



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114729108 B

(45) 授权公告日 2024.12.13

(21) 申请号 202080079172.6

(22) 申请日 2020.11.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114729108 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(30) 优先权数据
2019-206896 2019.11.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/041333 2020.11.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/095627 JA 2021.05.20

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 古川浩司 佐野健太郎 川崎顺子

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.
C08G 59/50 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2014227473 A, 2014.12.08

审查员 王芳

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称
环氧树脂组合物、预浸料及纤维增强复合材料

(57) 摘要

本发明的课题是提供能够适合用于预浸料和纤维增强复合材料用途的、弹性模量、强度和贮存期优异的环氧树脂组合物。本发明是一种环氧树脂组合物，其包含下述构成要素[A]~[C]，并且，满足下述条件(1)~(4)，[A]：环氧树脂，[B]：芳香族二胺，[C]：化合物，是沸点为130°C以上、并且分子量m为50以上且250以下的化合物，其在分子内不具有环氧基，并且，实质上不具有环氧树脂的固化能力，(1)：构成要素[B]的活性氢的摩尔数H与构成要素[A]的环氧基的摩尔数E之比H/E为0.50以上且1.30以下。(2)：构成要素[C]的至少一部分满足其分子量m与环氧树脂组合物的固化物的理论交联点间分子量M之比m/M为0.10以上且0.60以下。(3)：满足上述条件(2)的构成要素[C]的摩尔数C与构成要素[A]的环氧基的摩尔数E之比C/E为0.01以上且0.20以下。(4)：在70°C下保持了2小时时的粘度为70°C下的

初始粘度的5.0倍以下。

1. 一种预浸料,其是由环氧树脂组合物和增强纤维形成的,所述环氧树脂组合物包含下述构成要素[A]~[C],并且,满足下述条件(1)~(5),[A]:环氧树脂,

[B]:芳香族二胺,

[C]:化合物,是沸点为130℃以上、并且分子量 m 为50以上且250以下的化合物,其在分子内不具有环氧基,并且,实质上不具有环氧树脂的固化能力,

(1):构成要素[B]的活性氢的摩尔数 H 与构成要素[A]的环氧基的摩尔数 E 之比 H/E 为0.50以上且1.30以下,

(2):构成要素[C]的至少一部分满足其分子量 m 与环氧树脂组合物的固化物的理论交联点间分子量 M 之比 m/M 为0.10以上且0.60以下,

(3):满足上述条件(2)的构成要素[C]的摩尔数 C 与构成要素[A]的环氧基的摩尔数 E 之比 C/E 为0.01以上且0.20以下,

(4):在70℃下保持了2小时时的粘度为70℃下的初始粘度的5.0倍以下,

(5):环氧树脂组合物的固化物的理论交联点间分子量 M 为500以下,

所谓理论交联点间分子量 M ,是将环氧树脂组合物固化而获得的全部树脂固化物的质量 W 除以全部树脂固化物所具有的交联点的数 N 而得的值,

构成要素[C]为在分子内具有选自酰胺基、酮基和羟基中的至少1个官能团的化合物。

2. 一种纤维增强复合材料,其是由权利要求1所述的预浸料形成的。

环氧树脂组合物、预浸料及纤维增强复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及适合用于航空宇宙用途、一般产业用途和体育用途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预浸料、纤维增强复合材料。

背景技术

[0002] 使用了碳纤维、芳族聚酰胺纤维等作为增强纤维的纤维增强复合材料利用其高的比强度、比弹性模量而被广泛利用于航空器、汽车等的结构材料、网球拍、高尔夫球杆、钓竿、自行车、壳体等体育、一般产业用途等。作为该纤维增强复合材料所使用的树脂组合物，从耐热性、生产性的观点考虑主要使用热固性树脂，其中从与增强纤维的粘接性等力学特性的观点考虑优选使用环氧树脂。

[0003] 近年来，为了对进一步要求轻量化的用途应用纤维增强复合材料而需要各种物性的提高。因此，以纤维增强复合材料的各种机械特性提高为目的，要求作为基体树脂而使用的环氧树脂的弹性模量、伸长率、强度的提高。然而，具有高的弹性模量的环氧树脂固化物一般脆，具有伸长率、强度变低的倾向。因此，同时提高高的弹性模量与伸长率、强度是技术课题。

[0004] 为了谋求该课题的改善，进行了各种研究。例如，研究了通过将具有特定的结构的环氧树脂与纳米填料组合从而谋求弹性模量与强度的改善的方法(专利文献1)。此外，研究了为了减少作为固化剂使用的双氰胺溶解残留成为缺陷而混配添加剂，从而谋求树脂强度的提高的方法(专利文献2)。此外，对于面向RTM成型法的树脂组合物，研究了使用不易成为缺陷的液态的固化剂的方法(专利文献3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2018-95675号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2019/181402号

[0009] 专利文献3:日本特开2014-227473号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在使用了专利文献1的技术的情况下，也不能说所得的树脂固化物、纤维增强复合材料的机械特性是充分的，进一步要求机械特性的提高。此外，在使用了专利文献2的技术的情况下，虽然获得树脂强度的提高效果，但关于弹性模量的提高没有任何考虑，需要弹性模量和强度都能够提高的技术。此外，在使用了专利文献3的技术的情况下，树脂组合物的反应性高，不具有对于用于预浸料用途而言充分的贮存期(pot life)。

[0012] 因此，本发明的课题是提供能够适合用于预浸料和纤维增强复合材料用途的、弹性模量、强度、和贮存期优异的环氧树脂组合物。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明为了解决这样的课题而采用以下那样的手段。即,一种环氧树脂组合物,其包含下述构成要素[A]~[C],并且,满足下述条件(1)~(4)。

[0015] [A]:环氧树脂,

[0016] [B]:芳香族二胺,

[0017] [C]:化合物,是沸点为130°C以上、并且分子量 m 为50以上且250以下的化合物,其在分子内不具有环氧基,并且,实质上不具有环氧树脂的固化能力。

[0018] (1):构成要素[B]的活性氢的摩尔数 H 与构成要素[A]的环氧基的摩尔数 E 之比 H/E 为0.50以上且1.30以下。

[0019] (2):构成要素[C]的至少一部分满足其分子量 m 与环氧树脂组合物的固化物的理论交联点间分子量 M 之比 m/M 为0.10以上且0.60以下。

[0020] (3):满足上述条件(2)的构成要素[C]的摩尔数 C 与构成要素[A]的环氧基的摩尔数 E 之比 C/E 为0.01以上且0.20以下。

[0021] (4):在70°C下保持了2小时时的粘度为70°C下的初始粘度的5.0倍以下。

[0022] 此外本发明是一种预浸料,其是由本发明的环氧树脂组合物和增强纤维形成的。

[0023] 此外本发明是一种纤维增强复合材料,其是由本发明的环氧树脂组合物的固化物和增强纤维形成的。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,能够获得可以适合于预浸料和纤维增强复合材料用途的、弹性模量、强度和贮存期优异的环氧树脂组合物。

附图说明

[0026] 图1为显示实施例2($C/E=0.10$)、实施例5($C/E=0.02$)、实施例6($C/E=0.05$)、实施例7($C/E=0.16$)、比较例1($C/E=0.00$)、比较例8($C/E=0.23$)中的、构成要素[C]的摩尔数 C 相对于构成要素[A]的环氧基的摩尔数 E 之比 C/E 、与弹性模量的关系的图。

[0027] 图2为显示实施例2($C/E=0.10$)、实施例5($C/E=0.02$)、实施例6($C/E=0.05$)、实施例7($C/E=0.16$)、比较例1($C/E=0.00$)、比较例8($C/E=0.23$)中的、构成要素[C]的摩尔数 C 相对于构成要素[A]的环氧基的摩尔数 E 之比 C/E 、与强度的关系的图。

[0028] 图3为显示实施例1($m/M=0.29$)、实施例2($m/M=0.35$)、实施例3($m/M=0.55$)、实施例4($m/M=0.40$)、比较例1、比较例4($m/M=1.40$)、比较例9($m/M=0.68$)中的、构成要素[C]的分子量 m 相对于环氧树脂组合物的固化物的理论交联点间分子量 M 之比 m/M 、与弹性模量的关系的图。需要说明的是,不包含构成要素[C]的比较例1绘制于 $m/M=0.00$ 的位置。

[0029] 图4为显示实施例1($m/M=0.29$)、实施例2($m/M=0.35$)、实施例3($m/M=0.55$)、实施例4($m/M=0.40$)、比较例1、比较例4($m/M=1.40$)、比较例9($m/M=0.68$)中的、构成要素[C]的分子量 m 相对于环氧树脂组合物的固化物的理论交联点间分子量 M 之比 m/M 、与强度的关系的图。需要说明的是,不包含构成要素[C]的比较例1绘制于 $m/M=0.00$ 的位置。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明详细说明。需要说明的是,在本发明中所谓“以上”,是指与那里所示的数值相同或比其大。此外,所谓“以下”,是指与那里所示的数值相同或比其小。

[0031] 本发明的树脂组合物包含构成要素[A]~[C]作为必需成分。在本发明中所谓“构成要素”是指组合物所包含的化合物。

[0032] 本发明中的构成要素[A]为环氧树脂。作为构成要素[A]的环氧树脂,1分子中包含2个以上环氧基的物质可以使将树脂组合物加热固化而获得的固化物的玻璃化转变温度高,使耐热性提高,因此是优选的。此外,也可以混配1分子中包含1个环氧基的环氧树脂。这些环氧树脂可以单独使用,也可以适当混配。

[0033] 作为构成要素[A]的环氧树脂,可举出例如,二氨基二苯基甲烷型、二氨基二苯基砒型、氨基苯酚型、双酚型、间苯二甲胺型、1,3-双氨基甲基环己烷型、异氰脲酸酯型、乙内酰脲型、苯酚酚醛清漆型、邻甲酚酚醛清漆型、三羟基苯基甲烷型和四苯酚基乙烷型等的环氧树脂。其中从物性的平衡好考虑,特别优选使用二氨基二苯基甲烷型、氨基苯酚型、双酚型的环氧树脂。

[0034] 作为二氨基二苯基甲烷型环氧树脂的市售品,可举出ELM434(住友化学(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY720(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY721(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY9512(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY9663(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、和“エポトート(注册商标)”YH-434(东都化成(株)制)、“jER(注册商标)”630(三菱ケミカル(株)制)等。

[0035] 作为二氨基二苯基砒型环氧树脂的市售品,可举出TG3DAS(三井化学ファイブ(株)制)等。

[0036] 作为氨基苯酚型环氧树脂的市售品,可举出ELM120(住友化学(株)制)、ELM100(住友化学(株)制)、“jER(注册商标)”630(三菱ケミカル(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY0500(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY0510(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY0600(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY0610(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)等。

[0037] 作为双酚A型环氧树脂的市售品,可举出“EPON(注册商标)”825(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(东都化成(株)制)、和DER-331、DER-332(以上、ダウケミカル社制)等。

[0038] 作为双酚F型环氧树脂的市售品,可举出“アラルダイト(注册商标)”GY282(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制)、“jER(注册商标)”806、“jER(注册商标)”807、“jER(注册商标)”1750(以上、三菱ケミカル(株)制)、“エピクロン(注册商标)”830(DIC(株)制)和“エポトート(注册商标)”YD-170(东都化成(株)制)等。

[0039] 此外,在本发明的环氧树脂组合物中,也可以适当混配上述以外的环氧化合物。

[0040] 本发明中的构成要素[B]为芳香族二胺。芳香族二胺包含于其组中的多胺具有多个能够与环氧基反应的氨基,作为固化剂起作用。其中芳香族多胺、特别是芳香族二胺在能够向环氧树脂固化物提供高的机械特性、耐热性方面作为固化剂是优异的。

[0041] 作为被分类为芳香族二胺的物质,可举出2,2'-二乙基二氨基二苯基甲烷、2,4-二乙基-6-甲基-间苯二胺、4,6-二乙基-2-甲基-间苯二胺、4,6-二乙基-间苯二胺等二乙基甲苯二胺、4,4'-亚甲基双(N-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基双(N-乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(N-仲

丁基苯胺)、N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、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-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'-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'-二氨基二苯基甲烷等。其中,从所得的固化物的机械特性优异考虑,优选3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜。此外,从能够抑制将本发明的环氧树脂组合物在70℃下保持时的粘度增加,进而使贮存期有效地提高的方面考虑,作为芳香族二胺,优选使用固体的物质,特别优选包含3,3'-二氨基二苯基砜和4,4'-二氨基二苯基砜之中的至少一者。

[0042] 作为芳香族二胺的市售品,可举出セイカキュアS(和歌山精化工业(株)制)、MDA-220(三井化学(株)制)、“jERキュア(注册商标)”WA(三菱ケミカル(株)制)、和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。

[0043] 作为本发明中的芳香族二胺的混配量,芳香族二胺的活性氢的摩尔数H与构成要素[A]的环氧基的摩尔数E之比H/E为0.50以上且1.30以下是重要的(条件(1)),优选为0.70以上且1.20以下,更优选为0.80以上且1.10以下。通过使H/E为这样的范围内,从而通过环氧树脂与芳香族二胺的反应而可以适当地形成交联结构,获得强度、伸长率优异的树脂固化物。此外,通过使H/E为0.80以上且1.10以下,从而后述构成要素[C]易于被保持在交联结构中,获得弹性模量、强度、伸长率的提高效果。

[0044] 此外,在本发明的环氧树脂组合物中,3,3'-二氨基二苯基砜和4,4'-二氨基二苯基砜之中的至少一者的总摩尔数与构成要素[A]的环氧基的摩尔数E之比((3,3'-二氨基二苯基砜和4,4'-二氨基二苯基砜之中的至少一者的总摩尔数)/E)优选为0.50以上且1.30以下。通过为0.50以上且1.30以下,更优选为0.70以上且1.20以下,进一步优选为0.80以上且1.10以下,从而可以抑制将本发明的环氧树脂组合物在70℃下保持时的粘度增加,进而使贮存期有效地提高。

[0045] 构成要素[C]是下述化合物,是沸点为130℃以上、并且分子量m为50以上且250以下的化合物,其在分子内不具有环氧基,并且,实质上不具有环氧树脂的固化能力。这里,能够与环氧树脂加成反应的胺或酚、能够与环氧树脂共聚的酸酐、能够成为环氧树脂的自聚合反应引发剂的咪唑、芳香族脲化合物、叔胺化合物等化合物为具有环氧树脂的固化能力的化合物,不相当于不具有环氧树脂的固化能力的化合物。

[0046] 构成要素[C]在环氧树脂与芳香族二胺反应而形成的交联结构中,不被引入到交联结构,而存在于其空隙部,在固化后也保持该状态。由此,所得的环氧树脂固化物的弹性模量变高。此外,令人惊讶的是,发明人发现通过混配构成要素[C],从而获得不仅高弹性模量,而且高伸长率且高强度的环氧树脂固化物。关于其理由并不确定,但发明人如下考虑。构成要素[C]通过在分子内不具有环氧基,并且,实质上不具有环氧树脂的固化能力,从而不与形成交联结构的环氧树脂、芳香族二胺反应。因此,发明人认为构成要素[C]不会被由

环氧树脂和芳香族二胺反应而形成的交联结构和共价键束缚,被适当保持在交联结构的空隙部,从而可以有效地填埋固化物中的空隙,固化物的弹性模量变高。此外,发明人认为在对固化物给予应变时,构成要素[C]在交联结构中自由活动,因此能够将直到达到破坏为止的应变能缓和,固化物的伸长率以及强度变高。

[0047] 此外,通过构成要素[C]的沸点为130℃以上,更优选为180℃以上,从而可以抑制环氧树脂组合物固化时的构成要素[C]的挥发,获得机械特性优异的树脂固化物、纤维增强复合材料。进一步,可以抑制所得的纤维增强复合材料中的空隙的产生、机械特性的降低。在本发明中,沸点为常压(101kPa)下的值。此外,在常压下的沸点不能测定的情况下,可以使用在沸点换算图表中换算为101kPa的换算沸点。

[0048] 构成要素[C]的分子量m为50以上且250以下,更优选为70以上且120以下。通过使构成要素[C]的分子量为这样的范围,从而构成要素[C]被适当保持在环氧树脂与芳香族二胺反应而形成的交联结构的空隙部,获得弹性模量、强度、伸长率优异的固化物。

[0049] 构成要素[C]优选为在分子内具有选自酰胺基、酮基和羟基中的至少1个官能团的化合物。在构成要素[C]在分子内具有上述那样的高极性的官能团的情况下,由构成要素[A]和构成要素[B]形成的交联结构中的羟基与构成要素[C]之间产生强的分子间相互作用,构成要素[C]易于被适当保持在交联结构的空隙部,因此获得特别优异的伸长率、强度的提高效果。

[0050] 作为这样的构成要素[C],可举出N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、2-吡咯烷酮、N-甲基丙酰胺、N-乙基乙酰胺、N-甲基乙酰苯胺、N,N'-二苯基乙酰胺等酰胺类、和乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇等二醇类等。这些化合物可以单独使用,也可以适当混配。

[0051] 本发明的环氧树脂组合物的理论交联点间分子量M优选为500以下,更优选为400以下,进一步优选为250以下。通过使理论交联点间分子量M为这样的范围,从而在通过环氧树脂与芳香族二胺的反应而形成的交联结构的空隙中易于保持构成要素[C],获得弹性模量、强度、伸长率特别优异的固化物,因此是优选的。

[0052] 这里,所谓理论交联点间分子量M,是由构成环氧树脂组合物的各成分通过计算而导出的值,是将环氧树脂组合物固化而获得的全部树脂固化物的质量W除以全部树脂固化物所具有的交联点的数N而得的值。即,可以认为M越大,则交联结构中的空隙尺寸越大。这里,所谓全部树脂固化物的质量W,是指环氧树脂组合物所包含的全部的环氧树脂成分和多胺成分的合计质量,关于其以外的构成要素,不用于计算。

[0053] 理论交联点间分子量M通过以下所述的计算而求出。首先,在环氧树脂组合物中包含k种(k为整数)环氧树脂成分的情况下,将其中的第i个(i为1~k的整数)环氧树脂成分的混配量设为 a_i (单位:g)。此外,在环氧树脂组合物中包含1种(1为整数)多胺成分的情况下,将其中的第j个(j为1~1的整数)多胺的混配量设为 b_j (单位:g),则全部树脂固化物的质量W(单位:g)由式(1)求出。

$$[0054] \quad W = \sum_{i=1}^k a_i + \sum_{j=1}^l b_j \quad \text{式(1)}$$

[0055] 将第i个环氧树脂成分的环氧当量设为 E_i 、将第i个环氧树脂成分1分子所具有的环氧基的数设为 x_i 。此外,将第j个多胺成分的活性氢当量设为 H_j 、将第j个多胺成分1分子所具有的活性氢的数设为 y_j 。在环氧树脂与多胺的混配比为化学计算量(化学量論量)的情况

下、多胺过剩的情况下、和环氧树脂过剩的情况下,全部树脂固化物所包含的交联点的数N求法不同。采用哪种求法根据通过式(2)求出的、表示环氧树脂与多胺的混配比的混配比指数 β 来确定。

$$[0056] \quad \beta = \sum_{j=1}^l \frac{b_j}{H_j} / \sum_{i=1}^k \frac{a_i}{E_i} \quad \text{式(2)}$$

[0057] 这里,在 $\beta=1$ 的情况下,环氧树脂与多胺的混配比为化学计算量,交联点的数N通过式(3)求出。该交联点的数N表示通过能够反应的全部环氧基与全部多胺的活性氢反应而产生的交联点的数。

$$[0058] \quad N = \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \text{式(3)}$$

[0059] 此外,在 $\beta > 1$ 的情况下,多胺与化学计算量相比过剩,交联点的数N通过式(4)求出。

$$[0060] \quad N = \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \frac{1}{\beta} \times \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \text{式(4)}$$

[0061] 此外,在 $\beta < 1$ 的情况下,环氧树脂与化学计算量相比过剩,交联点的数N通过式(5)求出。

$$[0062] \quad N = \beta \times \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \text{式(5)}$$

[0063] 这里, $E_i \times x_i$ 、和 $H_j \times y_j$ 分别表示第i个环氧树脂成分的平均分子量、和第j个多胺成分的平均分子量。此外, $(x_i - 2)$ 表示通过第i个环氧树脂成分1分子中的全部的环氧基与多胺的活性氢反应,被引入到交联结构而产生交联点的数。此外, $(y_j - 2)$ 表示通过第j个多胺1分子中的全部的活性氢与环氧基反应,被引入到交联结构而产生的交联点的数。例如,在第i个环氧树脂成分为4官能环氧树脂的情况下,1分子具有4个环氧基,产生的交联点的数成为 $4 - 2$ 为2个。在1官能环氧树脂的情况下,产生的交联点的数作为0个而计算。此外,在第j个多胺成分每1分子具有2个活性氢的情况下,产生的交联点的数成为 $2 - 2$ 为0个。使用通过上述式求出的W、N,理论交联点间分子量M通过式(6)求出。

$$[0064] \quad M = \frac{W}{N} \quad \text{式(6)}$$

[0065] 这里,作为例子,关于由环氧树脂1(环氧基:3个,环氧当量:98g/eq)90g、环氧树脂2(环氧基:2个,环氧当量:135g/eq)10g、和多胺1(活性氢:4个,活性氢当量:45g/eq)44.7g形成的环氧树脂组合物的树脂固化物,求出理论交联点间分子量M。首先,全部树脂固化物的质量W根据式(1)为144.7g。此外,由式(2)求出的 β 为1,因此全部树脂固化物所具有的交联点的数N通过式(3)而求出为0.803。因此,树脂固化物的理论交联点间分子量M通过式(6)而求出为180。

[0066] 在本发明的环氧树脂组合物中,构成要素[C]的至少一部分满足其分子量m与环氧树脂组合物的固化物的理论交联点间分子量M之比 m/M 为0.10以上且0.60以下也是重要的(条件(2))。本发明通过混配相对于通过环氧树脂与芳香族二胺的反应而形成的交联结构的空隙尺寸为适当的分子量的构成要素[C],从而树脂固化物的弹性模量、强度、伸长率提高。然而,通过环氧树脂与芳香族二胺的反应而形成的交联结构的空隙尺寸根据所使用的

环氧树脂、芳香族二胺的种类而逐一变动。因此,通过使 m/M 为上述范围内,从而构成要素[C]被适当保持在交联结构的空隙,获得弹性模量、强度、伸长率优异的固化物。通过使 m/M 优选为0.30以上且0.50以下,从而获得弹性模量、强度、伸长率特别优异的固化物。

[0067] 在本发明的环氧树脂组合物中,满足上述条件(2)的构成要素[C]的摩尔数 C 与构成要素[A]的环氧基的摩尔数 E 之比 C/E 为0.01以上且0.20以下是重要的(条件(3))。通过使 C/E 为这样的范围内,从而构成要素[C]被适当保持在环氧树脂与芳香族二胺反应而形成的交联结构的空隙部,获得弹性模量、强度、伸长率优异的固化物。此外,通过使上述 m/M 为0.30以上且0.50以下,进一步使 C/E 优选为0.07以上且0.20以下,从而获得具有特别高的弹性模量的固化物。此外,通过使上述 m/M 为0.30以上且0.50以下,进一步使 C/E 优选为0.01以上且0.13以下,从而获得具有特别高的强度的固化物。进一步,通过使上述 m/M 为0.30以上且0.50以下,进一步使 C/E 优选为0.07以上且0.13以下,从而获得弹性模量与强度都特别优异的固化物。

[0068] 本发明的树脂组合物在70°C下保持了2小时时的粘度为70°C下的初始粘度的5.0倍以下也是重要的(条件(4))。通过使这样的比(也称为“粘度增加倍率”)为5.0倍以下,更优选为3.0倍以下,进一步优选为2.5倍以下,从而在将树脂组合物混炼的工序、将树脂组合物向增强纤维含浸的工序中树脂组合物的粘度变化变小,可以使贮存期长。此外,可以使成型时的树脂组合物的流动量的偏差小,抑制纤维增强复合材料所包含的树脂含量的变动,可以获得尺寸、机械特性稳定了的纤维增强复合材料。

[0069] 通过作为构成要素[B]的芳香族二胺,使用固体物质、特别是3,3'-二氨基二苯基砜和4,4'-二氨基二苯基砜之中的至少一者,从而可以有效地抑制粘度增加倍率。

[0070] 本发明的环氧树脂组合物的弹性模量、强度、伸长率优异,作为纤维增强复合材料的基体树脂而适合使用。即本发明的纤维增强复合材料是由本发明的环氧树脂组合物的固化物和增强纤维形成的。

[0071] 作为获得纤维增强复合材料的方法,有手糊法、RTM法、纤维缠绕法、拉拔成型法等、在成型工序中使树脂组合物含浸于增强纤维的方法、将预先使树脂组合物含浸于增强纤维而得的预浸料通过高压釜法、压制成型法进行成型的方法。其中,为了可以精密控制纤维的配置和树脂的比例,最大限度地发挥复合材料的特性,优选预先制成由环氧树脂组合物和增强纤维形成的预浸料。即本发明的预浸料是由本发明的环氧树脂组合物和增强纤维形成的。

[0072] 作为本发明的预浸料和本发明的纤维增强复合材料所使用的增强纤维,优选可以举出碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维等,但特别优选碳纤维。对增强纤维的形态、排列没有限定,使用例如,沿一个方向被拉齐了的长纤维、单一的丝束、机织物、针织物、和编带等纤维结构物。作为增强纤维,可以组合使用2种以上的碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、PBO纤维、高强度聚乙烯纤维、氧化铝纤维和碳化硅纤维等。

[0073] 作为碳纤维,具体而言,可举出丙烯酸系、沥青系和人造丝系等的碳纤维,优选使用抗拉强度特别高的丙烯酸系的碳纤维。

[0074] 作为碳纤维的形态,可以使用有捻线、解捻线和无捻线等,但在有捻线的情况下构成碳纤维的长丝的取向不平行,因此成为所得的碳纤维增强复合材料的力学特性降低的原因,因此优选使用碳纤维增强复合材料的成型性与强度特性的平衡好的解捻线或无捻线。

[0075] 碳纤维优选拉伸弹性模量为200GPa以上且440GPa以下。碳纤维的拉伸弹性模量受构成碳纤维的石墨结构的结晶度影响,结晶度越高则弹性模量越高。如果为该范围则碳纤维增强复合材料的刚性、强度全部以高水平平衡因此是优选的。更优选的弹性模量为230GPa以上且400GPa以下,进一步优选为260GPa以上且370GPa以下。这里,碳纤维的拉伸弹性模量为按照JIS R7608(2008)测定的值。

[0076] 本发明的预浸料可以通过各种公知的方法制造。例如,通过不使用有机溶剂,将树脂组合物通过加热而低粘度化,使其含浸于增强纤维的热熔法,来制造预浸料。

[0077] 此外对于热熔法,可以使用:使通过加热而低粘度化了的树脂组合物直接含浸于增强纤维的方法;或通过首先制作暂时将树脂组合物涂布在脱模纸等上的带有树脂膜的脱模纸片,接着从增强纤维的两侧或一侧将树脂膜与增强纤维侧重叠,进行加热加压从而使树脂组合物含浸于增强纤维的方法等。

[0078] 预浸料中的增强纤维的含有率优选为30质量%以上且90质量%以下。通过为30质量%以上,更优选为35质量%以上,进一步优选为65质量%以上,从而易于获得比强度和比弹性模量优异的纤维增强复合材料的优点。此外,在纤维增强复合材料的成型时,可以抑制固化时的放热量变得过高。另一方面,通过为90质量%以下,更优选为85质量%以下,从而可以抑制由树脂的含浸不良引起的复合材料中的空隙的产生。此外可以维持预浸料的粘性。

[0079] 关于本发明的纤维增强复合材料,可以以将上述本发明的预浸料以规定的形态叠层,进行加压/加热使树脂固化的方法作为一例来制造。这里在赋予热和压力的方法中,采用压制成型法、高压釜成型法、袋成型法、缠绕带法、内压成型法等。

[0080] 本发明的纤维增强复合材料可以广泛用于航空宇宙用途、一般产业用途和体育用途。更具体而言,对于一般产业用途,适合用于汽车、船舶和铁道车辆等的结构体等。对于体育用途,适合用于高尔夫球杆、钓竿、网球、羽毛球的球拍用途。

[0081] 实施例

[0082] 以下,通过实施例详细地说明本发明。然而,本发明的范围不仅仅限定于这些实施例。需要说明的是,组成比的单位“份”,只要没有特别注释,就是指质量份。此外,各种特性(物性)的测定只要没有特别注释,就是在温度23℃、相对湿度50%的环境下进行的。

[0083] <在实施例和比较例中使用的材料>

[0084] (1) 构成要素[A]:环氧树脂

[0085] • “アラルダイト(注册商标)”MY0600(氨基苯酚型环氧树脂,环氧当量:118g/eq,环氧基的数:3,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)

[0086] • “jER(注册商标)”825(双酚A型环氧树脂,环氧当量:170g/eq,环氧基的数:2,三菱ケミカル(株)制)

[0087] • 缩水甘油(分子量:74,环氧当量:74g/eq,环氧基的数:1,沸点:167℃,东京化成工业(株)制)。

[0088] (2) 构成要素[B]:芳香族二胺

[0089] • 3,3'-DAS(3,3'-二氨基二苯基砒,活性氢当量:62g/eq,活性氢的数:4,三井化学ファイブ(株)制)

[0090] • セイカキュアS(4,4'-二氨基二苯基砒,活性氢当量:62g/eq,活性氢的数:4,和

歌山精化工业(株)制)

[0091] • “jERキュア(注册商标)”WA(二乙基甲苯二胺,活性氢当量:45g/eq,活性氢的数:4,三菱ケミカル(株)制)。

[0092] (3) 构成要素[C]:化合物,是沸点为130℃以上、并且分子量m为50~250的化合物,其在分子内不具有环氧基,并且,实质上不具有环氧树脂的固化能力。

[0093] • 1,2-乙二醇(沸点:197℃,分子量m:62,东京化成工业(株)制)

[0094] • 1,2-丙二醇(沸点:188℃,分子量m:76,东京化成工业(株)制)

[0095] • 1,2-己二醇(沸点:245℃,分子量m:118,东京化成工业(株)制)

[0096] • N-甲基丙酰胺(沸点:223℃,分子量m:87,东京化成工业(株)制)

[0097] • N,N'-二苯基乙酰胺(沸点(换算值):410℃,分子量m:211,东京化成工业(株)制)

[0098] • 1,2-辛二醇(沸点:267℃,分子量m:146,东京化成工业(株)制)。

[0099] (4) 其它化合物

[0100] • 乙醇(沸点:78℃,分子量m:46,东京化成工业(株)制)

[0101] • N,N'-二苯基-4-甲氧基苯甲酰胺(沸点:468℃,分子量m:303,东京化成工业(株)制)。

[0102] <各种评价方法>

[0103] 使用以下测定方法,测定了各实施例的环氧树脂组合物。

[0104] (1) 树脂固化物的3点弯曲测定

[0105] 将未固化的树脂组合物在真空中进行了脱泡后,在通过2mm厚的“テフロン(注册商标)”制隔离物以厚度成为2mm的方式设定的模具中,从30℃以速度1.7℃/分钟升温并在125℃的温度保持5小时后,以速度1.7℃/分钟升温并在225℃的温度固化2小时,获得了厚度2mm的板状的树脂固化物。从该树脂固化物切出宽度10mm、长度60mm的试验片,使用インストロン万能试验机(インストロン社制),将跨距设为32mm,将十字头速度设为2.5mm/分钟,样品数设为n=6,按照JIS K7171(1994)实施3点弯曲测定,将此时的弹性模量、强度和伸长率的平均值分别设为树脂固化物的弹性模量、强度、伸长率。

[0106] (2) 树脂组合物的粘度测定

[0107] 使用动态粘弹性装置ARES-G2(テイー・エイ・インストルメント社制),上下部测定夹具使用直径40mm的平板的平行板以上部与下部的夹具间距离成为1mm的方式设置环氧树脂组合物,以扭转模式(测定频率:0.5Hz)分别测定了环氧树脂组合物的70℃下的初始粘度、和在设置于装置的状态下在70℃下保持了2小时时的粘度。此外,将在70℃下保持了2小时时的粘度除以70℃下的初始粘度,设为粘度增加倍率。

[0108] <实施例1>

[0109] (树脂组合物的制作)

[0110] 利用以下方法,制作出树脂组合物。

[0111] 在混炼装置中投入作为表1所记载的构成要素[A]的“アラルダイト(注册商标)”MY0600 100份,一边混炼一边加热直到目标温度55~65℃,加入作为构成要素[B]的3,3'-DAS 53份而搅拌30分钟。然后,加入作为构成要素[C]的1,2-乙二醇5份进一步搅拌10分钟,获得了树脂组合物。

[0112] 此时,构成要素[B]的活性氢的摩尔数H相对于构成要素[A]的环氧基的摩尔数E之比H/E为1.00。此外,构成要素[C]的摩尔数C相对于构成要素[A]的环氧基的摩尔数E之比C/E为0.10。此外,包含构成要素[A]和构成要素[B]的环氧树脂组合物的理论交联点间分子量M为216,构成要素[C]的分子量m为62,m/M为0.29。

[0113] 关于所得的树脂组合物,进行了树脂固化物的3点弯曲测定,结果弹性模量为5.1GPa,强度为225MPa,伸长率为5.9%。与后述比较例1(不混配构成要素[C])相比,获得了优异的弹性模量和强度、伸长率。此外,在70℃下保持了2小时时的粘度为70℃下的初始粘度的2.2倍,具有充分的贮存期。

[0114] <实施例2~10、12、参考例1>

[0115] 按照表1、2的混配比以与上述实施例1同样的步骤混配各个构成要素[A]、[B]和[C],获得了树脂组合物。

[0116] 实施例的各种测定结果如表1、2所示那样,在如实施例2~10、12和参考例1那样变更了树脂组合物的混配的情况下,也获得了优异的树脂固化物的弹性模量、强度、伸长率。此外,粘度增加倍率也良好。

[0117] <比较例1~10>

[0118] 按照表2的混配比以与上述实施例1同样的步骤混配各个构成要素[A]和[B](以及[C]或其替代物),获得了树脂组合物。

[0119] 在比较例1中未混配相当于构成要素[C]的物质。如果将比较例1与实施例1进行比较,则可知通过混配构成要素[C],从而树脂固化物的弹性模量、强度、和伸长率分别提高了,特别是强度、伸长率飞跃地提高了。

[0120] 比较例2也未混配相当于构成要素[C]的物质。如果将比较例2与实施例6进行比较,则可知通过混配构成要素[C],从而树脂固化物的弹性模量、强度飞跃地提高了。

[0121] 在比较例3中,代替构成要素[C]而混配了乙醇。乙醇不满足构成要素[C]中的沸点为130℃以上这样的条件、和分子量m为50以上且250以下这样的条件。如果将比较例3与实施例1进行比较,则可知通过混配满足沸点为130℃以上、并且分子量m为50以上且250以下的要件构成要素[C],从而所得的树脂固化物的弹性模量、强度、伸长率提高。

[0122] 在比较例4中,代替构成要素[C]而混配了N,N'-二苯基-4-甲氧基苯甲酰胺。N,N'-二苯基-4-甲氧基苯甲酰胺不满足构成要素[C]中的分子量m为50以上且250以下这样的条件。此外,不满足构成要素[C]的分子量m与环氧树脂组合物的理论交联点间分子量M之比m/M为0.10以上且0.60以下这样的条件。如果将比较例4与实施例1进行比较,则可知通过满足上述条件,从而所得的树脂固化物的弹性模量、强度、伸长率提高。

[0123] 在比较例5中,代替构成要素[C]而混配了缩水甘油。缩水甘油在分子内具有环氧基。通过将比较例5与实施例1进行比较,则可知通过构成要素[C]在分子内不具有环氧基,从而所得的树脂固化物的弹性模量、强度、伸长率提高。

[0124] 在比较例6、7中,不满足构成要素[B]的活性氢的摩尔数H与构成要素[A]的环氧基的摩尔数E之比H/E为0.50以上且1.30以下这样的条件。如果将比较例6、7与实施例1进行比较,则可知通过满足上述条件,从而所得的树脂固化物的强度提高。

[0125] 在比较例8中,不满足构成要素[C]的摩尔数C与构成要素[A]的环氧基的摩尔数E之比C/E为0.01以上且0.20以下这样的条件。如果将比较例8与实施例1进行比较,则可知通

过满足上述条件,从而所得的树脂固化物的弹性模量、强度、伸长率提高。

[0126] 在比较例9中,不满足构成要素[C]的分子量 m 与包含构成要素[A]和构成要素[B]的环氧树脂组合物的理论交联点间分子量 M 之比 m/M 为0.10以上且0.60以下这样的条件。如果将比较例9与实施例1进行比较,则可知通过满足上述条件,从而所得的树脂固化物的弹性模量、强度、伸长率提高。

[0127] 在比较例10中,不满足将环氧树脂组合物在70°C下保持了2小时时的粘度为70°C下的初始粘度的5.0倍以下这样的条件。因此,将环氧树脂混合的工序中的粘度的增加大,是贮存期短的组合物。如果将比较例10与实施例1进行比较,则可知通过满足上述条件,从而所得的树脂组合物的贮存期长,操作性优异。

[0128] 这里,如果将实施例2、实施例5、实施例6、实施例7、比较例1、比较例8进行比较,则它们为包含相同构成要素[A]、构成要素[B]、构成要素[C]的环氧树脂组合物,仅构成要素[C]的混配量不同。将构成要素[C]的摩尔数 C 相对于构成要素[A]的环氧基的摩尔数 E 之比 C/E 与弹性模量的关系图示于图1中,将与强度的关系图示于图2中。由图1、2可知,在本发明的环氧树脂组合物中,通过 $0.01 \leq C/E \leq 0.20$,从而获得弹性模量、强度、伸长率优异的固化物。此外,可知如果 $0.07 \leq C/E \leq 0.20$,则获得弹性模量特别优异的固化物,如果 $0.01 \leq C/E \leq 0.13$,则获得强度特别优异的固化物。

[0129] 进一步,实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、比较例1、比较例9为以相同混配比包含相同构成要素[A]、构成要素[B]的环氧树脂组合物,构成要素[C]的种类不同、或未使用。将 m/M 与弹性模量的关系图示于图3中,将与强度的关系图示于图4中。由图3、4中的实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、比较例1、比较例9的比较可知,在本发明的树脂组合物中,通过成为 $0.10 \leq m/M \leq 0.60$ 的关系,从而获得树脂固化物的弹性模量、强度优异的固化物。此外,在满足 $0.30 \leq m/M \leq 0.50$ 的关系时,获得弹性模量、强度、伸长率特别优异的固化物。

[0130] [表1]

[0131]

表 1

	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	实施例 9	实施例 10	参考例 1
构成要素 [A]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
"アラルダイト"®MY0600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
"JER"®825	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
顺水甘油	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
构成要素 [B]	53	53	53	53	53	53	53	32	63	35	29
3,3'-DAS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
セイカキユアPS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
"JERキユア"®WA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
构成要素 [C]	5	-	-	-	-	-	-	5	5	-	-
1,2-乙二醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-丙二醇	-	7	-	-	1	3	10	-	-	4	4
1,2-乙二醇	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
N-甲基丙酰胺	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-
N,N'-二苯基乙酰胺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-辛二醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
乙醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N,N'-二苯基-4-甲氧基苯甲酰胺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H/E	100	100	100	100	100	100	100	0.60	1.20	1.00	0.80
[C] 或 [C'] 的沸点 (°C)	197	188	245	220	188	188	188	197	197	188	188
[C] 或 [C'] 的分子量 ^m	62	76	118	87	76	76	76	62	62	76	76
理论交联点间分子量M	216	216	216	216	216	216	216	310	231	464	554
m/M	0.29	0.35	0.55	0.40	0.35	0.35	0.35	0.20	0.27	0.16	0.14
C/E	0.10	0.10	0.10	0.10	0.02	0.05	0.16	0.10	0.10	0.10	0.10
70°C下的初始粘度 (Pa·s)	0.8	0.5	0.4	0.5	0.9	0.8	0.4	0.5	1.2	0.4	0.3
在70°C下保持了2小时的粘度 (Pa·s)	1.8	1.1	0.9	0.8	1.4	1.4	0.8	1.0	2.9	0.6	0.5
在70°C下保持了2小时的粘度增加倍率 (倍)	2.2	2.2	2.2	1.5	1.6	1.7	2.1	2.0	2.4	1.6	1.6
弹性模量 (GPa)	5.1	5.3	5.1	5.4	5.0	5.1	5.2	5.3	5.0	3.8	3.6
强度 (MPa)	225	225	201	240	222	222	180	216	220	170	161
伸长率 (%)	5.9	5.5	4.8	6.3	5.6	5.8	3.9	4.8	5.8	10以上	10以上

[0132]

[表2]

[0133]

表 2

	实施例 12	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	比较例 8	比较例 9	比较例 10
构成要素 [A]	-	100	-	100	100	100	100	100	100	100	100
	"アラルダイト"®MY0600										
	"JER"®825		100								
	縮水甘油					6					
构成要素 [B]	3, 3'-DAS	53	35	53	53	58	24	74	53	53	6
	セイカキユア S										6
	"JERキユア"®WA										29
构成要素 [C]	1, 2-乙二醇						5	5			
	1, 2-丙二醇								15		1
	1, 2-乙二醇										
	N-甲基丙酰胺										
	N,N'-二苯基乙酰胺	12									
	1, 2-辛二醇										13
其它化合物 [C']	乙醇			4							
	N,N'-二苯基-4-甲氧基苯甲酰胺				17						
	H/E	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.45	1.40	1.00	1.00	0.84
	[C] 或 [C'] 的沸点 (°C)	410	-	78	468	-	197	197	188	267	188
	[C] 或 [C'] 的分子量 M	211	-	46	303	-	62	62	76	146	76
	理论交联点间分子量 M	464	216	474	216	246	389	246	216	216	215
树脂组合物特性	m/M	0.45	-	-	0.21	1.40	-	0.16	0.25	0.35	0.88
	C/E	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10	0.23	0.00
	70°C 下的初始粘度 (Pa·s)	0.2	1.0	0.5	0.8	0.3	0.6	0.3	1.6	0.2	0.2
	在 70°C 下保持了 2 小时时的粘度 (Pa·s)	0.3	1.7	1.2	1.7	0.5	1.4	0.6	4.5	0.4	1.4
	在 70°C 下保持了 2 小时时的粘度增加倍率 (倍)	1.7	1.6	2.7	2.1	1.7	2.4	1.8	2.8	2.2	2.3
树脂固化物特性	弹性模量 (GPa)	3.9	5.0	3.4	5.0	4.9	5.0	5.4	4.9	5.0	4.9
	强度 (MPa)	171	181	152	180	172	188	161	184	161	193
	伸长率 (%)	8.2	4.2	10以上	4.2	4.3	4.4	3.9	6.2	3.6	4.7

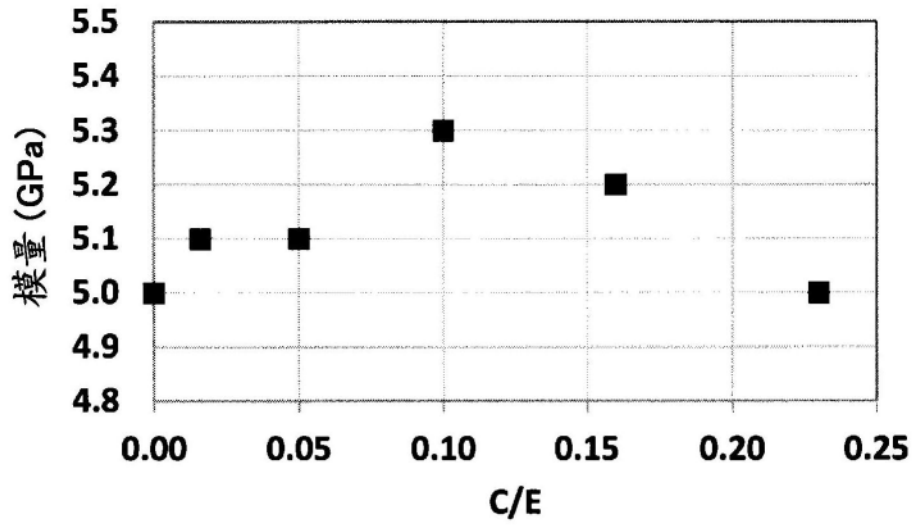


图1

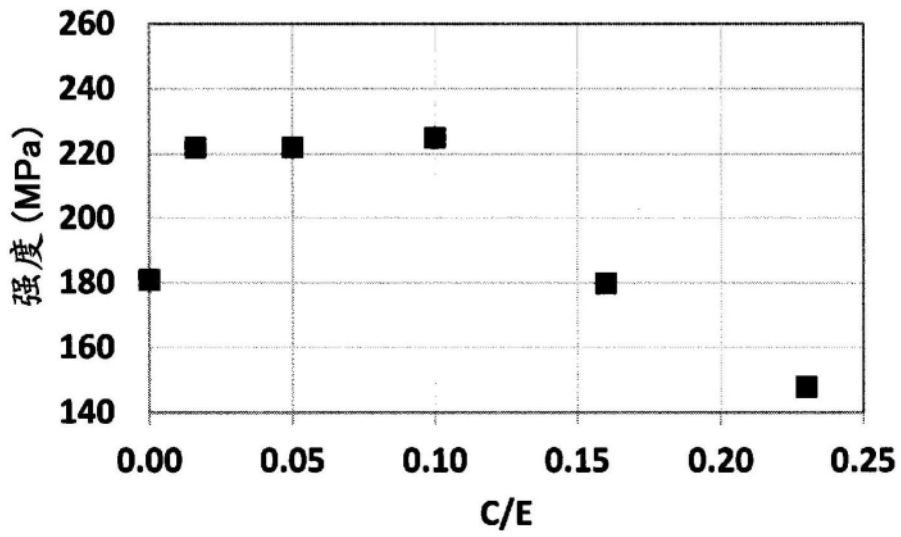


图2

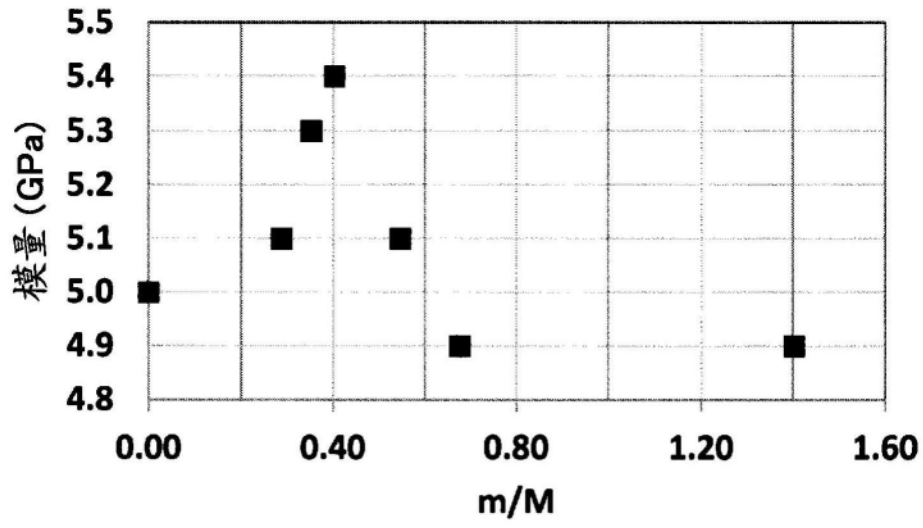


图3

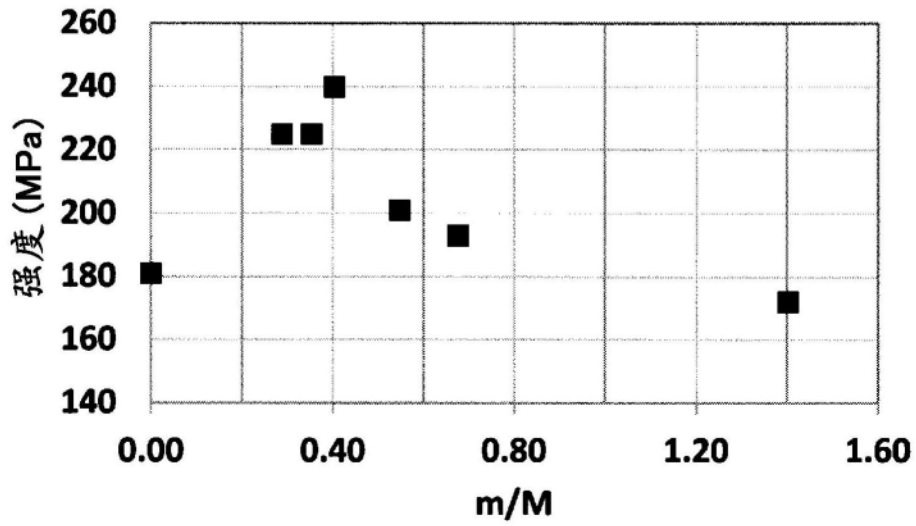


图4