶态弹性模量成为0.5~15MPa的范围的某特定的固化度X存在于85~95%的范围内。

14.根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,其中作为构成要素[a]包含1种以上的胺型环氧树脂。

15.根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,其中作为构成要素[a]包含1种以上的双酚型环氧树脂。

16.根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,其中构成要素[b]的异氰酸酯基的mol数相对于环氧树脂组合物中所含的全部环氧树脂的环氧乙烷基的mol数的比率为0.5~1.8。

17.根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,其中作为构成要素[c],包含由在乙腈中的碱解离常数pK_b为20以上的布朗斯台德碱和布朗斯台

德酸形成的盐。

18. 根据权利要求17所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 其中布朗斯台德酸在水中的酸解离常数 pK_a 为5以下。

19. 根据权利要求17所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 其中布朗斯台德碱选自胺化合物和咪唑化合物组成的组中的至少1种。

20. 根据权利要求17所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 其中布朗斯台德酸选自羧酸、磺酸和卤化氢组成的组中的至少1种。

21. 根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 其中作为构成要素[c]包含阴离子为卤化物离子的鎓盐。

22. 根据权利要求21所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 其中鎓盐选自季铵盐及季磷盐组成的组中的至少一种。

23. 根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 其中相对于构成要素[a]的总量100质量份, 构成要素[c]为1质量份~10质量份。

24. 根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 其中构成要素[c]能够溶解于构成要素[a]中。

25. 根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 在一边以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 从 30°C 升温一边进行固化时, 固化度Z下的氨基甲酸酯键与环氧乙烷基的存在比率成为0.10以下的某特定的固化度Z存在于5~15%的范围。

26. 根据权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物, 25°C 时的粘度为 $0.1 \sim 1.0 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

27. 一种固化物, 其为权利要求10~13中任一项所述的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的固化物。

28. 一种纤维增强复合材料, 其包含权利要求27所述的固化物和增强纤维而形成。

纤维增强复合材料的成型方法及其中使用的环氧树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及适合于航空航天用途、汽车用途的纤维增强复合材料的成型方法、以及其中使用的环氧树脂组合物。

背景技术

[0002] 包含增强纤维和基体树脂的纤维增强复合材料 (FRP) 能够进行可发挥增强纤维和基体树脂的优点的材料设计,因此用途以航空航天领域为代表,并扩展至运动领域和一般产业领域等。

[0003] 作为增强纤维,可使用玻璃纤维、芳纶纤维、碳纤维及硼纤维等。另外,作为基体树脂,可以使用热固性树脂和热塑性树脂中的任一种,但是从耐热性、生产率方面考虑,大多使用热固性树脂。作为热固性树脂,可使用环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂、双马来酰亚胺树脂及氰酸酯树脂等。其中,从树脂与增强纤维的粘接性、尺寸稳定性、及得到的复合材料的强度、刚性这样的力学特性方面考虑,优选使用环氧树脂。

[0004] 在纤维增强复合材料的制造中,可应用预浸料法、手糊法、长丝缠绕法、拉挤成型法及RTM(Resin Transfer Molding:树脂注入成型)法、薄膜袋成型法、压制成型法等方法。特别是在要求生产率的情况下,优选使用生产率优异的RTM法、薄膜袋成型法、压制成型法。

[0005] 对于上述那样的以往的纤维增强复合材料的成型方法中使用的基体树脂,为了使对增强纤维基材的浸渍性充分,使用常温下为液态、半固态,即低分子的热固性树脂。对于应用了所述树脂的纤维增强复合材料而言,热固性树脂的固化物与热塑性树脂等相比,韧性通常低,因此纤维增强复合材料的耐冲击性相对较低是一个大问题。

[0006] 对此,近年来,推动了层间配置了混合有热塑性树脂粘结剂的预成型体、韧性得到改进的基体树脂的开发,也开始研究在碳纤维增强复合材料(CFRP)的一次结构中的应用。特别是兼具低粘度且高韧性、高耐热性的基体树脂是左右上述成型技术的重要技术之一,基体树脂自身的改性正被期待。

[0007] 其中,已知通过应用配合有液态异氰酸酯固化剂的基体树脂,在处于低粘度的同时提高了韧性、耐热性(专利文献1、2)。

[0008] 专利文献1中公开了设想密封剂或涂布材料用途,使用液态的异氰酸酯作为固化剂,使用0.001~1质量%的二氮杂双环十一碳烯作为催化剂,在70~100℃的中温区域下使其固化,从而制成耐热性优异的环氧树脂组合物的技术。

[0009] 专利文献2中公开了通过使采用过量的异氰酸酯作为固化剂的环氧树脂组合物中含有多元醇,得到在低温下以短时间固化,且耐热性和韧性优异的环氧树脂组合物的技术。

[0010] 专利文献3中公开了相对于环氧基,以3当量至20当量的范围大幅过量地配合与多元醇进行了预反应的异氰酸酯,使用路易斯酸碱催化剂,使噁唑烷酮进行环化反应,从而能够改善固化物的耐热性。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

- [0013] 专利文献1:国际公开第2014/184082号
[0014] 专利文献2:国际公开第2016/102358号
[0015] 专利文献3:国际公开第2019/046382号

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 专利文献1中记载的基体树脂,通过中温固化而有利地进行异氰酸酯的自聚,主要形成耐热性优异的异氰脲酸酯环,但该环具有3个键合点,因此容易形成高交联密度,韧性并不好。

[0018] 专利文献2中记载的基体树脂,存在着容易发生氨基甲酸酯键特有的水解等所导致的劣化、增粘的倾向。另外,通过含有过量的异氰酸酯,容易生成异氰脲酸酯环,使用该材料制成纤维增强复合材料时,有时形成非常脆的部分,力学特性的平衡降低。

[0019] 专利文献3中记载的基体树脂,由于异氰酸酯大大过量,因此生成大量异氰脲酸酯环,因此固化物变脆,无法得到韧性和耐热性优异的纤维增强复合材料。

[0020] 本发明的目的在于改进上述现有技术的缺点,提供韧性和耐热性优异的树脂组合物及使用它的纤维增强复合材料。

[0021] 解决问题的手段

[0022] 为了实现上述目的,在本发明中,作为有关纤维增强复合材料的成型方法的第1方案,是至少包含增强纤维[A]和环氧树脂组合物[B]的固化物的纤维增强复合材料的成型方法,环氧树脂组合物[B]包含以下的构成要素[a]、[b]、[c],并且使环氧树脂组合物[B]以吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.4~1的范围的方式进行固化而得到纤维增强复合材料。

[0023] [a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[0024] [b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0025] [c]催化剂

[0026] (其中,所述吸光度比是在FT-IR(ATR法)中,通过从 D_a 和 D_b 算出吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 来确定的,所述 D_a 是由噁唑烷酮环的羧基的C=O双键引起的吸收的吸光度,所述 D_b 是由异氰脲酸酯环的羧基的C=O双键引起的吸收的吸光度。)

[0027] 作为有关纤维增强复合材料的成型方法的第2方案,为至少包含增强纤维[A]和环氧树脂组合物[B]的固化物的纤维增强复合材料的成型方法,环氧树脂组合物[B]包含以下的构成要素[a]、[b]、[c],并且使环氧树脂组合物[B]以橡胶态弹性模量(Gr)与玻璃化转变温度(Tg)的关系满足式1的方式进行固化而得到纤维增强复合材料。

[0028] [a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[0029] [b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0030] [c]催化剂

[0031] $T_g \geq 10 \times Gr + 120$ (式1)

[0032] 作为有关纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第1方案,为一种纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,其包含以下的构成要素[a]、[b]、[c],在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度X%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.4~1的范围的某特定的固化度X存在于85~95%的范围内。

[0033] [a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[0034] [b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0035] [c]催化剂

[0036] (其中,上述固化度是通过从QT和QR算出固化度 $(\%) = (QT - QR) / QT \times 100$ 来确定的,所述QT是利用DSC得到的环氧树脂组合物的总发热量,所述QR是环氧树脂组合物的固化物的残留发热量。)

[0037] 作为有关纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第2方案,为一种纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,其包含以下的构成要素[a]、[b]、[c],在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度X下的橡胶态弹性模量(Gr)与玻璃化转变温度(Tg)的关系满足式1的某特定的固化度X存在于85~95%的范围内。

[0038] [a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[0039] [b]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0040] [c]催化剂

[0041] $Tg \geq 10 \times Gr + 120$ (式1)

[0042] 而且是这些环氧树脂组合物的固化物、及使用它的纤维增强复合材料。

[0043] 发明效果

[0044] 根据本发明,通过使用满足特定条件而固化的热固性树脂,另外,通过使用在特定条件下固化的成型方法,可以得到力学特性的平衡不会降低、韧性及耐热性优异的纤维增强复合材料。

具体实施方式

[0045] 以下,对本发明的纤维增强复合材料的成型方法、纤维增强复合材料用环氧树脂组合物(以下,有时也简称为“环氧树脂组合物”。)进行详细说明。

[0046] 在本发明的纤维增强复合材料的成型方法中,在第1方案和第2方案中共通地使用环氧树脂组合物[B]。所述环氧树脂组合物必须包含分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂作为构成要素[a]、分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂作为构成要素[b]、催化剂作为构成要素[c]。另外,在以下的内容中,在未特别限定第1方案或第2方案而记载为纤维增强复合材料的成型方法的情况下,是指纤维增强复合材料的成型方法在第1方案和第2方案中共通的内容。(对于纤维增强复合材料用环氧树脂组合物中也同样处理)。

[0047] 本发明的纤维增强复合材料的成型方法中的构成要素[a]为分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂。通过具有这样的结构,能够得到纤维增强复合材料的力学特性、成型性。其中,从低粘度且对增强纤维的浸渍性优异,另外制成纤维增强复合材料时的耐热性和弹性模量等力学物性优异方面考虑,构成要素[a]优选使用数均分子量处于200~800的范围内,且骨架中包含芳香族的环氧树脂。另外,对于数均分子量,例如可使用聚苯乙烯标准样品,通过GPC(Gel Permeation Chromatography凝胶渗透色谱)求出,在环氧当量已知的情况下,也可以使用由环氧当量与环氧官能团数之积算出的数值。

[0048] 作为本发明的纤维增强复合材料的成型方法中使用的分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂,可以列举双酚型环氧树脂、胺型环氧树脂等。

[0049] 作为本发明的纤维增强复合材料的成型方法中使用的双酚型环氧树脂,可以列举

例如,双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、或它们的卤素、烷基取代物、氢化物等。其中,从高弹性模量与高韧性的平衡优异方面考虑,优选使用双酚F型环氧树脂。作为该双酚型环氧树脂的具体例子,可以举出以下的产品。

[0050] 作为双酚A型环氧树脂的市售品,可以列举“jER(注册商标)”825、“jER(注册商标)”827、“jER(注册商标)”828(以上为三菱ケミカル(株)制)、“EPICLON(注册商标)”840、“EPICLON(注册商标)”850(以上为DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YD-128、“エポトート(注册商标)”YD-8125、“エポトート(注册商标)”YD-825GS(以上为日铁ケミカル&マテリアル(株)制)、“DER(注册商标)”331、“DER(注册商标)”332(以上为ダウケミカル(株)制)等。

[0051] 作为双酚F型环氧树脂的市售品,例如可以列举“jER(注册商标)”806、“jER(注册商标)”807、“jER(注册商标)”4004P(以上为三菱ケミカル(株)制)、“EPICLON(注册商标)”830(DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YD-170、“エポトート(注册商标)”YDF-8170C、“エポトート(注册商标)”YDF-870GS(以上为日铁ケミカル&マテリアル(株)制)等。

[0052] 作为双酚AD型环氧树脂的市售品,例如可以列举EPOX-MK R710、EPOX-MK R1710(以上为プリンテック(株)制)等。

[0053] 作为本发明的纤维增强复合材料的成型方法中使用的胺型环氧树脂,可以列举例如,四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基二氨基二苯基砒、三缩水甘油基氨基苯酚、三缩水甘油基氨基甲酚、二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基甲苯胺、四缩水甘油基苯二甲胺、或它们的卤素、烷基取代物、氢化物等。作为所述环氧树脂的具体例子,可以举出以下的产品。

[0054] 作为四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷的市售品,可以列举“スミエポキシ(注册商标)”ELM434(住友化学(株)制)、YH434L(日铁ケミカル&マテリアル(株)制)、“jER(注册商标)”604(三菱ケミカル(株)制)、“アラルダイド(注册商标)”MY720、“アラルダイド(注册商标)”MY721(以上为Huntsman Advanced Materials公司制)等。

[0055] 作为四缩水甘油基二氨基二苯基砒的市售品,可以列举TG3DAS(三井化学ファイン(株)制)等。

[0056] 作为三缩水甘油基氨基苯酚或三缩水甘油基氨基甲酚的市售品,可以列举“スミエポキシ(注册商标)”ELM100、“スミエポキシ(注册商标)”ELM120(以上为住友化学(株)制)、“アラルダイド(注册商标)”MY0500、“アラルダイド(注册商标)”MY0510、“アラルダイド(注册商标)”MY0600(以上为Huntsman Advanced Materials公司制)、“jER(注册商标)”630(三菱ケミカル(株)制)等。

[0057] 作为二缩水甘油基苯胺的市售品,可以列举GAN(日本化药(株)制)、PxGAN(東レ・ファインケミカル(株)制)等。

[0058] 作为二缩水甘油基甲苯胺的市售品,可以列举GOT(日本化药(株)制)等。

[0059] 作为四缩水甘油基苯二甲胺及其氢化物的市售品,可以列举“TETRAD(注册商标)”-X、“TETRAD(注册商标)”-C(以上为三菱ガス化学(株)制)等。其中,从兼具高弹性模量和高耐热性方面考虑,优选使用四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷和三缩水甘油基二氨基苯酚。

[0060] 作为构成要素[a],优选包含1种以上的胺型环氧树脂和/或1种以上的双酚型环氧树脂。从能够提高上述高弹性模量、高耐热性和高韧性的平衡方面考虑,优选并用胺型环氧

树脂和双酚型环氧树脂。

[0061] 本发明的纤维增强复合材料的成型方法中的构成要素[b]为分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂,异氰酸酯基主要通过其构成要素[a]的环氧乙烷基反应而形成噁唑烷酮环,其为刚性骨架,因此能够表现出高耐热性。其中,骨架中包含芳香族的构成要素[b]由于赋予更高的耐热性,因此优选使用。

[0062] 作为本发明的纤维增强复合材料的成型方法中使用的分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂,可以列举例如,亚甲基二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、亚丙基二异氰酸酯、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、亚丙基-1,2-二异氰酸酯、2,3-二甲基四亚甲基二异氰酸酯、亚丁基-1,2-二异氰酸酯、亚丁基-1,3-二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基己烷、亚环戊基-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基丁烷、丁烷-1,2,3-三异氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基苯二甲基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯,对亚苯基二异氰酸酯、1-甲基亚苯基-2,4-二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、联苯-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、四亚甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯等芳香族异氰酸酯,环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、异亚丙基二环己基二异氰酸酯等脂环式异氰酸酯、具有将它们用亚甲基等连结而成的结构的物质等。另外,这些多异氰酸酯化合物等可以单独使用或混合使用2种以上。

[0063] 作为脂肪族异氰酸酯的市售品,可以列举HDI(以上为東ソー(株)制)、“デュラネート(注册商标)”D101、“デュラネート(注册商标)”D201(以上为旭化成(株)制)等。

[0064] 作为芳香族异氰酸酯的市售品,可以列举“ルプラネート(注册商标)”MS、“ルプラネート(注册商标)”MI、“ルプラネート(注册商标)”M20S、“ルプラネート(注册商标)”M11S、“ルプラネート(注册商标)”M5S、“ルプラネート(注册商标)”T-80、“ルプラネート(注册商标)”MM-103、“ルプラネート(注册商标)”MM-102、“ルプラネート(注册商标)”MM-301(以上为BASF INOAC聚氨酯(株)制)、“ミリオネート(注册商标)”MT、“ミリオネート(注册商标)”MT-F、“ミリオネート(注册商标)”MT-NBP、“ミリオネート(注册商标)”NM、“ミリオネート(注册商标)”MR-100、“ミリオネート(注册商标)”MR-200、“ミリオネート(注册商标)”MR-400、“コロネート(注册商标)”T-80、“コロネート(注册商标)”T-65、“コロネート(注册商标)”T-100(以上为東ソー(株)制)、“コスモネート(注册商标)”PH、“コスモネート(注册商标)”“M-50”、“コスモネート(注册商标)”T-80(以上为三井化学(株)制)等。

[0065] 作为脂环式异氰酸酯的市售品,可以列举“タケネート(注册商标)”600(三井化学(株)制)、“フォルティモ(注册商标)”1,4-H6XDI(三井化学(株)制)等。

[0066] 也可以在环氧树脂组合物中配合使环氧树脂与环氧树脂固化剂预反应而得到的物质。该方法有时对粘度调节、贮存稳定性的提高有效。

[0067] 本发明的纤维增强复合材料的成型方法中的构成要素[c]为催化剂,是能够促进构成要素[a]中包含的环氧乙烷基与构成要素[b]中包含的异氰酸酯基的基于噁唑烷酮环化的固化反应的化合物。通过包含该催化剂,在适当的条件下进行固化反应,同时与形成异氰脲酸酯环等副反应相比优先进行噁唑烷酮环化反应,形成刚性且交联密度低的分子结

构,由此可得到耐湿热性和韧性优异的成型品。

[0068] 本发明的纤维增强复合材料的成型方法中使用的催化剂没有特别限制,优选使用碱性催化剂或由布朗斯台德酸和碱形成的盐或阴离子为卤化物的镆盐,更优选使用胺类或其衍生物或铵盐、咪唑类或其衍生物或咪唑镆盐。这些催化剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0069] 除了使用以上说明的环氧树脂组合物[B]以外,在关于本发明的纤维增强复合材料的成型方法的第1方案中,必须将环氧树脂组合物[B]以吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.4~1的范围的方式进行固化而得到纤维增强复合材料。

[0070] 通过使吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.4~1的范围,优选为0.5~1的范围,更优选为0.7~1的范围,可以在保持耐热性的同时形成交联密度低的结构,得到高韧性的固化物。吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 低于0.4时,交联密度变得过高,得到的纤维增强复合材料的强度、韧性降低。另外,吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 越接近1,越存在低交联密度且耐热性优异的倾向,因此是优选的。

[0071] 此处,吸光度比是指使用Attenuated Total Reflection(全反射测定法,以下有时也简称为“ATR法”)的FT-IR,从 D_a 和 D_b 以吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 算出的值,所述 D_a 是由环氧树脂组合物的固化物中噁唑烷酮环的羧基的C=O双键引起的吸收的吸光度,所述 D_b 是由其中异氰脲酸酯环的羧基的C=O双键引起的吸收的吸光度。例如,通过FT-IR(ATR法),按照 4cm^{-1} 的分辨率,32次的累积次数进行测定时,将 1760cm^{-1} 附近的吸收的吸光度设为 D_a ,将 1710cm^{-1} 附近的吸收的吸光度设为 D_b ,由此可以算出。

[0072] 有关本发明的纤维增强复合材料的成型方法的第1方案,优选以环氧树脂组合物[B]的固化度为15~25%的范围内的某特定的固化度下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.01~1的范围的方式进行固化。即,在有关本发明的纤维增强复合材料的成型方法的第1方案中,优选在固化度为15~25%的范围内的任一固化度(例如,固化度20%)下以吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.01~1的范围的方式进行固化。

[0073] 通过使环氧树脂组合物[B]的固化度为15~25%的范围内的某特定的固化度下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.01~1的范围,优选为0.05~1的范围,更优选为0.1~1的范围,噁唑烷酮环的形成优先于异氰脲酸酯环的形成,即能够抑制交联密度容易变高的反应,另外,能够避免固化初期的显著增粘。环氧树脂组合物[B]的固化度为15~25%的范围内的某特定的固化度下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 低于0.01的情况下,虽然可以期待耐热性高的结构,但得到的纤维增强复合材料变脆。另外,不具有充足的粘度,导致表面品质的恶化。

[0074] 此处说明的固化度是指由利用差示扫描量热分析(DSC)得到的环氧树脂组合物[B]的总发热量 Q_T 和环氧树脂组合物[B]的固化物的残留发热量 Q_R ,通过固化度(%) = $(Q_T - Q_R)/Q_T \times 100$ 算出而确定的值。例如,可以利用DSC,在 $30^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 的温度范围内以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度对环氧树脂组合物[B]进行测定,将得到的总发热量设为 Q_T ,将对环氧树脂组合物[B]的固化物进行测定而得到的残留发热量设为 Q_R ,由此进行测算。

[0075] 在有关本发明的纤维增强复合材料的成型方法的第2方案中,必须使用与第1方案同样的环氧树脂组合物[B],将该环氧树脂组合物[B]以橡胶态弹性模量(Gr)与玻璃化转变温度(T_g)的关系满足式1的方式进行固化而得到纤维增强复合材料。

[0076] 如上所述,通过在固化时优先生成噁唑烷酮环,形成刚性且交联密度低的分子结

构,结果Gr与Tg的关系满足式1,优选满足式1a,更优选满足式1b。结果,就能够得到耐热性高且韧性优异的固化物和纤维增强复合材料。在Gr与Tg的关系不满足式1的情况下,得到的纤维增强复合材料的耐热性与韧性的平衡不会变得良好。优选上述Gr与Tg的关系还同时满足式1'。

$$[0077] \quad T_g \geq 10 \times Gr + 120 \quad (\text{式1})$$

$$[0078] \quad T_g \geq 10 \times Gr + 140 \quad (\text{式1a})$$

$$[0079] \quad T_g \geq 10 \times Gr + 160 \quad (\text{式1b})$$

$$[0080] \quad T_g \leq 10 \times Gr + 230 \quad (\text{式1'})$$

[0081] 在有关本发明的纤维增强复合材料的成型方法的第2方案中,优选将环氧树脂组合物[B]以橡胶态弹性模量(Gr)满足式2的方式进行固化而得到纤维增强复合材料。

[0082] 通过使Gr满足式2,更优选满足式2a,进一步优选满足式2b,能够形成交联密度低的结构,得到高韧性的固化物。在Gr不满足式2的情况下,有时得到的纤维增强复合材料的韧性不足。

$$[0083] \quad 0.5 \leq Gr \leq 15 \quad (\text{式2})$$

$$[0084] \quad 0.5 \leq Gr \leq 10 \quad (\text{式2a})$$

$$[0085] \quad 0.5 \leq Gr \leq 5 \quad (\text{式2b})$$

[0086] 此处,玻璃化转变温度是使用差示扫描量热测定装置,以10℃/分钟的升温速度将环氧树脂固化物从30℃升温至350℃进行测定,基于JIS K7121:1987求出的中间点温度。

[0087] 此处,橡胶态弹性模量是按如下方式测量的值。即,将环氧树脂组合物加热固化成厚度约2mm的板状,将其加工成宽 12 ± 1 mm,长30~40mm的试验片后,用动态粘弹性测定装置在升温速度5℃/分钟的条件测定动态粘弹性。橡胶态弹性模量设定为在比通过动态粘弹性测定所得到的玻璃化转变温度高50℃的温度下的储能弹性模量。需要说明的是,通过动态粘弹性测定所得到的玻璃化转变温度,是在温度-储能模量曲线上在玻璃态区域画出的切线与在玻璃化转变区域画出的切线的交点处的温度。

[0088] 对于本发明的纤维增强复合材料的成型方法,优选将环氧树脂组合物[B]以其热重分析(TGA)中的质量减少率 ΔW_r 满足10%以下的范围的方式进行固化而得到纤维增强复合材料。

[0089] 此处,质量减少率是指在常压的非氧化性气氛下以升温速度10℃/分钟从50℃至800℃的温度进行热重分析时,从到达70℃的时刻的试样质量W1和到达320℃的时刻的试样质量W2通过质量减少率 $\Delta W_r(\%) = (W1 - W2) / W1 \times 100$ 计算而求出的值。 ΔW_r 可以通过一般的热重分析求出,该分析中的气氛使用常压的非氧化性气氛。非氧化性气氛是指实质上不含氧的气氛,即氮气、氦气、氩气等惰性气体气氛。 ΔW_r 超过10时,例如有时无法充分确保纤维增强复合材料的耐热性和湿热下压缩强度。

[0090] 本发明的纤维增强复合材料的成型方法中使用的环氧树脂组合物[B],具有初期的粘度上升小、可注入的时间长、且能够在短时间内固化这样的特征。因此,最适合于将从注入至脱模为止的模温保持为恒定的RTM法,但是可以应用于在树脂注入后升温而使其固化的RTM法、RTM法以外的手糊、拉挤、长丝缠绕等使用液态热固性树脂的所有成型法,在任一种成型法中均具有缩短成型时间、提高对增强纤维的浸渍性的效果。

[0091] 如果举出上述RTM法作为例子进一步详细地说明本发明的纤维增强复合材料的成

型方法,则通过将上述环氧树脂组合物[B]注入到配置于已加热到100~200℃的成型模具内的由增强纤维[A]形成的基材中,使其浸渍,并在该成型模具内固化来进行制造。

[0092] 在该成型方法中,注入前的环氧树脂组合物[B]优选被加温至一定温度,从对增强纤维[A]形成的基材的浸渍性方面考虑,加温的温度由环氧树脂组合物[B]的初始粘度和粘度上升的关系决定,优选为30~80℃,更优选为40~70℃。

[0093] 另外,纤维增强复合材料的成型温度(环氧树脂组合物[B]的加热固化温度)可以通过对成型模具进行加热来调节,经加热的成型模具的温度优选在100~200℃的范围内,更优选在120~180℃的范围内。通过使纤维增强复合材料的成型温度处于上述范围内,可以避免作为纤维增强复合材料的基体树脂的环氧树脂组合物[B]在固化初期显著增粘,并且能够缩短固化所需的时间,同时能够缓和将纤维增强复合材料脱模后的热收缩,从而能够得到表面品质良好的纤维增强复合材料。另外,环氧树脂组合物[B]的固化物的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 变高,且 ΔW_r 变小,因此能够得到韧性与耐热性的平衡优异的纤维增强复合材料。

[0094] 另外,在该纤维增强复合材料的成型方法中,将环氧树脂组合物[B]注入至配置于成型模具内的增强纤维[A]形成的基材时,优选将该树脂从设置于该成型模具的多个部位注入。具体而言,使用在成型模具中具有多个注入口的成型模具,从多个注入口同时或设置时间差地依次注入环氧树脂组合物[B]等,根据想要得到的纤维增强复合材料选择适当的条件时,具有能够应对各种形状、大小的成型品的自由度,因此是优选的。上述注入口的数量、形状没有限制,为了能够在短时间内注入,注入口越多越好,优选其配置为能够根据成型品的形状而缩短树脂的流动长度的位置。

[0095] 注入环氧树脂组合物[B]时的注入压力通常为0.1~1.0MPa,从注入时间和设备的经济性方面考虑,优选为0.1~0.6MPa。另外,也可以使用对模具内进行真空抽吸而注入环氧树脂组合物[B]的VaRTM(Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding真空辅助树脂传递模塑)法。即使在进行加压注入的情况下,如果在注入环氧树脂组合物[B]之前将模具内抽吸成真空,则空隙的产生可受到抑制,是优选的。

[0096] 在本发明的纤维增强复合材料的成型方法中,作为增强纤维[A],优选使用玻璃纤维、芳纶纤维、碳纤维、硼纤维等。其中,从可以得到轻质且强度、弹性模量等力学物性优异的纤维增强复合材料的原因出发,优选使用碳纤维。

[0097] 作为碳纤维,可以根据用途使用所有种类的碳纤维,从耐冲击性方面考虑,优选为具有最高400GPa的拉伸弹性模量的碳纤维。另外,从强度方面考虑,从得到具有高刚性和机械强度的复合材料方面考虑,优选拉伸强度为4.4GPa以上且6.5GPa以下的碳纤维。另外,拉伸伸长率也是重要的要素,优选为1.7%以上且2.3%以下的高强度高伸长率碳纤维。因此,兼具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%这样的特性的碳纤维特别适合。

[0098] 增强纤维[A]可以为短纤维、连续纤维中的任一种,也可以将两者并用。为了得到高Vf的纤维增强复合材料,优选连续纤维。

[0099] 在本发明的纤维增强复合材料的成型方法中,增强纤维[A]有时也以线束的形态使用,但优选使用由被加工成毡、织物、针织物、编织物、单向片材等形态的增强纤维[A]所形成的基材。其中,优选使用容易得到高Vf的纤维增强复合材料、且操作性优异的织物。

[0100] 将增强纤维[A]的净体积相对于织物的表观体积之比作为织物的填充率。织物的填充率可从单位面积重量W(单位:g/m²)、厚度t(单位:mm)、增强纤维的密度 ρ_f (单位:g/cm³)通过 $W/(1000t \cdot \rho_f)$ 的式子求出。织物的单位面积重量和厚度可根据JIS R7602:1995求出。织物的填充率高时,容易得到高Vf的纤维增强复合材料,因此优选织物的填充率为0.10~0.85,优选为0.40~0.85,更优选为0.50~0.85的范围内。

[0101] 为了使通过本发明的纤维增强复合材料的成型方法得到的纤维增强复合材料具有高的比强度或比弹性模量,优选其纤维体积含有率Vf为40~85%,优选为45~85%的范围内。需要说明的是,此处所说的纤维增强复合材料的纤维体积含有率Vf是指,按照ASTM D3171(1999),通过以下方式定义、测定的值,是指针对由增强纤维[A]形成的基材,注入热固性树脂[B]并进行固化后的状态下的值。即,纤维增强复合材料的纤维体积含有率Vf可以从纤维增强复合材料的厚度h等,使用下述式算出。

[0102] $V_f(\%) = (A_f \times N) / (\rho_f \times h) / 10$

[0103] A_f : 每片且每m²增强纤维[A]形成的基材的质量(g/m²)

[0104] N : 由增强纤维[A]形成的基材的层叠片数(片)

[0105] ρ_f : 增强纤维[A]的密度(g/cm³)

[0106] h : 纤维增强复合材料(试验片)的厚度(mm)。

[0107] 需要说明的是,为了从纤维增强复合材料确定每片且每m²由增强纤维[A]形成的基材的质量 A_f 、由增强纤维[A]形成的基材的层叠片数 N 、增强纤维[A]的密度 ρ_f ,只要通过基于JIS K7075 1991的燃烧法或硝酸分解法、硫酸分解法中的任一种将由增强纤维[A]形成的基材从纤维增强复合材料中分离并取出即可。此时使用的增强纤维[A]的密度使用基于JIS R7603:1999测定的值。

[0108] 对于纤维增强复合材料的厚度 h ,如JIS K7072:1991中记载的那样,优选使用JIS B7502:1994中规定的千分尺或具有与其同等以上精度的测量工具进行测定。在纤维增强复合材料形成复杂的形状,难以进行测定的情况下,可以从纤维增强复合材料上切出样品(具有作为测定用的某种程度的形状和大小的样品),进行测定。

[0109] 作为通过本发明的纤维增强复合材料的成型方法得到的纤维增强复合材料的优选形态之一,可以列举单板。另外,作为其它优选的形态,可以列举单板状的纤维增强复合材料被配置于芯材的两面而形成的夹层结构体、周围被单板状的结构体覆盖的中空结构体、单板状的纤维增强复合材料被配置于芯材的单面而形成的所谓卡纳佩(カナッペ)结构体等。

[0110] 作为夹层结构体、卡纳佩结构体的芯材,可以列举由铝、芳族聚酰胺形成的蜂窝芯、以聚氨酯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氯乙烯、酚醛树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂等为原材料的泡沫芯、巴尔萨等木材等。其中,作为芯材,从可得到轻质的纤维增强复合材料的原因出发,优选使用泡沫芯。

[0111] 本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物必须包含作为构成要素[a]的分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂、作为构成要素[b]的分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂、作为构成要素[c]的催化剂。

[0112] 本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物中的构成要素[a],为分子内具有至少2个键合的环氧乙烷基的环氧树脂,优选使用与本发明的纤维增强复合材料的成型方

法中说明的构成要素同样的环氧树脂。

[0113] 本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物中的构成要素[b],是由分子内包含至少2个键合的异氰酸酯基,且具有能够与构成要素[a]的环氧乙烷基反应的活性基团的化合物构成的环氧树脂固化剂,优选使用与本发明的纤维增强复合材料的成型方法中说明的物质同样的物质。

[0114] 本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,优选以构成要素[b]的异氰酸酯基的摩尔数相对于环氧树脂组合物中所含的全部环氧树脂的环氧乙烷基的摩尔数的比率成为0.5~1.8的方式含有,更优选以成为0.8~1.5的方式含有,进一步优选以成为0.8~1.1的方式含有,进一步优选以成为0.95~1.05的方式含有。该异氰酸酯基的mol数相对于本发明的环氧树脂组合物中所含的全部环氧树脂的环氧乙烷基的mol数的比率不足0.5时,容易进行构成要素[a]的环氧乙烷基导致的自聚,耐热性可能不足。另一方面,该比率超过1.8时,容易形成高交联密度,树脂伸长率可能变得不充分。另外,反应性高的异氰酸酯基过量时,副反应容易进行,根据情况恐怕会在环氧树脂固化物中产生气泡。

[0115] 本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物中的构成要素[c]为催化剂,是能够促进构成要素[a]中包含的环氧乙烷基与构成要素[b]中包含的异氰酸酯基的固化反应的化合物。该环氧树脂组合物中的构成要素[c]优选使用与本发明的纤维增强复合材料的成型方法中说明的构成要素同样的催化剂。

[0116] 该构成要素[c]优选为由在乙腈中的碱解离常数 pK_b 为20以上的布朗斯台德碱和布朗斯台德酸形成的盐。构成要素[c]更优选为包含 pK_b 为24以上的布朗斯台德碱和布朗斯台德酸形成的盐,进一步优选为包含 pK_b 为25以上的布朗斯台德碱和布朗斯台德酸形成的盐,特别优选为包含 pK_b 为26以上的布朗斯台德碱和布朗斯台德酸形成的盐。通过包含该构成要素[c],表现出优异的反应性和反应选择性。在包含布朗斯台德碱和布朗斯台德酸形成的盐中,布朗斯台德碱的 pK_b 小于20的情况下,有时固化时间变长,生产率降低。

[0117] 此处说明的碱解离常数是指从溶剂中碱的浓度 $c(B)$ 、碱的共轭酸的浓度 $c(BH^+)$ 、质子化溶剂的浓度 $c(SH^+)$ 求出平衡常数 $K_b = c(SH^+) \times c(B) / c(BH^+)$,并通过碱解离常数 $pK_b = -\log_{10} K_b$ 计算而求出的值。

[0118] 对于乙腈中的碱解离常数,例如可以使碱溶解于乙腈中,用酸进行滴定,从通过可见紫外分光测定的光谱算出。

[0119] 该布朗斯台德碱,只要是在与酸的中和反应中能够接受质子的碱就没有特别限制,优选为选自胺化合物和咪唑化合物组成的组中的至少1种。

[0120] 作为该布朗斯特碱,可以列举例如,1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯等胺化合物,咪唑(熔点89℃)、2-乙基咪唑(熔点80℃)、2-十一烷基咪唑(熔点72℃)、2-十七烷基咪唑(熔点89℃)、1,2-二甲基咪唑(常温下为液状)、2-乙基-4-甲基咪唑(常温下为液状)、1-苄基-2-苯基咪唑(常温下为液状)、1-苄基-2-甲基咪唑(常温下为液状)、1-氰乙基-2-甲基咪唑(常温下为液状)等咪唑化合物等。

[0121] 在乙腈中的碱解离常数 pK_b 为20以上的由布朗斯台德碱与布朗斯台德酸形成的盐中的布朗斯台德酸,只要是在与碱的中和反应中能够提供质子的酸就没有特别限制,在水中的酸解离常数 pK_a 优选为5以下,更优选为3以下,进一步优选为1.5以下,特别优选为0以

下。在超过5的情况下,交联密度容易变高的反应容易先行发生,得到的固化物和纤维增强复合材料有可能变脆。作为该布朗斯台德酸,优选为选自羧酸、磺酸和卤化氢组成的组中的至少1种。

[0122] 此处说明的酸解离常数是指从稀水溶液中的酸A的浓度 $c(\text{AH})$ 、酸A的共轭碱的浓度 $c(\text{A}^-)$ 、氢离子浓度 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 求出平衡常数 $K_a = c(\text{H}_3\text{O}^+) \times c(\text{A}^-) / c(\text{AH})$,并通过酸解离常数 $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$ 计算而求出的值。

[0123] 该酸解离常数,例如可以使用pH计测定氢离子浓度,从该物质的浓度和氢离子浓度算出。

[0124] 作为所述羧酸,可以列举例如,甲酸、乙酸、草酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、丙二酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、琥珀酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、硝基乙酸、三苯基乙酸等。

[0125] 作为所述磺酸,可以列举例如,甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸等。

[0126] 作为所述卤化氢,可以列举例如,氯化氢、溴化氢、碘化氢等。

[0127] 该构成要素[c]通过包含阴离子为卤离子的鎓盐,也表现出优异的反应性和反应选择性,因此是优选的。作为所述鎓盐,优选使用季铵盐、季磷盐。

[0128] 作为所述卤化季铵,可以列举例如,三甲基十八烷基氯化铵、三甲基十八烷基溴化铵、苄基三甲基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、(2-甲氧基乙氧基甲基)三乙基氯化铵、(2-甲氧基乙氧基甲基)三乙基溴化铵、(2-乙酰氧基乙基)三甲基氯化铵、(2-乙酰氧基乙基)三甲基溴化铵、(2-羟基乙基)三甲基氯化铵、(2-羟基乙基)三甲基溴化铵、双(聚氧乙烯)二甲基氯化铵、双(聚氧乙烯)二甲基溴化铵、1-十六烷基氯化吡啶鎓、1-十六烷基溴化吡啶鎓等。

[0129] 作为所述卤化季磷,可以列举例如,三甲基十八烷基氯化磷、三甲基十八烷基溴化磷、苄基三甲基氯化磷、苄基三甲基溴化磷、四丁基氯化磷、四丁基溴化磷、(2-甲氧基乙氧基甲基)三乙基氯化磷、(2-甲氧基乙氧基甲基)三乙基溴化磷、(2-乙酰氧基乙基)三甲基氯化磷、(2-乙酰氧基乙基)三甲基溴化磷、(2-羟基乙基)三甲基氯化磷、(2-羟基乙基)三甲基溴化磷、双(聚氧乙烯)二甲基氯化磷、双(聚氧乙烯)二甲基溴化磷、四苯基溴化磷、丙酮基三苯基氯化磷、(4-羧基丁基)三苯基溴化磷、(4-羧基丙基)三苯基溴化磷、(2,4-二氯苄基)三苯基氯化磷、2-二甲基氨基乙基三苯基溴化磷、乙氧基羰基甲基(三苯基)溴化磷、(甲酰基甲基)三苯基氯化磷、N-甲基苯胺基三苯基碘化磷、苯甲酰甲基三苯基溴化磷等。

[0130] 相对于构成要素[a]的总量100质量份,该构成要素[c]的总量优选为包含1质量份以上且10质量份以下,更优选为包含1质量份以上且5质量份以下,进一步优选为包含1质量份以上且3质量份以下。在小于1质量份的情况下,固化时间变长,有可能导致生产率的降低。另一方面,在超过10质量份的情况下,构成要素[a]中所含的环氧乙烷基进行自聚,耐热性可能不足。

[0131] 为了在固化过程中均匀地表现出催化作用,该构成要素[c]优选为能够溶解于构成要素[a]的环氧树脂的催化剂。此处,能够溶解于构成要素[a]的环氧树脂的催化剂是指在构成要素[a]的环氧树脂中添加相对于构成要素[a]的总量100质量份为1质量份的催化剂,升温至室温或催化剂的熔点附近后,以200rpm混炼30分钟,在室温下放置1小时时,两者

均匀地相溶。作为确认是否均匀相溶的手段,使用相位差显微镜,根据催化剂的不溶物的有无进行判断。

[0132] 除了使用以上说明的环氧树脂组合物[B]的[a]~[c]的各构成要素以外,本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第1方案还必须满足在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度X下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.4~1的范围的某特定的固化度X存在于85~95%的范围。即,在本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第1方案中,一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度X为85~95%的范围中的任一点(例如,固化度90%)下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 必须为0.4~1的范围。需要说明的是,此处说明的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 如以上所述。即,是指使用ATR法的FT-IR,从 D_a 和 D_b 以吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 算出的值,所述 D_a 是由环氧树脂组合物的固化物的噁唑烷酮环的羧基的C=O双键所引起的吸收的吸光度,所述 D_b 是由异氰脲酸酯环的羧基的C=O双键所引起的吸收的吸光度。例如,通过FT-IR(ATR法),以 4cm^{-1} 的分辨率,32次的累积次数进行测定时,将 1760cm^{-1} 附近的吸收的吸光度设为 D_a ,将 1710cm^{-1} 附近的吸收的吸光度设为 D_b ,由此可以算出。另外,固化度通过从QT和QR算出固化度(%) = $(QT-QR)/QT \times 100$ 来确定,所述QT是利用升温速度10℃/分钟下的DSC得到的环氧树脂组合物的总发热量,所述QR是其固化物的残留发热量。

[0133] 通过使上述特定的固化度X下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.4~1的范围,优选为0.5~1的范围,更优选为0.7~1的范围,能够在保持耐热性的同时形成交联密度低的结构,即能够实现高韧性化。在上述特定的固化度X下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 低于0.4的情况下,交联密度变得过高,环氧树脂组合物的固化物的强度、韧性降低。另外,吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 越接近1,越有低交联密度且强度、韧性优异的倾向,是优选的方式。

[0134] 在本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第1方案中,环氧树脂组合物优选在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度Y下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.01~1的范围的某特定的固化度Y存在于15~25%的范围。即,在本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第1方案中,优选在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度15~25%的范围中的任一点(例如,固化度20%)下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.01~1的范围。

[0135] 通过使上述特定的固化度Y下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.01~1的范围,优选为0.05~1的范围,更优选为0.1~1的范围,能够抑制先行发生的交联密度容易变高的反应,另外,能够避免固化初期的显著增粘。在上述特定的固化度Y下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 低于0.01的情况下,虽然能够期待耐热性高的结构,但得到的纤维增强复合材料变脆。另外,不具有充分的粘度,导致表面品质的恶化。

[0136] 在有关本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第2方案中,使用与第1方案同样的环氧树脂组合物[B],在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度X下的橡胶态弹性模量(Gr)与玻璃化转变温度(Tg)的关系满足式1的某特定的固化度X必须存在于85~95%的范围内。

[0137] 通过在固化时优先生成噁唑烷酮环,形成刚性且交联密度低的分子结构,结果Gr与Tg的关系满足式1,优选满足式1a,更优选满足式1b。其结果是能够得到耐热性高且韧性优异的固化物和纤维增强复合材料。在Gr与Tg的关系不满足式1的情况下,得到的纤维增强

复合材料的耐热性与韧性的平衡不会变得良好。所述Gr与Tg的关系优选也同时满足式1'。

$$[0138] \quad T_g \geq 10 \times Gr + 120 \quad (\text{式1})$$

$$[0139] \quad T_g \geq 10 \times Gr + 140 \quad (\text{式1a})$$

$$[0140] \quad T_g \geq 10 \times Gr + 160 \quad (\text{式1b})$$

$$[0141] \quad T_g \leq 10 \times Gr + 230 \quad (\text{式1'})$$

[0142] 另外,在有关本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第2方案中,在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,优选固化度X下的橡胶态弹性模量成为0.5~15MPa的范围的某特定的固化度X存在于85~95%的范围内,更优选固化度X下的橡胶态弹性模量成为0.5~10MPa的范围的某特定的固化度X存在于85~95%的范围内。即,在有关本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的第2方案中,优选在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,固化度85~95%的范围中的任一点(例如,固化度90%)下的橡胶态弹性模量成为0.5~15MPa的范围。

[0143] 通过使上述特定的固化度X下的橡胶态弹性模量为0.5~15MPa,能够在导入刚性骨架的同时适当地控制交联密度,因此能够制成兼具耐热性和韧性的基体树脂。在上述特定的固化度X下的橡胶态弹性模量低于0.5MPa的情况下,分子链的交联密度过低,得到的纤维增强复合材料成为耐热性差的材料。另外,在上述特定的固化度X下的橡胶态弹性模量超过15MPa的情况下,交联密度变得过高,无法表现出树脂伸长率,得到的纤维增强复合材料的韧性不足。

[0144] 此处说明的橡胶态弹性模量是按如下方式测量的值。即,将环氧树脂组合物加热固化成厚度约2mm的板状,将其加工成宽 12 ± 1 mm,长30~40mm的试验片后,用动态粘弹性测定装置在升温速度5℃/分钟的条件测定动态粘弹性。橡胶态弹性模量设定为在比通过动态粘弹性测定所得到的玻璃化转变温度高50℃的温度下的储能弹性模量。需要说明的是,通过动态粘弹性测定所得到的玻璃化转变温度是在温度-储能模量曲线上在玻璃态区域画出的切线与在玻璃化转变区域画出的切线的交点处的温度。

[0145] 作为本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物的优选方式,用环氧树脂组合物1kg中的mol数表示羟基的量时,环氧树脂组合物中的羟基量优选为0.20mol/kg以下,更优选为0.17mol/kg以下,进一步优选为0.13mol/kg以下,进一步优选为0.09mol/kg以下,进一步优选为0.06mol/kg以下,进一步优选为0.03mol/kg以下。环氧树脂组合物中的羟基量超过0.20mol/kg时,异氰酸酯基与组合物中的羟基进行反应而生成氨基甲酸酯键,因此耐热性大幅降低。另外,该反应容易在低温下进行,会在储藏时的贮存稳定性方面产生问题。

[0146] 此处,环氧树脂组合物中的羟基量使用构成要素的各成分中各自的羟基当量,利用下述式3算出。需要说明的是,在本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物含有构成要素[a]~[c]以外的成分且该成分包含羟基的情况下(填料、填充剂等粉粒体成分也是表面具有羟基的成分,对其也视为成分包含羟基的情况),对于该成分,也包含在上述的各成分中而用于利用下述式的计算中。

$$[0147] \quad COH = (\sum (wn/wnOH)) / W \times 1000 \cdots (\text{式3})$$

[0148] COH:环氧树脂组合物中的羟基量(mol/kg)

[0149] wn:各成分的质量份

[0150] wnOH:各成分的羟基当量(g/eq)

[0151] W:全部成分的质量份之和。

[0152] 所述各成分各自的羟基当量是取以JIS K0070:1992为基准的吡啶-乙酰氯法测定的羟值(将1g试样乙酰化时,中和与羟基键合的乙酸所需的氢氧化钾的mg数,单位:mgKOH/g)除以氢氧化钾的分子量(56.11)后的值的倒数而得到的值,相当于每1个羟基的分子量(单位g/eq)。对于测定环氧树脂的羟基当量的“吡啶-乙酰氯法”,具体而言是将测定成分溶解于吡啶(对于粉粒体成分进行分散)中,加入乙酰氯-甲苯溶液进行加热,冷却后,再煮沸使过量的乙酰氯水解后,用氢氧化钾乙醇溶液对生成的乙酸进行滴定而测定的方法。

[0153] 本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物在一边以10℃/分钟从30℃升温一边进行固化时,优选固化度Z下氨基甲酸酯键与环氧乙烷基的存在比率成为0.10以下的某特定的固化度Z存在于5~15%的范围内,更优选为0.05以下。即,本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物优选为在一边以10℃/分钟自30℃升温一边进行固化时,硬化度5~15%的范围内的任一点(例如固化度10%)下的氨基甲酸酯键与环氧乙烷基的存在比率成为0.10以下。氨基甲酸酯键与环氧乙烷基的存在比率超过0.10时,耐热性、弹性模量不足,并且低温下的粘度上升变得显著,对增强纤维的浸渍性可能变得不充分。

[0154] 此处说明的氨基甲酸酯键与环氧乙烷基的存在比率是通过将上述特定的固化度Z的环氧树脂组合物以利用核磁共振得到的环氧树脂组合物中环氧乙烷基的质子数与氨基甲酸酯键的质子数的面积比率算出而确定的值。例如是使用高分辨率核磁共振分析装置(NMR测定),在氘代氯仿溶剂中,使用500MHz ^1H -NMR,通过累计次数128次,能够以高分辨率观测到在2.7ppm处与环氧树脂的环氧乙烷基中的碳相邻的质子、和在5.4ppm处与氨基甲酸酯键的氮相邻的质子的值。 ^1H -NMR的面积比反映其mol数,因此可以算出存在比率。

[0155] 本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,在固化度85~95%的范围内的任一点(例如固化度90%)下的弯曲弹性模量优选为3.0GPa以上且6.0GPa以下,更优选为3.4GPa以上且5.0GPa以下。如果弯曲弹性模量小于3.0GPa,则在制成纤维增强复合材料时有时压缩强度不足,如果超过6.0GPa,则在制成纤维增强复合材料时进行切削加工时,有时切削面粗糙。

[0156] 本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物,优选适当地调配上述成分,以使得25℃下的粘度为0.1Pa·s~1.0Pa·s,更优选为0.1Pa·s~0.5Pa·s。通过使25℃下的粘度为1.0Pa·s以下,也可以降低成型温度下的粘度,向增强纤维基材进行注入的时间变短,能够防止未浸渍的成因。另外,通过使25℃下的粘度为0.1Pa·s以上,成型温度下的粘度不会变得过低,可以防止向增强纤维基材注入时卷入空气而产生的凹坑,能够防止浸渍变得不均匀而产生的未浸渍区域的出现。需要说明的是,上述25℃下的粘度是测定环氧树脂组合物刚制备后的粘度。

[0157] 与本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物进行组合的增强纤维没有特别限制,优选使用与本发明的纤维增强复合材料的成型方法同样的增强纤维。

[0158] 与本发明的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物进行组合的纤维增强复合材料的形态、构成等没有特别限制,优选使用与本发明的纤维增强复合材料的成型方法同样的形态、构成。

[0159] 实施例

[0160] 以下,通过实施例对本发明进行更详细地说明,但本发明并不受本实施例的限制。

[0161] 关于实施例1~3、参考例1、比较例1,如以下(包括表1)所记载。

[0162] (1) 环氧树脂组合物的原料

[0163] 为了得到实施例的环氧树脂组合物,使用以下的原料。

[0164] • “jER(注册商标)”828(液态双酚A型环氧树脂,三菱ケミカル(株)制)

[0165] • “ルプラネート(注册商标)”M20S(聚合MDI,BASF INOACポリウレタン(株)制)

[0166] • “DBU(注册商标)”(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯,サンアプロ(株)制)

[0167] • 3,3'-DAS(3,3'-二氨基二苯砒,三井化学ファイン(株)制)。

[0168] (2) 环氧树脂组合物的制备

[0169] 对于实施例1~3、参考例1,作为环氧树脂,加入100质量份的“jER(注册商标)”828、4质量份的“DBU(注册商标)”,进行混炼,得到透明的粘稠液。然后,添加“ルプラネート(注册商标)”M20S 72质量份,进一步混炼,得到环氧树脂组合物。

[0170] 对于比较例1,作为环氧树脂,添加75质量份的“jER(注册商标)”828、25质量份的3-3'-DAS,再进行混炼,得到环氧树脂组合物。

[0171] (3) 环氧树脂固化板的制作

[0172] 将上述(2)中制作的环氧树脂固化物在真空中脱泡后,浇铸到经过预加热的板上,在表1中记载的固化条件下,使用动态粘弹性试验装置(ATD:アルファテクノロジーズLLC制)制作环氧树脂固化板。

[0173] (4) 环氧树脂固化板的固化度测定

[0174] 取上述(2)中制备的环氧树脂组合物5mg,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメンツ公司制),以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至350℃进行测定,得到发热曲线,通过对其发热峰进行积分,算出热固性树脂的总发热量QT。在观察到由分解反应等引起的发热或吸热的峰的情况下,在这些峰之下的温度范围内进行测定。

[0175] 采用10mg上述(3)中制作的环氧树脂固化板、或从固化开始经过规定时间后取出的环氧树脂固化板,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメンツ公司制),以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至350℃进行测定,得到发热曲线,对其发热峰进行积分,由此算出环氧树脂固化物的残留发热量QR。在观察到由分解反应等引起的发热或吸热的峰的情况下,在这些峰之下的温度范围内进行测定。

[0176] 此处,通过DSC得到的固化度(%)由 $\text{固化度}(\%) = (QT - QR) / QT \times 100$ 求出。

[0177] 另外,通过该测定,算出环氧树脂组合物达到固化度15~25%的范围内的某特定的固化度(本实施例中为固化度20%)的时间。

[0178] (5) 环氧树脂固化板的玻璃化转变温度测定

[0179] 采用10mg从上述(3)中制作的环氧树脂固化板,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメンツ公司制),以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至350℃进行测定,将基于JIS K7121:1987求出的中间点温度作为玻璃化转变温度Tg,评价耐热性。

[0180] (6) 环氧树脂固化板的弯曲变形量测定

[0181] 用#240、#800、#2000的砂纸对上述(3)中制作的环氧树脂固化板的表面进行研磨,得到厚度为2mm的环氧树脂固化板。接着,从得到的环氧树脂固化板上切下宽度10mm,长度60mm的试验片,测定跨距为32mm的三点弯曲,按照JIS K7171:1994,求出作为树脂韧性指标的弯曲变形量。

[0182] (7) 环氧树脂固化板的吸光度比测定

[0183] 采用上述 (3) 中制作的环氧树脂固化板、或固化度15~25%的范围内的某特定的固化度(本实施例中为固化度20%)的环氧树脂固化板,使用FT-IR装置(7000FT-IR:Varian制),实施FT-IR(ATR法)。测定条件设定成分辨率为 4cm^{-1} ,累积次数为32次。

[0184] 需要说明的是,吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 由噁唑烷酮环的羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键所引起的 1760cm^{-1} 附近的吸收的吸光度 D_a 、和异氰脲酸酯环的羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键所引起的 1710cm^{-1} 附近的吸收的吸光度 D_b 算出。

[0185] (8) 环氧树脂固化板的基于TGA的质量减少率测定

[0186] 采用10mg上述(3)中制作的环氧树脂固化板,使用热重分析仪(TGA7:パーキンエルマー公司制),在氮气(纯度:99.99%以上)气流下、程序温度 50°C 下保持1分钟,并以升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温条件从程序温度 50°C 升温至 800°C 进行质量减少率的测定。

[0187] 对于质量减少率 ΔW_r ,从在上述的升温过程中达到 70°C 的时刻的试样质量 W_1 和达到 320°C 的时刻的试样质量 W_2 ,由质量减少率 $\Delta W_r(\%) = (W_1 - W_2)/W_1 \times 100$ 算出。

[0188] (9) 纤维增强复合材料的制作

[0189] 在具有 $350\text{mm} \times 700\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的板状模腔的模具中,在模腔内层叠9片作为增强纤维的碳纤维织物C06343(碳纤维:T300-3K,组织:平纹,单位面积重量: $198\text{g}/\text{m}^2$,東レ(株)制),用加压装置进行合模。接着,利用真空泵将保持为 100°C (成型温度)的模具内减压至大气压-0.1MPa,使用树脂注入机将预先分别加热至 50°C 的环氧树脂组合物进行混合,以0.2MPa的压力注入。然后,在表1中记载的固化条件下固化,脱模,得到纤维增强复合材料。

[0190] (10) 纤维增强复合材料的玻璃化转变温度测定

[0191] 采用10mg从上述(9)中制作的纤维增强复合材料,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメンツ公司制),以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 30°C 升温至 350°C 进行测定,将基于JIS K7121:1987求出的中间点温度作为玻璃化转变温度 T_g ,评价耐热性。

[0192] (实施例1)

[0193] 如以上所述进行操作,在表1中记载的固化条件下制作环氧树脂组合物的固化物和纤维增强复合材料。该环氧树脂组合物的固化物的耐热性和 ΔW_r 为没有问题的水平,韧性优异。

[0194] (实施例2)

[0195] 相对于实施例1改变固化条件。该环氧树脂组合物的固化物的耐热性为没有问题的水平,韧性和 ΔW_r 优异。

[0196] (实施例3)

[0197] 相对于实施例1改变固化条件。该环氧树脂组合物的固化物的耐热性、韧性和 ΔW_r 优异。

[0198] (参考例1)

[0199] 相对于实施例1改变固化条件。该环氧树脂组合物的固化物的 $D_a/(D_a+D_b)$ 差,虽然耐热性优异,但韧性和 ΔW_r 差。

[0200] (比较例1)

[0201] 作为构成要素[b]以外的固化剂,配入胺化合物。该环氧树脂组合物的固化物未形成噁唑烷酮环,耐热性和 ΔW_r 差。

[0202]

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	参考例 1	比较例 1
固化条件	120℃120分 +180℃120分	150℃120分 +180℃120分	180℃240分	90℃120分 +180℃120分	150℃120分
环氧树脂组合物	固化物的Da/(Da+Db)	0.64	0.78	0.26	0
	固化度 20% 下的 Da/(Da+Db)	0.07	0.15	0	0
	固化物的玻璃化转变温度 [°C]	172	183	187	170
	固化物的弯曲变形量 [mm]	6	8	2	4
	固化物的 ΔWt [%]	9	5	11	23
纤维增强复合材料	玻璃化转变温度 [°C]	170	181	185	168

[0203] 关于实施例4 ~ 27、比较例2 ~ 8,如以下(包括表2-1 ~ 表2-4)所记载。

[0204] (1) 环氧树脂组合物的原料

- [0205] 为了得到实施例的环氧树脂组合物,使用以下的原料。
- [0206] [a]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂
- [0207] • “jER(注册商标)”828(双酚A型环氧树脂,三菱ケミカル(株)制)
- [0208] • “エポトート(注册商标)”YD-8125(双酚A型环氧树脂,日铁ケミカル&マテリアル(株)制)
- [0209] • “EPICLON(注册商标)”830(双酚F型环氧树脂,DIC(株)制)
- [0210] • YD-8125改性物
- [0211] 在100质量份的“エポトート(注册商标)”YD-8125中添加乙酸酐10质量份,在110℃下加热搅拌1小时,将YD-8125中少量包含的羟基乙酰化。然后,在110℃下进行真空加热,由此除去剩余的乙酸和生成的乙酸,得到YD-8125改性物。
- [0212] • “デナコール”EX-313(甘油型环氧树脂,1,3-双(环氧乙烷基甲氧基)丙烷-2-醇,ナガセケムテックス(株)制)
- [0213] • “アラルダイト(注册商标)”MY0510(三缩水甘油基对氨基苯酚,Huntsman Advanced Materials公司制)
- [0214] • “アラルダイト(注册商标)”MY721(四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷,Huntsman Advanced Materials公司制)。
- [0215] [b]具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂
- [0216] • “ルプラネート(注册商标)”M20S(聚合MDI,BASF INOACポリウレタン(株)制)
- [0217] • “ルプラネート(注册商标)”MI(单体MDI,BASF INOACポリウレタン(株)制)。
- [0218] [c]催化剂
- [0219] • “DBU(注册商标)”(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、サンアプロ(株)制, $pK_b=25$)
- [0220] • “DBU”/邻苯二甲酸(东京化成工业(株)制, $pK_a=3$) 盐
- [0221] • “DBU”/二氯乙酸(东京化成工业(株)制, $pK_a=1.5$) 盐
- [0222] • “DBU”/对甲苯磺酸(东京化成工业(株)制, $pK_a=-3$) 盐
- [0223] • “DBN(注册商标)”(1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯,サンアプロ(株)制, $pK_b=24$)/邻苯二甲酸盐
- [0224] • TBD(1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,东京化成工业(株)制, $pK_b=26$)/二氯乙酸盐
- [0225] • TBAB(四丁基溴化铵,东京化成工业(株)制)
- [0226] • “ホクコーTBP-BB(注册商标)”(四丁基溴化磷,北兴化学工业(株)制)。
- [0227] [a]以外的环氧树脂
- [0228] • BGE(4-叔丁基苯基缩水甘油醚,东京化成工业(株)制)。
- [0229] [b]以外的具有异氰酸酯基的环氧树脂固化剂
- [0230] • 2-苯基乙基异氰酸酯(东京化成工业(株)制)。
- [0231] [a] ~ [c]以外的成分
- [0232] • 聚丙二醇(富士フイルム和光纯药(株)制)。
- [0233] • “ロンザキュア(注册商标)”M-DEA(Huntsman Advanced Materials公司制)。
- [0234] (2) 环氧树脂组合物的制备

[0235] 按表2-1～表2-4中记载的配合比(质量比)混合环氧树脂和催化剂,利用相位差显微镜确认溶解后,配入环氧树脂固化剂,制备环氧树脂组合物。

[0236] (3) 环氧树脂组合物的羟基量

[0237] 对于环氧树脂组合物中的羟基量,使用构成要素的各成分中的羟基当量,通过式3算出。

[0238]
$$\text{COH} = (\sum (\text{wn}/\text{wnOH})) / \text{W} \times 1000 \cdots \text{(式3)}$$

[0239] COH:环氧树脂组合物中的羟基量(mol/kg)

[0240] wn:各成分的质量份

[0241] wnOH:各成分的羟基当量(g/eq)

[0242] W:全部成分的质量份之和。

[0243] 对于所述各成分的羟基当量,利用根据JIS K0070:1992的吡啶-乙酰氯法对构成要素[a]的羟值(单位mgKOH/g)进行滴定,将其除以氢氧化钾的分子量(56.11),从而算出羟基量(单位mmol/g)。对于测定环氧树脂的羟基当量的“吡啶-乙酰氯法”,具体而言是将测定树脂溶解于吡啶,加入乙酰氯-甲苯溶液进行加热,冷却后,再煮沸使过量的乙酰氯水解后,用氢氧化钾乙醇溶液对生成的乙酸进行滴定而测定的方法。

[0244] (4) 环氧树脂组合物的粘度测定

[0245] 使用动态粘弹性测定装置(ARES:TAインスツルメント公司制),使用直径40mm的平行板,以升温速度1.5℃/min进行单纯升温,在频率1Hz,间隙1mm的测定条件下得到的复数粘度 η^* 在25℃下的值。

[0246] (5) 环氧树脂固化板的制作

[0247] 将上述(2)中制备的环氧树脂组合物在真空中脱泡后,浇铸到经过预加热的板上,使用动态粘弹性试验装置(ATD:アルファテクノロジー

[0248] ーズLLC制),以10℃/分钟从30℃升温至(6)项中记载的测定中得到的固化度达到90%的温度,由此制作环氧树脂固化板。

[0249] (6) 环氧树脂固化板的固化度测定

[0250] 采用5mg上述(2)中制备的环氧树脂组合物,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメント公司制),以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至350℃进行测定,得到发热曲线,对其发热峰进行积分,由此算出热固性树脂的总发热量QT。在观察到由分解反应等引起的发热或吸热峰的情况下,在这些峰之下的温度范围内进行测定。

[0251] 采用10mg上述(5)中制作的环氧树脂固化板,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメント公司制),以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至350℃进行测定,得到发热曲线,对其发热峰进行积分,由此算出环氧树脂固化物的残留发热量QR。在观察到由分解反应等引起的发热或吸热峰的情况下,在这些峰之下的温度范围内进行测定。

[0252] 此处,通过DSC得到的固化度(%)是通过 $\text{固化度}(\%) = (\text{QT} - \text{QR}) / \text{QT} \times 100$ 求出的。

[0253] 另外,通过该测定,算出环氧树脂组合物达到特定的固化度X(本实施例中为固化度90%)、特定的固化度Y(本实施例中为固化度20%)和特定的固化度Z(本实施例中为固化度10%)的温度。

[0254] (7) 特定的固化度Z下的氨基甲酸酯键与环氧乙烷基的存在比率

[0255] 采用上述(5)中制作的特定的固化度Z(本实施例中为固化度10%)的环氧树脂固化物,在氘代氯仿溶剂中,使用500MHz ^1H -NMR,通过累计次数128次进行测定。根据2.7ppm处与环氧树脂的环氧乙烷基中的碳相邻的质子和5.4ppm处与氨基甲酸酯键的氮相邻的质子的面积值算出存在比率。

[0256] (8) 特定的固化度X及Y下的吸光度比测定

[0257] 采用上述(5)中制作的特定的固化度X(本实施例中为固化度90%)和特定的固化度Y(本实施例中为固化度20%)的环氧树脂固化物,使用FT-IR装置(7000FT-IR:Varian制),实施FT-IR(ATR法)。测定条件设定成分辨率为 4cm^{-1} ,累积次数为32次。

[0258] 需要说明的是,吸光度比 $\text{Da}/(\text{Da}+\text{Db})$ 由噁唑烷酮环的羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键所引起的 1760cm^{-1} 附近的吸收的吸光度Da、和异氰脲酸酯环的羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键所引起的 1710cm^{-1} 附近的吸收的吸光度Db算出。

[0259] (9) 特定的固化度X下的玻璃化转变温度测定

[0260] 采用10mg从上述(5)中制作的固化度X(本实施例中为固化度90%)的环氧树脂固化物,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメント公司制),以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 30°C 升温至 350°C 进行测定,将基于JIS K7121:1987求出的中间点温度作为玻璃化转变温度 T_g ,评价耐热性。

[0261] (10) 特定的固化度X下的橡胶态弹性模量测定

[0262] 从上述(5)中制作的固化度X(本实施例中为固化度90%)的环氧树脂固化物切下宽度10mm,长度40mm的试验片,使用动态粘弹性测定装置(ARES:TAインスツルメント公司制),将试验片装置在固体扭转夹具上,以升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$,频率1Hz,应变量0.1%对 $30\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度范围进行测定。作为交联密度的指标的橡胶态弹性模量采用在比通过动态粘弹性测定得到的玻璃化转变温度高 50°C 的温度下的储能弹性模量。需要说明的是,动态粘弹性测定中得到的玻璃化转变温度是在温度-储能模量曲线上在玻璃态区域画出的切线与在玻璃化转变区域画出的切线的交点处的温度。

[0263] (11) 特定的固化度X时的弯曲弹性模量和弯曲挠曲量测定

[0264] 对于上述(5)中制作的固化度X(本实施例中为固化度90%)的环氧树脂固化物,用#240、#800、#2000的砂纸研磨表面,得到厚度为2mm的环氧树脂固化板后,从得到的环氧树脂固化板上切下宽度10mm,长度60mm的试验片,测定跨距32mm的3点弯曲,按照JIS K7171:1994,求出作为弯曲弹性模量和树脂韧性指标的弯曲变形量。

[0265] (实施例4)

[0266] 如以上所述进行操作,按表2-1中记载的含有比例制备环氧树脂组合物。该环氧树脂组合物在 25°C 下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性、韧性、弹性模量优异。

[0267] (实施例5)

[0268] 相对于实施例4将构成要素[a]改变为羟基量少的环氧树脂。该环氧树脂组合物在 25°C 下的粘度特别优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性、弹性模量优异,韧性特别优异。

[0269] (实施例6)

[0270] 相对于实施例4将构成要素[a]改变为双酚F型环氧树脂。该环氧树脂组合物在 25°C

℃下的粘度特别优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性为没有问题的水平,韧性和弹性模量优异。

[0271] (实施例7~11)

[0272] 相对于实施例4将构成要素[c]改变为布朗斯台德碱与布朗斯台德酸的盐。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性为没有问题的水平,韧性和弹性模量优异。

[0273] (实施例12、13)

[0274] 相对于实施例4将构成要素[c]改变为卤化镧盐。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性为没有问题的水平,韧性和弹性模量优异。

[0275] (实施例14)

[0276] 相对于实施例4将构成要素[c]的量改变为1质量份。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量为没有问题的水平,韧性优异。

[0277] (实施例15)

[0278] 相对于实施例4将构成要素[c]的量改变为10质量份。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度为没有问题的水平。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量优异,韧性为没有问题的水平。

[0279] (实施例16)

[0280] 相对于实施例4将构成要素[b]的异氰酸酯基数与环氧树脂组合物的环氧乙烷基数之比改变为0.8。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量为没有问题的水平,韧性优异。

[0281] (实施例17)

[0282] 相对于实施例4将构成要素[b]的异氰酸酯基数与环氧树脂组合物的环氧乙烷基数之比改变为0.5。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度为没有问题的水平。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量差,但韧性为没有问题的水平。

[0283] (实施例18)

[0284] 相对于实施例4将构成要素[b]的异氰酸酯基数与环氧树脂组合物的环氧乙烷基数之比改变为1.1。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量优异,韧性为没有问题的水平。

[0285] (实施例19)

[0286] 相对于实施例4将构成要素[b]的异氰酸酯基数与环氧树脂组合物的环氧乙烷基数之比改变为1.4。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量优异,韧性为可允许的水平。

[0287] (实施例20)

[0288] 相对于实施例4将构成要素[b]的异氰酸酯基数与环氧树脂组合物的环氧乙烷基数之比改变为1.7。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量优异,韧性为可允许的水平。

[0289] (实施例21)

[0290] 相对于实施例4改变了构成要素[b]的种类。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量为没有问题的水平,韧性优异。

[0291] (实施例22)

[0292] 相对于实施例4将构成要素[a]的30%改变为羟基量少的环氧树脂。所述环氧树脂组合物在25℃下的粘度略占优势,环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和韧性也分别有所提高。

[0293] (实施例23)

[0294] 相对于实施例22,构成要素[a]的羟基量少的环氧树脂增加至7成。所述环氧树脂组合物在25℃下的粘度进一步占优势,环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和韧性也分别有进一步提高。

[0295] (实施例24)

[0296] 相对于实施例4将构成要素[a]改变为4官能胺型环氧树脂。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度特别优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量特别优异,韧性为可允许的水平。

[0297] (实施例25)

[0298] 相对于实施例4将构成要素[a]改变为双酚F型环氧树脂与3官能胺型环氧树脂的组合。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量特别优异,韧性优异。

[0299] (实施例26)

[0300] 相对于实施例4将构成要素[a]改变为双酚F型环氧树脂与4官能胺型环氧树脂的组合。该环氧树脂组合物在25℃下的粘度优异。环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和弹性模量特别优异,韧性优异。

[0301] (实施例27)

[0302] 相对于实施例5将构成要素[a]进一步改变为羟基量少的环氧树脂。所述环氧树脂组合物在25℃下的粘度进一步占优势,环氧树脂组合物的固化度90%下的耐热性和韧性也分别有进一步提高。

[0303] (比较例2)

[0304] 配入甘油型环氧树脂作为构成要素[a],25℃下的粘度、固化度90%下的耐热性、弹性模量差。

[0305] (比较例3)

[0306] 配入单官能环氧树脂作为构成要素[a],25℃下的粘度、固化度90%下的耐热性、韧性、弹性模量差。

[0307] (比较例4)

[0308] 配入单官能异氰酸酯作为构成要素[b],25℃下的粘度、固化度90%下的耐热性、韧性、弹性模量差。

[0309] (比较例5)

[0310] 不配入构成要素[c],因此在指定条件下无法得到固化度90%的固化物。

[0311] (比较例6)

[0312] 与专利文献1(国际公开第2014/184082号)的实施例I12类似。形成大量异氰脲酸

酯环,韧性差。

[0313] (比较例7)

[0314] 与专利文献2(国际公开第2016/102358号)的实施例1类似。通过形成配入了多元醇的树脂组合物,羟基量大幅增加,形成大量氨基甲酸酯键,25℃下的粘度、固化度90%下的耐热性、弹性模量差。

[0315] (比较例8)

[0316] 不含构成要素[c],且配入胺固化剂来代替构成要素[b],结果25℃下的粘度、固化度90%下的耐热性、弹性模量差。

[0317]

表 2-1

组成		实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
		100	100		100	100	100	100	100	100	100
[a] 分子内具有至少 2 个环氧乙烷基的环氧树脂	"JER"828										
	"エポト"ト"YD-8125		100								
	"EPICRON"830			100							
	YD-8125改世物										
	"デナコ"ル"EX-313										
	"アラルタ"ド"MY0510										
	"アラルタ"ド"MY721										
	"ルブラス"ト"MY205	72	80	87	72	72	72	72	72	72	72
	"ルブラス"ト"MY721										
	"DBU"	4	4	4							
[b] 分子内具有至少 2 个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂	"DBU" / 邻苯二甲酸盐				4						
	"DBU" / 二氯乙酸盐				4						
	"DBU" / 对甲苯磺酸盐					4					
	"DBN" / 二氯乙酸盐						4				
	TB0 / 二氯乙酸盐							4			
	TBAB								4		
	"ホク"ト"TPP-BB"									4	4
	BGE										
	2-苯基乙基异氰酸酯										
	聚丙二醇										
[c] 催化剂	"ロ"ン"ビ"ア"ン"DEA										
	[b] 的异氰酸酯基数 [mol] / 环氧树脂组合物的环氧乙烷基数 [mol]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	热基量 [mol/100g/1kg 环氧树脂组合物]	0.17	0.05	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
	25℃下的粘度 [Pa·s]	0.5	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	固化度 10% 下的氨基甲酸酯键数 [mol] / 环氧乙烷基数 [mol]	0.05	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	固化度 20% 下的 D _a / (D _a +D _b)	0.13	0.17	0.14	0.14	0.17	0.19	0.14	0.2	0.14	0.14
	固化度 90% 下的 D _a / (D _a +D _b)	0.71	0.74	0.71	0.72	0.74	0.75	0.72	0.75	0.72	0.72
	固化度 90% 下的凝胶弹性模量	6	3	6	5	5	4	5	4	5	5
	固化度 90% 下的玻璃化转变温度 [℃]	181	187	171	179	177	176	178	176	176	174
	固化度 90% 下的弯曲变形量 [mm]	7	10	9	7	8	9	7	9	7	7
环氧树脂组合物	固化度 90% 下的弹性模量 [GPa]	3.3	3.3	3.5	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3

[0318]

表 2-2	实施例										实施例
	14	15	16	17	18	19	20	21			实施例
组成	[a] 分子内具有至少 2 个环氧乙烷基的环氧树脂	"JER"828									实施例
		"エポトート"YD-8125									实施例
		"EPICRON"830									实施例
		YD-8125 成性物									实施例
		"デナコール"EX-313									实施例
		"アラルダイド"MY0510									实施例
	[b] 分子内具有至少 2 个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂	"アラルダイド"MY721									实施例
		"ルプラネート"MI									实施例
		"DBU"	72	72	58	36	79	101	122		实施例
		"DBU" / 邻苯二甲酸盐	1	10	4	4	4	4	4	4	实施例
		"DBU" / 二氯乙酸盐									实施例
		"DBU" / 对甲苯磺酸盐									实施例
	[c] 催化剂	"DBN" / 二氯乙酸盐									实施例
		TBD / 二氯乙酸盐									实施例
		TBAB									实施例
		"ホクコ-TBP-BB"									实施例
		BGE									实施例
		2-苯基乙基异氰酸酯									实施例
环氧树脂 组合物	[a] 以外的环氧树脂	聚丙二醇									实施例
		"DYNOL"TM-DEA									实施例
	[b] 以外的具有异氰酸酯基的环氧树脂固化剂	[a] ~ [c] 以外的成分									实施例
		[b] 的异氰酸酯基数 [mol] / 环氧树脂组合物的环氧乙烷基数 [mol]	1	1	0.8	0.5	1.1	1.4	1.7	1	实施例
		热基量 [mol/100g/kg 环氧树脂组合物]	0.17	0.16	0.18	0.21	0.16	0.14	0.12	0.17	实施例
		25℃下的粘度 [Pa·s]	0.4	1	0.4	0.9	0.6	0.4	0.3	0.4	实施例
		固化度 10% 下的氨基甲酸酯键数 [mol] / 环氧乙烷基数 [mol]	0.04	0.08	0.04	0.03	0.08	0.08	0.08	0.06	实施例
		固化度 20% 下的 Da / (Da+Db)	0.15	0.07	0.21	0.2	0.06	0.05	0.04	0.13	实施例
		固化度 90% 下的 Da / (Da+Db)	0.75	0.62	0.8	0.82	0.56	0.50	0.41	0.72	实施例
		固化度 90% 下的玻璃化转变温度 [℃]	4	12	5	1	7	10	15	5	实施例
		固化度 90% 下的弯曲变形量 [mm]	173	185	170	145	193	207	219	171	实施例
		固化度 90% 下的弹性模量 [GPa]	9	6	9	5	5	4	3	9	实施例
		固化度 90% 下的弹性模量 [GPa]	3.2	3.3	3.2	2.8	3.5	3.6	3.7	3.2	实施例

[0319]

表 2-3

		实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
组成	[a] 分子内具有至少 2 个环氧乙烷基的环氧树脂	"JER"828	70	30			
		"エポトート"YD-8125	30	70			
		"EPICRON"830			50	50	100
		YD-8125改性物					
		"デナコール"EX-313					
		"アラルダイト"MY0510			50		
		"アラルダイト"MY721		100		50	
	[b] 分子内具有至少 2 个异氰酸酯基的 环氧树脂固化剂	"ルプラネート"M20S	80	80	106	100	80
		"ルプラネート"MI					
		"DBU"	4	4	4	4	4
		"DBU" / 邻苯二甲酸盐					
	[c] 催化剂	"DBU" / 二氯乙酸盐					
		"DBU" / 对甲苯磺酸盐					
		"DBN" / 二氯乙酸盐					
		TB0 / 二氯乙酸盐					
		TBAB					
		"ボクコ"-TBP-BB"					
环氧树脂 组合物	[a] 以外的环氧树脂						
	[b] 以外的具有异氰酸酯基的环氧树脂固化剂						
	[a] ~ [c] 以外的成分						
	[b] 的异氰酸酯基数 [mol] / 环氧树脂组合物的环氧乙烷基数 [mol]	1	1	1	1	1	1
	羟基量 [mol/100g/1kg 环氧树脂组合物]	0.13	0.09	0.03	0.08	0.08	<0.01
	25℃ 下的粘度 [Pa·s]	0.4	0.3	0.7	0.4	0.4	0.1
	固化度 10% 下的羟基甲酯键数 [mol] / 环氧乙烷基数 [mol]	0.04	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01
	固化度 20% 下的 Da / (Da+Db)	0.14	0.16	0.15	0.15	0.16	0.26
	固化度 90% 下的 Da / (Da+Db)	0.72	0.73	0.71	0.72	0.73	0.80
	固化度 90% 下的凝胶点弹性模量	5	4	10	6	6	2
	固化度 90% 下的玻璃化转变温度 [℃]	183	185	259	212	215	189
	固化度 90% 下的弯曲变形量 [mm]	8	9	3	9	8	12
	固化度 90% 下的弹性模量 [GPa]	3.3	3.3	4.1	3.7	3.8	3.3

[0320]

表 2-4

		比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
组成	"JER"828							
	"エポト"YD-8125			100	100	100	100	
	"EPICRON"830							50
	YD-8125改性物							
	"デナコール"EX-313	100						
	"アラルダイト"MY0510							
	"アラルダイト"MY721							50
	"ルプラネート"MI	96	66		72	144	72	
	"ルプラネート"MI							
	"DBU"	4	4	4		0.03	0.8	
	"DBU" / 邻苯二甲酸盐							
	"DBU" / 二氯乙酸盐							
	"DBU" / 对甲苯磺酸盐							
	"DBN" / 二氯乙酸盐							
环氧树脂 组合物	TBD / 二氯乙酸盐							
	TBAB							
	"ネクコ-TBP-BB"							
	BGE		100					
	2-苯基乙基异氰酸酯			78				
	聚丙二醇						9	
	"ロングテア"MI-DEA							61
	[b] 的异氰酸酯基数 [mol] / 环氧树脂组合物的环氧乙烷基 [mol]	1	1	1	1	2	1	-
	羟基量 [mol]/1kg 环氧树脂组合物]	3.1	0.12	0.17	0.17	0.12	0.41	0.03
	25℃下的粘度 [Pa·s]	1.3	<0.1	<0.1	0.1	0.8	2.4	>10
	固化度 10% 下的羟基甲酯键数 [mol] / 环氧乙烷基 [mol]	0.4	0.06	0.06	-	0.07	0.2	-
	固化度 20% 下的 Da / (Da+Db)	0	0.19	0.18	-	0	0	-
	固化度 90% 下的 Da / (Da+Db)	0.33	0.68	0.61	-	0.31	0.16	-
	固化度 90% 下的凝胶弹性模量	5	1	2	-	26	3	13
	固化度 90% 下的玻璃化转变温度 [℃]	122	96	75	-	210	140	170
	固化度 90% 下的弯曲变形量 [mm]	6	2	1	-	1	6	5
	固化度 90% 下的弹性模量 [GPa]	2.7	2.1	2.2	-	4.1	2.9	3.3

[0321] 产业上可利用性

[0322] 本发明,由于具有树脂组合物在低温下的粘度稳定性,因此能够提供向增强纤维注入时保持低粘度而浸渍性优异、兼具高韧性和高耐热性、进而还具备高弹性模量的纤维增强复合材料用环氧树脂组合物、以及使用它的纤维增强复合材料。由此,特别是推动了纤维增强复合材料在航空器、汽车用途上的应用,可以期待进一步的轻质化所带来的燃料效率提高、对减少全球变暖气体排放的贡献。